

REVISTA
DE LA
REAL ACADEMIA
DE CIENCIAS
Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales
DE
ZARAGOZA



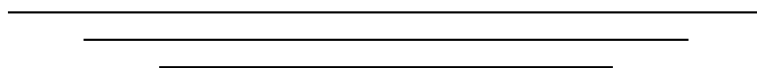
Serie 2.^a
Volumen 62

2007

ÍNDICE DE MATERIAS

La base química del aroma del vino: Un viaje analítico desde las moléculas hasta las sensaciones olfato-gustativas VICENTE FERREIRA GONZÁLEZ	7
Causas de los principales eventos de extinción en los últimos 66 millones de años EUSTOQUIO MOLINA	47
Agua es Vida JAVIER SANCHO SANZ	65
Which spheres admit a topological group structure? IGNACIO SANTA-MARÍA MEGÍA	75
Nuclearity of certain vector-valued sequence spaces M. A. OULD SIDATY	81
On generating functions of modified Laguerre polynomials S. ALAM AND A. K. CHONGDAR	91
Estudio teórico de los ácidos húmicos por los cationes Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y CH_3Hg^+ R. VIVAS-REYES, E. ARGUELLO, Y H. AYAZO	99
En busca de los límites de la vida — Claves desde la Tierra S. MANRUBIA	119
Las microcistinas LAURA VELA, EMMA SEVILLA, BEATRIZ MARTÍN, SILVIA PELLICER, M ^a TERESA BES, MARÍA F. FILLAT, M ^a LUISA PELEATO	135
El universalismo matemático del Profesor Rodríguez-Salinas BIENVENIDO CUARTERO, JOSÉ GARAY Y MARIANO GASCA	147
Nota Necrológica: Baltasar Rodríguez-Salinas MARIANO GASCA	155

Nota Necrológica: Miguel San Miguel Marco	
MARIANO GASCA	159
VIDA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2006	163
Instrucciones a los autores	169
Intercambio de Publicaciones	171



La base química del aroma del vino: Un viaje analítico desde las moléculas hasta las sensaciones olfato-gustativas

Vicente Ferreira González

Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2007. Sección de Químicas

Resumen

Este trabajo presenta una revisión del conocimiento adquirido acerca de la base química del aroma del vino. Uno de los puntos claves es el sorprendente efecto tampón ejercido por el alcohol y otros componentes volátiles mayoritarios sobre la percepción aromática. Tal sistema tiene la capacidad de impedir la percepción de muchos de los odorantes en él contenidos, particularmente la de aquéllos de características frutales. La capacidad de las distintas moléculas aromáticas para romper dicho tampón y, por tanto, para transmitir al vino una nota aromática diferente, puede ser empleada como un criterio de clasificación de estas moléculas.

A día de hoy se ha descrito la existencia de 14 compuestos químicos capaces de romper el tampón por sí mismos a la concentración a la que pueden ser encontrados de forma natural en vinos sanos. Una segunda forma de romper el tampón es mediante la acción concertada de un conjunto de moléculas que comparten propiedades químicas y aromáticas. Al menos 9 familias de este tipo han podido ser identificadas. En algunos casos, el efecto aromático de la familia sólo se hace patente cuando hay presente una tercera molécula que actuaría como potenciador del aroma. La tercera forma de romper el tampón es mediante la acción concertada de muchas moléculas químicas con cierta similitud en alguno de sus descriptores más genéricos. Por supuesto, el sistema tampón puede ser roto de manera negativa por muchas moléculas que actuarían como “off-flavours” de manera individual o concertada. La forma en la que el sistema tampón se rompe en los distintos vinos es la que determina la complejidad y las características aromáticas del vino.

Los vinos sencillos a menudo tienen un único compuesto impacto que es el que domina su perfil sensorial. Vinos más complejos pueden contener varios aromas

impacto, de manera que la percepción será el resultado de su interacción. Todavía más complejo es el caso de aquellos vinos en los que no hay, propiamente hablando, compuestos impacto, sino que las distintas notas aromáticas son consecuencia de la acción concertada de distintos grupos de moléculas. Algunas de las asociaciones más relevantes causantes de las notas florales o frutales de diversos tipos de vinos han sido recientemente elucidadas y serán brevemente comentadas en este trabajo.

1 Introducción

El vino es un producto de lujo del que el consumidor espera obtener un placer lo suficientemente intenso y sofisticado como para justificar su alto precio. Dicho placer está relacionado con las diferentes sensaciones gustativas, olfativas, táctiles y quemoestésicas producidas durante su consumo. Este conjunto de sensaciones debe estar equilibrado y no debe ser enturbiado por la presencia de ninguna sensación espuria. Por otra parte, todas las sensaciones sentidas durante la degustación están causadas por moléculas químicas, ya que éstas son el objetivo de nuestros sentidos químicos, que son los que después de un complicado procesado cerebral de la información, nos hacen percibir y sentir olores, sabores, texturas y otro tipo de sensaciones denominadas quemoestésicas, como el picante, el “efecto frío” o la astringencia. Por tanto, detrás de la calidad (o de la falta de calidad) de un vino se encontrarán un cierto número de moléculas aromáticas y gustativas, y el mayor reto para el químico del aroma es determinar qué moléculas son éstas y comprender el papel que juegan en la percepción final.

Esta tarea fue acometida por los químicos con intensidad y prontitud y ya hacia el final de los años 80 se habían identificado más de 800 compuestos en la fracción volátil de los vinos (Maarse and Vischer 1989). Sin embargo, y al contrario de lo que pudiera parecer, toda esa información apenas supuso progreso alguno en la comprensión del papel jugado por los compuestos químicos en el aroma del vino, tal y como fue reconocido por uno de los investigadores más relevantes y honestos de aquel tiempo (Etievant 1991). Las razones de ese aparente fracaso fueron tres fundamentalmente. La primera es que los investigadores de aquel tiempo intentaron identificar todas las moléculas presentes en la fracción volátil del vino, en lugar de concentrar sus esfuerzos en aquéllas que realmente pudieran tener la capacidad para llegar a impactar en la pituitaria por concentración y volatilidad. La segunda razón está ligada a la complejidad del aroma y sabor del vino: sólo en algunos casos muy particulares el olor de una molécula única puede ser reconocido de manera explícita en el aroma de un vino. No es sorprendente, por tanto, que los escasos éxitos se hubieran dado en la identificación de malos olores o en la identificación de las moléculas responsables del aroma de algunos vinos con características realmente diferenciales, como es el caso del Moscatel. La tercera razón es que en aquel tiempo era

muy difícil conseguir datos cuantitativos razonablemente exactos de las muchas moléculas aromáticas presentes a bajas concentraciones.

Todas estas limitaciones han sido lenta y progresivamente solventadas en los últimos 10 o 15 años. Por una parte, la aplicación sistemática de las técnicas de Cromatografía de Gases-Olfatometría (GC-O) al estudio del aroma del vino, junto con potentes esquemas de separación e identificación química han hecho posible el cribar, de entre todos los componentes volátiles del vino, aquéllos que realmente tienen la oportunidad de ser activos desde el punto de vista aromático (Guth 1997, Ferreira, et al. 1998, López, et al. 1999, Kotseridis and Baumes 2000, Ferreira, et al. 2002, Lopez, et al. 2003, Cullere, et al. 2004, Escudero, et al. 2004, Campo, et al. 2005). En segundo lugar, también se han hecho grandes progresos en la determinación cuantitativa de algunos importantes aromas presentes en niveles de traza (Allen, et al. 1994, Tominaga, et al. 1998, Ferreira, et al. 2003, Schneider, et al. 2003, Cox, et al. 2005, Culleré, et al. 2006, Ferreira, et al. 2006, Tominaga and Dubourdieu 2006, Campo, et al. 2007, Mateo-Vivaracho, et al. 2007). Finalmente, con dicha información cuantitativa ha sido posible reconstituir el aroma de algunos vinos (Guth 1997, Ferreira, et al. 2002, Escudero, et al. 2004) y comenzar a estudiar los tipos de relaciones que existen entre odorantes (Segurel, et al. 2004, Campo, et al. 2005, Cullere, et al. 2007, Escudero, et al. 2007). Puede decirse, por tanto, que estamos comenzando a comprender la base química del aroma del vino. Los aspectos más relevantes de este conocimiento serán brevemente expuestos en este trabajo.

2 Características sensoriales de la mezcla de alcohol y los componentes mayoritarios de fermentación

El vino, como todas las bebidas alcohólicas producidas por fermentación natural de una disolución azucarada, tiene una composición química muy definida que va a ejercer intensos efectos sobre la percepción de los distintos componentes aromáticos o gustativos. Todas las bebidas alcohólicas naturales son ricas no sólo en alcohol, sino también en los metabolitos más importantes de la fermentación alcohólica, tal y como son los alcoholes superiores o de fusel, ácidos grasos y sus ésteres etílicos, ácidos grasos ramificados y sus ésteres etílicos, acetoina, diacetilo y acetaldehído. La presencia de todos estos componentes en cualquier bebida alcohólica ejerce dos efectos principales:

1. Sobre la solubilidad de los odorantes
2. Sobre el impacto real de los odorantes en nuestro sistema sensorial

En general, la presencia de alcohol y de los otros componentes mayoritarios provoca que la solubilidad de los distintos componentes aromáticos sea mayor en vino de lo que lo es en disoluciones acuosas. Tal aumento de solubilidad, a su vez, provoca que la presión de vapor de los odorantes disminuya. Esto es, hay una reducción de la cantidad de com-

ponente volátil presente en las fases vapor en equilibrio sobre una bebida alcohólica. Esta reducción, sin embargo, no es excesivamente intensa (hasta el 40% según el compuesto) (Tsachaki, et al. 2005). El alcohol también puede mejorar la transferencia de los componentes volátiles a la fase de vapor (en condiciones dinámicas, no en equilibrio), pero este efecto causado por la denominada convección de Marangoni es cancelado por las proteínas y otras macromoléculas del vino, siendo perceptible tan sólo en disoluciones sintéticas o en vinos muy envejecidos (Tsachaky tesis doctoral). Puede decirse, por tanto, que en la mayor parte de los vinos la cantidad de compuesto volátil alcanzando la pituitaria durante la olfacción está por debajo de la que se encuentra en disoluciones acuosas conteniendo cantidades equivalentes de volátiles.

Sin embargo, el mayor efecto del alcohol no es tanto químico-físico sino perceptual. Hay varias experiencias que lo corroboran. Por una parte el alcohol tiene la capacidad de enmascarar o suprimir de manera casi completa las notas frutales de una disolución acuosa de ésteres, tal y como se puede ver en la figura 1 (Escudero, et al. 2007). La figura muestra la intensidad de la nota frutal de disoluciones conteniendo una cantidad fija de 9 ésteres frutales y distintos niveles de alcohol. En agua, el olor de la mezcla se asemejaba al de una bebida de manzana, sin embargo, al aumentar el nivel de alcohol, el carácter a manzana se perdió rápidamente y el carácter frutal de la mezcla se fue haciendo menos perceptible hasta el punto en el que el olor de la disolución de ésteres se hizo prácticamente igual al de una disolución conteniendo agua y alcohol (la referencia).

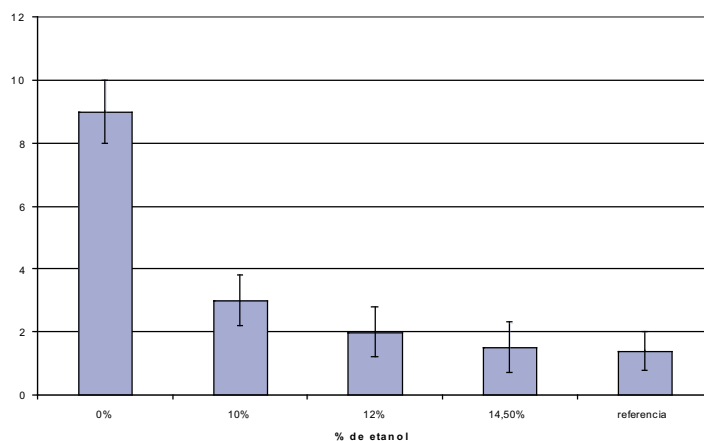


Figura 1.— Efecto del contenido de etanol sobre la intensidad de la nota frutal (medida sensorialmente) de una disolución de ésteres etílicos imitando la concentración encontrada en un vino tinto de alta gama (tomado de Escudero et al, 2007)

Por otra parte, el alcohol también tiene la capacidad de potenciar el olor de algunos otros volátiles, como son el eugenol o el decanal, tal y como se muestra en la figura 2. Estas medidas se tomaron en este caso por Cromatografía de Gas-Olfatometría. Las líneas de puntos representan las medidas olfatométricas realizadas sobre disoluciones conteniendo

tres niveles de concentración diferentes de los dos aromas empleando aire humidificado en el puerto de olfacción. Cuando se añadió una pequeña cantidad de alcohol al humidificador (líneas sólidas), las señales olfativas aumentaron en ambos casos (Pet'ka, et al. 2003). No es posible, con el estado de conocimiento actual, explicar porqué el efecto del alcohol es tan diferente según el componente, pero podría especularse que la presencia de alcohol, que es un tóxico, inhibe la percepción de algunas notas sensoriales relacionadas con productos apetitosos (frutas) y promueve la de algunas otras notas relacionadas con productos de propiedades antisépticas y también tóxicas (especias).

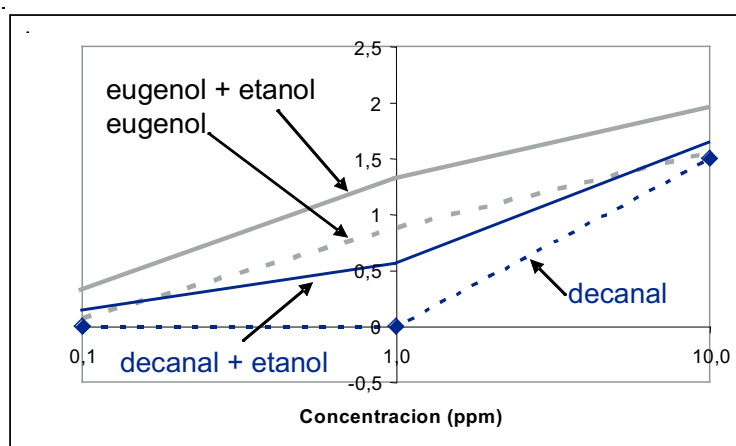


Figura 2.— Efecto de la presencia de etanol en el aire de un olfactómetro sobre la intensidad aromática de disoluciones conteniendo distintas concentraciones de eugenol y decanal

La mezcla de todos los componentes mayoritarios de la fermentación a las concentraciones a las que se encuentran habitualmente en vino tiene el olor típico de bebida alcohólica que habitualmente se define como vinoso. Es un olor ligeramente dulce, picante y agresivo, alcohólico y un poco frutal. Esta mezcla constituye lo que hemos venido en denominar un sistema buffer o tampón aromático. Se le denomina buffer porque su comportamiento con respecto al aroma de algunas sustancias recuerda al comportamiento de los buffer químicos con respecto a los ácidos o las bases. Los buffer de pH tienen la capacidad de contrarrestar el efecto de pequeñas adiciones de ácido o álcali de manera que el pH de la mezcla apenas sufre alteración. De una manera similar, el buffer aromático tiene la capacidad de neutralizar el efecto aromático ligado tanto a la adición de muchas sustancias aromáticas, como a la eliminación de uno de los constituyentes básicos del buffer. Ambos efectos se pueden ver en las tablas 1 y 2. En la tabla 1 (Ferreira, et al. 2002) se muestra el efecto que tiene sobre el aroma de la mezcla la eliminación de uno de sus componentes constitutivos. Debe hacerse notar que todos estos componentes se encontraban a concentraciones claramente por encima de su umbral de percepción. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, la omisión del componente de la mezcla no tuvo

efecto sensorial, o si lo tuvo fue tan sutil que los panelistas no fueron capaces de definirlo, tal y como muestran los datos de la tabla. Tan sólo en los casos del acetato de isoamilo y de la β -damascenona, pudo percibirse un ligero efecto sobre la intensidad del carácter frutal de la mezcla.

Compuesto	Signif.	Efecto Cualitativo
isovalerato de etilo	NS	NULO
2-metilbutirato de etilo	NS	NULO
isobutirato de etilo	NS	NULO
butirato de etilo	NS	NULO
acetato de etilo	NS	NULO
acetaldehído	NS	NULO
diacetilo	NS	NULO
β -feniletanol	0.05	Inapreciable
ácido butírico	0.05	Inapreciable
alcohol isoamílico	0.05	Inapreciable
octanoato de etilo	0.05	Inapreciable
metionol	0.05	Inapreciable
ácido octanoico	0.05	Inapreciable
ácido hexanoico	0.05	Inapreciable
hexanoato de etilo	0.05	Inapreciable
ácido isovalerico	0.05	Inapreciable
acetato de isoamilo	0.05	Algo menos frutal
β -damascenona	0.05	Menos intenso

Tabla 1.— Efecto de la omisión en la mezcla de compuestos mayoritarios del aroma del vino (el buffer o tampón aromático) de uno de los compuestos consituyentes (adaptada de (Ferreira, et al. 2002))

El efecto que sobre el aroma de la mezcla tuvo la adición a la misma de distintos compuestos aromáticos puede verse en la tabla 2 (Escudero, et al. 2004). Los resultados son de nuevo sorprendentes, ya que puede verse que la adición de cantidades muy altas (en términos de aroma) de algunos odorantes apenas pudo ser percibida. En algunos casos, las adiciones sí que fueron sensorialmente percibidas pero, curiosamente, el efecto sensorial no fue la identificación en la mezcla del olor de la sustancia añadida, sino una disminución de la intensidad de algunos de los atributos básicos de la mezcla. La excepción a este comportamiento de nuevo fue el acetato de isoamilo.

La existencia de este buffer aromático constituye un reto científico para la neurofisiología y, desde el punto de vista práctico, tiene un efecto tan determinante sobre la forma

Compuesto añadido (cantidad e incremento relativo)	Efecto	Observaciones
ácido hexanoico (6.2 ppm; 2.5x)	Ligero	- frutal; - caramelo
β -feniletanol (300 ppm; 21x)	NULO	
acetato de isoamilo (5.5 ppm; 2.2x)	Ligero	+ plátano
octanoato de etilo (6.0 ppm; 8.6x)	NULO	
2,6-dimetoxifenol (2 ppm; 4000x)	Ligero	- floral; - caramelo
guaiacol (15 ppb; 71x)	Ligero	- piña; - caramelo; - floral
Furaneol (800 ppb; 27x)	NULO	
Sotolon (140 ppb; 28x)	Claro	- frutal; - caramelo
β -damascenona (4.5 ppb; 1x)	NULO	

Tabla 2.— Efectos sensoriales causados por la adición de algunos compuestos aromáticos a la mezcla de compuestos volátiles mayoritarios del vino (adaptada de (Escudero, et al. 2004))

en la que se establecen las relaciones jerárquicas entre los odorantes del vino, que puede ser empleado como base para elaborar un sistema de clasificación de dichos odorantes.

3 ¿Cómo se puede romper el buffer aromático?

Afortunadamente, el aroma de muchos vinos es muy rico en notas aromáticas claramente diferentes al aroma “vinoso” de la mezcla de compuestos de fermentación. Esto indica que algunas moléculas aromáticas han sido capaces de romper el buffer aromático y transmitir o inducir la aparición de una nota sensorial diferente. Aunque en este momento estamos lejos de comprender por qué algunas moléculas pueden romper el buffer aromático y otras no, la observación sistemática ha permitido identificar cuatro maneras distintas de romper este buffer:

1. Una molécula única a concentración suficiente, tal y como ocurre, por ejemplo, con el linalol en los vinos de Moscatel
2. Un grupo de moléculas con características químicas y aromáticas similares, tal y como puede ser el grupo de las γ -lactonas alifáticas de entre 8 y 12 átomos de carbono
3. Un gran grupo de moléculas con alguna similitud en uno de sus descriptores aromáticos genéricos (no específicos), como por ejemplo “dulce”, tal y como ocurre en la asociación entre linalol, etil cinamato e hidrocinnamato y γ -lactonas

- Mediante la asociación de un potenciador aromático y una o varias moléculas aromáticas incapaces de romper el buffer por sí mismas. En este caso se observa a menudo la creación de una nueva nota aromática

El hecho de que se rompa el buffer implica que será posible percibir una nueva nota aromática en la mezcla. Dejando de lado la cuarta posibilidad de la lista anterior, tal nota aromática estará relacionada de manera directa con el aroma o grupo de aromas que han roto el buffer. La percepción, sin embargo, puede variar desde la clara detección e identificación del aroma específico de la molécula odorante, hasta tan sólo uno de los descriptores genéricos de dicha molécula. Por ejemplo, en algunos vinos Moscatel el linalol puede ser claramente percibido; en estos vinos el linalol está transmitiendo al vino sus notas aromáticas específicas. Sin embargo, en muchos otros vinos el linalol tan sólo añade al vino una nota floral inespecífica. En estos casos es un descriptor genérico del linalol el que es transmitido. Estas ideas pueden comprenderse de una manera más sencilla con ayuda de las figuras 3 y 4.

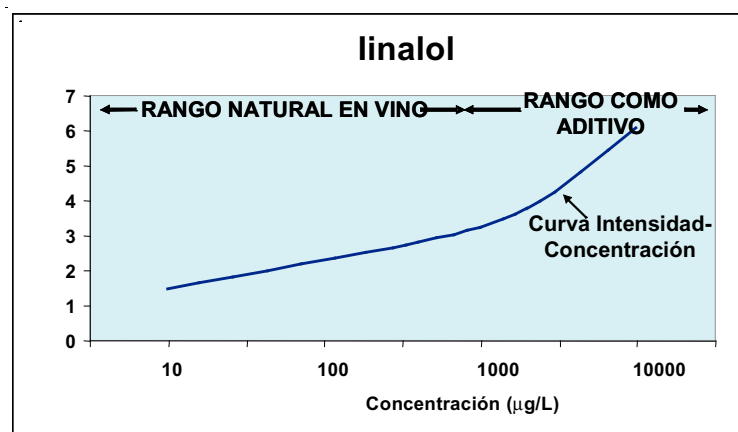


Figura 3.— Relación entre la concentración de linalol y su papel potencial en el aroma del vino.

La figura 3 esquematiza la capacidad del linalol para transmitir sus notas aromáticas al vino en función de su concentración. Como puede verse, por debajo de las 10 ppb el linalol no puede ser detectado en la mezcla aromática, aunque todavía podría contribuir a una nota dulce genérica mediante la asociación con muchos otros aromas que también tuvieran carácter dulce. Entre 10 y 20 ppb puede ser percibido pero sólo si es reforzado por la presencia de algunos otros componentes que tengan alguna similitud en aroma, como es el cinamato de etilo. En este caso, su contribución al aroma del vino es genérica y se limita a una nota dulce-floral inespecífica. Entre 20 y 50 ppb ya tiene potencia suficiente para ser percibido independientemente de la presencia de otros compuestos. Sin embargo, a estas concentraciones sigue comunicando al vino una nota floral-dulce, que es uno de sus descriptores genéricos. Entre 50 y 120 ppb ya es capaz de comunicar al vino una

nota floral clara. Por encima de esta concentración la nota aromática ya comienza a ser identificada como Moscatel, y por tanto es a partir de esta concentración cuando puede decirse que el linalol se comporta como un compuesto impacto genuino ya que transmite al vino sus notas aromáticas más específicas. Tal y como puede verse en la figura, y esto es una constante de todos los componentes aromáticos del vino, incluso la máxima concentración a la que se puede encontrar este componente en el vino es inferior al rango de concentraciones en que este compuesto es empleado por la industria alimentaria.

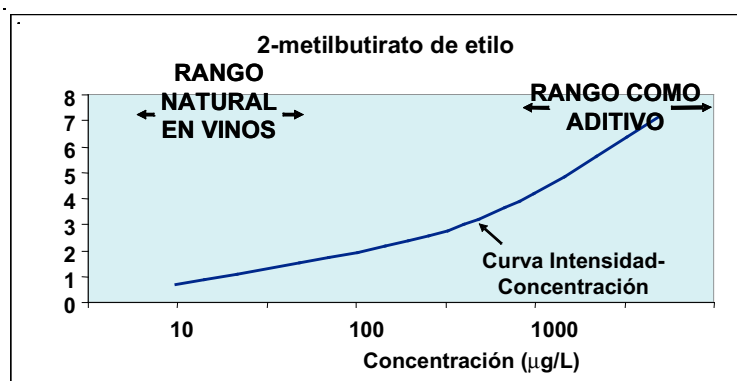


Figura 4.— Relación entre la concentración de 2-metilbutirato de etilo y su papel potencial en el aroma del vino.

El segundo ejemplo es el del 2-metilbutirato de etilo. Tal y como muestra la gráfica, este compuesto nunca alcanza en el vino el nivel al que se emplea como aditivo por la industria. Sin embargo, el vino contiene muchos otros componentes con una alta similitud química y aromática, tal y como son el isobutirato de etilo, el isovalerato de etilo y algunos otros ésteres ramificados o cíclicos recientemente identificados (Campo, et al. 2007). Este compuesto nunca, por tanto, transmitirá al vino sus descriptores aromáticos específicos. Sin embargo, en asociación con sus congéneres y con otros componentes de características frutales podrá ser un contribuyente neto a las notas frutales de algunos vinos.

Con todas estas ideas es posible proponer una clasificación de los compuestos del aroma del vino.

4 Clasificación de los compuestos del aroma del vino

Los compuestos aromáticos del vino pueden ser clasificados atendiendo al papel aromático más relevante que pueden jugar en el vino. Cada compuesto se asignará a la clase correspondiente al papel aromático más importante que dicho componente puede jugar en toda la gama de vinos. De acuerdo con este criterio podemos establecer las siguientes categorías:

1. Compuestos impacto o altamente activos. Son los componentes que pueden transmitir de manera efectiva sus características específicas (caso de los impacto) o sus

características primarias (altamente activos) sin la necesidad del soporte de más componentes químicos. Por ejemplo, linalol.

2. Familias de compuestos impacto. Se trata de familias de compuestos con similitud tanto en sus estructuras químicas como en sus características sensoriales. Varios de estos grupos están formados por series de compuestos homólogos, como es el caso de la γ -lactonas.
3. Compuestos o familias de papel sutil o secundario. Se trata de aquellos componentes o grupos de componentes que no son capaces de transmitir sus notas aromáticas específicas al vino pero que contribuyen de manera neta a alguna nota aromática secundaria o genérica (como por ejemplo frutal, dulce). La nota aromática será el resultado de la interacción de estos componentes con otros compartiendo alguna similitud aromática. Los compuestos clasificados en las categorías 1 y 2, cuando no alcanzan suficiente concentración, o si incluso alcanzándola, concurren con muchos otros aromas potentes (tal y como ocurre en vinos complejos), pueden pertenecer a esta categoría.
4. Compuestos formando la base del aroma. Estos son los componentes genéricos de fermentación presentes en todos los vinos en concentraciones superiores al valor umbral e integrando el buffer aromático. El aroma de todos estos componentes está totalmente integrado, de manera que no es posible identificar las notas de los componentes individuales. Dentro de este grupo hay algunos compuestos que pueden actuar como potenciadores del aroma y otros que lo hacen como depreciadores.
5. “Off-flavours”. Son los componentes cuya presencia lleva asociada una disminución en la calidad general del vino.

4.1 *Compuestos impacto*

De acuerdo con nuestra experiencia y con los datos publicados en la literatura científica, los siguientes componentes pueden actuar como componentes impacto de algún tipo de vino:

1. Linalol. El primer componente aromático que se demostró que efectivamente contribuía de forma neta y positiva al aroma de algunos vinos Moscatel fue el linalol (Cordonnier and Bayonove 1974, Ribéreau-Gayon, et al. 1975). Su contribución al aroma característico de varias variedades gallegas ha sido claramente demostrada (Versini, et al. 1994, Campo, et al. 2005, Vilanova and Sieiro 2006) así como a las notas florales o incluso cítricas de otras variedades blancas (Arrhenius, et al. 1996, Lee and Noble 2003, Campo, et al. 2005, Palomo, et al. 2006).

2. Óxido de rosa cis. Este otro terpeno de agradable olor floral fue identificado como componente característico del aroma de los vinos elaborados con la variedad Gewrztraminer (Guth 1997). Posteriormente se ha demostrado su papel en el perfil sensorial de los vinos eslovacos hechos con la variedad Devin (Petka, et al. 2006), y la presencia de este componente en hidrolizados de precursores obtenidos a partir de diversas variedades neutras de uva (Ibarz, et al. 2006).
3. (E)-whiskylactona. Es un compuesto impacto de los vinos envejecidos en madera (Boidron, et al. 1988). Por encima de cierta concentración puede producir un olor excesivo y desagradable a madera (Pollnitz, et al. 2000).
4. Sotolon (3-hidroxi-4,5-dimetil-2(5H)-furanona) es también un compuesto impacto de vinos hechos con uvas botritizadas (Masuda, et al. 1984), o sometidos a crianza biológica (Martin, et al. 1990, Martin, et al. 1992, Moreno, et al. 2005), de vinos dulces naturales (Cutzach, et al. 1998, Cutzach, et al. 1999), vino de Oporto (Ferreira, et al. 2003) o vino de Madeira (Camara, et al. 2004). Su nivel, en general, aumenta con la oxidación (Escudero, et al. 2000).
5. 4-metil-4-mercaptopentanona. Tiene un olor característico de boj que puede ser percibido en algunos vinos hechos con Sauvignon Blanc (Darriet, et al. 1991, Darriet, et al. 1993, Darriet, et al. 1995) or Scheurebe (Guth 1997).
6. 3-mercapto-hexanol. Tiene un olor que recuerda a mango verde o a boj. Se identificó en primer lugar en vinos de Cabernet-Sauvignon y Merlot (Bouchilloux, et al. 1998) pero posteriormente se encontró en muchos otros (Tominaga, et al. 2000). Es un compuesto impacto de algunos vinos rosados (Murat, et al. 2001, Ferreira, et al. 2002) y de vinos blancos elaborados con la variedad Petit Arvine (Fretz, et al. 2005).
7. Acetato de 3-mercaptohexilo. Se encontró primero en vinos de Sauvignon Blanc (Tominaga, et al. 1996), pero se puede encontrar también en muchos otros tipos de vino (Tominaga, et al. 2000, Lopez, et al. 2003, Cullere, et al. 2004, Gomez-Miguez, et al. 2007). Se ha demostrado recientemente que es el aroma impacto de los vinos elaborados con uvas de la variedad Verdejo, a los que confiere su aroma a fruta tropical característico (Campo, et al. 2005).
8. Furfuriltiol (FFT, o 2-furanmetanetiol). Este componente de fuerte aroma a café se forma en la reacción entre el furfural procedente de la barrica y el ácido sulfídrico formado durante la fermentación (Blanchard, et al. 2001). Algunos vinos madurados en barrica, tanto blancos como tintos, desarrollan aromas que muy probablemente son debidos a este componente, si bien no hay muchos datos analíticos fiables que soporten esta información. Se ha encontrado en cantidades relativamente elevadas

en vinos envejecidos de Champagne (Tominaga, et al. 2003) y de otros orígenes (Tominaga and Dubourdieu 2006).

9. Bencilmercaptano. Se trata de un componente con un potente aroma a tostado, y junto con el FFT puede impartir notas torrefactas y empireumáticas a algunos vinos envejecidos tales como los Champagnes envejecidos o los Chardonnays criados sobre lías (Tominaga, et al. 2003, Tominaga, et al. 2003).
10. Sulfuro de dimetilo (DMS). Este componente se identificó hace bastante tiempo en vinos envejecidos (Marais 1979) y aparentemente juega un papel ambiguo y controvertido en el aroma. A menudo su presencia se relaciona con un defecto (olor azufrado) (Park, et al. 1994, Ferreira, et al. 2003), pero algunos otros autores han demostrado que ejerce un poderoso efecto potenciador de la nota frutal de algunos vinos tintos de alta calidad (Segurel, et al. 2004, Escudero, et al. 2007).
11. Metional (metil-tiopropenal). El metional es también un componente de olor relativamente desagradable cuyo papel es ambiguo. Aunque en los vinos blancos jóvenes es la causa de olores desagradables (Escudero, et al. 2000), en vinos más complejos como vinos de Chardonnay fermentados en barrica o en grandes vinos tintos, contribuye a la complejidad de las notas aromáticas. En el caso de los vinos tintos, y junto con el furaneol y el sotolon, es un contribuyente a las notas a chocolate (Ferreira, et al. 2005)
12. El diacetilo es otro componente cuyo papel en el aroma del vino es complejo y controvertido. Fue una de las primeras moléculas aromáticas identificadas en el aroma del vino, (Fornacho.Jc and Lloyd 1965), y ha sido a menudo señalado como el causante de un defecto aromático cuando se encuentra a altas concentraciones (Clarke and Bakker 2004). Su efecto sensorial depende en gran medida del tipo de vino (Martineau, et al. 1995, Bartowsky, et al. 2002), su concentración varía con el tiempo y con el nivel de dióxido de azufre del vino (Nielsen and Richelieu 1999), es responsable de la apreciada nota a mantequilla que se puede observar en algunos vinos de Chardonnay (Martineau, et al. 1995, Bartowsky, et al. 2002), y también se ha sugerido que podría jugar algún papel en las notas dulces de algunos vinos de Oporto (Rogerson, et al. 2001). El carácter ambiguo de esta molécula aromática ha sido reconocido por varios autores (Lonvaud-Funel 1999, Bartowsky and Henschke 2004).
13. Acetato de isoamilo. Este es el único éster capaz de transmitir sus notas aromáticas características a algunos vinos, en ocasiones hasta alcanzar un nivel desagradable.

En vinos tintos elaborados con las variedades tempranillo o pinotage es un aroma característico (Van Wyk, et al. 1979, Ferreira, et al. 2000).

14. Rotundona. Se trata de un sesquiterpeno de muy interesantes propiedades sensoriales, ya que tiene olor especiado (a pimienta) y ejerce además un importante efecto quemostésico. Esto es, no sólo tiene olor, sino que tiene asociado un efecto entre picante y refrescante, similar al observado al oler pimienta (de hecho se trata del compuesto impacto de la pimienta). La identificación de esta molécula en algunos vinos de Shyraz australianos acaba de ser presentada por investigadores del Australian Wine Research Institute (Pollnitz, et al. 2007).

Tal y como se indicó anteriormente, todos los aromas de la lista anterior pueden ser percibidos de manera neta en ciertos vinos en los que, por lo general, alcanzan concentraciones relativamente altas (con respecto a su umbral). Cuando se encuentran en concentraciones inferiores, no actúan como componentes impacto, o incluso como componentes muy activos, sino como contribuyentes a una cierta nota aromática. En estos casos su aroma no puede ser netamente identificado en el vino, sino que es uno de sus caracteres aromáticos más genéricos, como su carácter frutal o dulce, el que puede ser percibido

4.2 Familias de aroma homogéneo

Un caso particular de efecto aditivo (o eventualmente sinérgico) es el que tiene lugar entre compuestos que comparten características químicas, aromáticas y, muy a menudo, también rutas de biosíntesis (Jarauta, et al. 2006). En estos casos podemos hablar de familias de odorantes impacto. El papel que juegan estas familias es menos conocido ya que su presencia no ha sido reconocida hasta muy recientemente, si bien este concepto está latente en las agrupaciones de aroma realizadas por algunos autores (Moreno, et al. 2005) y ha sido objeto de investigación en dos recientes tesis doctorales desarrolladas en nuestro laboratorio (Jarauta 2004, Culleré 2005). En este grupo se pueden identificar las siguientes familias:

1. Esteres etílicos de los ácidos grasos, responsables de las notas frutales de algunos vinos blancos (Ferreira, et al. 1995),
2. γ -lactonas alifáticas, que contribuyen al aroma a melocotón observado en algunos vinos tintos (Ferreira, et al. 2004, Jarauta 2004),
3. Fenoles volátiles como el guaiacol, eugenol, 2,6-dimetoxifenol, isoeugenol y alil-2,6-dimetoxifenol,
4. Vainillas (vainillina, vanillato de metilo, vanillato de etilo y acetovanillona)

5. Compuestos de aroma a azúcar quemado (furaneol, homofuraneol, maltol) (Jarauta 2004),
6. Acetatos de alcoholes de fusel
7. Aldehídos alifáticos con 8, 9 y 10 átomos de carbono,
8. Aldehídos ramificados, 2-metilpropanal, 2-metilbutanal y 3-metilbutanal (Culleré 2005, Cullere, et al. 2007),
9. Esteres etílicos de ácidos grasos ramificados o cíclicos, etil- 2,3 y 4-metilpentanoatos y etil ciclohexanoato (Campo, et al. 2006, Campo, et al. 2006), algunos de los cuales han sido identificados sólo recientemente. El aroma de estos componentes podría actuar de manera aditiva con los de los otros ésteres etílicos de ácidos grasos ramificados del vino (etil isobutirato, etil isovalerato y etil 3-metilbutirato).

4.3 “Off flavours”

Lo primero que es preciso reconocer es que el concepto de off-flavour es relativo y a veces un tanto resbaladizo. Esto es así porque dicho concepto está en muchas ocasiones íntimamente relacionado con la experiencia y las expectativas personales del evaluador o consumidor. Por ejemplo, muchos productores locales y consumidores tradicionales del vino clásico de Rioja, se acostumbraron a la presencia de cantidades no muy altas pero notables de etil-fenoles (4-etilfenol y 4-etilguaiacol), de manera que para ellos la nota fenólica producida por estos componentes era algo esencial en sus vinos, cuando en muchas otras zonas y tipos de vino dicha nota es considerada un defecto. Exactamente el mismo caso puede describirse entre los productores y consumidores del vino Beaujolais. De manera similar, algunos productores de vinos elaborados con la variedad Sauvignon Blanc se muestran orgullosos de las notas terrosas y a pimienta que niveles altos de metoxipirazinas generan en sus vinos, cuando estas notas son consideradas defectos en otras regiones. Esta diversidad de valoraciones no se observa, por lo general, en el caso de los defectos producidos por moléculas exógenas, como ocurre en el caso del tricloroanisol (TCA).

Nuestra opinión personal (y por tanto refutable) acerca del tipo de moléculas que deben ser consideradas como defectos es que todas aquellas moléculas que, de ser eliminadas del vino, provocarían una mejora en sus características sensoriales, deberían ser consideradas como defectos potenciales. Lo cierto es que si los etilfenoles se eliminaran de muchos vinos tintos, su aroma se haría más intenso y frutal, y si las metoxipirazinas se eliminaran de algunos vinos blancos, su aroma se haría más floral y frutal (Campo, et al. 2005).

También es conveniente señalar que algunas moléculas de olor aparentemente negativo pueden jugar en ocasiones un importante papel en el aroma del vino. Por ejemplo, el

sulfuro de dimetilo (DMS) es un potente potenciador del carácter frutal de algunos vinos tintos (Segurel, et al. 2004, Escudero, et al. 2007). Otro ejemplo es el del metional que en vinos blancos jóvenes puede causar una clara merma de su calidad, pero en algunos vinos tintos puede jugar un interesante papel en la percepción notas complejas a chocolate (Ferreira, et al. 2005).

La tercera cuestión que debe remarcar es que, en general, el efecto negativo de muchas de las moléculas consideradas como defectos es apreciable a concentraciones bastante inferiores a las que su aroma empieza a ser claramente identificado. Antes de alcanzar ese nivel de reconocimiento, el olor de la molécula no puede ser identificado pero sí que es posible detectar una disminución de alguna de las notas sensoriales positivas del vino, y en ocasiones una pérdida del equilibrio aromático y/o gustativo del vino. Este fenómeno implica que puede haber moléculas que estén causando una relevante merma en la calidad de los vinos y que sin embargo no hayan sido identificadas, si en ningún vino han alcanzado una concentración suficiente como para ser identificadas.

Finalmente, algunos problemas aromáticos no se deben a un único componente, sino a una familia de compuestos actuando de manera sinérgica o aditiva, tal y como se describió en el caso de los aromas positivos. La acción conjunta de una serie de compuestos producidos en la fermentación (ácidos grasos ramificados, acetoina, vinilfenoles, etilfenoles y algunos alcoholes) se ha descrito recientemente (Campo, Tesis Doctoral, Zaragoza 2006) y podría ser una de las causas más importantes de la baja calidad de algunos vinos comerciales españoles. La existencia de dicha acción concertada hace que el efecto negativo sobre la calidad del vino tenga lugar a concentraciones muy inferiores a las que estos componentes son habitualmente considerados un defecto, lo que ciertamente pone en cuestión algunos de los límites de seguridad previamente establecidos.

La siguiente lista resume los compuestos que, de acuerdo con la literatura científica, pueden ser causantes de problemas aromáticos:

1. Compuestos producidos por micro-organismos a partir de precursores presentes en el mosto. Algunas moléculas cuyo olor no es excesivamente agradable han sido señaladas como causantes de problemas aromáticos en los vinos, en ocasiones sin la existencia de datos contrastados. Sin poder asignar claramente el origen de dichas observaciones, moléculas como las aminas biógenas, los alcoholes de fusel, el c-3-hexenol o el metionol son a menudo citadas como compuestos negativos (Swiegers, et al. 2005). Por otra parte, el papel negativo jugado por algunas otras moléculas, como son el ácido acético, la acetoína, los compuestos azufrados volátiles, es bien conocido y no será considerado en esta discusión. Dejando de lado estos componentes, se han descrito los siguientes:
 - (a) Compuestos responsables del olor a moho o humedad. Se han identificado

cuatro compuestos diferentes: 2-acetiltetrahidropiridina y 2-etiltetrahidropiridina (Strauss and Heresztyn 1984), 2-acetilpirrolina (Herderich, et al. 1995) y, más recientemente, 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina (Simpson, et al. 2004), tal y como se ha señalado en una reciente revisión (Snowdon, et al. 2006). Estos compuestos tienen un olor desagradable que a menudo ha sido (y todavía es) erróneamente asignado a la acetamida. Es interesante hacer notar que estos compuestos son lo suficientemente poco volátiles en la matriz vino como para que sean más fácilmente percibidos por vía retronasal. Por vía ortonasal sólo algunas personas son sensibles a su olor, cuando la mayor parte de los catadores pueden percibirlos fácilmente en la boca bajo forma de un postgusto largo y desagradable.

(b) Notas a caballo-cuero. Este problema aromático se debe básicamente al 4-etilfenol y 4-etilguaicol formados por levaduras del género *Brettanomyces/Dekkera* (Chatonnet, et al. 1992, Chatonnet, et al. 1997, Dias, et al. 2003). Ciertamente este problema es uno de los más evidentes de muchos vinos tintos españoles.

(c) Nota fenólica-farmacéutica. Algunas levaduras y bacterias tienen la capacidad de hidrolizar primero y, descarboxilar después, los ácidos cinámicos del vino para formar 4-vinilfenol y 4-vinilguaicol en cantidades lo suficientemente altas como para que se detecte en los vinos una nota a fenol-farmacía (Chatonnet, et al. 1993, Dugelay, et al. 1993).

2. Compuestos formados por oxidación. Hay varias moléculas de potente aroma que se forman durante la oxidación del vino blanco. Estos compuestos son el acetaldehído, el metional y el fenilacetaldehído (Escudero, et al. 2000, Escudero, et al. 2000, Aznar, et al. 2003, Ferreira, et al. 2003, Ferreira, et al. 2003). Este último componente tiene una gran responsabilidad en la deterioración oxidativa de los vinos tintos (Aznar, et al. 2003). Otros componentes que también se han encontrado relacionados con problemas sensoriales ligados a la oxidación son los E-2-alkenales (E-2-hexenal, E-2-octenal y E-2-nonenal), relacionados con olores a papel, tiza o polvo (Culleré 2005, Cullere, et al. 2007).

3. Problemas de olor relacionados con el corcho y la madera. El compuesto químico con mayor responsabilidad en el problema aromático asociado al corcho es el 2,4,6-tricloroanisol (TCA) (Buser, et al. 1982). Algunas otras moléculas podrían estar también implicadas en dicho problema, ya que distintos autores han sugerido que moléculas como guaicol (Pena-Neira, et al. 2000, Alvarez-Rodriguez, et al. 2003), 2,4,6-tribromoanisol (TBA) (Chatonnet, et al. 2004) o 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina

(Simpson, et al. 2004) podrían ser también causantes de problema. El TCA, sin embargo, parece ser el más importante a causa tanto de su distribución como de su bajo umbral de detección (Prescott, et al. 2005). Otro compuesto causante de problemas, esta vez procedentes de la madera verde, es el E-2-nonenal, que puede causar un olor a tabla o serrín en el vino (Chatonnet and Dubourdieu 1998).

4. Problemas de olor relacionados con el envejecimiento. El primer compuesto identificado en esta categoría fue el TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno). Este compuesto se produce por degradación lenta de los carotenoides en medio ácido (Strauss, et al. 1987, Winterhalter 1991) y presenta un olor a keroseno que puede ser percibido en vinos envejecidos de la variedad Riesling (Simpson 1978). Recientemente se ha descrito un componente similar en cuanto a naturaleza y efectos sensoriales denominado TPB E-1-(2,3,6-trimetilfenil) buta-1,3-dieno- (Cox, et al. 2005). En vinos alemanes es otro componente el causante problemas en el envejecimiento de los vinos blancos. Se trata de la 2-aminoacetofenona que le comunica al vino una nota artificial conocida como “envejecimiento atípico” (Rapp, et al. 1993). En este caso el compuesto procede de la degradación del ácido indol-acético (Hoenicke, et al. 2002).
5. Compuestos endógenos. Las alquil-2-metoxipirazinas fueron identificadas primero en extractos de vinos Sauvignon (Bayonove, et al. 1975), en los que se ha demostrado que juegan un importante papel en la nota vegetal, particularmente en la nota a pimiento verde (Allen, et al. 1991, Lacey, et al. 1991, Noble, et al. 1995, Deboubee, et al. 2000). Estos compuestos imparten al vino una nota terrosa que causa una depreciación del carácter frutal y a menudo de la calidad. La isopropyl-2-methoxypyrazina puede proceder también de un escarabajo (Pickering, et al. 2004, Pickering, et al. 2006).

Todas las listas anteriores nos proporcionan una panorámica relativamente completa acerca de los compuestos individuales que conforman el aroma y el sabor de los distintos vinos. La cuestión acerca de cómo interaccionan entre sí y con otros componentes para formar las distintas notas aromáticas de los vinos no está totalmente resuelta y en el epígrafe subsiguiente se mostrarán algunos de los avances más recientes

5 Algunos ejemplos acerca de la formación del aroma del vino

Una de las ideas claves de nuestro trabajo acerca del aroma del vino es de qué forma se rompe el buffer aromático producido por el alcohol y los otros compuestos mayoritarios de fermentación. La forma en la que esto ocurre (mediante más o menos compuestos impacto, o mediante la acción conjunta de un gran número de compuestos de importancia

secundaria) es la que determina la complejidad y las características aromáticas de los vinos.

5.1 Vinos cuya percepción aromática depende fundamentalmente de la presencia de un único compuesto químico

En general estos vinos son simples y tienen un aroma claro, sencillo y distinto causado por un único componente impacto. El grado de complejidad aromática dependerá tanto del nivel de concentración de dicha molécula, como de la presencia de otros compuestos aromáticos que pueden modificar o añadir nuevas notas aromáticas.

El ejemplo más característico de este tipo de vinos es el vino de Moscatel. Algunos otros ejemplos son vinos rosados de Garnacha, Merlot o Cabernet-Sauvignon, cuyas características aromáticas se deben a la presencia de altos niveles de 3-mercaptohexanol (Murat, et al. 2001, Ferreira, et al. 2002); los vinos de Sauvignon Blanc, cuyas características aromáticas se deben fundamentalmente a la presencia de la 4-methyl-4-mercapto pentan-2-one (Darriet, et al. 1995) o los vinos de Verdejo, que deben su característica nota a fruta exótica al acetato de 3-mercaptohexilo (Campo, et al. 2005). Un ejemplo particular de este tipo de vinos son algunos vinos tintos elaborados con Cabernet Sauvignon o Cabernet Franc en Nueva Zelanda o en algunas áreas de Francia, y que desarrollan un aroma a cassis muy intenso, debido casi por completo a la presencia de niveles altos de acetato de 3-mercaptohexilo.

En estos últimos casos, si los vinos contienen además de los componentes impacto anteriores, niveles relativamente altos de los ésteres etílicos de los ácidos grasos, de linalol o de acetato de isoamilo, la percepción final será más compleja, y probablemente, más apreciada por los consumidores.

Otro caso de vino simple y hoy no muy apreciado es el de aquellos vinos blancos de explícito olor a plátano consecuencia de niveles muy altos de acetato de isoamilo. Finalmente, el aroma frutal de algunos vinos blancos de aroma frutal simple se debe casi enteramente a la presencia de niveles altos de ésteres etílicos de ácidos grasos (Ferreira, et al. 1995).

5.2 Vinos sin compuestos impacto

En esta categoría encontramos vinos de aroma interesante y complejo que no puede ser atribuido a ningún compuesto químico (o familia) en particular. Es el caso, por ejemplo, de vinos blancos jóvenes hechos con Macabeo o Chardonnay, en los que sus notas aromáticas son debidas a la presencia simultánea de muchas familias de aromas relevantes presentes a concentraciones bastante modestas. Por ejemplo, se ha demostrado que las notas florales relacionadas con los precursores glicosídicos de estas variedades se deben a la presencia

simultánea de pequeñas cantidades de linalol, γ -lactonas, vainillinas, cinamatos y norisoprenoides (Loscos, et al. 2007). Sus notas frutales son el resultado de una interacción compleja entre esos componentes y los ésteres etílicos de los ácidos grasos, los acetatos de los alcoholes de fusel y pequeñas cantidades de algunos de los mercaptanos relacionados con la cisteína, como la 4-metil-4-mercaptopentanona o el acetato de 3-mercaptohexilo, e incluso también con algunos aldehídos alifáticos (Escudero, et al. 2004, Loscos, et al. 2007). En estos casos, obviamente, los vectores de calidad del vino son complejos y multivariantes.

5.3 Vinos complejos conteniendo varios compuestos potencialmente impacto

Ejemplos característicos de vinos de esta categoría son algunos vinos Chardonnay fermentados en barrica o envejecidos sobre sus propias lías. En este caso, los niveles de algunos compuestos fermentativos son inferiores y aparecen varios aromas muy potentes, como son las whiskylactonas, el diacetilo, metional y furfuriltiol. El aroma es complejo, ya que sobre la nota frutal básica se perciben las notas a madera proporcionadas por la whiskylactona, junto con la nota a mantequilla-nata característica del diacetilo y eventualmente notas más sutiles a coliflor y a café tostado, dadas por el metional y el furfuriltiol, respectivamente.

Otros ejemplos de estos vinos son los Jerez y los vinos de Sauternes. En el Jerez, el acetaldehído y varios aldehídos ramificados (isobutiraldehído, isovaleraldehído y 2-metilbutilaldehído) actúan como componentes impacto (Cullere, et al. 2007), pero también se encuentran cantidades altas de sotolon, lo que les confiere su nota a nuez característica. En el caso de los vinos de Sauternes, hay una gran variabilidad entre productores, pero en los vinos encontramos cantidades muy altas de compuestos muy activos aromáticamente, como son la 4-metil-4-mercaptopentanona, el 3-mercaptohexanol, el fenilacetaldehído y el sotolon (Campo et al., en preparación).

5.4 Vinos más complejos. El caso de los grandes vinos tintos

Los vinos tintos son, por naturaleza, mucho más complejos ya que entre otros muchos factores, contienen cantidades grandes de fenoles volátiles que ejercen un importante efecto de depresión de las notas frutales (Atanasova, et al. 2004). Este fenómeno todavía es más intenso en el caso de que los vinos hayan sido envejecidos en barricas de roble, lo que aumenta el nivel de fenoles volátiles y añade whiskylactonas a la mezcla. En este contexto químico, la percepción de las distintas notas, particularmente de las frutales, es muy compleja. Además, los grandes vinos tintos no muestran olores muy explícitos y específicos, sino que más bien muestran una amplia paleta de muchos olores de carácter más sutil. No es sorprendente, por tanto, que en los vinos tintos, dejando de lado la

whiskylactona, no se encuentren genuinos compuestos impacto, sino más bien grupos relativamente grandes de compuestos que contribuyen a las distintas notas aromáticas. En el caso de las notas frutales de estos vinos, y hasta la fecha, se han identificado varios componentes o grupos de componentes implicados en la percepción de la nota frutal de los vinos tintos:

1. La acción concertada de los ésteres etílicos, incluyendo aquí los ésteres etílicos ramificados recientemente descubiertos, junto con los nor-isoprenoides β -damascenona y β -ionona, y junto también con el efecto potenciador del DMS, es la responsables de la nota a fruta de baya (Escudero, et al. 2007).
2. La acción concertada de cinco γ -lactonas ((γ -octa, nona, deca, undeca y dodecalactonas) que puede ser responsable de las notas a melocotón de algunos vinos tintos españoles y portugueses (Jarauta, et al. 2006).
3. La acción concertada del furaneol, homofuraneol, maltol, sotolon, nor-isoprenoides y metional, que puede ser responsable de las notas a guinda y chocolate de algunos vinos tintos (Ferreira, et al. 2005).

6 Conclusión

La complejidad del aroma del vino está en consonancia con su complejidad química. Tal y como ocurre en los perfumes más complejos, y en contraste con la mayor parte de los productos aromatizados artificialmente, el aroma del vino es el resultado de interacciones complejas entre muchos componentes químicos con olor. Sólo en algunos casos particulares y sencillos es posible encontrar genuinos compuestos impacto capaces de transmitir al producto sus características aromáticas más específicas. En los productos más complejos y de mayor calidad, las notas sensoriales aparecen como consecuencia de la acción concertada de muchas moléculas y, de manera sorprendente, en muchos casos estas moléculas se encuentran en concentraciones muy cercanas a su valor umbral. Los resultados mostrados en este trabajo, todavía preliminares en algunos aspectos, muestran sin embargo, que se dispone de la tecnología analítica y de las herramientas conceptuales necesarias para desentrañar y comprender las distintas notas aromáticas y gustativas de los productos más apreciados y por tanto para definir sus vectores de calidad.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la MYCYT (proyectos AGL2004 06060/ALI y AGL2007 65139/ALI) y es el resultado de años de trabajo realizados por el Laboratorio de Análisis del Aroma y Enología de la Universidad de Zaragoza. Estoy particularmente

agradacido a los profesores Cacho, Escudero, Hernández-Orte, López, Culleré y de la doctora Campo.

Referencias

- [1] Alvarez-Rodriguez, M.L., Belloch, C., Villa, M., Uruburu, F., Larriba, G., and Coque, J.J.R. (2003). Degradation of vanillic acid and production of guaiacol by microorganisms isolated from cork samples. *Fems Microbiol. Letters* 220: 49-55.
- [2] Allen, M.S., Lacey, M.J., and Boyd, S. (1994). Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1734-1738.
- [3] Allen, M.S., Lacey, M.J., Harris, R.L.N., and Brown, W.V. (1991). Contribution of methoxypyrazines to Sauvignon blanc wine aroma. *Am. J. Enol. Vitic.* 42: 109-112.
- [4] Arrhenius, S.P., McCloskey, L.P., and Sylvan, M. (1996). Chemical markers for aroma of *Vitis vinifera* var Chardonnay regional wines. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1085-1090.
- [5] Atanasova, B., Thomas-Danguin, T., Langlois, D., Nicklaus, S., and Etievant, P. (2004). Perceptual interactions between fruity and woody notes of wine. *Flavour Fragrance J.* 19: 476-482.
- [6] Aznar, M., Lopez, R., Cacho, J., and Ferreira, V. (2003). Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models. *J. Agric. Food Chem.* 51: 2700-2707.
- [7] Bartowsky, E.J., Francis, I.L., Bellon, J.R., and Henschke, P.A. (2002). Is buttery aroma perception in wines predictable from the diacetyl concentration? *Aust. J. Grape Wine Res.* 8: 180-185.
- [8] Bartowsky, E.J., and Henschke, P.A. (2004). The 'buttery' attribute of wine-diacetyl-desirability, spoilage and beyond. *Int. J. Food Microbiol.* 96: 235-252.
- [9] Bayonove, C., Codonnier, R., and Dubois, P. (1975). Etude d'une fraction caractéristique de l'arôme du raisin de la variété Cabernet-Sauvignon ; mise en évidence de la 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine. *C. R. Acad. Sci. Paris (SerieD)* 281: 75-78.
- [10] Blanchard, L., Tominaga, T., and Dubourdiou, D. (2001). Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves. *J. Agric. Food Chem.* 49: 4833-4835.
- [11] Boidron, J.N., Chatonnet, P., and Pons, M. (1988). Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin* 22: 275-294.

- [12] Bouchilloux, P., Darriet, P., Henry, R., Lavigne-Cruege, V., and Dubourdieu, D. (1998). Identification of volatile and powerful odorous thiols in Bordeaux red wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3095-3099.
- [13] Buser, H.R., Zanier, C., and Tanner, H. (1982). Identification of 2,4,6-Trichloroanisole as a Potent Compound Causing Cork Taint in Wine. *J. Agric. Food Chem.* 30: 359-362.
- [14] Camara, J.S., Marques, J.C., Alves, M.A., and Ferreira, A.C.S. (2004). 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone levels in fortified Madeira wines: Relationship to sugar content. *J. Agric. Food Chem.* 52: 6765-6769.
- [15] Campo, E., Cacho, J., and Ferreira, V. (2006). Multidimensional chromatographic approach applied to the identification of novel aroma compounds in wine. Identification of ethyl cyclohexanoate, ethyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate and ethyl 2-hydroxy-4-methylpentanoate. *J. Chromatogr. A* 1137: 223-230.
- [16] Campo, E., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). Solid phase extraction, multidimensional gas chromatography mass spectrometry determination of four novel aroma powerful ethyl esters - Assessment of their occurrence and importance in wine and other alcoholic beverages. *J. Chromatogr. A* 1140: 180-188.
- [17] Campo, E., Ferreira, V., Escudero, A., and Cacho, J. (2005). Prediction of the wine sensory properties related to grape variety from dynamic-headspace gas chromatography-olfactometry data. *J. Agric. Food Chem.* 53: 5682-5690.
- [18] Campo, E., Ferreira, V., Lopez, R., Escudero, A., and Cacho, J. (2006). Identification of three novel compounds in wine by means of a laboratory-constructed multidimensional gas chromatographic system. *J. Chromatogr. A* 1122: 202-208.
- [19] Clarke, R.J., and Bakker, J. (2004). *Wine flavour chemistry* (Oxford, UK: Blackwell Publishing).
- [20] Cordonnier, R., and Bayonove, C.L. (1974). Mise en evidence dans la baie de raisin, var. Muscat d'Alexandrie, de monoterpenes lies revelables par une ou plusieurs enzymes du fruit. *C.R. Acad. Sci. Paris (Serie D)* 278: 3387-3390.
- [21] Cox, A., Capone, D.L., Elsey, G.M., Perkins, M.V., and Sefton, M.A. (2005). Quantitative analysis, occurrence, and stability of (E)-1-(2,3,6-trimethylphenyl)buta-1,3-diene in wine. *J. Agric. Food Chem.* 53: 3584-3591.
- [22] Culleré, L. (2005). Contribución al estudio de los componentes carbonílicos del vino. Nuevos métodos de análisis y caracterización de su papel sensorial, PhD Thesis, Universidad de Zaragoza, Zaragoza.
- [23] Culleré, L., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma. *J. Agric. Food Chem.* 55: 876-881.

- [24] Culleré, L., Cacho, J., and Ferreira, V. (2006). Validation of an analytical method for the solid phase extraction, in cartridge derivatization and subsequent gas chromatographic-ion trap tandem mass spectrometric determination of 1-octen-3-one in wines at ng L⁻¹ level. *Anal. Chim. Acta* 563: 51-57.
- [25] Cullere, L., Escudero, A., Cacho, J., and Ferreira, V. (2004). Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality Spanish aged red wines. *J. Agric. Food Chem.* 52: 1653-1660.
- [26] Cutzach, I., Chatonnet, P., and Dubourdieu, D. (1999). Study of the formation mechanisms of some volatile compounds during the aging of sweet fortified wines. *J. Agric. Food Chem.* 47: 2837-2846.
- [27] Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R., Pons, M., and Dubourdieu, D. (1998). Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés. 2e partie: Dosages de certains composés volatils intervenant dans l'arôme des vins doux naturels au cours de leur élevage et de leur vieillissement. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 32: 211-221.
- [28] Chatonnet, P., Bonnet, S., Boutou, S., and Labadie, M.D. (2004). Identification and responsibility of 2,4,6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine. *J. Agric. Food Chem.* 52: 1255-1262.
- [29] Chatonnet, P., and Dubourdieu, D. (1998). Identification of substances responsible for the 'sawdust' aroma in oak wood. *J. Sci. Food Agric.* 76: 179-188.
- [30] Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.N., and Lavigne, V. (1993). Synthesis of Volatile Phenols by *Saccharomyces-Cerevisiae* in Wines. *J. Sci. Food Agric.* 62: 191-202.
- [31] Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.N., and Pons, M. (1992). The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.* 60: 165-178.
- [32] Chatonnet, P., Viala, C., and Dubourdieu, D. (1997). Influence of polyphenolic components of red wines on the microbial synthesis of volatile phenols. *Am. J. Enol. Vitic.* 48: 443-448.
- [33] Darriet, P., Lavigne, V., Boidron, J., and Dubourdieu, D. (1991). Caractérisation de l'arôme varietal des vins de Sauvignon par couplage chromatographique en phase gazeuse-odometrie. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 25: 167-174.
- [34] Darriet, P., Tominaga, T., Demole, E., and Dubourdieu, D. (1993). Mise en évidence dans le raisin de *Vitis vinifera* var. Sauvignon d'un précurseur de la 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one. *C.R. Acad. Sci. Paris (Serie D)* 316: 1332-1335.
- [35] Darriet, P., Tominaga, T., Lavigne, V., Boidron, J.N., and Dubourdieu, D. (1995). Identification of a powerful aromatic component of *Vitis vinifera* L. var. Sauvignon wines: 4-mercapto-4-méthylpentan-2-one. *Flavour Fragrance J.* 10: 385-392.

- [36] Deboubee, D.R., Van Leeuwen, C., and Dubourdiou, D. (2000). Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect of environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4830-4834.
- [37] Dias, L., Dias, S., Sancho, T., Stender, H., Querol, A., Malfeito-Ferreira, M., and Loureiro, V. (2003). Identification of yeasts isolated from wine-related environments and capable of producing 4-ethylphenol. *Food Microbiology* 20: 567-574.
- [38] Dugelay, I., Gunata, Z., Sapis, J.C., Baumes, R., and Bayonove, C. (1993). Role of Cinnamoyl Esterase-Activities from Enzyme Preparations on the Formation of Volatile Phenols During Winemaking. *J. Agric. Food Chem.* 41: 2092-2096.
- [39] Escudero, A., Cacho, J., and Ferreira, V. (2000). Isolation and identification of odorants generated in wine during its oxidation: a gas chromatography-olfactometric study. *European Food Research and Technology* 211: 105-110.
- [40] Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agric. Food Chem.* 55: 4501-4510. Escudero, A., Gogorza, B., Melús, M.A., Ortín, N., Cacho, J., and
- [41] Ferreira, V. (2004). Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odor activity value. *J. Agric. Food Chem.* 52: 3516-3524.
- [42] Escudero, A., Hernandez-Orte, P., Cacho, J., and Ferreira, V. (2000). Clues about the role of methional as character impact odorant of some oxidized wines. *J. Agric. Food Chem.* 48: 4268-4272.
- [43] Etievant, P.X. (1991). Wine. In *Volatile compounds in foods and beverages*, H. Maarse, ed. (New York, N.Y.: Marcel Dekker), pp. 483-546.
- [44] Ferreira, A.C.S., Barbe, J.C., and Bertrand, A. (2003). 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone: A key odorant of the typical aroma of oxidative aged Port wine. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4356-4363.
- [45] Ferreira, A.C.S., Hogg, T., and de Pinho, P.G. (2003). Identification of key odorants related to the typical aroma of oxidation-spoiled white wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1377-1381.
- [46] Ferreira, A.C.S., Oliveira, C., Hogg, T., and de Pinho, P.G. (2003). Relationship between potentiometric measurements, sensorial analysis, and some substances responsible for aroma degradation of white wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4668-4672.
- [47] Ferreira, A.C.S., Rodrigues, P., Hogg, T., and De Pinho, P.G. (2003). Influence of some technological parameters on the formation of dimethyl sulfide, 2-mercaptoethanol, methionol, and dimethyl sulfone in port wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 727-732.

- [48] Ferreira, V., Cullere, L., Loscos, N., and Cacho, J. (2006). Critical aspects of the determination of pentafluorobenzyl derivatives of aldehydes by gas chromatography with electron-capture or mass spectrometric detection - Validation of an optimized strategy for the determination of oxygen-related odor-active aldehydes in wine. *J. Chromatogr. A* 1122: 255-265.
- [49] Ferreira, V., Fernandez, P., Pena, C., Escudero, A., and Cacho, J.F. (1995). Investigation on the Role Played by Fermentation Esters in the Aroma of Young Spanish Wines by Multivariate-Analysis. *J. Sci. Food Agric.* 67: 381-392.
- [50] Ferreira, V., Jarauta, I., López, R., and Cacho, J. (2003). Quantitative determination of sotolon, maltol and free furaneol in wine by solid-phase extraction and gas chromatography-ion-trap mass sepectrometry. *J. Chromatogr. A* 1010: 95-103.
- [51] Ferreira, V., Jarauta, I., Ortega, C., and Cacho, J. (2004). A simple strategy for the optimization of Solid-Phase-Extraction procedures through the use of solid-liquid distribution coefficients. Application to the determination of aliphatic lactones in wine. *J. Chromatogr. A* 1025: 147-156.
- [52] Ferreira, V., Lopez, R., and Cacho, J.F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.* 80: 1659-1667.
- [53] Ferreira, V., Lopez, R., Escudero, A., and Cacho, J.F. (1998). The aroma of Grenache red wine: hierarchy and nature of its main odorants. *J. Sci. Food Agric.* 77: 259-267.
- [54] Ferreira, V., Ortín, N., Escudero, A., López, R., and Cacho, J. (2002). Chemical characterization of the aroma of grenache rosé wines. Aroma Extract Dilution Analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4048-4054.
- [55] Ferreira, V., Torres, M., Escudero, A., Ortín, N., and Cacho, J. (2005). Aroma composition and aromatic structure of red wines made with Merlot. In *State of the art in Flavour Chemistry and Biology, proceedings from the 7th Wartburg Symposium*, P.S.T. Hofman, ed. (Deutsche Forsch. Lebensm. Garching), pp. 292-299.
- [56] Fornacho.Jc, and Lloyd, B. (1965). Bacterial Production of Diacetyl and Acetoin in Wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 16: 710-& .
- [57] Fretz, C.B., Luisier, J.L., Tominaga, T., and Amado, R. (2005). 3-mercaptohexanol: An aroma impact compound of Petite Arvine wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 56: 407-410.
- [58] Gomez-Miguez, M.J., Cacho, J.F., Ferreira, V., Vicario, I.M., and Heredia, F.J. (2007). Volatile components of Zalema white wines. *Food Chem.* 100: 1464-1473.
- [59] Guth, H. (1997). Identification of character impact odorants of different white wine varieties. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3022-3026.

- [60] Guth, H. (1997). Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3027-3032.
- [61] Herderich, M., Costello, P.J., Grbin, P.R., and Henschke, P.A. (1995). Occurrence of 2-Acetyl-1-Pyrroline in Mousy Wines. *Natural Product Letters* 7: 129-132.
- [62] Hoenicke, K., Borchert, O., Gruning, K., and Simat, T.J. (2002). "Untypical aging off-flavor" in wine: Synthesis of potential degradation compounds of indole-3-acetic acid and kynurenine and their evaluation as precursors of 2-aminoacetophenone. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4303-4309.
- [63] Ibarz, M.J., Ferreira, V., Hernandez-Orte, P., Loscos, N., and Cacho, J. (2006). Optimization and evaluation of a procedure for the gas chromatographic-mass spectrometric analysis of the aromas generated by fast acid hydrolysis of flavor precursors extracted from grapes. *J. Chromatogr. A* 1116: 217-229.
- [64] Jarauta, I. (2004). Estudio analítico de fenómenos concurrentes en la generación del aroma durante la crianza del vino en barricas de roble con diferentes grados de uso. Nuevos métodos de análisis de importantes aromas y caracterización de su papel sensorial, University of Zaragoza, Zaragoza.
- [65] Jarauta, I., Ferreira, V., and Cacho, J. (2006). Synergic, additive and antagonistic effects between odorants with similar odour properties. In *Flavour Science: Recent advances and trends*, W.L.P. Bredie and M.A. Petersen, eds. (Amsterdam: Elsevier), pp. 2005-2208.
- [66] Kotseridis, Y., and Baumes, R. (2000). Identification of impact odorants in Bordeaux red grape juice, in the commercial yeast used for its fermentation, and in the produced wine. *J. Agric. Food Chem.* 48: 400-406.
- [67] Lacey, M.J., Allen, M.S., Harris, R.L.N., and Brown, W.V. (1991). Methoxypyrazines in Sauvignon blanc grapes and wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 42: 103-108.
- [68] Lee, S.J., and Noble, A.C. (2003). Characterization of odor-active compounds in Californian Chardonnay wines using GC-olfactometry and GC-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 51: 8036-8044.
- [69] Lonvaud-Funel, A. (1999). Lactic acid bacteria in the quality improvement and depreciation of wine. *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* 76: 317-331.
- [70] López, R., Ferreira, V., Hernández, P., and Cacho, J.F. (1999). Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenache grape varieties: a comparative study. *J. Sci. Food Agric.* 79: 1461-1467.

- [71] Lopez, R., Ortin, N., Perez-Trujillo, J.P., Cacho, J., and Ferreira, V. (2003). Impact odors of different young white wines from the Canary Islands. *J. Agric. Food Chem.* 51: 3419-3425.
- [72] Loscos, N., Hernandez-Orte, P., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions. *J. Agric. Food Chem.* 55: 6674-6684.
- [73] Maarse, H., and Vischer, C.A. (1989). Volatile compounds in food. Alcoholic beverages. Qualitative and quantitative data (AJ Zeist, The Netherlands: TNO-CIVO, Food Analysis Institute).
- [74] Marais, J. (1979). Effect of Storage Time and Temperature on the Formation of Dimethyl Sulfide and on White Wine Quality. *Vitis* 18: 254-260.
- [75] Martin, B., Etievant, P., and Henry, R.N. (1990). The chemistry of sotolon: a key parameter for the study of a key component of Flor Sherry wines. In *Flavour Science and Technology*, Y. Bessire; and A.F. Thomas, eds. (Chichester (UK): Wiley), pp. 53-56.
- [76] Martin, B., Etievant, P.X., Quere, J., and Schlich, P. (1992). More clues about sensory impact of sotolon in some flor sherry wines. *J. Agric. Food Chem.* 40: 475-478.
- [77] Martineau, B., Acree, T.E., and Henickkling, T. (1995). Effect of Wine Type on the Detection Threshold for Diacetyl. *Food Research International* 28: 139-143.
- [78] Martineau, B., Henickkling, T., and Acree, T. (1995). Reassessment of the Influence of Malolactic Fermentation on the Concentration of Diacetyl in Wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 46: 385-388.
- [79] Masuda, M., Okawa, E., Nishimura, K., and Yunome, H. (1984). Identification of 4,5-dimethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone (Sotolon) and ethyl 9-hydroxynonanoate in botrytised wine and evaluation of the roles of compounds characteristic of it. *Agricultural and Biological Chemistry* 48: 2707-2710.
- [80] Mateo-Vivaracho, L., Cacho, J., and Ferreira, V. (2007). Quantitative determination of wine polyfunctional mercaptans at nanogram per liter level by gas chromatography-negative ion mass spectrometric analysis of their pentafluorobenzyl derivatives. *J. Chromatogr. A* 1146: 242-250.
- [81] Moreno, J.A., Zea, L., Moyano, L., and Medina, M. (2005). Aroma compounds as markers of the changes in sherry wines subjected to biological ageing. *Food Control* 16: 333-338.
- [82] Murat, M., Tominaga, T., and Dubourdieu, D. (2001). Mise en évidence de composés clefs dans l'arôme des vins rosés et clarets de Bordeaux. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 35: 99-105.

- [83] Nielsen, J.C., and Richelieu, M. (1999). Control of flavor development in wine during and after malolactic fermentation by *Oenococcus oeni*. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 740-745.
- [84] Noble, A.C., Elliottfisk, D.L., and Allen, M.S. (1995). Vegetative Flavor and Methoxy-pyrazines in Cabernet-Sauvignon. *ACS SYMPOSIUM SERIES* 596: 226-234.
- [85] Palomo, E.S., Perez-Coello, M.S., Diaz-Maroto, M.C., Vinas, M.A.G., and Cabezudo, M.D. (2006). Contribution of free and glycosidically-bound volatile compounds to the aroma of muscat "a petit grains" wines and effect of skin contact. *Food Chem.* 95: 279-289.
- [86] Park, S.K., Boulton, R.B., Bartra, E., and Noble, A.C. (1994). Incidence of Volatile Sulfur-Compounds in California Wines - a Preliminary Survey. *Am. J. Enol. Vitic.* 45: 341-344.
- [87] Pena-Neira, A., de Simon, B.F., Garcia-Vallejo, M.C., Hernandez, T., Cadahia, E., and Suarez, J.A. (2000). Presence of cork-taint responsible compounds in wines and their cork stoppers. *Eur. Food Res. Technol.* 211: 257-261.
- [88] Petka, J., Cacho, J., and Ferreira, V. (2003). Comparison of flavour perception routes in a synthetic wine model and with GC-Olfactometric data. In *Oenologie2003, 7th International Symposium of Oenology* (A. Lonvaud-Funel, ed.). pp. 563-565, Lavoisier (Paris): Bourdeaux.
- [89] Petka, J., Ferreira, V., Gonzalez-Vinas, M.A., and Cacho, J. (2006). Sensory and chemical characterization of the aroma of a white wine made with Devin grapes. *J. Agric. Food Chem.* 54: 909-915.
- [90] Pickering, G., Lin, J., Reynolds, A., Soleas, G., and Riesen, R. (2006). The evaluation of remedial treatments for wine affected by *Harmonia axyridis*. *International Journal of Food Science and Technology* 41: 77-86.
- [91] Pickering, G., Lin, J., Riesen, R., Reynolds, A., Brindle, I., and Soleas, G. (2004). Influence of *Harmonia axyridis* on the sensory properties of white and red wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 55: 153-159.
- [92] Pollnitz, A.P., Capone, D.L., and Sefton, M.A. (2007). Spicy aroma in Shyraz. In *13th Australian Technical Wine Industry Conference: Adelaide (Australia)*.
- [93] Pollnitz, A.P., Pardon, K.H., and Sefton, M.A. (2000). 4-Ethylphenol, 4-ethylguaiacol and oak lactones in Australian red wines. *Aust. Grapegrower Winemaker* 438: 47-50.
- [94] Prescott, J., Norris, L., Kunst, M., and Kim, S. (2005). Estimating a "consumer rejection threshold" for cork taint in white wine. *Food Qual. Pref.* 16: 345-349.
- [95] Rapp, A., Versini, G., and Ullemeyer, H. (1993). 2-Aminoacetophenone - Causal Component of Untypical Aging Flavor (Naphthalene Note, Hybrid Note) of Wine. *Vitis* 32: 61-62.

- [96] Ribéreau-Gayon, P., Boidron, J.N., and Terrier, A. (1975). Aroma of muscat grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 23: 1042-1047.
- [97] Rogerson, F.S.S., Castro, H., Fortunato, N., Azevedo, Z., Macedo, A., and De Freitas, V.A.P. (2001). Chemicals with sweet aroma descriptors found in Portuguese wines from the Douro region: 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-ene-1,4-dione and diacetyl. *J. Agric. Food Chem.* 49: 263-269.
- [98] Schneider, R., Kotseridis, Y., Ray, J.L., Augier, C., and Baumes, R. (2003). Quantitative determination of sulfur-containing wine odorants at sub parts per billion levels. 2. Development and application of a stable isotope dilution assay. *J. Agric. Food Chem.* 51: 3243-3248.
- [99] Segurel, M.A., Razungles, A.J., Riou, C., Salles, M., and Baumes, R.L. (2004). Contribution of dimethyl sulfide to the aroma of Syrah and Grenache Noir wines and estimation of its potential in grapes of these varieties. *J. Agric. Food Chem.* 52: 7084-7093.
- [100] Simpson, R.F. (1978). 1,1,6-Trimethyl-1,2-Dihydronaphthalene - Important Contributor to Bottle Aged Bouquet of Wine. *Chemistry & Industry*: 37-37.
- [101] Simpson, R.F., Capone, D.L., and Sefton, M.A. (2004). Isolation and identification of 2-methoxy-3,5-dimethylpyrazine, a potent musty compound from wine corks. *J. Agric. Food Chem.* 52: 5425-5430.
- [102] Snowdon, E.M., Bowyer, M.C., Grbin, P.R., and Bowyer, P.K. (2006). Mousy off-flavor: A review. *J. Agric. Food Chem.* 54: 6465-6474. Strauss, C.R., and Heresztyn, T. (1984). 2-Acetyltetrahydropyridines - a Cause of the Mousy Taint in Wine. *Chemistry & Industry*: 109-110.
- [103] Strauss, C.R., Wilson, B., Anderson, R., and Williams, P.J. (1987). Development of Precursors of C-13 nor-Isoprenoid Flavorants in Riesling Grapes. *Am. J. Enol. Vitic.* 38: 23-27.
- [104] Swiegers, J.H., Bartowsky, E.J., Henschke, P.A., and Pretorius, I.S. (2005). Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Aust. J. Grape Wine Res.* 11: 139-173.
- [105] Tominaga, T., BaltenweckGuyot, R., DesGachons, C.P., and Dubourdieu, D. (2000). Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *Am. J. Enol. Vitic.* 51: 178-181.
- [106] Tominaga, T., Darriet, P., and Dubourdieu, D. (1996). Identification del'acétate de 3-mercaptohexanol, composé a forte odeur de buis, intervenant dans l'arome des vins de Sauvignon. *Vitis* 35: 207-210.
- [107] Tominaga, T., and Dubourdieu, D. (2006). A novel method for quantification of 2-methyl-3-furanthiol and 2-furanmethanethiol in wines made from *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 54: 29-33.

- [108] Tominaga, T., Guimbertau, G., and Dubourdieu, D. (2003). Contribution of benzenemethanethiol to smoky aroma of certain *Vitis vinifera* L. wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1373-1376.
- [109] Tominaga, T., Guimbertau, G., and Dubourdieu, D. (2003). Role of certain volatile thiols in the bouquet of aged Champagne wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1016-1020.
- [110] Tominaga, T., Murat, M.L., and Dubourdieu, D. (1998). Development of a method for analyzing the volatile thiols involved in the characteristic aroma of wines made from *Vitis vinifera* L. Cv Sauvignon Blanc. *J. Agric. Food Chem.* 46: 1044-1048.
- [111] Tsachaki, M., Linforth, R.S.T., and Taylor, A.J. (2005). Dynamic headspace analysis of the release of volatile organic compounds from ethanolic systems by direct APCI-MS. *J. Agric. Food Chem.* 53: 8328-8333.
- [112] Van Wyk, C.J., Augustyn, O.P.H., De Wet, P., and Joubert, W.A. (1979). Isoamyl acetate, a key fermentation volatile of wines of *Vitis vinifera* cv. Pinotage. *Am. J. Enol. Vitic.* 30: 167-173.
- [113] Versini, G., Orriols, I., and Dallaserra, A. (1994). Aroma Components of Galician Albarino, Loureira and Godello Wines. *Vitis* 33: 165-170.
- [114] Vilanova, M., and Sieiro, C. (2006). Determination of free and bound terpene compounds in Albarino wine. *J. Food Com. Anal.* 19: 694-697.
- [115] Winterhalter, P. (1991). 1,1,6-Trimethyl-1,2-Dihydronaphthalene (Tdn) Formation in Wine .1. Studies on the Hydrolysis of 2,6,10,10-Tetramethyl-1-Oxaspiro 4.5 Dec-6-Ene-2,8-Diol Rationalizing the Origin of Tdn and Related C-13 Norisoprenoids in Riesling Wine. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1825-1829.

Causas de los principales eventos de extinción en los últimos 66 millones de años

Eustoquio Molina

Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza. E-50009 Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2007. Sección de Naturales.

Resumen

Se revisan las causas de los principales eventos de extinción acontecidos en los últimos 66 millones de años, desde el límite Cretácico/Paleógeno hasta la actualidad. Se integran los resultados obtenidos a partir del estudio de las asociaciones de foraminíferos con otros datos paleontológicos y geológicos. La extinción en masa del límite Cretácico/Paleógeno fue desencadenada por una causa extraterrestre, tal como el impacto de un enorme meteorito en la península de Yucatán, que produjo una súbita catástrofe global. Los eventos de extinción de los límites Paleoceno/Eoceno, Eoceno medio-Eoceno superior y Eoceno/Oligoceno fueron muy probablemente desencadenados por causas geológicas. El del límite Paleoceno/Eoceno por la abertura del Atlántico Norte y el cierre del Tetis por el Este que generó cambios en las corrientes oceánicas y probablemente un intenso vulcanismo produciendo efecto invernadero y un evento hipertermal. Los del Eoceno medio-Eoceno superior y Eoceno/Oligoceno por el aislamiento de la Antártida que incrementó el efecto albedo y produjo un gran descenso de la temperatura, desarrollando los casquetes polares y la psicosfera. La extinción en masa del Cuaternario ha sido desencadenada por una causa biológica, tal como la extraordinaria proliferación de la especie humana, que está realizando una intensa sobreexplotación, introduciendo especies exóticas y destruyendo los hábitat naturales.

Abstract

A revision of the main Paleogene extinction events recorded in the last 66 million years, from the Cretaceous/Paleogene boundary to Recent is carried out. This revision integrates the results gained from the study of the foraminiferal assemblages with other paleontological and geological data. The mass extinction at the Cretaceous/Paleogene boundary was triggered by an extraterrestrial cause, such as the impact of an enormous meteorite in the Yucatan peninsula, which produced a sudden global catastrophe. The extinction events at the Paleocene/Eocene, Eocene middle/late and Eocene/Oligocene boundaries were very probably triggered by geological causes. The Paleocene/Eocene event by the opening of the North Atlantic and the closure of the Tethys by the East that generated changes in the oceanic currents and probably an intensive volcanism, producing green house effect and a hiperthermal event. The middle Eocene-late Eocene and Eocene/Oligocene events by the isolation of the Antarctic that increased the albedo effect and generated a great decrease in temperature, developing the ice caps and the psicosphere. The mass extinction in the Quaternary has been triggered by the extraordinary proliferation of the human species, which is accomplishing an intense overexploitation, inserting exotic species and destroying the natural habitats.

1 Introducción

Las especies llegan a su fin normalmente según un proceso denominado de extinción de fondo, desapareciendo sus poblaciones de una forma más o menos lenta y continua a lo largo de los tiempos geológicos. Además, hay periodos de tiempo en los que la tasa de extinción no es constante y se acelera, dando lugar a eventos de extinción en masa en los que muchas especies (aproximadamente más del 30 %) de distintos grupos y de hábitat muy diferentes desaparecen en un corto periodo de tiempo geológico. Esto constituye una alternancia de patrones macroevolutivos (Jablonski, 1986). En el caso de la extinción en masa se diferencian fundamentalmente dos patrones: extinción en masa gradual y extinción en masa catastrófica (súbita), dependiendo de si ésta se produce gradualmente a lo largo de un periodo de tiempo geológicamente corto o de forma súbita (instantánea a escala geológica). La duración de una extinción en masa gradual larga puede llegar al millón de años, aunque lo más frecuente son los eventos de extinción en masa corta que duran alrededor de 100.000 años. Por el contrario, el patrón de extinción en masa súbita puede acontecer tan solo en unos pocos años (Molina 2006).

Las causas de las extinciones son diversas y aún no existe un consenso amplio sobre cuáles son las causas que produjeron la mayoría de los eventos de extinción. Las causas que no intervinieron en los eventos de los últimos 66 Ma, o aquellas que son simplemente disparatadas o poco plausibles, no se discuten en esta revisión. Una excelente revisión histórica, analizando causas como el Diluvio Universal, ha sido realizada por Sequeiros (2002). El patrón de extinción de cada evento ilustra sobre las posibles causas de extinción, ya que la duración y la magnitud de cada evento de extinción requieren causas diferentes. Durante las largas etapas de extinción de fondo, rasgos tales como desarrollo larvario planctónico, amplia distribución geográfica y alta riqueza específica favorecen la supervivencia de especies y géneros. La extinción de fondo sería debida principalmente a causas de tipo biológico, como la competencia y el endemismo o el reemplazo evolutivo de ancestros-descendientes. Las causas biológicas no parecen haber originado eventos de extinción en masa a lo largo de los tiempos geológicos, pero los datos científicos recientes ponen de manifiesto un evento de extinción en masa causado por la competencia de la especie humana con otras especies debido a su extraordinaria proliferación. Casi todos los eventos de extinción en masa parecen haber sido desencadenados por causas de mayor relevancia de tipo geológico o extraterrestre que produjeron cambios en toda la Tierra. Los cambios medioambientales han de ser geográficamente amplios, ecológicamente severos y relativamente rápidos para que las faunas no emigren o se acomoden a los nuevos ambientes. Según Wignall (2004) entre las causas más frecuentes se han citado principalmente el vulcanismo masivo, los cambios del nivel del mar, la anoxia marina, el calentamiento global, el enfriamiento global, la ruptura de la productividad marina, el impacto de grandes meteoritos y el efecto de radiaciones (ej., supernovas, explosiones de rayos gamma).

Probar qué causó un evento de extinción acontecido hace millones de años no es fácil, especialmente en el caso de causas como las radiaciones solares o cósmicas. La relación de causa y efecto solo puede ser postulada cuando existe coincidencia y correlación plausible con un patrón de extinción. Lógicamente, la causa no puede ocurrir después del efecto y esto requiere dataciones muy precisas, que en muchos eventos aún no se han logrado. Demostrar las causas de los eventos de extinción requiere encontrar causas desencadenantes y causas próximas con un mecanismo de

extinción plausible. Las causas próximas suelen ser los factores limitantes, siendo el factor temperatura omnipresente en casi todos los eventos y para algunos la principal causa de extinción (Stanley, 1984). Las causas próximas pueden llegar a ser muy particulares y de naturaleza muy diferente a la causa desencadenante. Uno de los mejores ejemplos de causa desencadenante fue la hipótesis de Álvarez *et al.* (1980) que propuso el impacto de un enorme meteorito para el evento del límite Cretácico/Paleógeno y como causas próximas los cambios ambientales generados, principalmente de luminosidad y temperatura, que provocaron el cese temporal de la actividad fotosintética y la extinción de muchas especies. Esta hipótesis despertó el interés por el tema de las extinciones y generó una gran cantidad de investigaciones sobre las causas de este y otros eventos de extinción. Actualmente se considera una teoría solidamente documentada, ya que se han encontrado numerosas pruebas del impacto, tales como exceso de iridio, cuarzos de choque, microtectitas, espinelas de níquel y, especialmente, el cráter de impacto en la península de Yucatán. Además, el registro fósil ofrece evidencias circunstanciales como es el súbito patrón de extinción que sugiere una catástrofe geológicamente instantánea.

Por otra parte, la diferencia entre los términos desaparición y extinción puede provocar confusión, ya que suelen ser usados con el mismo significado. Sin embargo, el término desaparición debe usarse cuando se trata de la desaparición de una población local de una especie, mientras que extinción debe utilizarse para aquellos casos en que desaparecen todas las poblaciones a escala mundial y esto ocurre cuando muere el último ejemplar de la especie. La causa de la muerte del último ejemplar de una especie o subespecie puede llegar a ser conocida en algunos casos recientes, como se sabe que ocurrió en el caso del bucardo (*Capra pyrenaica pyrenaica*), cuyo último ejemplar murió aplastado por la caída de un árbol en el Parque Nacional de Ordesa el día 6 de enero de 2000. Según Canudo (2005) es absurdo considerar la caída de un abeto como la causa de extinción del bucardo. Ahora bien, las causas de extinción comprenden desde la causa desencadenante hasta la causa más próxima, aunque ésta sea irrelevante y muy diferente de la causa desencadenante, pero es interesante conocer en detalle el mecanismo de extinción en el que se suceden varias causas o factores que van limitando la distribución de las poblaciones. Sin embargo, no hay que confundir la sucesión de una serie de causas interrelacionadas con la “teoría” de las múltiples causas. No es plausible que existan múltiples causas desencadenantes de distinta naturaleza y generen un mismo evento de extinción, como ha sido propuesto para el límite Cretácico/Paleógeno por Keller (2001).

Según Sepkoski (1993), que ha contabilizado las distintas extinciones a lo largo de la historia de la Tierra, se han producido cinco grandes eventos de extinción en masa, los acaecidos a finales del Ordovícico, del Frasnense (Devónico Superior), del Pérmico, del Triásico y del Cretácico; así como otro que está aconteciendo actualmente y que se denomina la sexta extinción en masa. Además, ha habido otros muchos eventos de extinción de menor magnitud que los anteriores. El objetivo del presente trabajo es revisar los principales eventos de extinción acontecidos en los últimos 66 millones de años (Cretácico/Paleógeno (K/Pg), Paleoceno/Eoceno (P/E), Eoceno medio-Eoceno superior o Bartonense/Priabonense (B/P), Eoceno/Oligoceno (E/O) y Actualidad (Q), evaluando la magnitud de cada evento, analizando los patrones de extinción y especialmente discutiendo las causas que los han desencadenado.

2 Material y métodos

Los cortes y sondeos estudiados en que se basa esta revisión, se localizan en varios países y océanos. En España se sitúan en Agost, Alamedilla, Aspe, Arguis, Artieda, Campo, Caravaca, El Navazuelo, Fuente Caldera, Molino de Cobo, Osinaga, Torre Cardela y Zumaya. En Italia, en Gubbio, Massignano y Possagno. En Bélgica, en Knokke. En Francia, en Bidart y Bahía de Loya. En Túnez, en El Kef, Aïn Settara y Elles. En Egipto, en Dababiya. En México, en Bochil, Coxquihui, El Mimbral, El Mulato, Guayal, La Lajilla, La Ceiba. En Cuba, en Loma Capiro, Peñalver y Santa Isabel. En el Océano Atlántico, en los sondeos DSDP 94, 116, 363, 366, 401, 402 y 612. En el Océano Índico, en los DSDP 214, 216, 219, 223, 242 y 253. En el Océano Pacífico, en los DSDP 277, 292 y 462. Además, dado que se trata de un trabajo de revisión, se han considerado datos del estudio de otros cortes, realizados por otros investigadores y publicados en revistas de prestigio.

Se realizaron distintos tipos de muestreos dependiendo de la precisión requerida en cada caso y de la tasa de sedimentación de cada corte o sondeo. Los muestreos menos detallados se realizaron tomando muestras a intervalos métricos, siendo en general muestreos de reconocimiento. Los tramos donde se localizan los eventos de extinción se muestrearon con mayor detalle en intervalos inferiores a 20 cm, que se consideran muestreos de alta resolución. En los niveles más próximos a cada evento, se llegaron a tomar muestras continuas con una resolución máxima de cada dos centímetros. Dado que esta resolución tan alta supera el intervalo normal de bioturbación, se han tenido muy en cuenta los procesos tafonómicos de reelaboración e infiltración.

En el laboratorio las muestras margosas o arcillosas se disgregaron con agua y se levigaron con tamices de distinta luz de malla, estudiándose la fracción mayor de 150 μm , 100 μm o 63 μm según el tamaño de los foraminíferos en cada corte y evento. De la mayoría de las muestras se realizaron estudios cuantitativos, separando una fracción representativa de más de 300 ejemplares, utilizando un microcuarteador tipo Otto, y revisando posteriormente el resto de la muestra para encontrar las especies menos frecuentes.

Las investigaciones propias del grupo de Micropaleontología de la Universidad de Zaragoza se han basado en el estudio de los foraminíferos, pero también se han considerado datos de otros grupos paleontológicos. Sin embargo, no todos los grupos paleontológicos permiten conocer con igual precisión sus patrones de extinción para inferir las causas de su extinción, ya que se precisan estudios bioestratigráficos muy detallados que en muchos grupos no son posibles debido principalmente a su gran tamaño. Además, muchos grupos estuvieron restringidos a determinados ambientes o fosilizaron muy raramente, por lo que es difícil establecer sus patrones de extinción. El ejemplo más evidente lo constituye el registro fósil de los dinosaurios, que suele ser tan deficiente que ha ocasionado un intenso debate sobre si se extinguieron de forma gradual o catastrófica. Debido a su escasez, el estudio bioestratigráfico de los dinosaurios está muy afectado por el llamado “efecto Signor-Lipps” (Signor y Lipps, 1982). Por el contrario, los foraminíferos, debido a su pequeño tamaño, amplia distribución y abundancia en los ambientes oceánicos, desempeñan el papel de cobayas fósiles, ya que son enormemente útiles y permiten estudiar en detalle los patrones a partir de las cuales se pueden deducir las causas de extinción, especialmente en los eventos del Paleógeno (Molina, 2006).

3 Extinción del límite Cretácico/Paleógeno (5ª gran extinción en masa)

El evento del límite K/Pg constituye una de las crisis de extinción más relevantes de la historia geológica. Se conoce desde el siglo XIX y se ha utilizado para marcar el límite entre el Cretácico y el Paleógeno. El evento del límite K/Pg se conoce también como límite Cretácico/Terciario (K/T), pero oficialmente el Sistema equivalente del Cretácico es el Paleógeno, siendo el Terciario un término de uso informal. La extinción de los dinosaurios permitió la gran diversificación de los mamíferos en el Paleógeno, los cuales se expandieron por toda la Tierra y han caracterizado las faunas del Terciario, aunque hay que precisar que muchos de los clados de mamíferos aparecieron ya en el Cretácico Superior y la gran diversificación de especies no se produjo hasta el comienzo del Eoceno. El evento de extinción del límite K/Pg ha sido el más intensamente estudiado de los cinco grandes eventos de extinción en masa por ser el más reciente y por presentar el registro fósil mejor conservado.

Los dinosaurios son el grupo emblemático de este evento de extinción, pero también se extinguieron todas las especies de ammonites, belemnites y algunos grupos de bivalvos (rudistas e inocerámidos). Los bivalvos inocerámidos tuvieron una gran crisis de extinción en la base del Maastrichtiense superior, unos tres millones de años antes del límite K/Pg, pero la última especie (*T. argentea*) se extinguió en el evento del límite K/Pg (MacLeod, 1994). Los rudistas ocupaban similares nichos ecológicos que los corales y como el registro de los arrecifes es bastante discontinuo, se pensó que se habían extinguido de forma escalonada antes del límite K/Pg, pero Steuber *et al.* (2002) han puesto de manifiesto la extinción catastrófica en el Caribe en coincidencia con el impacto meteorítico del límite K/Pg. Los bivalvos que se extinguieron en el límite K/Pg no muestran selectividad, lo que es indicativo de la rapidez y severidad de este evento (McClure y Bohonak, 1995). Los belemnites tienen un registro fósil poco conocido pero no se suele cuestionar que su extinción se produjera en el límite K/Pg. Por el contrario, durante algunos años se cuestionó que la extinción de los ammonites, que tienen un registro bastante bueno, coincidiera con el límite. Se ponía como ejemplo el patrón de extinción de ammonites identificado en cortes del Golfo de Vizcaya (Norte de España y Sur de Francia). Sin embargo, estos cortes fueron estudiados posteriormente con mayor intensidad por Ward *et al.* (1991), encontrando ammonites en la parte superior del Cretácico, donde anteriormente parecía que ya no existían, y demostrando estadísticamente que su extinción coincidía con el límite K/Pg. El registro paleobotánico parece mostrar pocas extinciones, pero sí grandes cambios paleoambientales en el límite K/Pg, que incluye la deforestación y brusco descenso temporal de la diversidad (efecto Lázaro), dominando durante la crisis unas pocas especies oportunistas de tipo desastre, principalmente de helechos (Orth *et al.*, 1981).

La extinción del límite K/Pg ha despertado un gran interés científico y social al ser la primera atribuida al impacto de un gran meteorito. La hipótesis fue inicialmente propuesta por De Laubenfels (1956), pero este autor no pudo aportar evidencias del impacto. Las primeras evidencias las proporcionaron Álvarez *et al.* (1980), documentando la colisión de un enorme meteorito de unos 10 km de diámetro, que habría producido una extinción en masa catastrófica en el límite K/Pg. Esta teoría impactista ha sido corroborada por muchos otros científicos que han aportado nuevas

evidencias tanto del impacto como de la extinción. La primera evidencia encontrada fue el hallazgo de una elevada concentración de iridio, elemento muy raro en la Tierra y relativamente abundante en ciertos tipos de meteoritos. Esta evidencia fue encontrada en un pequeño nivel arcilloso en el límite K/Pg, tanto por Álvarez *et al.* (1980) en Gubbio (Italia), Stevns Klint (Dinamarca) y Woodside Creek (Nueva Zelanda), como por Smit y Hertogen (1980) en Caravaca (España). Además, se han encontrado otras evidencias geoquímicas y petrológicas en la base del límite K/Pg, como microtectitas, espinelas de níquel, cuarzos de choque, etc. Estas evidencias microscópicas sumadas al hallazgo de una gran estructura de impacto en la península de Yucatán, las evidencias sedimentológicas de olas *tsunami* asociadas a gigantescos flujos de gravedad, y la datación en 65,5 Ma por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de los vidrios de impacto, han permitido verificar la teoría impactista.

La escasez de restos de dinosaurios en el registro fósil parecía indicar que se habían extinguido gradualmente y se han aducido muchas causas para explicar este patrón de extinción, pero la mayoría no explican adecuadamente su extinción. Muchas de estas causas son tan ilógicas y poco plausibles que su discusión no resulta procedente. Por ejemplo, afirmar que se extinguieron a causa del envenenamiento por comer plantas con flores, cuando la aparición de éstas se produjo muchos millones de años antes. Si el patrón de extinción fuera gradual, el vulcanismo explicaría mejor la extinción de los dinosaurios que el impacto meteorítico, pero si el impacto meteorítico sólo fue el golpe de gracia de un grupo en declive, tal como ha sido también propuesto, esto indicaría la validez de la teoría impactista. Si en este evento no hubiera desaparecido hasta la última población de dinosaurios, muy probablemente se habrían recuperado, como les ocurrió a los foraminíferos planctónicos que sobrevivieron menos del 10% de las especies y se volvieron a diversificar tanto como estaban. No resulta plausible que logran sobrevivir, tal como algunos paleontólogos sugieren, a un evento de gran magnitud como el impacto del K/Pg, que afectó a tantos grupos tan diferentes, para luego extinguirse en la base del Terciario sin una causa aparente ni existir un evento relevante. Decir que los dinosaurios no avianos sobrevivieron es una afirmación extraordinaria que requiere pruebas extraordinarias, pero sólo se han encontrado en la base del Paleógeno algunos restos muy fragmentarios, que son considerados reelaborados alocrónicamente. Este tipo de cuestiones sobre si los dinosaurios se extinguieron antes o después del límite K/Pg, son consecuencia del deficiente registro fósil de los dinosaurios, los cuales incluyen taxones muy grandes y escasos, que se encuentran en sedimentos continentales que no permiten establecer las precisiones cronológicas que requiere el análisis de este evento. No obstante, los datos más recientes indican que los dinosaurios eran un grupo muy bien adaptado durante cientos de millones de años, que estaba en su máxima diversidad al final del Cretácico Superior (Campaniense y Maastrichtiense) (Fastovsky *et al.*, 2004) y que se extinguió de forma brusca en el límite K/Pg (Pearson *et al.*, 2001).

Los foraminíferos debido a su pequeño tamaño y abundancia, permiten analizar con mucho más detalle la cronología de este evento en sedimentos marinos (Molina, 2006). Los cortes donde más detalladamente se estudió este evento (Gubbio, Caravaca y El Kef) están constituidos por rocas de origen marino profundo, carecen de restos fósiles de dinosaurios y son muy escasos los de otros grupos de vertebrados o invertebrados, pero son muy abundantes los foraminíferos planctónicos y pequeños bentónicos. El evento del límite K/Pg es uno de los mejor estudiados y mejor datados. El estratotipo del límite K/Pg fue definido en la base de la arcilla que contiene la anomalía de iridio en el corte de El Kef (Túnez) (Molina *et al.* 2006a). Los pequeños

foraminíferos bentónicos que vivían en los fondos oceánicos batiales y abisales fueron afectados de forma geológicamente instantánea (Coccioni y Galeotti, 1994), extinguiéndose aproximadamente el 15% de las especies, pero no sufrieron extinción en masa y muestran un acusado efecto Lázaro. Las asociaciones cambiaron, los infaunales fueron más afectados que los epifaunales debido a la menor disponibilidad de alimento que les caía de los medios planctónicos (Peryt *et al.*, 2002; Alegret *et al.*, 2003; Alegret y Thomas, 2005). En consecuencia, el evento del límite K/Pg no provocó cambios de temperatura ni de anoxia en los grandes fondos oceánicos, sino que afectó principalmente a los organismos que vivían en la zona fótica de las plataformas.

La metodología que se emplea en el estudio de los foraminíferos planctónicos y su excelente registro fósil, permiten establecer con mucha precisión el patrón de extinción y deducir la causa desencadenante más plausible del mismo. Antes de que se propusiera la teoría impactista, el patrón de extinción de los foraminíferos planctónicos en el evento K/Pg parecía casi total (Luterbacher y Premoli Silva, 1964). Posteriormente, cuando se iniciaron los estudios de alta resolución el patrón pareció ser gradual; para unos autores bastante gradual (Lamolda *et al.*, 1983; Canudo *et al.*, 1991) y para otros muy gradual (Keller, 1988, 1989). Actualmente, después de una larga controversia, la mayoría de los especialistas están de acuerdo en que se trata de un patrón súbito (Smit, 1982, 1990; Molina *et al.*, 1996, 1998, 2005; Orue-Etxebarria, 1997; Apellaniz *et al.*, 1997; Kaiho y Lamolda, 1999; Arz *et al.*, 1999a,b, 2000; Arenillas *et al.*, 2000a,b, 2004). Sin embargo, algunos aún mantienen que el patrón de extinción es en masa gradual (Keller *et al.*, 1995; Keller, 2001).

Los cortes del límite K/Pg más apropiados para estudiar el patrón de extinción de los foraminíferos se encuentran en Túnez, en España y en Francia, y los mejores para estudiar las evidencias del impacto meteorítico se encuentran en los alrededores de la Península de Yucatán y en el Golfo de México. Los cortes de Ain Settara, Ellès, Caravaca, Zumaya, Bidart, El Mulato y Bochil han sido propuestos como cortes auxiliares del estratotipo del límite K/Pg (Molina *et al.*, 2008). En todos estos cortes se ha constatado que los foraminíferos planctónicos habían alcanzado el mayor tamaño y diversidad de su historia al final del Cretácico, que muestran un patrón de extinción en masa catastrófica, afectando a más del 70% de las especies, y que se extinguieron súbitamente en coincidencia con el nivel que contiene las evidencias de impacto meteorítico. La presencia en la base del Paleógeno de ejemplares de algunas especies cretácicas de pequeño tamaño se debe a la reelaboración alocrónica (Kaiho y Lamolda, 1999), que estarían retrabajadas por bioturbación. Además, no se encuentran en la base del Paleógeno de todos los cortes continuos del tránsito K-Pg y suelen tener diferente conservación o color (Arz *et al.*, 1999a,b). En consecuencia, si se descuentan las especies de supervivencia dudosa, la extinción en masa afectó aproximadamente al 90% de las especies de foraminíferos planctónicos.

El patrón de extinción de los foraminíferos planctónicos es por tanto en masa catastrófica, ya que desaparecieron súbitamente el 90% de sus especies. La catástrofe fue tan súbita que no hubo tiempo para que actuara la selección natural. La etapa de extinción fue extremadamente corta y sería del orden de años, ya que en los cortes alejados del lugar de impacto la sedimentación es tan solo de pocos milímetros y se concentra en el nivel rojo-amarillento. La etapa de recuperación fue bastante larga, ya que los foraminíferos planctónicos no alcanzan su tamaño normal hasta la parte inferior de la Zona de *Parasubbotina pseudobulloides*, produciéndose una gran diversificación en las asociaciones de foraminíferos planctónicos, aunque sin alcanzar nunca la diversidad previa al impacto. En esta crisis de extinción, como ocurre generalmente, se

produjo la eliminación de las formas más grandes y especializadas de estrategia K, quedando formas pequeñas y oportunistas de estrategia r, lo cual fue interpretado por Pinna (1988) como la causa directa de la crisis biológica. Esta interpretación es errónea porque confunde la causa con los efectos, ya que esta alternancia de estrategias se produce como consecuencia de la extinción en masa y por tanto es claramente posterior a la causa desencadenante.

La causa desencadenante del evento de extinción K/Pg fue seguramente el impacto de un gran meteorito de aproximadamente 10 km de diámetro en la Península de Yucatán, donde se encuentra un enorme cráter enterrado que se ha denominado Chicxulub y que tiene unos 170 km de diámetro. En los cortes estudiados aparecen varias evidencias del impacto (anomalía de iridio, microtectitas, espinelas de níquel, cuarzos con metamorfismo de choque, etc.) que se concentran en un solo nivel en los cortes alejados del Golfo de México (Smit, 1999; Arz *et al.*, 2004; Arenillas *et al.*, 2006). Dicho nivel coincide exactamente con la extinción en masa y puede establecerse la relación de causa y efecto, ya que también es la explicación más plausible. El mecanismo de extinción parece simple, pero es complejo y se han propuesto una serie de causas próximas desencadenadas por el impacto meteorítico. El impacto produjo enormes olas tsunami en el área del Golfo de México, la desestabilización y ruptura de las plataforma marina, generando una megaturbidita, que en algunos cortes cubanos llega a ser un enorme olistostroma y a alcanzar cientos de metros de potencia (Alegret *et al.*, 2005a). Los isótopos de carbono indican que se produjo un gran descenso de la productividad. La vaporización del meteorito y del material impactado, así como el humo de los incendios (Wolbach *et al.*, 1985) produjo un oscurecimiento global de la atmósfera durante varios meses que provocó el cese de la fotosíntesis y un gran descenso de la temperatura (Pollack *et al.*, 1983). Además, hay evidencias de lluvia ácida y de anoxia o hipoxia en los fondos marinos. La oxidación atmosférica del ácido sulfúrico y nítrico generados por la naturaleza evaporítica de las rocas impactadas produciría lluvia ácida, la cual habría contribuido a una reducción del pH de la superficie de los océanos y afectado a las conchas de los organismos calcáreos (Sigurdsson *et al.* 1991; D'Hondt *et al.*, 1994), pero esta sería una más de las causas próximas que produjeron la extinción en masa.

Los rápidos cambios paleoambientales sobrepasaron los límites de tolerancia ecológica de muchas especies, actuando como causas próximas y explicando la gran magnitud de la extinción en masa. Los ambientes más afectados fueron los terrestres y los marinos someros. El plancton marino calcáreo sufrió la mayor crisis de su historia, iniciando una ruptura muy relevante de la cadena trófica en los ambientes planctónicos. El patrón de extinción en masa catastrófica identificado en foraminíferos planctónicos es seguramente extrapolable al resto de los grupos involucrados en esta extinción cuyo registro fósil no es tan bueno. Muchos de los grupos afectados por la extinción estaban muy diversificados y si el impacto meteorítico les afectó tan catastróficamente los otros grupos debieron ser afectados al mismo tiempo. El hecho de que ciertos grupos estuvieran en regresión es irrelevante para deducir la causa, pues siempre hay unos grupos que están en regresión y otros en diversificación. Los foraminíferos planctónicos no muestran evidencias de que el ecosistema cambiara gradualmente y esto no concuerda con que otros estuvieran en regresión y que el meteorito les hubiera dado el "tiro de gracia". Esta metáfora es más adecuada para una causa próxima que para una causa desencadenante.

Algunos autores han atribuido este evento de extinción a un intenso vulcanismo en el Decan (India). Sin embargo, se ha documentado que este vulcanismo comenzó

bastante antes y su máximo fue entre 1 y 0,5 millones de años antes del límite K/Pg (Venkatesan *et al.*, 1993). Lo más significativo para refutar esta hipótesis es que el patrón de extinción observado no concuerda con este tipo de causa, ya que el patrón debería haber sido gradual en vez de en masa súbito, y, además, no se observan extinciones en coincidencia con el máximo del vulcanismo previo al límite K/Pg. Se han propuesto muchas otras causas, destacando los cambios eustáticos. Sin embargo, esta hipótesis no explica suficientemente bien la extinción en masa en los ecosistemas marinos pelágicos y menos aún en los continentales, ya que los cambios del nivel del mar afectan principalmente a los medios litorales. Algunos autores como Keller (2001) han propuesto que este evento fue desencadenado por múltiples causas (vulcanismo, impacto meteorítico y cambio eustático) que actuaron simultáneamente. Sin embargo, no resulta plausible que causas desencadenantes de distinta naturaleza generen un mismo evento de extinción, ya que metodológicamente no son necesarias tantas causas desencadenantes para explicar el evento ni es la hipótesis más sencilla. Por el contrario, la hipótesis de Keller parece una falta de rigor de sus datos o de su interpretación.

4 Evento del límite Paleoceno/Eoceno

Este evento es conocido desde antiguo pero no por las extinciones acontecidas sino por la extraordinaria diversificación de faunas y floras terrestres. Desde el siglo XIX los paleontólogos de vertebrados han puesto de manifiesto la existencia hacia el límite P/E de una gran radiación evolutiva, conocida como "evento de dispersión de los mamíferos". Durante este episodio, se produjo el intercambio de faunas de mamíferos entre Asia, Norteamérica y Europa a través de puentes paleogeográficos localizados en el estrecho de Bering y en el Atlántico Norte (Clyde y Gingerich, 1998), aumentando fuertemente la diversidad y dando lugar a la Era de los mamíferos. Aparecieron muchos órdenes de mamíferos modernos, especialmente de primates (prosimios), murciélagos, artiodáctilos, perisodáctilos y proboscídeos. Evolucionaron mamíferos de gran tamaño y ocuparon muchos nichos ecológicos que habían quedado vacantes desde la extinción de los dinosaurios. Por otra parte, los cocodrilos típicos de medios cálidos se extendieron hasta llegar a Canadá. En general, se produjo una fuerte migración de especies tropicales y subtropicales hacia latitudes más altas; por ejemplo, la vegetación tropical-subtropical dominada por especies de selva húmeda se extendió hacia los polos hasta los 50-60° de latitud. Los datos de esporomorfos (polen y esporas) del Norte del Golfo de México indican que la diversidad aumentó durante aproximadamente un 1 Ma y a continuación se produjo una extinción de aproximadamente el 20% de la palinoflora paratropical (Harrington y Jaramillo, 2007).

Las migraciones hacia latitudes más altas se han identificado también en otros grupos que vivían en ambientes marinos. Los foraminíferos planctónicos se diversificaron, registrándose un acmé de acarinínidos y evolucionaron varias especies de corta duración (*Acarinina sibaiyaensis*, *Acarinina africana* y *Morozovella allisonensis*). Esta relevante migración desde latitudes tropicales hacia altas latitudes fue pronto identificada en varios cortes españoles (Canudo *et al.*, 1995; Arenillas y Molina, 1996; Arenillas *et al.*, 1999; Molina *et al.*, 1999). Los nanofósiles calcáreos experimentaron una acusada diversificación específica y no sufrieron una crisis de extinción. En este caso, el evento se caracteriza por la emergencia evolutiva y la

desaparición de especies de morfología poco habitual, tales como *D. anartios*, *D. areneus* y *Romboaster*. Taxones oligotróficos como *Sphenolithus*, *Zyghabliothus*, *Octolithus* y *Faxiculithus* exhiben un fuerte descenso en abundancia, mientras que aumentan las formas resedimentadas. Estos cambios reflejan un aumento de nutrientes y un aumento de sedimentación terrígena siliciclástica (Agnini *et al.*, 2007). Por otra parte, los dinoflagelados registran un acmé del género *Apectodinium*, que indica que también fueron afectados, si bien no sufrieron una crisis de extinción. Este acmé, similar al de los foraminíferos planctónicos, supuso una migración de tipo global debida al aumento de temperatura. La magnitud de este acmé no tiene precedente en el grupo de los dinoflagelados (Crouch *et al.*, 2001). Además, en los medios marinos someros de plataforma, los macroforaminíferos bentónicos (*Alveolina*, *Nummulites*, etc.) también se diversificaron mucho y aumentaron considerablemente de tamaño desde la base del Ilerdiense, como se ha podido comprobar en el corte de Campo en Huesca (Orue-Etxebarria *et al.*, 2001). En este mismo corte se ha comprobado que las altas temperaturas de las latitudes bajas dificultaron el crecimiento de los corales, que son muy sensibles al factor temperatura, mientras que las latitudes medias fueron entonces favorables para su desarrollo (Scheibner *et al.*, 2007).

El límite P/E ha sido definido en el corte de Dababiya (Egipto) y datado en hace 55,8 Ma. El criterio de correlación utilizado es una anomalía negativa del $\delta^{13}\text{C}$ en cuya base se produce un evento de extinción de los foraminíferos bentónicos (Alegret *et al.*, 2005b). Esta crisis es una de las más grandes de la historia de los pequeños foraminíferos que vivían en los fondos marinos batiales y abisales (Kennet y Stott, 1991; Thomas y Shackleton, 1996) y habría sido provocada por un fuerte aumento de la temperatura de los fondos oceánicos (Sloan *et al.*, 1992; Owen y Rea, 1992). Este evento ha sido identificado en varios cortes españoles (Canudo y Molina, 1992; Molina *et al.*, 1994; Arenillas y Molina, 1996; Orue-Etxebarria *et al.*, 2004) y el estudio de estos cortes ha sido crucial para el adecuado conocimiento del evento del límite P/E, ya que son muy continuos y han permitido estudiarlo muy detalladamente. Otros cortes que han permitido averiguar las causas de este evento fueron los de Possagno (Italia) y Dababiya (Egipto). En Alamedilla (Granada), Caravaca (Murcia) y Zumaya (Guipúzcoa) existe un potente nivel de arcilla en cuya base se ha reconocido detalladamente la extinción en masa rápida de los pequeños foraminíferos bentónicos. En coincidencia con el evento se observa un enorme descenso en la abundancia absoluta de foraminíferos planctónicos en los sedimentos profundos, debido probablemente a que sus conchas se disolverían al caer a los fondos batiales y abisales, como efecto de la subida del nivel de compensación de la calcita (Molina *et al.*, 1994, 1999; Arenillas y Molina 1996, 2000; Alegret *et al.*, 2005b).

Los ostrácodos que vivían en los fondos marinos junto con los pequeños foraminíferos bentónicos no muestran una extinción en masa tan relevante, aunque un porcentaje importante de las especies se extinguieron en coincidencia con el evento (Guernet y Molina, 1997) y sus asociaciones muestran grandes cambios. La estable fauna Paleocena dominada por ostrácodos fuertemente calcificados, principalmente taxones epifaunales, fue reemplazada en aproximadamente 10.000 años por una asociación de formas pequeñas, de pared fina, oportunistas y generalistas, que persistieron durante 25.000 a 40.000 años. Posteriormente, las faunas de ostrácodos se recuperaron volviendo las faunas comunes batiales, aunque las especies estaban menos calcificadas y eran más pequeñas que antes del evento (Steineck y Thomas, 1996). Los ostrácodos de paleoambientes sublitorales en Egipto sugieren cambios eustáticos en coincidencia con el evento. Aproximadamente 60.000 años antes del límite P/E hubo

una rápida caída del nivel del mar de unos 15 m, que fue seguida por una subida de unos 20 m durante el evento (Speijer y Morsi, 2002). La caída del nivel del mar se suele manifestar en los cortes españoles marinos profundos por una turbidita distal y la subida del nivel corresponde a una arcilla de color rojo en Alamedilla y Zumaya y gris en Caravaca.

El grupo emblemático y más afectado en este evento fue el de los pequeños foraminíferos bentónicos de los medios oceánicos batiales y abisales, que sufrieron una crisis de extinción en masa gradual que fue relativamente rápida (Molina, 2006). En el corte de Zumaya se han estudiado con mucho detalle los niveles donde se registra el evento de extinción (Ortiz, 1995; Schmitz *et al.*, 1997) y se ha determinado que se extinguieron aproximadamente el 50% de las especies, el 20% de los géneros y el 10% de las familias de los foraminíferos bentónicos que vivían en los grandes fondos oceánicos. Dado que este tipo de foraminíferos resultó mucho menos afectado en el evento del límite K/Pg, la causa que desencadenó el evento P/E parece haber sido muy diferente de la de aquél. La etapa de extinción de este evento de extinción fue muy corta, ya que está registrada en unos 50 cm de espesor de margas en los cortes de Zumaya, Alamedilla y Caravaca, lo cual representa aproximadamente unos 30.000 años y resulta un patrón de extinción en masa gradual relativamente rápido. La arcilla del límite en estos cortes tiene una potencia aproximadamente 20 veces mayor que la del límite K/Pg. La recuperación terminó cuando cesó la migración hacia altas latitudes, restableciéndose la temperatura normal. Los análisis isotópicos del oxígeno indican que en el tránsito P-E se produjo la mayor subida de temperatura global de todo el Terciario. Además, justo en el límite P/E la temperatura aumentó mucho produciéndose un evento hipertermal. El fuerte cambio negativo de los isótopos del carbono indica que se liberaron grandes cantidades de carbono orgánico a los reservorios oceánico y atmosférico.

En el momento actual no existe un consenso sobre la causa que desencadenó el aumento de temperatura y el evento de extinción. Algunos autores han propuesto que fue debida al impacto de un meteorito, basándose principalmente en la presencia en el corte de Zumaya de una pequeña y enigmática anomalía de iridio encontrada por Schmitz *et al.* (1997), que otros autores (Kent *et al.*, 2003) han interpretado como debida al impacto de un meteorito. Sin embargo, en el nivel de la anomalía se han buscado intensamente otras evidencias de impacto meteorítico (espinelas de níquel, microtectitas, etc.) y no se han encontrado ni en Zumaya ni en Alamedilla. Además, no existe coincidencia entre la anomalía de iridio y el intervalo de extinción de los foraminíferos bentónicos, ya que la pequeña y enigmática anomalía de iridio es más antigua y no coincide con el evento de extinción. Sin embargo, se han encontrado evidencias de volcanismo explosivo en un corte danés que parece correlacionarse bastante bien con el límite P/E definido en Egipto y con el comienzo del evento en los cortes españoles de Alamedilla, Caravaca y Zumaya (Schmitz *et al.*, 2004). Además, existen evidencias de niveles volcánicos en el Caribe. La causa que provocó el aumento de temperatura podría ser un incremento de las radiaciones cósmicas, pero esto es difícil demostrarlo con las técnicas actuales. Sin embargo, algunos han propuesto que el aumento de temperatura sería de origen astronómico, debido a la coincidencia del evento con un ciclo de excentricidad máxima de la órbita de la Tierra (Lourens *et al.*, 2005).

Con los datos actuales, la explicación más plausible sugiere que el aumento de temperatura fuera desencadenado por la apertura del Atlántico Norte, que generó un intenso vulcanismo y un aumento de la actividad hidrotermal liberando grandes

cantidades de CO₂ (Owen y Rea, 1992), y el cierre del Mar del Tetis por el Este debido al desplazamiento de la placas índica y africana hacia la euroasiática. El cierre del Mar del Tetis provocó un cambio en el modelo de circulación oceánica, pasando de un sistema de circulación termohalina, en el que las aguas profundas son generadas en las regiones polares, a un sistema halotermal, en el que las aguas profundas oceánicas fueron generadas en la región tropical del Mar del Tetis. Esto generó una elevación gradual de la temperatura de los fondos marinos hasta alcanzar un umbral, desestabilizando los hidratos de metano y liberando una gran cantidad de metano y, por tanto, de carbono orgánico ¹²C. El incremento de metano en la atmósfera junto con su producto de oxidación, el dióxido de carbono, produjo un acusado efecto invernadero (Sloan *et al.*, 1992; Dickens *et al.*, 1997), dando lugar a un rápido evento hipertermal (Arenillas *et al.*, 1999; Arenillas y Molina, 2000; Thomas y Zachos, 2000; Thomas, 2003), alcanzándose la temperatura más alta de todo el Terciario. La temperatura de la superficie del Océano Antártico parece que se incrementó hasta alcanzar los 18° C, aumentando alrededor de 10° C y llegando a ser prácticamente subtropical (Sluijs *et al.*, 2006). Los fondos oceánicos se volvieron anóxicos o hipóxicos, el nivel de compensación de la calcita subió varios cientos de metros y se produjo una subida del nivel del mar. Esto generó el depósito de la potente capa de arcilla del límite P/E en cuya base se produce el evento de extinción. En consecuencia, resulta plausible establecer la relación de causa y efecto entre el evento hipertermal, la transgresión, la anoxia, la subida del nivel de compensación de la calcita, y la extinción en masa de los foraminíferos calcáreos bentónicos que vivían en los fondos marinos batiales y abisales.

5 Extinciones masivas del Eoceno superior

Durante el Eoceno superior, se produjeron varios eventos de extinción que afectaron a muchos grupos paleontológicos, tanto marinos como continentales. Algunos lo consideran como un sólo episodio de extinción en masa gradual que habría durado casi 10 millones de años, desde el Eoceno medio hasta el Oligoceno inferior, pero resulta controvertido que exista un único patrón de extinción en masa gradual tan prolongado. Las principales causas de extinción propuestas son un prolongado descenso de la temperatura (Stanley, 1984) y varios impactos meteoríticos (Ganapathy, 1982; Álvarez *et al.*, 1982). Hay que destacar que el descenso de la temperatura se inició antes del primer evento de impacto, por lo que la causa desencadenante del descenso de la temperatura y de las extinciones previas no pudieron ser los impactos. El registro fósil pone de manifiesto que las extinciones se concentraron en dos eventos: en el tránsito Eoceno medio-Eoceno superior y en el límite Eoceno/Oligoceno.

5.1 Evento de extinción del tránsito Eoceno medio-Eoceno superior

La incidencia de este evento en la mayor parte de los grupos paleontológicos es poco conocida. Varios grupos tanto marinos como continentales muestran altas tasas de extinción, siendo las especies tropicales las más afectadas (Prothero y Berggren, 1992). La distribución estratigráfica de las especies de moluscos en la parte del Golfo de

México de EE UU muestran un patrón gradual de extinción desde la parte más alta del Eoceno medio hasta el Oligoceno, con un máximo de extinción en el tránsito Eoceno medio-Eoceno superior. Aunque ocurrieron varias transgresiones y regresiones durante este intervalo en este área, no existe correlación entre las extinciones de moluscos y la reducción del área de la plataforma. El descenso de temperatura parece ser la causa próxima de estas extinciones, debido a la selectiva extinción de los taxones de bivalvos y gasterópodos de aguas cálidas (Hansen, 1987). Asimismo, en la costa Oeste de Norteamérica se ha evidenciado que desaparecieron el 100% de las especies de moluscos tropicales (Hickman, 2003). Además, el patrón de extinción de los foraminíferos bentónicos de los estados al Norte del Golfo de México también sugieren una relación entre las extinciones y el deterioro climático (Gaskell, 1991). Después de que los foraminíferos alcanzaran uno de sus máximos de diversidad durante el Eoceno medio, muchas especies de *Alveolina* y *Nummulites*, que eran taxones de estrategia K, se extinguieron al final de este evento (Hallock *et al.*, 1991). En general, se puede afirmar que las extinciones comenzaron antes del límite Bartonense/Priabonense (B/P), pero su cronología es mal conocida todavía. De hecho, aún no se ha definido el estratotipo de límite entre ambos pisos. En términos de edad absoluta, el evento se sitúa muy imprecisamente alrededor de los 38 Ma.

Los foraminíferos planctónicos iniciaron una de las crisis principales de su historia, tras la mayor de todas que fue la del límite K/Pg. Los taxones muricados (*Morozovella* y *Acarinina*), que eran muy abundantes y estaban muy diversificados durante el Eoceno medio, se extinguieron de forma escalonada en el tránsito B/P. La causa próxima más probable fue el progresivo enfriamiento climático, que generó un mecanismo de extinción relacionado con el aumento de la productividad en las aguas superficiales y el deterioro de la simbiosis con algas (Wade, 2004). El mejor corte estudiado es el de Torre Cardela, situado al Norte de la provincia de Granada (Gonzalvo y Molina, 1992, 1996). En este corte se ha podido reconocer muy bien el lento patrón de extinción gradual y la duración de las etapas de extinción de las distintas especies, mostrando un patrón similar al encontrado en el corte de Artieda (Zaragoza). En estas latitudes se observa la extinción de los truncorotaloides, lo que constituye la extinción de una de las ocho familias que existían (12,5%), y la extinción de tres (*Truncorotaloides*, *Acarinina* y *Morozovella*) de los 16 géneros que vivían (19%). La riqueza específica disminuyó un 25%, ya que se extinguieron 9 de las 36 especies identificadas. La etapa de extinción se extendería desde la desaparición de *Truncarotaloides topilensis*, en la parte superior de la Biozona de *Acarinina bullbrooki*, ya que a partir de ese momento las especies que fueron extinguiéndose no fueron sustituidas durante el proceso normal de extinción de fondo (Gonzalvo y Molina, 1992, 1996). La etapa de extinción fue larga y, de acuerdo a la tasa de sedimentación calculada en los diferentes cortes, duró unos 700.000 años hasta la desaparición de *Truncorotaloides rohri*, en el techo de esta biozona (Molina, 2006).

La causa desencadenante de la extinción parece ser la separación de las placas antártica, australiana y americana, que dio lugar al establecimiento de una corriente circum-antártica, el aislamiento climático efectivo de la Antártida generó un enfriamiento climático en aquella región. Esto provocó la aparición de hielo permanente en el polo Sur. La acumulación de hielo y nieve produjo un aumento progresivo del efecto albedo, que reflejaba los rayos solares e hizo descender considerablemente la temperatura media del planeta. Este proceso se ha evidenciado analizando el $\delta^{18}\text{O}$, que presenta un descenso acentuado e indica el inicio de una glaciación antártica (Shackleton y Kennett, 1975; Livermore *et al.*, 2005; Tripathi *et al.*, 2005). Este episodio

de enfriamiento no ha podido ser relacionado con eventos de impacto meteorítico, ya que no existen niveles con evidencias de impacto, pero algunos investigadores basándose en correlaciones imprecisas han propuesto que los impactos serían la causa desencadenante. Sin embargo, está muy bien documentado actualmente que los impactos meteoríticos ocurrieron varios millones de años después durante el Priaboniense medio. Por tanto, la causa geológica, es decir, la separación de la Antártida anteriormente expuesta, parece ser la causa desencadenante más plausible, ya que explica el origen del enfriamiento climático que provocó la extinción gradual de especies de grupos especializados y adaptados a medios cálidos.

5.2 Evento de extinción del límite Eoceno/Oligoceno

Uno de los grupos más afectados y emblemáticos de este evento de extinción es el de los mamíferos, que sufrieron una gran renovación, muy bien registrada en Europa y que ha sido denominada la “gran ruptura faunística de Stehlin”. Esta ruptura supuso la extinción de muchos de los taxones de mamíferos endémicos europeos y su sustitución por inmigrantes asiáticos, lo cual afectó también al resto de la fauna y de la flora. Aproximadamente el 60% de los mamíferos europeos se extinguieron y fueron reemplazados por rinocerontes, rumiantes primitivos y modernos carnívoros. La causa desencadenante de estos cambios parece directamente relacionada con el cierre del estrecho de Turgai, que ocurrió en la misma época en que se formó el casquete de hielo de la Antártica. Este acontecimiento hizo bajar el nivel del mar y generó un puente entre Europa y Asia, terminando con el aislamiento paleogeográfico de Europa y permitiendo las migraciones de especies entre ambos continentes. La invasión de especies exóticas en Europa provocó la extinción de muchas autóctonas, debido a mecanismo de competencia interespecífica, extinguiéndose aquellas adaptadas a temperaturas más cálidas.

En la costa Oeste de EE UU, se ha puesto de manifiesto un evento de extinción de moluscos en el tránsito Eoceno-Oligoceno (Hickman, 2003). En la llanura costera del Norte del Golfo de México la renovación de los moluscos fue del 90%. Estudios paleoclimáticos sobre otolitos de peces sugieren que los inviernos llegaron a ser 4°C más fríos y esto parece que fue más importante para la extinción de los moluscos que el cambio medio anual de temperatura (Ivany *et al.*, 2000). Otros estudios cerca de Eugene (Oregón) sobre invertebrados y floras muestran enfriamiento climático y sequía gradual a lo largo del tránsito Eoceno-Oligoceno (Retallack *et al.*, 2004). Los foraminíferos muestran selectividad en su extinción, siendo más afectados en este evento los de concha calcárea que los aglutinados a diferencia de lo que sucedió en el límite K/Pg (Banerjee y Boyajian, 1996).

El patrón de extinción de los mamíferos, moluscos y floras parece ser gradual rápido y su cronología aún no está bien establecida. Los especialistas en macroforaminíferos suelen considerar que los discociclínidos se extinguieron en el límite E/O. El evento de extinción de los foraminíferos planctónicos ha permitido definir el límite E/O, que corresponde al límite Priaboniense/Rupeliense y se ha datado en 33,9 Ma. Concretamente la extinción de los últimos hantkenínidos fue utilizada como el principal criterio de correlación y caracterización (Premoli Silva *et al.*, eds., 1988) y el estratotipo del límite E/O fue definido formalmente en el corte de

Massignano (Italia). Los cortes españoles de Torre Cardela, Molino de Cobo y Fuente Caldera presentan una mayor potencia en la transición Eoceno-Oligoceno, lo que permite estudiar con mayor resolución la extinción de los foraminíferos planctónicos y de los discociclínidos, evidenciando que este grupo de macroforaminíferos se extinguió posteriormente en coincidencia con una caída del nivel del mar (Molina, 1986; Molina *et al.*, 1988, 1993).

Los mejores cortes españoles para el estudio de los foraminíferos planctónicos son Fuente Caldera (Molina, 1986; Molina *et al.*, 2006b), Molino de Cobo (Molina *et al.*, 1988) y Torre Cardela (Martínez Gallego y Molina, 1975), situados al Norte de la provincia de Granada, en los que el intervalo del límite está muy expandido, bien expuesto, se pueden apreciar el patrón de extinción y la duración de las etapas. El evento se caracteriza por la extinción de los hantkenínidos, lo que supone el 17% de extinción familiar, ya que se extinguió una de las seis familias que existían. Se extinguieron tres géneros. *Hantkenina*, *Cribohantkenina* y *Turborotalia*, es decir el 38% de los existentes. La etapa de extinción comenzaría con la desaparición de *Turborotalia cocoaensis* y finalizaría con la de *Cribohantkenina lazzarii*. Esta etapa fue bastante corta, alrededor de unos 40.000 años según las tasas de sedimentación (Molina, 2006). Sin embargo, en algunos cortes poco expandidos como el estratotipo de Massignano resulta difícil establecer la duración de esta etapa (Gonzalvo y Molina, 1992).

La causa desencadenante de este evento de extinción seguramente fue la misma que provocó el progresivo enfriamiento iniciado con la formación de la corriente circum-antártica, que pudo haberse acentuado por la unión de Europa y Asia. Este enfriamiento prolongado, acentuado por el efecto albedo, dio lugar al desarrollo de un casquete de hielo en la Antártida (Livermore *et al.*, 2005) y a un cambio de las corrientes oceánicas que dio lugar al establecimiento de una capa de agua fría en los fondos oceánicos denominada psicrosfera. Según los datos de isótopos del oxígeno el enfriamiento culminó en el límite E/O. El patrón de extinción es muy parecido al de la transición B-P, extinguiéndose también gran parte de las especies de aguas cálidas, algunas de las cuales habían logrado sobrevivir en aquel evento. Finalmente, en el Oligoceno basal quedó una fauna muy poco diversificada y típica de aguas templadas o frías. En consecuencia, la causa que desencadenó este evento de extinción parece ser también la misma causa geológica de la separación de la Antártida de Australia y de América del Sur, que provocó un nuevo pulso de enfriamiento climático probablemente acentuado en este caso por la unión de Europa y Asia.

Ahora bien, antes de que la cronología del Eoceno superior fuera bien conocida se propuso que la causa que desencadenó estas extinciones fueron impactos de grandes meteoritos o cometas. Sin embargo, en el evento E/O no se han encontrado evidencias de impacto meteorítico. Las evidencias de impacto se encuentran en el Priaboniense medio, siendo bien conocidas desde hace bastante tiempo por el hallazgo de microtectitas en el Caribe y Golfo de México (Glass *et al.*, 1973). Inicialmente, las evidencias de impacto fueron interpretadas, por su proximidad temporal, como un único evento, que supuestamente habría causado una extinción masiva. En este sentido, el hallazgo de una anomalía de iridio llevó a algunos autores a suponer que el impacto de un gran meteorito se habría producido hace 34 Ma en coincidencia con la extinción del Eoceno terminal (Ganapathy, 1982; Álvarez *et al.*, 1982). Posteriormente, se propuso para el Eoceno superior un patrón de extinción en masa escalonada, atribuyendo los escalones de extinción a impactos de cometas o meteoritos (Keller, 1986; Hut *et al.*, 1987; Kauffman, 1988). Sin embargo, se puso de manifiesto que los impactos fueron

anteriores a las extinciones (Keller *et al.*, 1987) y el estudio de muchos cortes y sondeos oceánicos permitió a Molina *et al.* (1993) falsar el modelo de extinción escalonada producido por lluvia de cometas.

En el corte estatotípico de Massignano (Italia) se identificaron tres niveles de iridio (Montanari *et al.*, 1993) mientras que en la mayoría de los sondeos del DSDP-ODP aparecen uno, dos o como máximo tres niveles de microtectitas. Los sondeos de los fondos oceánicos, así como los cortes italianos y españoles, han sido precisamente datados con foraminíferos planctónicos, comprobándose que las evidencias de impacto no coinciden con los niveles de extinción y concluyendo que estos impactos no produjeron extinciones de foraminíferos planctónicos (Gonzalvo y Molina, 1992; Molina *et al.*, 1993). Posteriormente se han encontrado nuevas evidencias de impacto, como cuarzos con metamorfismo de choque y espinelas ricas en níquel (Clymer *et al.*, 1996; Pierrard *et al.*, 1998; Molina *et al.*, 2006b). Además, se localizaron varios cráteres del Priaboniense medio, como el de Popigai en Siberia de 100 km de diámetro, el de Chesapeake Bay en la plataforma oriental de Norteamérica, de 90 km de diámetro, y el de Toms Canyon también en la plataforma oriental de Norteamérica, de 20 km de diámetro. La correlación y cronología de estos cráteres ha sido establecida por Poag *et al.* (2003) confirmando el impacto de tres grandes meteoritos alrededor de hace 35,6 Ma.

Las recientes precisiones cronológicas confirman que no existe coincidencia entre los niveles con evidencias de impacto y los niveles de extinción, ya que las extinciones se produjeron en el tránsito B/P y en el límite E/O, mientras que las evidencias de los impactos se concentran en el Priaboniense medio. Por tanto, en el Eoceno superior no existe correlación y no puede establecerse la relación de causa y efecto entre impactos y extinciones. Sin embargo, algunos autores han sugerido que el enfriamiento global fue acelerado por los impactos (Wonhof *et al.*, 2000; Bodiselitsh *et al.*, 2004), aunque los datos isotópicos no apoyan dicha aceleración (Livermore *et al.*, 2005). Además, algunos han propuesto que los impactos podrían haber desencadenado una extinción retardada (Coccioni *et al.* 2000). Ahora bien, lo más plausible es que los meteoritos que impactaron alrededor de los 35 Ma no fueran lo suficientemente grandes como para provocar una catástrofe de alcance global y las áreas afectadas debieron ser rápidamente recolonizadas. Los impactos de meteoritos inferiores a aproximadamente 5 km de diámetro sólo causarían algunas extinciones a escala local y los efectos serían menores cuando el impacto se produce en el océano.

6 Extinción del Cuaternario (6ª gran extinción en masa)

Una de las cuestiones más debatidas sobre la extinción del Cuaternario es si la extinción de muchas especies de la megafauna pleistocena fue causada por los humanos o por el cambio climático, ya que además de los cambios de temperatura de las glaciaciones cuaternarias se ha producido una extraordinaria proliferación de la especie humana. Por otra parte, recientemente se ha descubierto un posible “impacto” meteorítico, probablemente un cometa más grande que el de Tunguska, y que ocurrió sobre Canadá hace 12.900 años. Alguna de éstas tres (proliferación humana, cambio climático o impacto meteorítico) debe ser la causa desencadenante y la respuesta se

encuentra en los datos paleontológicos del Pleistoceno y Holoceno, así como en los datos actuales de tipo climatológico, ecológico, biológico y arqueológico.

Muy recientemente, a finales de mayo de 2007, R. B. Firestone y otros investigadores han presentado varias comunicaciones en un congreso de la *American Geophysical Union* celebrado en Acapulco, proponiendo que la explosión de un cometa sobre Canadá hace 12.900 años fue la causa desencadenante. La evidencia sería un nivel carbonoso con iridio que constituiría el eyecta y que parece encontrarse en unos 50 yacimientos de Norteamérica. La edad coincide con el abrupto inicio del enfriamiento *Younger Dryas*, por lo que suponen que pudo desencadenar este enfriamiento, haber dado lugar a la desaparición de la cultura Clovi y haber contribuido a la extinción de la megafauna norteamericana (mamuts, mastodontes, perezosos gigantes, caballos, camellos, muchos pequeños mamíferos y pájaros). Esta propuesta es muy controvertida, ya que de momento no está bien documentada y no parece plausible que desencadenara la sexta extinción en masa.

Los cambios climáticos en el Cuaternario son muy relevantes y el factor temperatura parece ser una causa fundamental para explicar las extinciones. En general, los descensos de temperatura son los que normalmente producen extinciones y el comienzo de las glaciaciones afectó especialmente a la megafauna que muestra una considerable pérdida de diversidad hace aproximadamente 1 millón de años (Azanza *et al.*, 2000). Sin embargo, este evento de extinción no fue tan relevante como el del límite Eoceno/Oligoceno, probablemente porque a comienzos del Cuaternario la temperatura media de partida no era tan elevada y el enfriamiento es bastante gradual desde hace 2.6 a 1 Ma. Este evento de extinción no suele considerarse como parte de la sexta extinción en masa y no tuvo la magnitud suficiente para ser considerado una extinción en masa. Transcurrió mucho tiempo hasta que el gran evento de extinción se produce tras las glaciaciones y, además, la causa desencadenante de la sexta extinción parece ser de tipo biológico: la proliferación humana. Las glaciaciones cuaternarias produjeron principalmente cambios del nivel del mar y provocaron migraciones latitudinales de la fauna y flora para mantener su adaptación al factor temperatura. La gran variabilidad climática dio lugar a una alta diversidad específica. En las regiones frías evolucionó una fauna de grandes mamíferos peludos, tales como los mamuts, que sobrevivieron a los periodos interglaciares. Hace unos 100.000 años los continentes estaban poblados con más de 150 géneros de megafauna (animales mayores de 44 kg), pero hace 10.000 años, al menos 97 de esos géneros se habían extinguido (Barnosky *et al.*, 2004).

La sexta extinción se puede dividir en tres fases: la primera comenzó cuando los primeros humanos se dispersaron a diferentes partes del mundo hace unos 100.000 años, la segunda comenzó con el inicio de la agricultura hace unos 10.000 años y la tercera con el cambio climático actual. La primera fase comenzó después de que *Homo sapiens* evolucionara en África y comenzara a dispersarse por todo el mundo. En África y Eurasia la fauna ya estaba adaptada a la coexistencia con los homínidos y sufrió una extinción menor y gradual, paralela a la evolución de los humanos modernos. Los Neandertales se extinguieron entre hace 33.000 y 24.000 años, unos 10.000 años después de que los *H. sapiens* llegaran a Europa. En esta época del último periodo glacial no hay ningún evento climático extremo que coincida con su extinción (Tzedakis *et al.*, 2007). En consecuencia, muy probablemente la extinción de los Neandertales en la península ibérica fue causada por la competencia ecológica con nuestra propia especie más inteligente, competitiva y mejor adaptada. En Australia, las extinciones se produjeron con la llegada de los humanos modernos hace unos 40.000 años y sobrevivieron sólo cuatro especies de canguros de entre las grandes especies de

marsupiales, los cuales habían ocupado los nichos ecológicos que en otros continentes habían ocupado los mamíferos placentarios.

Después del último periodo glacial hace unos 10.000 años *Mammuthus* y *Megaloceros* desaparecieron de la mayor parte del mundo, pero algunos sobrevivieron aislados hasta su extinción varios miles de años después. El “alce” gigante que desapareció de Irlanda hace 10.600 años persistió en una isla hasta su extinción hace unos 7.000 años. El mamut sobrevivió en la isla de Wangler y se extinguió hace tan sólo unos 4.000 años (Pastor y Moen, 2004). El aislamiento ha permitido a algunas poblaciones sobrevivir durante algún tiempo, pero tan pronto como a la isla llegan predadores, estas poblaciones que no han desarrollado defensas son exterminadas rápidamente. Estos casos son muy evidentes en el Cuaternario, cuando el hombre ha introducido especies exóticas o ha cazado intensivamente, exterminando especies que estaban aisladas. Ahora bien, el fin de las glaciaciones supuso el declive de los grandes mamíferos peludos, pero su extinción se produjo después debido seguramente a la acción humana.

Asimismo, muchas otras especies se extinguieron en todo el mundo después de la llegada del *H. sapiens*. Se extinguieron especialmente las de mayor tamaño, es decir, aquellas que fueron cazadas de forma no sostenible y no habían tenido antes un depredador tan inteligente. Los datos paleontológicos del registro fósil indican que el *H. sapiens* llegó a Norteamérica hace unos 12.500 años, produciendo la extinción de gran parte de la fauna pleistocena (mamuts, mastodontes, tigres dientes de sable, etc.), como se pudo comprobar en Rancho La Brea y otros conocidos yacimientos americanos. En Sudamérica se extinguieron grandes mamíferos, los cuales habían alcanzado un gran desarrollo y una buena adaptación (gliptodontes, megaterios, milodones, toxodones, etc.). En muchas islas, la llegada del *H. sapiens* fue más tardía y también coincidió con la extinción de especies de gran tamaño, como ocurrió en las islas del Caribe hace 8.000 años. Por tanto, en aproximadamente 4.500 años, a medida que avanzaba la colonización humana, se extinguieron casi todos los grandes mamíferos pleistocenos que habían evolucionado aisladamente en América. A pesar de que la principal fase de extinción coincide con el final de la última glaciación, fue la caza humana intensiva y no sostenible lo que produjo la extinción de los grandes mamíferos, ya que la extinción se inició antes de que finalizarán las glaciaciones y acabo después de este cambio climático. El efecto del cambio de temperatura no explica suficientemente bien la extinción, ya que la amplitud latitudinal de América es tan grande que aquellos que habitaban en latitudes bajas no deberían haber sido afectados y muchos otros podrían haber migrado para mantener su temperatura de supervivencia. Además, si antes hubiera comenzado otra glaciación, probablemente se habrían recuperado y no se habrían extinguido.

En Nueva Zelanda, en ausencia de mamíferos, las aves tomaron los nichos que comúnmente fueron ocupados en otras partes por los mamíferos. Una decena de moas (grandes pájaros no voladores) se extinguieron unos cien años después de que los maoríes colonizaran Nueva Zelanda, en una de las extinciones más contundentes, acaecidas hace tan sólo un milenio (Holdaway y Jacomb, 2000). Un caso similar ocurrió en la isla de Madagascar, que también tenía una fauna endémica muy diferenciada del continente africano y donde las extinciones se retrasaron hasta hace unos 2.000 años en que fue colonizada por los humanos.

La segunda fase comenzó hace unos 10.000 años con la invención y desarrollo de la agricultura, que representa un cambio ecológico muy relevante. Así el *H. sapiens* dejó

de vivir dentro de los ecosistemas locales, labrando la tierra para que produzca una o dos cosechas anuales y fomentando el desarrollo de unas pocas especies de plantas y animales domesticados. La agricultura y la ganadería permitieron superar el límite natural de los ecosistemas locales, adaptándolo al tamaño de las poblaciones humanas, las cuales pasaron de una población mundial de menos de 10 millones de personas a los 6.000 millones actuales. Esta explosión demográfica, especialmente acentuada en los dos últimos siglos como consecuencia de la revolución industrial, está produciendo la extinción ahora también de otras especies de tamaño pequeño.

La acción destructora del *H. sapiens* sobre la naturaleza suele tener tres modalidades: sobreexplotación (caza y pesca), introducción (invasión) de especies exóticas y destrucción de hábitat naturales (Leakey y Lewin, 1995, Vermeij, 2004). La caza por motivos principalmente alimenticios puede ser muy intensiva como ocurrió en Norteamérica de 1870 a 1875 cuando se mataron cerca de 10 millones de búfalos. Otras especies fueron cazadas hasta su extinción, tales como el dodo (*Raphus cucullatus*), pariente de las palomas de un metro de altura que se extinguió en Isla Mauricio hacia 1693, y la gran alca (*Pinguinus impennis*), de 75 cm de altura que se extinguió en la isla Eldey (Islandia) el 3 de julio de 1844. Otras veces las causas más próximas de extinción son menos necesarias que las alimenticias, siendo mera diversión o incluso pseudocientíficas, abarcando desde la caza de mariposas por coleccionistas, caza deportiva y hasta la matanza de rinocerontes para pulverizar el cuerno por sus supuestos efectos afrodisíacos. Por otro lado, la pesca intensiva y no sostenible está agotando gran parte de los caladeros y provocando desequilibrios en los ecosistemas marinos, que además se ven afectados por la contaminación debida a la erosión del suelo y el arrastre de los desechos agrícolas e industriales.

La segunda modalidad destructora consiste en la introducción de especies foráneas en ecosistemas nuevos para ellas. Las migraciones humanas y los intercambios comerciales han producido la diseminación de especies exóticas que compiten y producen la extinción de especies nativas. Ejemplos muy conocidos de especies exóticas son la introducción de los conejos y de la chumbera en Australia y Nueva Zelanda, el cangrejo americano y el mejillón cebrá en Europa, etc. Estas especies más oportunistas pueden provocar grandes daños y la extinción de otras, disminuyendo grandemente la biodiversidad global.

La tercera consiste en la destrucción de los hábitat naturales debido a la necesidad de alimentar y alojar a tanta población que crece de forma logarítmica, para lo cual se despejan terrenos y se destruyen bosques en los que existía una gran biodiversidad. Las selvas tropicales son los lugares donde existe una mayor biodiversidad, ya que las benignas temperaturas permiten una mayor cantidad de nichos ecológicos. La madera se utiliza para materiales de construcción y combustión. La tala y la quema de estos bosques está produciendo la extinción de muchas especies. Los expertos han estimado que se extinguen aproximadamente 30.000 especies cada año en todo el mundo. Ahora la mayor parte de ellas son de pequeño tamaño, se producen en las regiones tropicales que tenían mayor diversidad y su extinción suele pasar desapercibida. Según Sepkoski (1997) se extinguen cerca de 100 especies diarias mientras que la tasa de extinción a lo largo de la historia de la Tierra fue de tan solo 2 o 3 especies diarias. En Aragón la tasa actual de extinción no parece ser tan alta, ya que se trata de una región habitada por el hombre desde hace mucho tiempo, pero son muy conocidos diversos casos de especies o subespecies extintas recientemente, como el bucardo, y existen otras especies en peligro de extinción (Molina y Lorente, 2000).

La tercera fase de extinción acaba de comenzar con el cambio climático inducido por la quema de los combustibles fósiles. La enorme proliferación de la especie humana y el desarrollo del modo de vida de la sociedad de consumo, requiere una gran cantidad de energía, para lo cual además de la madera de los bosques se utilizan los combustibles fósiles lo que modifica aún más el ambiente produciendo gases de efecto invernadero. El dióxido de carbono y el metano generado por la actividad humana, sobre todo por la quema de los combustibles fósiles, está haciendo subir la temperatura del planeta y cambiando el clima. El cambio climático global por efecto de las actividades humanas está siendo evaluado por el IPCC (Panel Internacional sobre Cambio Climático) constituido por unos 2500 científicos, que han dictaminado que un cambio discernible de influencia humana sobre el clima global ya es evidente. Según el IPCC, la temperatura de la superficie terrestre ha aumentado aproximadamente 0,6° C en el último siglo y se predice un aumento de 4° C para 2100 (Thuiller, 2007). Esta subida se ha detectado a pesar de que el ciclo solar se encuentra en una fase de enfriamiento. El aumento global de temperatura supone el comienzo de una tercera fase de extinción que puede ser la más destructiva y afectar a la especie humana, ya que ahora existe una superpoblación de muchas áreas costeras, que se inundarán al subir el nivel del mar cuando se derritan los glaciares y gran parte de los casquetes polares. Los datos de los satélites muestran que desde 1990 el nivel del mar ha subido 3,3 mm cada año y aún el deshielo de la Antártida y Groenlandia no ha hecho más que comenzar. La inundación de áreas costeras muy pobladas puede provocar grandes desequilibrios y guerras que pueden llevar a la culminación de la sexta extinción en masa y al colapso de nuestra civilización.

En consecuencia, la principal causa desencadenante de la extinción Cuaternaria es sin duda de tipo biológico: la extraordinaria proliferación humana. La superpoblación y el modo de vida no sostenible tienen efectos muy destructivos. Los cambios de temperatura de las glaciaciones provocaron la evolución de unas especies y la extinción de otras, pero en general aumentó la diversidad y no puede considerarse que las glaciaciones supusieran un gran evento de extinción. Sin embargo, las poblaciones de ciertas especies adaptadas a climas fríos se redujeron al cesar las glaciaciones y el hombre las ha exterminado allí donde habían quedado aisladas. La actual subida de temperatura producida por la actividad humana, si no se frena a tiempo puede suponer la aceleración y culminación del evento de extinción en masa. El hombre está alterando el equilibrio de los ecosistemas y provocando la rápida extinción de especies que habían coevolucionado durante mucho tiempo, produciendo cascadas de coextinción. Por ejemplo, cuando una planta se extingue suele acarrear la extinción de animales que han coevolucionado con ella. Las acciones emprendidas para la conservación de la biodiversidad se muestran claramente insuficientes, cada día se extinguen más especies y se intensifica el cambio climático. Por lo tanto, se necesitan acciones más intensas dirigidas a la conservación y reciclado para fomentar un desarrollo sostenible y la preservación de los ecosistemas con las especies que han evolucionado en ellos.

7 Conclusiones

Los ejemplos expuestos indican que las causas desencadenantes son diferentes en cada evento de extinción. La periodicidad de los eventos de extinción defendida por

algunos investigadores, que estaría ligada al impacto periódico de grandes meteoritos, no se ha podido comprobar en el registro fósil de los últimos 66 Ma. En líneas generales, las causas desencadenantes pueden ser de tipo biológico, geológico o extraterrestre. Las causas biológicas (competencia, endemismo) actúan principalmente en la extinción de fondo, mientras que las extinciones en masa suelen estar desencadenadas por causas geológicas (tectónica de placas que genera cambios de corrientes, cambios climáticos, vulcanismo y otros fenómenos) y extraterrestres (impactos de grandes meteoritos y posiblemente radiaciones cósmicas y solares). En los eventos estudiados se ha puesto de manifiesto una única causa desencadenante y una sucesión de causas próximas que forman parte del mecanismo de extinción complejo.

Entre las causas próximas de extinción el factor temperatura resulta ser uno de los más determinantes y omnipresentes. Para ciertos investigadores es la causa dominante, ya que los descensos globales suelen producir extinción, pero los aumentos suelen generar mayor diversidad de especies. Dado que en los trópicos se acumula la mayor diversidad de formas especializadas, estas zonas se convierten en una trampa letal durante los grandes descensos globales de temperatura. Esto es debido a que las especies que habitan allí no pueden migrar para mantener su temperatura óptima, salvo colonizando nichos oceánicos más profundos, aunque este fenómeno requiere un cierto tiempo de evolución para adaptarse a la mayor presión hidrostática. En cambio, los aumentos de temperatura pueden soslayarse principalmente mediante el desplazamiento de las especies hacia latitudes más altas. Sin embargo, el aumento de temperatura pudo causar también extinciones en ciertos medios, como ocurrió en los fondos oceánicos en el límite P/E.

El impacto de un gran meteorito en la península de Yucatán está muy bien documentado que fue la causa desencadenante del evento de extinción en masa del límite K/Pg. Este impacto generó un enorme cráter, diseminó evidencias del impacto por todo el mundo (iridio, espinelas de níquel, microtectitas, cuarzos de choque, etc.), provocó cambios de temperatura y luminosidad de alcance global, alterando los ecosistemas terrestres y marinos de forma catastrófica. Estos drásticos cambios provocaron la extinción súbita y simultánea de muchas especies de distintos grupos de organismos, tanto en los ambientes marinos como en los continentales, siendo por su magnitud la segunda extinción en masa después de la del tránsito Pérmico/Triásico.

La apertura del Atlántico Norte y el cierre del Tetis por el Este, generarían cambios en las corrientes oceánicas y probablemente un vulcanismo intensivo, provocando un gran aumento de temperatura en el evento del límite P/E. La temperatura aumentaría hasta alcanzar un umbral que cambiaría el sistema de circulación termohalino a otro halotermal, desestabilizando los hidratos de metano acumulados en los fondos marinos. El metano y el dióxido de carbono producirían un intenso efecto invernadero y provocarían un rápido evento hipertermal. Este aumento de temperatura, que fue el mayor de todo el Terciario, generó anoxia en los océanos, la subida de la lisoclina y del nivel del mar, provocando una extinción en masa gradual rápida de los foraminíferos bentónicos batiales y abisales. No obstante, en la mayoría de los grupos estimuló su diversificación y migración a latitudes más altas.

La definitiva separación de la Antártida de América del Sur es la causa más probable que desencadenó las extinciones del Eoceno superior. La separación generó una corriente marina alrededor de la Antártida, que enfrió el clima de aquella región, dando lugar a nieves perpetuas en la Antártida. La formación del casquete antártico produjo un intenso efecto albedo, reflejando mayor cantidad de rayos solares y

generando un descenso de la temperatura global a lo largo de varios millones de años. La temperatura tuvo dos mínimos en el tránsito B/P y en el límite E/O, llegando a formarse los casquetes polares y la psicrosfera. La extinción en masa tuvo dos eventos en coincidencia con estos mínimos, siendo en masa lenta en el tránsito B/P y en masa rápida en el límite E/O, dando lugar a la extinción de muchas especies de distintos grupos que estaban adaptadas a climas cálidos y eran de estrategia K.

La enorme proliferación humana ha sido sin duda la causa que ha desencadenado la sexta extinción en masa en el Cuaternario más reciente. Se inició con la dispersión del *H. sapiens* por todo el mundo hace unos 100.000 años, se acentuó con el desarrollo de la agricultura hace unos 10.000 años y puede culminar con el cambio climático actual. El mecanismo de competición del *H. sapiens* sobre la naturaleza suele causar la extinción por medio de tres modalidades principales: sobreexplotación (caza y pesca), introducción (invasión) de especies exóticas y destrucción de hábitat naturales. La quema de los combustibles fósiles está generando demasiados gases de efecto invernadero, causando un aumento de temperatura que está produciendo el deshielo de glaciares y casquetes polares, lo cual provocará una gran subida del nivel del mar. Esta subida inundará extensas regiones costeras y muchas islas, generando migraciones y guerras que podrían ocasionar el colapso de nuestra civilización. Además, esta subida de temperatura provocará cambios en las corrientes oceánicas y puede acabar liberando los hidratos de metano acumulados en los fondos oceánicos y generando un evento hipertermal, como ocurrió en el límite P/E.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto Consolider CGL2007-63724/BTE del Ministerio de Ciencia y Tecnología y del grupo consolidado E05 subvencionado por el Gobierno de Aragón. Agradezco a los miembros de mi grupo sus valiosas investigaciones que han permitido precisar distintas causas de extinción. Especialmente a L. Alegret, I. Arenillas, B. Azanza, J.A. Arz, J.I. Canudo y G. Cuenca, que además han revisado el manuscrito y han contribuido a mejorarlo. Asimismo, agradezco a Leandro Sequeiros, académico correspondiente, sus valiosas sugerencias y correcciones.

Referencias

- Agnini, C., Fornaciari, E., Rio, D., Tateo, F., Backman, J. y Giusberti, L. 2007. Responses of calcareous annofossil assemblages, mineralogy and geochemistry to the environmental perturbations across the Paleocene/Eocene boundary in the Venetian Pre-Alps. *Marine Micropaleontology*, **63**, 19-38.
- Alegret, L., y Thomas, E. 2005. Cretaceous/Paleogene boundary bathyal paleoenvironments in the central North Pacific (DSDP Site 465), the Northwestern Atlantic (ODP Site 1049), the Gulf of Mexico and the Tethys: The benthic foraminiferal record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **224**, 563-82.
- Alegret, L., Molina, E. y Thomas, E. 2003. Benthic foraminiferal turnover across the Cretaceous/Paleogene boundary at Agost (southeastern Spain): paleoenvironmental inferences. *Marine Micropaleontology*, **48**, 251-279.

- Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J.A., Díaz, C., Grajales, M., Meléndez, A., Molina, E., Rojas, R. y Soria, A.R. 2005a. Cretaceous/Paleogene boundary deposits at Loma Capiro, central Cuba: Evidence for the Chicxulub impact. *Geology*, **33**, 721-724.
- Alegret, L., Ortiz, S., Arenillas, I. y Molina, E. 2005b. Paleoenvironmental turnover across the Paleocene/Eocene Boundary at the Stratotype section in Dababiya (Egypt) based on benthic foraminifera. *Terra Nova*, **17**, 526-536.
- Álvarez, L.W., Álvarez, W., Asaro, F. y Michel, H.V. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208**, 1095-1108.
- Álvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V. y Álvarez, L.W. 1982. Iridium anomaly approximately synchronous with terminal Eocene extinctions. *Science*, **216**, 886-888.
- Apellaniz, E., Baceta, J.I., Bernaola-Bilbao, G., Núñez-Betelu, K., Orue-Etxebarria, X., Pyros, A., Pujalte, V., Robin, E. y Rocchia, R. 1997. Analysis of uppermost Cretaceous-lowermost Tertiary hemipelagic successions in the Basque Country (western Pyrenees): evidence for a sudden extinction of more than half planktic foraminifer species at the K/T boundary. *Bulletin de la Société géologique de France*, **168**, 783-793.
- Arenillas, I. y Molina, E. 1996. Bioestratigrafía y evolución de las asociaciones de foraminíferos planctónicos del tránsito Paleoceno-Eoceno en Alamedilla (Cordilleras Béticas). *Revista Española de Micropaleontología*, **18**, 75-96.
- Arenillas I. y Molina E. 2000. Reconstrucción paleoambiental con foraminíferos planctónicos y cronoestratigrafía del tránsito Paleoceno-Eoceno de Zumaya (Guipúzcoa). *Revista Española de Micropaleontología*. **32(3)**, 283-300.
- Arenillas, I., Molina, E. y Schmitz, B. 1999. Planktic foraminiferal and $\delta^{13}\text{C}$ isotopic changes across the Paleocene/Eocene boundary at Possagno (Italy). *International Journal of Earth Sciences*, **88**, 352-364.
- Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E. y Dupuis, Ch. 2000a. An independent test of planktic foraminiferal turnover across the Cretaceous/Paleogene (K/P) boundary at El Kef, Tunisia: catastrophic mass extinction and possible survivorship. *Micropaleontology*, **46**, 31-49.
- Arenillas, I., Arz, J.A., Molina, E. y Dupuis, Ch. 2000b. The Cretaceous/Tertiary boundary at Ain Settara, Tunisia: sudden catastrophic mass extinction in planktic foraminifera. *Journal of Foraminiferal Research*, **30**, 202-218.
- Arenillas, I., Arz, J.A. y Molina, E. 2004. A new high-resolution planktic foraminiferal zonation and subzonation for the lower Danian. *Lethaia*, **37**, 79-95.
- Arenillas I, Arz J.A., Grajales M., Murillo G., Alvarez W., Camargo A., Molina E. & Rosales C. 2006. Chicxulub impact event is Cretaceous/Paleogene boundary in age: New micropaleontological evidence. *Earth and Planetary Science Letters*. **249**, 241-257.
- Arz, J. A., Arenillas, I., Molina, E., and Dupuis, C., 1999^a. Los efectos tafonómico y "Signor-Lipps" sobre la extinción en masa de foraminíferos planctónicos en el límite Cretácico/Terciario de Ellés (Tunisia). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **12 (2)**, 251-267.
- Arz, J. A., Arenillas, I. and Molina, E., 1999^b. Extinción de foraminíferos planctónicos en el tránsito Cretácico-Terciario de Zumaya (Guipúzcoa): ¿supervivencia o reelaboración? *Revista Española de Micropaleontología*, **31(3)**, 297-304.
- Arz, J. A., Alegret, L., and Arenillas, I., 2004. Foraminiferal biostratigraphy and paleoenvironmental reconstruction at Yaxcopoil-1 drill hole (Chicxulub crater, Yucatan Peninsula). *Meteoritics & Planetary Science*, **39(7)**, 1099-1111.
- Arz, J.A., Arenillas, I., Molina, E. y Sepulveda, R. 2000. La estabilidad evolutiva de los foraminíferos planctónicos en el Maastrichtense superior y su extinción en el límite Cretácico/Terciario de Caravaca, España. *Revista Geológica de Chile*, **27**, 27-47.
- Azanza, B., Alberdi, M.T. y Prado, J.L. 2000. Large mammal turnover pulses correlated to the latest Neogene glacial trends in Western Europe. En *Climates: past and present* (M.B. Hart ed.), Geological Society of London, Special Publication, **181**, 161-170.
- Banerjee A. y Boyajian, G. 1996. Changing biologic selectivity of extinction in the foraminifera over the past 150 m.y. *Geology*, **24(7)**, 607-610.
- Barnosky, A.D. Koch, P.L., Feranec, R.S., Wing, S.L. y Shabel, A.B. 2004. Assessing the causes of Late Pleistocene extinctions on the continents. *Science*. **306(5693)**, 70-75.
- Bodiselsch, B., Montanari, A., Koeberl, C. y Coccioni, R. 2004. Delayed climate cooling in the Late Eocene caused by multiple impacts: high-resolution geochemical studies at Massignano, Italy. *Earth and Planetary Science Letters*, **223**, 283-302.
- Canudo, J.I. 2005. Bucardos y meteoritos: la extinción de los dinosaurios. *Publicaciones del Seminario de Paleontología de Zaragoza*, **7**, 183-217.

- Canudo, J.I. y Molina, E. 1992. Planktic foraminiferal faunal turnover and bio-chronostratigraphy of the Paleocene-Eocene boundary at Zumaya (Northern Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, **5**, 145-157.
- Canudo, J.I., Keller, G. y Molina, E. 1991. Cretaceous/Tertiary boundary extinction pattern and faunal turnover at Agost and Caravaca, S.E. Spain. *Marine Micropaleontology*, **17**, 319-341.
- Canudo, J.I., Keller, G., Molina, E. y Ortiz, N. 1995. Planktic foraminiferal turnover and $\delta^{13}\text{C}$ isotopes across the Paleocene-Eocene transition at Caravaca and Zumaya, Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **114**, 75-100.
- Clyde W.C. y Gingerich, P.D. 1998. Mammalian community response to the latest Paleocene thermal maximum: an isotaphonomic study in the northern Bighorn Basin, Wyoming. *Geology*, **26**, 1011-1014.
- Clymer, A.K., Bice, D.M. y Montanari, A. 1996. Shocked quartz from the late Eocene: impact evidence from Massignano, Italy. *Geology*, **24**, 483-486.
- Coccioni, R. y Galeotti, S. 1994. K-T boundary extinction: geologically instantaneous or gradual event? Evidence from deep-sea benthic foraminifera. *Geology*, **22**, 779-782.
- Coccioni, R., Basso, D., Brinkhuis, H., Galeotti, S., Gardin, S., Monechi, S. y Spezzaferri, S. 2000. Marine biotic signal across a late Eocene impact layer at Massignano, Italy: evidence for long-term environmental perturbations? *Terra Nova*, **12**, 258-263.
- Crouch, E.M., Heilmann-Clausen, C., Brinkhuis, H., Morgans, H.E.G., Rogers, K.M., Egger, H. y Schmitz, B. 2001. Global dinoflagellate event associated with the late Paleocene thermal maximum. *Geology*, **29**(4), 315-318.
- De Laubenfels, M.W. 1956. Dinosaur extinction: one more hypothesis. *Journal of Paleontology*, **30**, 207-218.
- D'Hondt, S., Pilson, M.E.Q., Sigurdsson, H., Hanson, A.K. y Carey, S. 1994. Surface-water acidification and extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, **22**, 983-986.
- Dickens, G.R., Castillo, M.M. y Walker, J.C.G. 1997. A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of the oceanic methane hydrate. *Geology*, **25**, 259-262.
- Fastovsky, D.E., Huang, Y., Hsu, J., Martín-McNaughton, J., Sheehan, P.M. y Weishampel, D.B. 2004. Shape of Mesozoic dinosaurs richness. *Geology*, **32**, 877-880.
- Ganapathy, R. 1982. Evidence for a major meteorite impact on the earth 34 million years ago: Implications for Eocene extinctions. *Science*, **216**, 885-886.
- Gaskel, B.A. 1991. Extinction patterns in Paleogene benthic foraminiferal faunas: relationship to climate and sea level. *Palaios*, **6**(1), 2-16.
- Glass, B.P., Baker, R.N., Storzer, D. y Wagner, G.A. 1973. North American microtektites from the Caribbean Sea and Gulf of Mexico. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 184-192.
- Gonzalvo, C. y Molina, E. 1992. Bioestratigrafía y cronoestratigrafía del tránsito Eoceno-Oligoceno en Torre Cardela y Massignano (Italia). *Revista Española de Paleontología*, **7**, 109-126.
- Gonzalvo, C. y Molina, E. 1996. Bioestratigrafía y cronoestratigrafía del tránsito Eoceno medio-Eoceno superior en la Cordillera Bética. *Revista Española de Micropaleontología*, **27**, 25-44.
- Guernet C. y Molina E. 1997. Les Ostracodes et le passage Paléocène-Eocène dans les Cordillères Bétiques (coupe de Caravaca, Espagne). *Geobios*. **30**(1), 31-43.
- Hallock, P., Premoli Silva, I. y Boersma, A. 1991. Similarities between planktonic and larger foraminiferal evolutionary trends through Paleogene paleocenanographic changes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **83**, 49-64.
- Hansen, T.A. 1987. Extinction of late Eocene to Oligocene molluscs: relationship to sea level, temperature changes, and impact events. *Palaios*, **2**(1), 69-75.
- Harrington G.J. y Jaramillo, C.A. 2007. Paratropical floral extinction in the late Paleocene-early Eocene. *Journal of the Geological Society*, **164**(2), 323-332.
- Hickman, C.S. 2003. Evidence for abrupt Eocene-Oligocene molluscan faunal change in the Pacific Northwest. En: *From Greenhouse to Icehouse*. (Eds. Prothero, D. et al.), Columbia University Press, New York, 71-87.
- Holdaway, R.N. y Jacomb, C. 2000. Rapid extinction of the Moas (Aves: Dinornithiformes): model, text, and implications. *Science*, **287**, 2250-2254.
- Hut, P., Álvarez, W., Elder, W.P., Hansen, T., Kauffman, E.G., Keller, G., Shoemaker, E.M. y Weissman, P.R. 1987. Comet showers as a cause of mass extinctions. *Nature*, **329**, 118-126.
- Ivany, L.C., Patterson, W.P. y Lohmann, K.C. 2000. Cooler winters as a possible cause of mass extinctions at the Eocene/Oligocene boundary. *Nature*, **407**, 887-890.
- Jablonski, D. 1986. Background and mass extinctions: the alternation of macroevolutionary regimes. *Science*, **231**, 129-133.

- Kaiho, K. y Lamolda, M. 1999. Catastrophic extinction of planktonic foraminifera at the Cretaceous-Tertiary boundary evidenced by stable isotopes and foraminiferal abundance at Caravaca, Spain. *Geology*, **27**, 355-358.
- Kauffman, E.G. 1988. The dynamics of marine stepwise mass extinction. *Revista Española de Paleontología*, N° Extraordinario, 57-71.
- Keller, G. 1986. Stepwise mass extinctions and impact events: Late Eocene and early Oligocene. *Marine Micropaleontology*, **13**, 267-293.
- Keller, G. 1988. Extinction, survivorship and evolution of planktic foraminifers across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Marine Micropaleontology*, **13**, 239-263.
- Keller, G. 1989. Extended period of extinctions across the Cretaceous/Tertiary boundary in planktonic foraminifera of continental shelf sections: Implications for impact and volcanism theories. *Geological Society of America Bulletin*, **101**, 1408-1419.
- Keller, G. 2001. The end-cretaceous mass extinction in the marine realm: year 2000 assessment. *Planetary and Space Science*, **49**, 817-830.
- Keller, G., D'Hondt, S., Orth, C.J., Gilmore, J.S., Oliver, P.Q., Shoemaker, E.M. y Molina, E. 1987. Late Eocene impact microspherules: stratigraphy, age and geochemistry. *Meteoritics*, **22**, 25-60.
- Keller, G., Li, L. y MacLeod, N. 1995. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **119**, 221-254.
- Kennet, J.P. y Stott, L.D. 1991. Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene, *Nature*, **353**, 225-229.
- Kent, D.V., Cramer, B.S., Lanci, L., Wang, D., Wright, J.D. y Van der Voo, R. 2003. A case for a comet impact trigger for the Paleocene/Eocene thermal maximum and carbon isotope excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, **211**, 13-26.
- Lamolda, M. A. Orue-Etxebarria, X. y Proto-Decima, F. 1983. The Cretaceous-Tertiary boundary in Sopelana (Biscay, Basque Country). *Zitteliana*, **10**, 663-670.
- Leakey, R. y Lewin R. 1995. *The sixth extinction. Patterns of life and the future of humankind*. Doubleday, New York. 271 pp.
- Livermore, R., Nankivell, A., Eagles, G. y Morris, P. 2005. Paleogene opening of Drake Passage. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**, 459-470.
- Lourens, L.J., Sluijs, A., Kroon, D., Zachos, J.C., Thomas, E., Rohl, U. y Bowles, J. 2005. Astronomical pacing of late Palaeocene to early Eocene global warming events. *Nature*, **435**, 1083-1087.
- Luterbacher, H.P. y Premoli Silva, I. 1964. Biostratigrafía del límite Cretaceo-Terciario nell'Appennino Centrale. *Rivista Italiana di Paleontología e Stratigrafía*, **70**, 67-128.
- MacLeod, K.G. 1994. Extinction of inoceramid bivalves in Maastrichtian strata of the Bay of Biscay region of France and Spain. *Journal of Paleontology*, **68(5)**, 1048-1066.
- McClure, M. y Bohonak, A.J. 1995. Non-selectivity in extinction of bivalves in the Late Cretaceous of the Atlantic and Gulf Coastal Plain of North America. *Journal of Evolutionary Biology*, **8(6)**, 779-787.
- Martínez Gallego, J. y Molina, E. 1975. Estudio del tránsito Eoceno-Oligoceno con foraminíferos planctónicos al Sur de Torre Cardela (Provincia de Granada, Zona Subbética). *Cuadernos de Geología*, **6**, 177-195.
- Molina, E. 1986. Description and biostratigraphy of the main reference section of the Eocene/Oligocene boundary in Spain: Fuente Caldera section. In: *Terminal Eocene Events*. (Eds. Pomeroy Ch. y Premoli Silva I.). Elsevier, Amsterdam, 53-63.
- Molina, E. 2006. Evidencias y causas de los principales eventos del Paleógeno basadas en los patrones de extinción y supervivencia de los foraminíferos. *Revista Española de Paleontología*, **21(2)**, 159-173.
- Molina, E. y Lorente JM. 2000. Causas e incidencias de la última extinción en masa en Aragón. *Naturaleza Aragonesa*, **6**, 20-25.
- Molina, E., Keller, G. y Madile, M. 1988. Late Eocene to Oligocene events: Molino de Cobo, Betic Cordillera, Spain. *Revista Española de Micropaleontología*, **20**, 491-514.
- Molina, E., Gonzalvo, C. y Keller, G. 1993. The Eocene-Oligocene planktic foraminiferal transition: extinctions, impacts and hiatuses. *Geological Magazine*, **130**, 483-499.
- Molina, E., Canudo, J.I., Martínez, F. y Ortiz, N. 1994. Integrated Stratigraphy across the Paleocene/Eocene boundary at Caravaca, Southern Spain. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **87**, 47-61.
- Molina, E., Arenillas, I. y Arz, J.A. 1996. The Cretaceous/Tertiary boundary mass extinction in planktic foraminifera at Agost, Spain. *Revue de Micropaléontologie*, **39**, 225-243.
- Molina, E., Arenillas, I. y Arz, J.A. 1998. Mass extinction in planktic foraminifera at the Cretaceous/Tertiary boundary in subtropical and temperate latitudes. *Bulletin de la Société géologique de France*, **169**, 351-363.

- Molina, E., Arenillas, I. y Pardo, A. 1999. High resolution planktic foraminiferal biostratigraphy and correlation across the Paleocene/Eocene boundary in the Tethys. *Bulletin de la Société géologique de France*, **170**, 521-530.
- Molina, E., Alegret, L., Arenillas, I. y Arz, J.A. 2005. The Cretaceous/Paleogene boundary at the Agost section revisited: paleoenvironmental reconstruction and mass extinction pattern. *Journal of Iberian Geology*, **31**, 135-148.
- Molina E., Alegret L., Arenillas I., Arz JA., Gallala N., Hardenbol J., Von Salis K., Steurbaut E., Vandenberghe N. y Zaghbib-Turki D. 2006a. The Global Boundary Stratotype Section and Point for the base of the Danian Stage (Paleocene, Paleogene, "Tertiary", Cenozoic) at El Kef, Tunisia: original definition and revision. *Episodes*, **29(4)**, 263-278.
- Molina, E., Gonzalvo, C., Ortiz, S. y Cruz, L.E. 2006b. Foraminiferal turnover across the Eocene-Oligocene transition at Fuente Caldera, southern Spain: no cause-effect relationship between meteorite impacts and extinctions. *Marine Micropaleontology*, **58**, 270-286.
- Molina E., Alegret L., Arenillas I., Arz JA., Gallala N., Grajales-Nishimura, J.M., Murillo-Muñeton, G. y Zaghbib-Turki D. 2008. The Global Boundary Stratotype Section and Point for the base of the Danian Stage (Paleocene, Paleogene, "Tertiary", Cenozoic) at El Kef, Tunisia: auxiliary sections and correlation. *Episodes*, (en prensa).
- Montanari, A., Asaro, F. Michel, H.V. y Kennett, J.P. 1993. Iridium anomalies of late Eocene age at Massignano (Italy), and ODP Site 689B (Maud Rise, Antarctic). *Palaios*, **8**, 430-437.
- Orth, C., Gilmore, J., Knight, J., Pillmore, C., Tschudy, R. y Fassett, J. 1981. An iridium abundance anomaly at the palynological Cretaceous-Tertiary boundary in northern New México. *Science*, **214**, 1341-1342.
- Ortiz, N. 1995. Differential patterns of benthic foraminiferal extinctions near the Paleocene/Eocene boundary in the North Atlantic and the western Tethys. *Marine Micropaleontology*, **26**, 341-359.
- Orue-Etxebarria, X. 1997. El Kef blind text IV results. *Marine Micropaleontology*, **29**, 85-88.
- Orue-Etxebarria, X., Pujalte, V., Bernaola, G., Apellaniz, E., Baceta, J.I., Payros, A., Núñez-Betelu, K., Serra-Kiel, J. y Tosquella, J. 2001. Did the late Paleocene Thermal Maximum affect the evolution of larger foraminifers? Evidence from calcareous plankton of the Campo section (Pyrenees, Spain). *Marine Micropaleontology*, **41**, 45-71.
- Orue-Etxebarria, X., Bernaola, G., Baceta, J.L., Angori, E., Caballero, F., Monechi, S., Pujalte, V., Dinarès-Turell, J., Apellaniz, E. y Payros, A. 2004. New constraints on the evolution of planktic foraminifers and calcareous nannofossils across the Paleocene-Eocene boundary interval: the Zumaia section revisited. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, **234**, 223-259.
- Owen, R.M. y Rea, D.K. 1992. Sea floor hydrothermal activity links climate to tectonics: The Eocene CO₂ greenhouse. *Science*, **227**, 166-169.
- Pastor, J. y Moen, R.A. 2004. Ecology of ice-age extinctions. *Nature*, **431**, 639-640.
- Pearson, D.A., Schaefer, T., Johnson, K.R. y Nichols, D.J. 2001. Palynologically calibrated vertebrate record from North Dakota consistent with abrupt dinosaur extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, **29(1)**, 39-42.
- Peryt, D., Alegret, L. y Molina, E. 2002. The Cretaceous/Paleogene (K/P) boundary at Ain Settara, Tunisia: restructuring of benthic foraminiferal assemblages. *Terra Nova*, **14**, 101-107.
- Pierrard, O., Robin, E., Rocchia, R. y Montanari, A. 1998. Extraterrestrial Ni-rich spinel in upper Eocene sediments from Massignano, Italy. *Geology*, **26**, 307-310.
- Pinna, G. 1988. r e K selezione e le cause dirette delle crisi biologiche. *Bolletino della Società Paleontologica Italiana*, **27(1)**, 97-100.
- Poag, C.W., Mankinen, E. y Norris, R.D. 2003. Late Eocene Impacts: Geologic Record, Correlation and Paleoenvironmental Consequences. In: *From Greenhouse to Icehouse*. (Eds. Prothero, D. et al.). Columbia University Press, New York, 495-510.
- Pollack, J.B., Toon, O.B., Ackerman, T.P., McKay, C.P. y Turco, R.P. 1983. Environmental effects of an impact-generated dust cloud: implications for the Cretaceous-Tertiary extinctions. *Science*, **219**, 287-289.
- Premoli Silva, I., Coccioni, R. y Montanari, A. (eds.) 1988. The Eocene-Oligocene boundary in the Marche-Umbria basin Italy. *Proceedings of the Eocene-Oligocene Boundary Meeting*, Ancona, 1987. Annali/IUGS, 268 pp.
- Prothero, D.R. y Berggren, W.A. eds. 1992. *Eocene-Oligocene climatic and biotic evolution*. Princeton University Press. 568 pp.
- Retallack, G.J., Orr, W.N., Prothero, D.R., Duncan, R.A., Kester, P.R. y Ambers, C.P. 2004. Eocene-Oligocene extinction and paleoclimatic change near Eugene, Oregon. *GSA Bulletin*, **116(7-8)**, 817-839.

- Scheibner, C., Rasser, M.W. y Mutti M. 2007. The Campo section (Pyrenees, Spain) revisited: Implications for changing benthic carbonate assemblages across the Paleocene-Eocene boundary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **248**, 145-168.
- Schmitz, B., Asaro, F., Molina, E., Monechi, S., Von Salis, K. y Speijer, R.P. 1997. High-resolution iridium, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, foraminifera and nannofossil profiles across the latest Paleocene benthic extinction event at Zumaya, Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **133**, 49-68.
- Schmitz, B., Peucher-Ehrenbrink, B., Heilmann-Clausen, C., Aberg, G. y Lee, C-T.A. 2004. Basaltic explosive volcanism, but no comet impact, at the Paleocene-Eocene boundary: high-resolution chemical and isotopic records from Egypt, Spain and Denmark. *Earth and Planetary Science Letters*, **225**, 1-17.
- Sepkoski, J.J. 1993. Ten years in a library: new data confirm paleontological patterns. *Paleobiology*, **19**, 43-51.
- Sepkoski, J.J. 1997. Biodiversity: past, present and future. *Journal of Paleontology*, **71(4)**, 533-539.
- Sequeiros, L. 2002. *La extinción de las especies biológicas. Construcción de un paradigma científico*. Monografías de la Academia de Ciencias de Zaragoza, **21**, 85 p.
- Shackleton, N.J. y Kennett, J.P. 1975. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279 and 281. *Initial Reports of the DSDP*, **29**, 743-755.
- Signor, P.W. y Lipps, J.H. 1982. Sampling bias, gradual extinction patterns and catastrophes in the fossil record. *Geological Society of America, Special Paper*, **190**, 291-296.
- Sigursson, H., Bonté, P., Turpin, L., Chaussidon, M., Metrich, N., Steinberg, M., Pradel, P. y D'Hondt, S. 1991. Geochemical constraints on source region of Cretaceous/Tertiary impact glasses. *Nature*, **353**, 839-842.
- Sloan, L.C., Walker, J.C.G., Moore, T.C. Jr., Rea, D.K. y Zachos, J.C. 1992. Possible methane-induced polar warming in the early Eocene. *Nature*, **357**, 320-322.
- Sluijs *et al.* (14 coautores y 302 científicos). 2006. Subtropical Arctic Ocean temperatures during the Paleocene/Eocene thermal maximum. *Nature*, **441(1)**, 610-613.
- Smit, J. 1982. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Geological Society of America, Special Paper*, **190**, 329-352.
- Smit, J. 1990. Meteorite impact, extinctions and the Cretaceous-Tertiary Boundary. *Geologie en Mijnbouw*, **69**, 187-204.
- Smit, J. 1999. The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **27**, 75-113.
- Smit, J. y Hertogen J. 1980. An extraterrestrial event at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature*, **285**, 198-200.
- Speijer, R.P. y Morsi, A.M. 2002. Ostracode turnover and sea-level changes associated with the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Geology*, **30(1)**, 23-26.
- Stanley, S.M. 1984. Temperature and biotic crises in the marine realm. *Geology*, **12**, 205-208.
- Steineck, P.L. y Thomas, E. 1996. The latest Paleocene crisis in the deep sea: ostracode succession at Maud Rise, southern ocean. *Geology*, **24(7)**, 583-586.
- Steuber, T., Mitchell, S.F., Buhl, D., Gunter, G. y Kasper, H.U. 2002. Catastrophic extinction of Caribbean rudist bivalves at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, **30(11)**, 999-1002.
- Thomas, E. 2003. Extinction and food at the sea floor: a high-resolution benthic foraminiferal record across the Initial Eocene Thermal Maximum, Southern Ocean Site 690. In: *Causes and Consequences of Globally Warm Climates of the Paleogene* (Eds. Wing, S. *et al.*). Geological Society of America, Special Paper, **369**, 319-332.
- Thomas, E. y Shackleton, N.J. 1996. The Paleocene-Eocene benthic foraminiferal extinction and stable isotope anomalies. *Geological Society of America Special Publication*, **1001**, 401-441.
- Thomas, E. y Zachos, J. C. 2000. Was the late Paleocene thermal maximum a unique event? *GFF*, **122**, 169-170.
- Thuiller, W. 2007. Climate change and the ecologist. *Nature*, **448**, 550-552.
- Tripathi, A., Backman, J., Elderfield, H. y Ferretti, P. 2005. Eocene bipolar glaciation associated with global carbon cycle changes. *Nature*, **436**, 341-346.
- Tzedakis, P.C., Hughen, K.A., Cacho, I. y Harvati, K. 2007. Placing late Neanderthals in a climatic context. *Nature*, **449**, 206-208.
- Venkatesan, T.R., Pande, K. y Gopalan K. 1993. Did Deccan volcanism pre-date the Cretaceous/Tertiary transition? *Earth and Planetary Science Letters*, **119**, 181-189.
- Vermeij, G.J. 2004. Ecological avalanches and the two kinds of extinctions. *Evolucionary Ecology Research*, **6**, 315-337.

- Wade, B.S. 2004. Planktonic foraminiferal biostratigraphy and mechanisms in the extinction of *Morozovella* in the late middle Eocene. *Marine Micropaleontology*, **51**, 23-38.
- Ward, P. D., Kennedy, W. J., MacLeod, K. G., and Mount, J. F., 1991. Ammonite and inoceramid bivalve extinction patterns in Cretaceous/Tertiary boundary sections of the Biscay region (southwestern France, northern Spain). *Geology*, **19**, 1181-1184.
- Wignall, P.B. 2004. Causes of mass extinctions. In: Taylor, P.D. ed. *Extinctions in the History of Life*. Cambridge University Press, 119-150.
- Wolbach, W.S., Lewis, R.S. y Anters, E. 1985. Cretaceous extinctions: Evidence for wildfires and search for meteoritic material. *Science*, **230**, 167-170.
- Wonhof, H.B., Smit, J., Brinkhuis, H. Montanari, A. y Nederbragt, A.J. 2000. Global cooling accelerated by early late Eocene impacts. *Geology*, **28**, 687-690.

Agua es Vida*

Javier Sancho Sanz

Departamento de Bioquímica y Biología Molecular y Celular
Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza

Abstract

Water is the simplest compound formed by oxygen and hydrogen, and the second more abundant molecule in the Universe. We drink water everyday, we washed ourselves with water, we fish and swim in it, we cook with it (perhaps not everything at the same time) and, nevertheless, it is possible that we disregard the intimate relationship that water maintains with our life and with life in general. Water seems an ordinary substance but the opposite is right. Although it is the most studied material, its behavior and functions are still poorly understood. The title of this article invites to pose the question: why water is life? That, I will try to explain.

1 El agua en nuestra vida diaria y en las actividades económicas

La importancia del agua para las personas explica la relevancia que adquiere en distintas religiones. La mayoría consideran al agua purificadora y muchas incorporan rituales de lavado. La religión grecorromana, bastante exuberante, propone un dios del agua, Neptuno; hace nacer dioses del agua, Venus; y dispone de numerosas deidades acuáticas, como las sirenas. La Biblia menciona el agua en sus primeros versículos: “*En el principio creó Dios el cielo y la tierra. La tierra era caos y confusión y oscuridad por encima del abismo y un viento de Dios aleteaba por encima de las aguas.*” (Génesis 1:1 y 2). El Corán relata que “*Dios creó a todos los animales del agua*” (Corán 24:45), y el mismo Dios nos dice: “*Creamos del agua a todo ser vivo*” (Corán 31:30).

Los seres humanos se han asentado de forma general cerca de fuentes de agua. La civilización ha florecido alrededor de grandes ríos y rutas acuáticas. Mesopotamia se situaba entre los ríos Tigris y Eufrates. El antiguo Egipto dependía enteramente del Nilo. Las grandes metrópolis modernas como Londres, Nueva York o Hong Kong deben en parte el éxito a su acceso fácil al agua.

*Este artículo recoge la lección del mismo título que se impartió en el acto de celebración de la festividad de San Alberto Magno, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, el 15 de noviembre de 2007, actuando como padrinos los Profesores Carlos Gómez-Moreno y Fernando Faló.

En la literatura, nuestro depósito de sueños, deseos y temores, las imágenes del agua desempeñan un papel recurrente como metáfora de la vida y de la muerte. Espigando en nuestra tradición más allá del omnipresente Jorge Manrique, el agua resulta elemento esencial del juvenil *locus amoenus* renacentista:

*“Corrientes aguas, puras, cristalinas,
árboles que os estáis mirando en ellas...”*

Garcilaso de la Vega. Égloga I.

es símbolo de la esperanza:

*“Al olmo viejo, hendido por el rayo
y en su mitad podrido,
con las lluvias de abril y el sol de mayo
algunas hojas verdes le han salido.”*

Antonio Machado. A un olmo seco.

pero también es escenario de la desolación:

*“¡Pobre barquilla mía,
entre peñascos rota,
sin velas desvelada,
y entre las olas sola! ”*

Lope de Vega. Pobre barquilla mía.

Desde la antigüedad y hasta aproximadamente 1850, el agua ha sido un medio de transporte fundamental. En los siglos de la expansión europea se exploraron todos los océanos y se forjaron los imperios español, portugués, británico, francés y holandés cuyos fantasmas todavía se aparecen de vez en cuando en las cumbres de Jefes de Estado.

La Tierra contiene aproximadamente 1.4 Giga km³ de agua que cubren el 71% de su superficie. El 97% del agua superficial es salada y el 3% restante se localiza en glaciares, casquetes polares, ríos y lagos. Cada año, el 4% del agua terrestre se evapora, es transportada por el viento y vuelve a precipitar. En muchos países en desarrollo, el riego constituye el 90% del uso del agua. En países secos, como España, Portugal o Grecia, excede del 70%; mientras que en Inglaterra, el agua empleada en agricultura no llega al 1%.

Antes de la revolución industrial, el agua era una fuente de energía esencial y, en la actualidad, la energía hidroeléctrica es una fuente de energía barata, limpia y renovable. En el futuro, el agua puede ser de nuevo la fuente de energía principal si se consigue

domesticar la fusión nuclear o, al menos, un vehículo para aprovechar otras fuentes de energía mediante pilas de hidrógeno.

Por su fácil disponibilidad y su alto calor específico, el agua líquida y el vapor se utilizan como intercambiadores de calor para refrigerar y para calentar. En las centrales térmicas actúa de refrigerante, vaporizándose e impulsando las turbinas que generan electricidad. En las centrales nucleares puede actuar como refrigerante y como moderador de neutrones. En la extinción de fuegos es útil debido a su alto calor de vaporización y por ser razonablemente inerte.

El agua ha sido utilizada como estándar científico. Así, en 1795 el gramo se definió como “*el peso absoluto de un volumen de agua pura igual a un cubo de una centésima de metro*” y, en 1967 el Kelvin, la unidad de temperatura termodinámica, se definió como “*la fracción 1/273.16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua*”.

Además de su uso en distintas actividades económicas, las personas utilizamos el agua en actividades de recreo (nadar, pescar, esquiar), ornamentales (fuentes) y a diario para cocinar o como disolvente para lavarnos, para lavar el coche o, simplemente, para deshacernos de los correspondientes residuos.

La demanda *per capita* de agua está creciendo al tiempo que la disponibilidad per capita disminuye a causa del crecimiento de la población y del desarrollo industrial. El agua es un recurso estratégico y un elemento importante en muchos conflictos políticos. El uso de agua transfronteriza causa problemas en algunas regiones de la Tierra. Oriente medio, donde el 5% de la población mundial debe repartirse el 1% del agua fresca disponible en el mundo, es un ejemplo cercano. Tanto Israel como Jordania dependen del río Jordán, controlado por Israel. El control del agua es también una parte fundamental del conflicto palestino. Los altos del Golán, que se disputan Siria e Israel, proporcionan a éste último un tercio del agua que consume. Algo más lejos, en Asia, Camboya, Vietnam, China y Laos disputan sobre el río Mekong, mientras Bangladesh e India pugnan por el uso del Ganges. En América, el Colorado desemboca exhausto en México, procedente de Estados Unidos. Afortunadamente en la Península Ibérica, Portugal y España lo llevan bastante mejor.

Aunque todos estos usos del agua son muy importantes y, ciertamente, contribuyen a darnos “*vidilla*”, no nos dicen por qué el agua es vida. Al fin y al cabo, los seres vivos han habitado la tierra durante miles de millones de años sin molestarse en desarrollar actividades económicas.

2 La molécula de agua

Como casi todas las sustancias, el agua se compone de moléculas. El hidrógeno que aparece en el agua se formó relativamente pronto tras el Big-Bang, pero el oxígeno tuvo

que esperar a que la primera generación de estrellas consumiera su hidrógeno y comenzara a fundir átomos de helio produciendo así, entre otros, átomos de oxígeno. Al terminar sus reacciones nucleares, estas estrellas explotaron diseminando el oxígeno. Después, la condensación de nubes interestelares de polvo y gas dio lugar a nuevas estrellas y en torno a ellas a planetas ricos en elementos pesados. Las personas estamos construidas con esos materiales y por eso se dice, poéticamente, que somos polvo de estrellas. La abundancia de oxígeno e hidrógeno y su alta reactividad explican que el agua sea una molécula abundante en el Universo.

Así, se ha detectado la presencia de agua, probablemente congelada, en cráteres cercanos a los polos de la luna. Se piensa que en Marte hay hielo subterráneo y sus casquetes polares, aunque están formados esencialmente por dióxido de carbono sólido, también parecen contener agua. Es incluso probable que Marte tuviera antiguamente un clima parecido al de la Tierra y se ha especulado con la posibilidad de que algunos microbios marcianos se hayan refugiado en el interior del planeta donde haría más calor, habría agua líquida y estarían protegidos de la radiación ultravioleta. También se ha encontrado evidencia de agua en algunas lunas de Júpiter y de Saturno. Por ejemplo, la superficie de la luna de Júpiter Europa está cuarteada, como si contuviese hielo que se congela y descongela, y se piensa que debajo podría haber agua líquida. Por otro lado, los cometas son una mezcla de polvo y gases congelados, agua entre otros, y se los ha descrito como inmensas bolas de nieve sucia. Fuera ya del sistema solar, se sabe que algunos exoplanetas contienen vapor de agua, y el agua está también presente en las nubes interestelares.

A pesar de esta aparente abundancia de agua en diversos cuerpos celestes, la Tierra es el único planeta del Sistema Solar que contiene grandes cantidades de agua líquida. ¿Por qué es distinta la Tierra de otros planetas? Por un lado, su tamaño y distancia al sol permiten que su temperatura y presión sean las adecuadas. Por otra parte, es posible que la permanencia de agua líquida en la Tierra se haya visto favorecida por la aparición de vida, pues la fotosíntesis, desarrollada por las cianobacterias, liberó a la atmósfera oxígeno molecular que destruyó el amoníaco y el metano que habrían elevado la temperatura atmosférica por efecto invernadero. El agua que ha ido perdiendo la Tierra se estima en el 0.2% del total. Esto significa que el agua que nos rodea (aproximadamente $1.4 \cdot 10^{24}$ gramos) es probablemente la misma que contenía la Tierra en su más tierna infancia.

La composición química del agua comenzó a ser conocida a partir de los trabajos de Cavendish. La molécula de agua contiene dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno por lo que su fórmula química es H_2O . Tiene forma de “V” muy abierta, con el oxígeno en el vértice, pero, en realidad, como el oxígeno es mucho mayor que los hidrógenos, la molécula de agua es parecida a una esfera con dos protuberancias. Se trata de un objeto subnanoscópico con un diámetro aproximado de 2.75 \AA .

La característica más destacada de la molécula del agua es su polaridad, que deriva de su distribución electrónica. Debido a la diferente electronegatividad de sus átomos, la molécula de agua presenta carga parcial negativa en el oxígeno y positiva en los hidrógenos. La polaridad del agua determina buena parte de sus propiedades, como su capacidad de adherirse a otras moléculas polares y de formar un líquido muy cohesivo.

Los puentes de hidrógeno son enlaces débiles que aparecen cuando un átomo de hidrógeno es compartido por dos átomos electronegativos entre los que actúa como puente. Las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno entre ellas (tres o cuatro puentes cada molécula) lo que determina la gran cohesión del agua líquida.

Aunque a veces no se tenga presente, el agua es una molécula reactiva. El átomo de oxígeno es un nucleófilo fuerte que interviene en buena parte de las reacciones bioquímicas. Por otro lado, el agua se escinde fácilmente en iones hidrógeno e hidroxilo, que reaccionan con las moléculas biológicas, contribuyendo a modular su carga eléctrica.

3 El agua líquida

La aparente simplicidad de la molécula de agua es engañosa pues da lugar a un líquido singular. El agua es la única sustancia natural que, en condiciones estándar de presión y temperatura, aparece como un equilibrio entre los estados sólido, líquido y gaseoso.

El gas es sólo una colección de moléculas de agua aisladas y no presenta demasiado interés. El sólido, el hielo, adopta una estructura cristalina en la que cada molécula forma cuatro puentes de hidrógeno con otras tantas moléculas vecinas. Los cristales de hielo presentan simetría hexagonal y dan lugar a formas de gran complejidad y belleza.

El líquido es inodoro, insípido y, en pequeña cantidad, incoloro, aunque, en realidad, es ligeramente azul. Resulta sorprendente que el agua sea líquida en condiciones estándar de presión y temperatura porque todos los elementos que rodean al oxígeno en la Tabla Periódica (nitrógeno, fósforo, azufre, cloro y flúor) forman con el hidrógeno compuestos gaseosos en esas condiciones. El comportamiento especial del agua se debe a la fortaleza de los puentes de hidrógeno que establecen entre sí sus moléculas. Puede decirse que la polarización convierte al agua en una molécula social, aunque bastante xenófoba, como se verá. Resulta curioso que los átomos de hidrógeno del agua saltan de molécula en molécula y no residen en la misma más de un milisegundo. Si los puentes de hidrógeno del agua fueran más fuertes se comportaría como un vidrio y si fueran más débiles como un gas.

El agua es una sustancia extraña que presenta numerosas anomalías. Por ejemplo, el agua líquida es más densa que el hielo. Esto es muy raro porque el estado sólido de casi todas las cosas es más denso que su estado líquido. Sin embargo, el hielo flota, lo que para muchos animales acuáticos significa la diferencia entre la vida y la muerte. El hielo

se forma siempre en la superficie mientras que el agua líquida subyacente se mantiene a 4 grados aislada por la capa de hielo. Así, los lagos no se hielan del todo en invierno. Por otro lado, antes de congelarse, el agua que se enfría en la superficie, aumenta de densidad y se hunde transportando oxígeno a las profundidades.

Otra anomalía del agua es que tiene puntos de fusión y evaporación muy altos. Comparada con otras moléculas de su tamaño, el agua hierve a temperatura elevada. Si el agua fuera “normal” sería un gas a temperatura ambiente. Por otra parte, su calor de vaporización es muy elevado, lo que se debe a que, para arrancar las moléculas de agua del seno de la disolución, hay que romper sus puentes de hidrógeno. El alto calor de vaporización del agua nos protege frente a la deshidratación y nos proporciona un mecanismo para refrigerarnos mediante el sudor.

El agua tiene un calor específico muy alto, treinta veces más que el oro. Para elevar su temperatura hay que proporcionar mucho calor y, una vez calentada, tarda en enfriarse. Esta propiedad influye considerablemente en el clima global de la Tierra, determina la bondad de los climas costeros frente a los continentales, ayuda a mantener estable la temperatura corporal de los seres vivos y convierte al agua en un eficaz refrigerante industrial.

La gran tensión superficial del agua es también una manifestación de la cohesión entre sus moléculas y explica, por ejemplo, la estabilidad de las gotas de agua sobre diversas superficies sólidas, y su aparente elasticidad frente al impacto de esas mismas gotas sobre su propia superficie. Por capilaridad, el agua asciende por tubos estrechos en contra de la gravedad. La capilaridad se debe a una combinación de las propiedades de adhesión y cohesividad del agua y sirve de ayuda para transportar agua y nutrientes disueltos a las partes altas de las plantas.

El agua es un potente disolvente. Las sustancias que se disuelven en ella se denominan hidrófilas y las que no lo hacen hidrófobas. Para que una sustancia se disuelva en agua, sus moléculas deben establecer con el agua interacciones nuevas que compensen las que formaban entre sí las moléculas de agua entre las que se intercalan. Las sustancias que no pueden hacer eso son simplemente expulsadas del seno de la disolución acuosa.

Algunas propiedades del agua se pueden describir con bastante precisión usando modelos simplificados de su geometría y distribución electrónica, pero la falta de un buen modelo general del agua líquida constituye un freno para el estudio de muchos fenómenos biológicos de gran importancia, *a priori* susceptibles de simulación computacional.

4 Otras vidas, otros disolventes

¿Es posible la vida sin agua? La imaginación de científicos y escritores (a veces las mismas personas) ha tratado de concebir alternativas a la bioquímica terrestre. Así, Haldane,

sugirió que cabía pensar en una bioquímica en la que el agua fuera reemplazada por amoníaco. De hecho, el amoníaco es un buen disolvente, un buen nucleófilo y presenta un rico comportamiento ácido-base. Además, sustituyendo aminoácidos por aminoamidas, sería posible construir proteínas idénticas a las naturales. Sin embargo, los puentes de hidrógeno del amoníaco líquido son mucho más débiles que los del agua por lo que el efecto “amoniofóbico” que podría ejercer sobre las moléculas poco polares sería escaso. Otra alternativa propuesta es el dióxido de carbono cuasi-líquido que aparece a altas presiones como las que se encuentran en Venus o Neptuno, aunque hay que señalar que la química del dióxido de carbono no se parece a la del agua.

En la bioquímica terrestre, el carbono desempeña un papel esencial, formando el esqueleto de las biomoléculas. Se ha propuesto que el boro podría ser una alternativa, pero aunque tiene fuerte tendencia a formar moléculas con enlaces covalentes, su química es muy distinta a la del carbono. Además, el boro es un elemento escaso en el Universo. El nitrógeno puede formar largas cadenas a bajas temperaturas en disolventes como el amoníaco, y combina bien con otros elementos como el carbono, el fósforo, el azufre y el boro. Un problema del nitrógeno es que los enlaces entre sus átomos tienden a estabilizarse formando nitrógeno elemental, que es un gas. El silicio, por su abundancia y parecido con el carbono, parece la alternativa más interesante. El espacio interestelar contiene silanos y siliconas. Sin embargo, una dificultad es que la oxidación del silicio produce una red tridimensional sólida de óxido de silicio cuya eliminación constituiría un grave problema respiratorio.

Este obstáculo no ha acobardado a los escritores que han imaginado criaturas de silicio que excretan ladrillos de vez en cuando. Algunos científicos escritores han inventado incluso formas de vida más raras. En *La nube negra*, el cosmólogo Fred Hoyle describe un organismo consistente en una pequeña nube interestelar pensante y autopropulsada con un cerebro consistente en una compleja red de moléculas, pero no explica cómo esas moléculas conseguirían mantener cierto orden en un medio de baja densidad. Por su parte, Carl Sagan publicó en 1976 un artículo científico sugiriendo la posibilidad de la existencia de organismos inflados de gas que flotarían en la atmósfera de Júpiter. Los gases sustituirían al agua y enzimas adheridas a la superficie interna de las burbujas capturarían moléculas de amoníaco o metano para construir réplicas de las burbujas.

Un paso más allá, la idea de vida sin necesidad de cuerpos materiales también ha sido considerada por la Ciencia Ficción. En cierto modo este concepto emparenta con el abuso al que se somete con frecuencia a la palabra energía cuando se la hace equivaler a vida. Cabe señalar que cualquier forma de vida que fuera pura energía (radiación electromagnética, presumiblemente), debería moverse a la velocidad de la luz y sería bastante difícil mantener conversaciones con ella.

De vuelta al plano material, la vida artificial constituye también una posibilidad in-

interesante. El ejemplo más característico, producto de la fantasía del bioquímico Isaac Asimov, son los robots. De hecho, los robots ya existen y esperamos que, cuando sus cerebros positrónicos estén perfeccionados, las cuatro leyes de la robótica que concibió Asimov funcionen satisfactoriamente.

A pesar de todas estas conjeturas, las formas de vida extraterrestres más populares han demostrado un gran apetito por el agua y por la carne humana, así que es razonable suponer que su bioquímica será parecida a la nuestra.

En definitiva, no conocemos ninguna forma de vida que no dependa del agua.

5 Necesidad de agua de los seres vivos

La necesidad de agua que tenemos las personas es evidente. En los adultos, el agua representa entre el 65 y el 75% del peso. Cada día debemos remplazar unos 2.5 litros de agua, en parte bebiendo y en parte mediante la comida. El cuerpo humano excreta agua de múltiples formas: en la orina, en el sudor, en la respiración y en las heces, principalmente. El resultado es que cada molécula de agua reside en nuestro cuerpo un promedio de dos semanas. Como es bien sabido, una persona no puede pasar más de unas cien horas sin tomar agua.

El agua desempeña numerosos papeles en los seres vivos. El agua es su disolvente esencial. Es el transportador y distribuidor de nutrientes, metabolitos y otras sustancias y el vehículo de eliminación de productos de deshecho. Es reactivo o producto de muchas reacciones metabólicas esenciales en que se sintetizan o degradan los principales polímeros biológicos o se obtiene energía, como en la fotosíntesis y en la respiración celular. Actúa como lubricante de estructuras corporales y como amortiguador de golpes y es un eficaz termorregulador.

La importancia de todos estos papeles es innegable y basta para situar al agua en el centro de la vida. Sin embargo, la relación del agua con los seres vivos es aún más profunda y su íntima naturaleza sólo se comprende a partir del efecto hidrófobo. Cuando al agua se añade un compuesto hidrófobo, la red de moléculas de agua que lo rodea se expande. Aunque las interacciones entre el soluto y las moléculas de agua son favorables, la entropía del sistema disminuye considerablemente porque las moléculas de agua que rodean al soluto se ordenan. Este cambio entrópico desfavorable hace que el proceso presente un cambio de energía libre positivo y sea, por tanto, globalmente desfavorable, por lo que las sustancias hidrófobas (el aceite, por ejemplo) presentan baja solubilidad en agua. Para minimizar estos procesos, el agua se las arregla para reducir su superficie de contacto con las moléculas hidrófobas por el sencillo procedimiento de agruparlas.

Las moléculas esenciales de los seres vivos son las proteínas, a las que confiamos la inmensa mayoría de las tareas bioquímicas. Enzimas, anticuerpos y muchas hormonas son

proteínas. Todas las proteínas son polímeros lineales de aminoácidos, que se sintetizan en el ribosoma y, en su forma desplegada inicial, son extraordinariamente flexibles. A pesar de ello, se pliegan espontáneamente adoptando en cuestión de milisegundos formas tridimensionales bien definidas que dependen de su secuencia de aminoácidos. Este proceso prodigioso está dirigido por el agua cuya alta cohesividad empuja a los aminoácidos hidrófobos de cada proteína a reunirse, forzando la compactación de la proteína. Durante el proceso de plegamiento, los grupos polares que necesariamente son también arrastrados al interior al compactarse la molécula de la proteína se organizan para formar entre ellos puentes de hidrógeno que definen la estructura tridimensional y compensan los puentes de hidrógeno que la proteína formaba con el agua antes de comenzar la reacción. Para que esta reacción sea rápida, su paisaje de energía debe tener forma de embudo y las barreras de energía entre conformaciones deben ser pequeñas. Se ha propuesto que el agua contribuye a suavizar las barreras de energía actuando como lubricante durante la reacción de plegamiento.

Las interacciones de las proteínas con el agua no son importantes sólo para que la reacción de plegamiento sea rápida sino también para mantener la estructura funcional final. Hay que destacar que el cambio de energía libre de plegamiento de las proteínas es ridículamente pequeño (en torno a 40 kJ/mol) y que en él se compensan en gran medida la disminución de entropía que experimenta la molécula de proteína, el aumento de entropía del agua y los miles de interacciones entre átomos de la proteína y las moléculas de agua que la rodean. Esta baja estabilidad de las proteínas explica que, en ocasiones, una simple mutación genética se traduzca en una proteína defectuosa cuyo mal funcionamiento es causa de enfermedad. La forma y distribución de carga de la superficie de cada una de las 20.000 ó 30.000 proteínas distintas que nos componen a las personas determina su capacidad de reconocer y, en su caso, reaccionar, con otras moléculas biológicas (pequeñas moléculas, otras proteínas o los mismos genes). Las moléculas de agua ordenadas en la superficie de las biomoléculas intervienen a menudo en el proceso de reconocimiento. Para comprender cómo funcionan nuestras células es necesario conocer la estructura de cada una de estas proteínas y las asociaciones que forman entre sí. En principio, tanto lo uno como lo otro podría predecirse a partir de la secuencia de aminoácidos (que es fácil de conocer) mediante cálculos computacionales. En este campo se están produciendo avances importantes y ya es posible la simulación computacional del plegamiento de proteínas muy pequeñas. La dificultad principal parece consistir en nuestra carencia de modelos sencillos y precisos del agua y de las fuerzas que establece con los átomos de las proteínas. Igualmente, mediante cálculos computacionales, es posible diseñar moléculas que se unan en un determinado punto de la superficie de una proteína diana, bien sea para inactivarla, como en el caso de los inhibidores que se emplean para neutralizar la proteasa del virus del SIDA, bien para estabilizarla si presenta una mutación genética causante de alguna

enfermedad. De forma análoga, la estructura en doble hélice del ADN, la molécula que contiene los genes, depende en buena medida del efecto hidrófobo ejercido por el agua.

Esto no es todo. El agua hace todavía otra cosa extraordinaria por nosotros. La característica esencial de todos los seres vivos es su organización en células, que constituyen su frontera y confinan sus moléculas. Los más pequeños, las bacterias y algunos organismos eucariotas, constan de una sola célula. Los mayores estamos compuestos por muchas células especializadas, como los glóbulos rojos y blancos, las neuronas, etc. La frontera de las células es la membrana celular, formada por lípidos que tienen una parte hidrófila y otra hidrófoba. En contacto con el agua, estos lípidos se organizan espontáneamente dando lugar a una doble capa en cuyo interior ocultan sus partes hidrófobas dejando sus partes hidrófilas en las caras externas en contacto con el agua. Así se construye una estructura cerrada, como un saco, en la que quedan contenidas las biomoléculas celulares: proteínas, ácidos nucleicos, etc. El efecto hidrófobo del agua, consecuencia de su gran cohesión, resulta por tanto esencial para la aparición y evolución posterior de las células. Aunque las membranas celulares son en principio impermeables, algunas proteínas se ubican en ellas y actúan transportando materia entre el interior y el exterior celular. La simulación computacional de estos procesos es todo un reto.

6 Conclusión

Como se ha visto, el agua influye en nuestras vidas de muchas maneras. Constituye más de la mitad de nuestro cuerpo y sin ella morimos en pocos días. En todos los seres vivos actúa como disolvente, como reactivo y como producto. Pero lo más singular es que otorga forma a cada proteína, a los ácidos nucleicos y a cada una de nuestras células. Y la forma es la función.

Al margen de las imaginaciones de científicos y escritores, la vida que conocemos no es posible sin agua. Por eso la Humanidad envía naves espaciales a la Luna, a Marte y más allá en busca de agua. La colonización espacial es imposible sin ella. Cuando Churchill arengaba a los británicos a emprender la lucha contra los nazis les ofreció sangre, sudor y lágrimas, es decir agua, agua y más agua, que no es poco.

Pienso que urge comprender la estructura del agua y su relación con las moléculas biológicas y las estructuras que se construyen con ellas para poder entender la estructura de la vida, para aprender a cuidar de ella y para poder repararla cuando resulta necesario.

La sociedad nos encomienda esta tarea a los científicos, quienes debemos abordarla con una perspectiva sinceramente multidisciplinar en que la Física, la Química y la Biología aúnen esfuerzos hasta que resulte difícil distinguirlas.

El ser humano se ha pasado la vida mirando al agua, prendado del agua. Ahora va a resultar que, después de todo, nuestra fascinación por el agua es puro narcisismo.

Which spheres admit a topological group structure?

Ignacio Santa-María Megía

Depto. de Geometría y Topología. Facultad de Ciencias Matemáticas.

Universidad Complutense de Madrid

Abstract

It is well known since the 1940's that \mathbb{S}^0 , \mathbb{S}^1 and \mathbb{S}^3 are the only spheres admitting a topological group structure. In this short note we provide an easy and direct proof (without using Lie group theory nor dimension theory) of the fact that \mathbb{S}^{2n} does not admit such a structure for any $n > 0$. The proof is based upon the notion of group actions on a topological space; loosely speaking what makes possible this argument is that there are more self-homeomorphisms of a topological group than of an even sphere.

2000 MS Classification: 22-02.

Key Words: Topological group, sphere.

1 Introduction

The proof of the fact that the only Euclidean spheres that can be made into topological groups are \mathbb{S}^0 , \mathbb{S}^1 and \mathbb{S}^3 is given in [7, p. 144], it refers to a result from Cartan [2, p. 179] and uses Lie group theory and dimension theory for the proof.

Other proofs found in the literature use the fact that the only H-spaces among \mathbb{S}^n , $n \geq 0$, are those given by $n = 0, 1, 3, 7$ (see [1, Theorem 1.1.1]). Since a topological group must be an H-space, the only ones to test are for those values of n . Moreover, in [4, Theorem 1] it can be found a direct proof of the fact that \mathbb{S}^7 is not a Lie group and therefore not a topological group, because “*all locally euclidean groups are isomorphic to Lie groups*” [5, p. 213].

None of these proofs are elementary. The goal of this note is to present a more simple proof of the fact that no even dimensional sphere admits a topological group structure.

In order to make the paper self-contained we define the tools required for its development.

2 Preliminaries

In this section we provide the definition, some examples and some properties of topological groups. For a deeper comprehension of the subject read [6].

Definition 1. *Let G be a group (with multiplicative notation) and a topological space at the same time. Then G is said to be a topological group if the group operation and the inverse operation are continuous mappings:*

$$\begin{array}{ll} G \times G & \rightarrow G & \text{inv} : G & \rightarrow G \\ (f, g) & \mapsto f \cdot g & g & \mapsto g^{-1} \end{array}.$$

Example 1. *We now give the topological group structure for \mathbb{S}^n , $n \in \{0, 1, 3\}$.*

($n = 0$) *As a topological space it is the discrete space $\{-1, 1\}$ and if it is given a group structure we get \mathbb{Z}_2 , so $\mathbb{S}^0 \approx \mathbb{Z}_2$.*

($n = 1$) *Let us consider \mathbb{S}^1 as the unitary complex numbers, endowed with the complex product and with the topology induced from the usual one of \mathbb{C} . Clearly, \mathbb{S}^1 is a topological group and it is usually denoted by \mathbb{T} .*

($n = 3$) *We manage to see \mathbb{S}^3 in $\mathbb{C} \times \mathbb{C}$ by means of the following product:*

Let us represent each element (z, w) of $\mathbb{C} \times \mathbb{C}$ by a matrix of the form

$$\begin{pmatrix} z & w \\ -\bar{w} & \bar{z} \end{pmatrix}$$

and define the product of two elements as the matrix multiplication.

This representation permits us to write the Euclidean norm of such a (z, w) as

$$\|(z, w)\| = \sqrt[2]{\det(z, w)}.$$

When $\mathbb{C} \times \mathbb{C}$ is seen in this fashion it is called the quaternionic space and denoted by \mathbb{H} . Now it is clear that \mathbb{S}^3 is the set of unitary quaternions and that this product operation makes it a topological group since, as a complex function, it is continuous and the inversion map (which is the matrix inversion): $(z, w)^{-1} = (\bar{z}, -w)$ is also a continuous complex function in \mathbb{S}^3 .

Proposition 1. *Let G be a topological group. Then for each $a \in G$ the left and right translations, given by a , are homeomorphisms. Furthermore, the inversion map is also an homeomorphism.*

Proof. Let $a \in G$ and $L_a : G \rightarrow G$ (with $L_a(g) = a \cdot g$) be the left translation given by a . Then L_a is a composition of continuous functions and its inverse function is $L_{a^{-1}}$. Hence L_a is a homeomorphism (it follows analogously for the right translation $R_a : G \rightarrow G$, $R_a(g) = g \cdot a$).

To show that the inversion map is a homeomorphism, just notice that it is its own inverse (it is continuous by hypothesis). \square

Next, we define homogeneity in the context of topological spaces and we show that every topological group is homogeneous.

Definition 2. *A topological space X is said to be homogeneous if for any $x, y \in X$, there exists a homeomorphism $f : X \rightarrow X$ such that $f(x) = y$.*

Observation 1. *Every topological group is homogeneous. This follows by proposition 1, since given $a, b \in G$ we can define the homeomorphism $f = L_{a^{-1}} \circ R_b$, which verifies $f(a) = b$.*

But not every homogeneous topological space can be made into a topological group, the Sorgenfrey line is a counterexample.

Example 2. *The Sorgenfrey line is a homogeneous topological space but not a topological group.*

It is homogeneous: given a, b in the Sorgenfrey line, the map $f(x) = x + b - a$ sends a to b and is an homeomorphism since it is continuous, and its inverse, $f^{-1}(y) = y - b + a$, is also continuous.

It is not a topological group with the addition of real numbers because the inverse operation fails to be continuous.

Furthermore, it does not admit a topological group structure at all: every first countable topological group is metrizable but the Sorgenfrey line is first countable and not metrizable. Therefore, there is no group operation in \mathbb{R} that could turn the Sorgenfrey line into a topological group.

The two dimensional sphere is another example of an homogeneous topological space (think of rotations) but not a topological group, as we shall see.

3 \mathbb{S}^{2n} is not a topological group.

First of all, we recall some notions about group actions on topological spaces and the concept of degree of a continuous map from a topological space to itself. Let us also fix some notation: X is a topological space, G a group and $\text{Homeo}(X)$ the group of self-homeomorphisms of X .

Definition 3. We say that G acts on X if there exists an homomorphism $\Theta : G \rightarrow \text{Homeo}(X)$. For each $g \in G$ we write Θ_g instead of $\Theta(g)$.

If, in addition, $\Theta_g : X \rightarrow X$ has no fixed points for any $g \in G$ but for the identity (i.e., $\Theta_g(x) \neq x, \forall x \in X$ and $\forall g \in G \setminus \{e\}$), then the action is said to be free (or that G acts freely on X).

Observation 2. Every topological group acts freely on itself. Indeed, since translations are homeomorphisms we can define the map $L : G \rightarrow \text{Homeo}(G)$ such that $g \mapsto L_g$, which is an homomorphism. Moreover, L_g is a translation, so if $g \neq e$ then L_g has no fixed points.

The following definition, properties and proposition can be found in [3, pp. 134-135]. They are the tools we use to reach our goal. First, let us fix $n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$.

Let $f : \mathbb{S}^n \rightarrow \mathbb{S}^n$ be a continuous map. Now consider the induced endomorphism of the n^{th} -homology group of the n -sphere, $f_* : H_n(\mathbb{S}^n) \rightarrow H_n(\mathbb{S}^n)$. Since $H_n(\mathbb{S}^n) \simeq \mathbb{Z}$, there exists a unique integer d such that $f_*(\alpha) = d\alpha$ for every $\alpha \in H_n(\mathbb{S}^n)$.

Definition 4. We define the degree of f as $\deg(f) = d$.

Some properties of the degree that we shall use further on are:

- (i) $\deg(\text{id}) = 1$ where $\text{id} : \mathbb{S}^n \rightarrow \mathbb{S}^n$ is the identity map;
- (ii) if $f, g : \mathbb{S}^n \rightarrow \mathbb{S}^n$ are continuous maps, then $\deg(f \circ g) = \deg(f) \cdot \deg(g)$;
- (iii) let f and g be as above. Then, they are homotopic if and only if $\deg(f) = \deg(g)$;
- (iv) if f is the reflection of \mathbb{S}^n that interchanges the hemispheres determined by a fixed equator, then $\deg(f) = -1$;
- (v) let id^- be the antipodal map, then $\deg(\text{id}^-) = (-1)^{n+1}$;
- (vi) if $f : \mathbb{S}^n \rightarrow \mathbb{S}^n$ is a continuous map without fixed points, then $\deg(f) = (-1)^{n+1}$.

Hence from (iii), (v) and (vi) we get that every continuous map from the n -sphere in itself without fixed points is homotopic to the antipodal map. The converse statement is false, for if n is odd then (i), (iii) and (v) imply that the antipodal map is homotopic to the identity; and if n is even then (iv), (v) and (vi) imply that a reflection as in (iv) is homotopic to the antipodal map.

As a direct consequence of the definition of degree and its properties we get the next result [3, Proposition 2.29].

Proposition 2. \mathbb{Z}_2 is the only nontrivial group that can act freely on \mathbb{S}^n if n is even.

Proof. Let n be even and let G act freely on \mathbb{S}^n . Then there exists a homomorphism $\Theta : G \rightarrow \text{Homeo}(\mathbb{S}^n)$. Hence for each $g \in G$ we can compute the degree $\deg(\Theta_g)$. Furthermore, since Θ is an homomorphism, from **(i)** and **(ii)** we have the following equalities:

$$\deg(\Theta_g) \cdot \deg(\Theta_{g^{-1}}) = \deg(\Theta_g \circ \Theta_{g^{-1}}) = \deg(\Theta_e) = \deg(\text{id}) = 1.$$

So $\deg(\Theta_g) = \deg(\Theta_{g^{-1}}) = \pm 1$, because the degree must be an integer.

We can now construct a degree function $d : G \rightarrow \mathbb{Z}_2 = \{\pm 1\}$ as $d(g) = \deg(\Theta_g)$, which is an isomorphism. Indeed, d is an homomorphism by **(ii)** and because G acts freely on S^n we know that Θ_g has no fixed points for any $g \neq e$. So **(vi)** implies $\deg(\Theta_g) = -1$ and from **(i)** we have $\deg(\Theta_e) = 1$. Hence d is onto and has trivial kernel. \square

Now it is clear that \mathbb{S}^{2n} is not a topological group for any $n > 0$. Otherwise it would act freely on itself and by proposition 2 it would be isomorphic to \mathbb{Z}_2 , which is clearly a contradiction.

This statement can be set in a naive way: “If an even-dimensional sphere were a topological group, it would be isomorphic to the zero-dimensional one”.

Acknowledgments. I wish to thank Dr. Elena Martín Peinador for her valuable advice and guidance.

References

- [1] Adams, J.F., *On the non-existence of elements of Hopf invariant one*, Ann. Math., 2nd Ser., **72** No. 1, 20-104. (JSTOR).
- [2] Cartan, E., *La topologie des espaces représentatives des groupes de Lie*, L’Enseignement Math., **35**, 177-200.
- [3] Hatcher, A., *Algebraic Topology*, (Cambridge University Press). Also in the webpage <http://www.math.cornell.edu/hatcher/AT/AT.pdf>.
- [4] Jian, Z. and Senlin, X., *\mathbb{S}^7 without any construction of Lie group*, International Center for Theoretical Physics, unpublished preprint found at <http://streaming.ictp.trieste.it/preprints/P/88/404.pdf>.
- [5] Montgomery, D. and Zippin, L. *Small subgroups of finite-dimensional groups*, Ann. Math., 2nd Ser., **56**, No. 2, 213-241. (JSTOR).
- [6] Morris, Sidney A., *Pontryagin duality and the structure of locally compact Abelian groups*, London Math. Soc. Lecture Notes Series, **29**, (Cambridge University Press).
- [7] Samelson, H., *Über die Sphären, die als Gruppenräume auftreten*, Comm. Math. Helvetici, **13** 145-155. Accessible from the website <http://retro.seals.ch/digbib/home>.

Nuclearity of certain vector-valued sequence spaces

M. A. Ould Sidaty

École Normale Supérieure de Nouakchott

B.P. 990, Nouakchott, Mauritania

Abstract

In this note, we deal with the space of Λ -summable sequences from a locally convex space E , where Λ is a perfect sequence space. We make use of a result of M. Florencio and Pedro J. Paúl in [4] to give a characterization of the nuclearity of $\Lambda(E)$ in terms of that of Λ and E and the AK property.

2000 MS Classification: 46A17, 46B35, 46A45.

Key Words: sequence spaces, locally convex sequence spaces, AK-spaces, nuclearity, summability.

1 Introduction

A. Pietsch [10] in connection with the nuclearity of a locally convex space E introduced, for the first time, the spaces $\ell_p[E]$ and $\ell_p\{E\}$ respectively of weakly ℓ_p -summable and absolutely ℓ_p -summable sequences in E . This allowed him also to introduce and study the absolutely p -summing operators. Later, in case E is a normed space, J. S. Cohen [2] introduced the space $\ell_p\langle E \rangle$ of strongly p -summable sequences. He used this space together with the spaces $\ell_p[E]$ and $\ell_p\{E\}$ to define the strongly and the nuclear p -summing operators. The definition of $\ell_p\langle E \rangle$ was generalized to an arbitrary locally convex space E by H. Apiola [1] in order to get new conditions for nuclearity of E . H. Apiola studied the duality relations between the three spaces, namely $\ell_p[E]$, $\ell_p\{E\}$ and $\ell_p\langle E \rangle$. He also gave a characterization of nuclearity of E using these spaces. In [10], A. Pietsch introduced and studied also the space $\Lambda(E)$ of Λ -summable sequences in E , Λ being a perfect sequence space in the sense of Köthe endowed with its normal topology. Later M. Florencio and P. J. Paúl [3] considered the general case where Λ is no longer equipped with the normal topology, but with a general polar one. They obtained results on $\Lambda(E)$ such as the characterization of the AK property and then the relationship with the completion $\Lambda\tilde{\otimes}_\epsilon E$ of the injective tensor product $\Lambda \otimes_\epsilon E$. In [7] and [8], L. Oubbi and M. A. Ould Sidaty

gave a definition of strongly Λ -summable sequences. They then reconsidered the space $\Lambda(E)$ and obtained some of its properties. In [7], they mainly describe the continuous dual space of $\Lambda(E)$ in terms of strongly Λ^* -summable sequences in E' ; Λ^* being the α -dual of Λ and E' the dual of E . While in [8], they gave a characterization of the reflexivity of $\Lambda(E)$ in terms of that of Λ and E and the AK property, extending so the result stated in [9] for the normed case. In this note, we are concerned with the nuclearity of the locally convex space $\Lambda(E)$.

In section 1, we endow the space $\Lambda\langle E \rangle$ of all strongly Λ -summable sequences in E with a naturel topology in the spirit of [1] for $\ell_p\langle E \rangle$. We also show that the injections $\Lambda\langle E \rangle \subset \Lambda\{E\} \subset \Lambda(E) \subset \Lambda[E]$ are continuous. The section 2 is devoted to the nuclearity of $\Lambda(E)$. We show that if E is nuclear then all these spaces coincide, and that $\Lambda(E)_r = \Lambda(E)$, where $\Lambda(E)_r$ is the subspace of $\Lambda(E)$ consisting of the sequences which are the limit of their finite sections. Using a result of [3], we establish the theorem 3.3.

2 Preliminaries

Throughout this paper, Λ will be a perfect sequence space and E a sequentially complete Hausdorff locally convex space. The Köthe dual space of Λ will be denoted by Λ^* , while E' will stand for the topological dual of E . The collection of all absolutely convex, $\sigma(E', E)$ -closed and equicontinuous subsets of E' will be denoted by \mathcal{M} , while \mathcal{S} will denote a collection of closed, absolutely convex, normal and $\sigma(\Lambda^*, \Lambda)$ -bounded subsets of Λ^* such that Λ^* is the union of the members of \mathcal{S} and the latter is stable by homothety. We will then consider on Λ the polar topology $\tau_{\mathcal{S}}$ associated with the collection \mathcal{S} . This topology is generated by the seminorms

$$P_S(\alpha) := \sup\left\{\sum_n |\alpha_n \beta_n|, \beta = (\beta_n)_n \in S\right\}, S \in \mathcal{S}.$$

For an absolutely convex bounded subset A of a Hausdorff topological vector space F , let us denote by F_A the subspace of F generated by A . When no topology is specified on F_A , it will be endowed with the gauge $\|\cdot\|_A$ of A as a norm. We will then consider without any further mention the spaces E_B , E'_M , Λ_R and Λ^*_S , where B is a bounded subset of E , $M \in \mathcal{M}$, $S \in \mathcal{S}$ and R is a bounded absolutely convex subset of Λ . For every $M \in \mathcal{M}$, consider on E the seminorm P_M defined by

$$P_M(x) = \sup\{|a(x)|, a \in M\}.$$

A sequence $(x_n)_n \subset E$ is said to be Λ -summable (absolutely Λ -summable) if the series $\sum \alpha_n x_n$ converges (absolutely) in E for all $(\alpha_n)_n$ in Λ^* . It is weakly Λ -summable if $(a(x)_n)_n \in \Lambda$, for all $a \in E'$. The space of all Λ -summable (absolutely Λ -summable) sequences from E will be denoted by $\Lambda(E)$ ($\Lambda\{E\}$), while that of the weakly Λ -summable

ones will be designated by $\Lambda[E]$. Similarly, $\Lambda_S^*[E'_M]$ will stand for the weakly Λ_S^* -summable sequences from E'_M , $S \in \mathcal{S}$ and $M \in \mathcal{M}$. Following [7], we will then say that the sequence $(x_n)_n$ is strongly Λ -summable if for every $M \in \mathcal{M}$, the series $\sum a_n(x_n)$ converges for all $(a_n)_n \in \Lambda^*[E'_M]$. The space of all such sequences will be denoted by $\Lambda\langle E \rangle$.

Following [3], $\Lambda(E)$ will be equipped with the topology $\epsilon_{\mathcal{M},\mathcal{S}}$ generated by the family $(\epsilon_{S,M})_{S \in \mathcal{S}, M \in \mathcal{M}}$ of seminorms, where

$$\epsilon_{S,M}(x) = \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n a(x_n)|, a \in M, \alpha = (\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}} \in S \right\}, \quad \forall x = (x_n)_n \in \Lambda(E).$$

These seminorms turn out to be defined also on $\Lambda[E]$ so that $\Lambda(E)$ is a closed topological subspace of $\Lambda[E]$. Both spaces will henceforth be equipped with this topology. Notice that, if E and $(\Lambda, \tau_{\mathcal{S}})$ happen to be metrizable, then so is also $\Lambda[E]$. Hence, if E and $(\Lambda, \tau_{\mathcal{S}})$ are Fréchet spaces, then so are also $\Lambda[E]$, $\Lambda(E)$ and their closed subspaces $\Lambda[E]_r$ and $\Lambda(E)_r$.

We refer the reader to Section 30 of [6] and Chapter 2 of [13] for details concerning Köthe theory of sequence spaces and to [5] for the terminology and notations concerning the general theory of locally convex spaces.

In order to define a locally convex topology on $\Lambda\langle E \rangle$, we need the following

Proposition 2.1. *For all $S \in \mathcal{S}$ and $M \in \mathcal{M}$, $\sigma_{S,M}$ defined by*

$$\sigma_{S,M}(x) = \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} |a_n(x_n)|, a = (a_n)_n \in \Lambda_S^*[E'_M], \varepsilon_{S^\circ, M^\circ}(a) \leq 1 \right\},$$

for $x = (x_n)_n \in \Lambda\langle E \rangle$, is a seminorm on $\Lambda\langle E \rangle$.

Proof: It is enough to show that, for all $x \in \Lambda\langle E \rangle$, $\sigma_{S,M}(x)$ is finite. Define the linear mapping T_x from $\Lambda_S^*[E'_M]$ to ℓ_1 by $T_x((a_n)_n) = (a_n(x_n))_n$. Suppose that $(f^i)_i \subset \Lambda_S^*[E'_M]$ is a sequence which converges to $f := (f_n)_n$ and $(T_x(f^i))_i$ converges in ℓ_1 to $(\alpha_n)_n$.

By the continuity of the projections, $(f_n^i)_i$ converges to f_n for all $n \in \mathbb{N}$ and then $(f_n^i(x_n))_{i \in \mathbb{N}}$ converges to $f_n(x_n)$ as well. Indeed, for every $n \in \mathbb{N}$, if

$$j_n : E'_M \longrightarrow \mathbb{K}, \quad x' \longrightarrow x'(x_n),$$

then $|j_n(x')| \leq P_M(x_n) \|x'\|_M$, whereby j_n is continuous on E'_M . It follows that $(f_n(x_n))_n = (\alpha_n)_n$. This shows that the graph of T_x is closed. So, T_x is continuous and bounded on the unit ball of $\Lambda_S^*[E'_M]$ endowed with the norm $\varepsilon_{S^\circ, M^\circ}$. So, $\sigma_{S,M}(x)$ is finite. \square .

In the sequel $\Lambda\langle E \rangle$ will be equipped with the locally convex topology generated by the seminorms $(\sigma_{S,M})_{S \in \mathcal{S}, M \in \mathcal{M}}$, while (See e.g. [12]) the topology of $\Lambda\{E\}$ will be defined by the seminorms $\pi_{S,M}$, $S \in \mathcal{S}$, $M \in \mathcal{M}$, where

$$\pi_{S,M}(x) = \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} P_M(\alpha_n x_n), \alpha = (\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}} \in S \right\}, \quad \forall x = (x_n)_n \in \Lambda\{E\}.$$

Proposition 2.2. *The spaces Λ and E are closed subspaces of $\Lambda[E]$ and $\Lambda(E)$.*

Proof: 1. Let $k \in \mathbb{N}$. The mapping $I : E \longrightarrow \Lambda[E], t \longrightarrow te_k$, where t is at k^{th} place. It is clear that I is linear and injective. Let $S \in \mathcal{S}$ and $M \in \mathcal{M}$. Since $\varepsilon_{S,M}(te_k) = P_S(e_k)P_M(t)$, I is continuous. In other hand, if we choose S with $e_k \in S$ we get $P_M(t) = \varepsilon_{S,M}(te_k)$. So I is an isomorphism from E to the subspace $I(E) = \{te_k, t \in E\}$ of $\Lambda(E)$.

Let us prove that this subspace is closed in $\Lambda[E]$. Let $(t_i e_k)_i$ is a net in $I(E)$ which converges in $\Lambda[E]$ to $x = (x_n)_n$. For all $n \in \mathbb{N}, n \neq k$, the net $(I_n(t_i e_k))_i$ converges to x_n , so $x_n = 0$ and $x = x_k e_k \in I(E)$.

2. Now, fix $x_0 \in E, x_0 \neq 0$ and consider the mapping

$$J : \Lambda \longrightarrow \Lambda[E], \alpha = (\alpha_n)_n \longrightarrow \alpha x_0 = (\alpha_n x_0)_n.$$

Then $\varepsilon_{S,M}((\alpha_n x_0)_n) = P_S(\alpha)P_M(x_0)$, which proves the continuity of J . Let $M \in \mathcal{M}$ such that $P_M(x_0) \neq 0$, then $P_S(\alpha) = \frac{1}{P_M(x_0)}\varepsilon_{S,M}((\alpha_n x_0)_n)$. So, J is un isomorphism from Λ to $J(\Lambda)$. To prove that it is closed, let $(\alpha^i x_0)_i = ((\alpha_n^i x_0)_n)_i$ is a net in $J(\Lambda)$ which converge in $\Lambda[E]$ to $x = (x_n)_n$. For all $n \in \mathbb{N}$, the net $(\alpha_n^i x_0)_i$ converges to x_n , by the continuity of the projections. There exists $\alpha_n \in \mathbb{K}$, such that $(\alpha_n^i x_0)_i$ converges to $\alpha_n x_0$. Then, $x_n = \alpha_n x_0$. Let $a \in E'$ such that $a(x_0) = 1$, then $(\alpha_n)_n = (a(x_n))_n \in \Lambda$. \square

Proposition 2.3. *Let $\mathcal{B} \subset \Lambda(E)$. The following conditions are equivalent:*

1. \mathcal{B} is bounded in $\Lambda(E)$.
2. For all $M \in \mathcal{M}, A_M = \{(a(x_n))_n, (x_n)_n \in \mathcal{B}, a \in M\}$ is bounded in Λ .
3. For all $S \in \mathcal{S}, A_S = \{\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n x_n, (x_n)_n \in \mathcal{B}, (\alpha_n)_n \in S\}$ is bounded in E .

Proof: The result follows from the equalities

$$\begin{aligned} \varepsilon_{S,M}(x) &= \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n a(x_n)|, a \in M, \alpha = (\alpha_n)_{n \in \mathbb{N}} \in S \right\} \\ &= \sup \{P_S((a(x_n))_n), a \in M\} \\ &= \sup \left\{ P_M\left(\sum_n \alpha_n a(x_n)\right), \alpha = (\alpha_n)_n \in S \right\}. \end{aligned}$$

which hold for all $S \in \mathcal{S}, M \in \mathcal{M}$ and $x = (x_n)_n \in \mathcal{B}$. \square

Proposition 2.4. *Every sequence in E which is strongly Λ -summable in E is absolutely Λ -summable. Moreover, the inclusion $\Lambda\langle E \rangle \subset \Lambda\{E\}$ is continuous.*

Proof: Let $x = (x_n)_n \in \Lambda\langle E \rangle, M \in \mathcal{M}$ and $\alpha = (\alpha_n)_n \in \Lambda^*$. Let us prove that the series $\sum \alpha_n P_M(x_n)$ is absolutely convergent.

Let $\varepsilon > 0$ and $n \in \mathbb{N}$. Since $P_M(\alpha_n x_n) = \sup \{|a(\alpha_n x_n)|, a \in M\}$, there exists $a_n \in M$

such that $P_M(\alpha_n x_n) \leq \frac{\varepsilon}{2^n} + |\alpha_n(\alpha_n x_n)|$. So, $(\alpha_n a_n)_n \in \Lambda^*[E'_M]$. Indeed, if $f \in (E'_M)'$, we get

$$|\alpha_n f(a_n)| \leq |\alpha_n| |f(a_n)| \leq |\alpha_n| \|f\| \|a_n\|_M \leq \|f\| |\alpha_n|$$

By the normality of Λ^* , $(\|f\| |\alpha_n|)_n \in \Lambda^*$ and

$$(f(\alpha_n a_n))_n = (\alpha_n f(a_n))_n \in \Lambda^*.$$

The series $\sum \alpha_n P_M(x_n)$ is absolutely convergent since $x = (x_n)_n \in \Lambda\langle E \rangle$ and

$$\sum_{n=1}^k |\alpha_n| P_M(x_n) \leq \varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n f(a_n)|, \text{ for all } k \in \mathbb{N},$$

This last inequality shows that for all $\alpha \in \Lambda^*$, $x = (x_n)_n \in \Lambda\langle E \rangle$ and $M \in \mathcal{M}$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n P_M(x_n)| \leq \sigma_{S,M}(x).$$

So, the inclusion of $\Lambda\langle E \rangle$ in $\Lambda\{E\}$ is continuous. \square

Proposition 2.5. *Every sequence in E which is absolutely Λ -summable in E is Λ -summable. Moreover, the inclusion $\Lambda\{E\} \subset \Lambda(E)$ is continuous.*

Proof: Let $x = (x_n)_n \in \Lambda\{E\}$, $M \in \mathcal{M}$, $\alpha = (\alpha_n)_n \in \Lambda^*$ and $\varepsilon > 0$. Since the series $\sum \alpha_n P_M(x_n)$ is absolutely convergent, there exists $N \in \mathbb{N}$ such that for all $p \in \mathbb{N}$,

$$p \geq q \geq N \Rightarrow \sum_{n=q+1}^p |\alpha_n| P_M(x_n) \leq \varepsilon.$$

So,

$$P_M\left(\sum_{n=q+1}^p \alpha_n x_n\right) \leq \sum_{n=q+1}^p |\alpha_n| P_M(x_n) \leq \varepsilon.$$

Since E is sequentially complete, the series $\sum \alpha_n x_n$ is convergent. Moreover, for all $S \in \mathcal{S}$ and $M \in \mathcal{M}$, $\varepsilon_{S,M}((x_n)_n) \leq \pi_{S,M}((x_n)_n)$, which gives the continuity. \square

3 Nuclearity of $\Lambda(E)$

The following lemma will be needed to prove Theorem 3.2:

Lemma 3.1. *For every $M \in \mathcal{M}$ and $(a_n)_n \in \Lambda^*[E'_M]$, the set $S = \{(a_n(t))_n, t \in M^\circ\}$ is bounded in Λ .*

Proof: For $(\alpha_n)_n \in \Lambda$, define the linear mapping $\varphi : (E'_M)' \rightarrow \ell_1$ by $\varphi(f) = (\alpha_n f(a_n))_n$. It is not hard to show that the graph of φ is closed and then φ is continuous. So, $\sum_n |\alpha_n f(a_n)| \leq \|\varphi\| \|f\|$, for all $f \in (E'_M)'$. If $t \in M^\circ$, then the mapping f_t defined on E'_M by $f_t(a) = a(t)$ satisfies $\sum_n |\alpha_n f_t(a_n)| \leq \|\varphi\| \|f_t\|$, that is $\sum_n |\alpha_n a_n(t)| \leq \|\varphi\|$. So, S is bounded in Λ^* .

Theorem 3.2. *For every nuclear locally convex space E and a perfect sequence space Λ , $\Lambda\{E\} = \Lambda(E) = \Lambda[E]$, algebraically and topologically and $\Lambda\{E\} = \Lambda\langle E \rangle$, algebraically. Moreover, if \mathcal{S} is the family of all bounded sets of Λ^* , then this equality is topological.*

Proof: 1. Let us prove the equality $\Lambda(E) = \Lambda\{E\}$. By Proposition 2.5, we only have to show that $\Lambda(E) \subset \Lambda\{E\}$ with continuous injection. Since E is nuclear then, by 21.2.1 of [5], we have

$$\ell_1\{E\} = \ell_1(E) = \ell_1[E]. \quad (1)$$

Let $x = (x_n)_n \in \Lambda(E)$. For all $\alpha = (\alpha_n)_n \in \Lambda^*$, $(\alpha_n x_n)_n \in \ell_1(E) = \ell_1\{E\}$. Whereby, $x \in \Lambda\{E\}$ and $\Lambda\{E\} = \Lambda(E)$ algebraically. Now, let $M \in \mathcal{M}$. By (1), there exists $K > 0$ such that for all $x = (x_n)_n \in \ell_1(E)$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} P_M(x_n) \leq K P_M\left(\sum_{n=1}^{\infty} x_n\right).$$

If $S \in \mathcal{S}$ and $\alpha = (\alpha_n)_n \in S$ then, $(\alpha_n x_n)_n \in \ell_1(E)$, whereby

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n| P_M(x_n) \leq K P_M\left(\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n x_n\right).$$

We then have, for all $x = (x_n)_n \in \Lambda(E)$,

$$\begin{aligned} \pi_{S,M}(x) &= \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n| P_M(x_n), \alpha = (\alpha_n)_n \in S \right\} \\ &\leq K \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} |\alpha_n a(x_n)|, \alpha = (\alpha_n)_n \in S, a \in M \right\} \\ &= K \varepsilon_{S,M}(x). \end{aligned}$$

2. To prove the equality $\Lambda\langle E \rangle = \Lambda\{E\}$, it is enough, by Proposition 2.4, to show that $\Lambda\{E\} \subset \Lambda\langle E \rangle$ with continuous injection. Let $x = (x_n)_n \in \Lambda\{E\}$, $M \in \mathcal{M}$ and $a = (a_n)_n \in \Lambda^*[E'_M]$. Since E is nuclear there exists $N \in \mathcal{M}$ such that $N \supset M$ and the canonical injection from E'_M to E'_N is nuclear. Let $\lambda = (\lambda_i)_i \in \ell_1$ with $\|\lambda\|_{\ell_1} \leq 1$, an equicontinuous sequence $(f_i)_i$ in the topological dual of E'_M and a bounded sequence $(x'_i)_i \subset E'_N$ such that

$$\forall x' \in E'_M, x' = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_i f_i(x') x'_i.$$

We may and do assume that $(x'_i)_i \subset N$ and that $\sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i| \|f_i\| = 1$. We have

$$a_n(x_n) = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_i f_i(a_n) x'_i(x_n), \text{ for all } n \in \mathbb{N}.$$

Whereby, for all $k \in \mathbb{N}$,

$$\sum_{n=1}^k a_n(x_n) = \sum_{n=1}^k \left(\sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i f_i(a_n) x'_i(x_n) \right) = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i f_i \left(\sum_{n=1}^k x'_i(x_n) a_n \right),$$

and

$$\begin{aligned} \left| \sum_{n=1}^k a_n(x_n) \right| &= \left| \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i f_i \left(\sum_{n=1}^k x'_i(x_n) a_n \right) \right| \leq \sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i| \left| f_i \left(\sum_{n=1}^k a_n x'_i(x_n) \right) \right| \\ &\leq \sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i| \|f_i\| \left\| \sum_{n=1}^k a_n x'_i(x_n) \right\|_M. \end{aligned}$$

But,

$$\begin{aligned} \left\| \sum_{n=1}^k a_n x'_i(x_n) \right\|_M &= \sup \left\{ \left| \sum_{n=1}^k x'_i(x_n) a_n(t) \right|, t \in M^\circ \right\} \\ &\leq \sup \left\{ \sum_{n=1}^k |x'_i(x_n) a_n(t)|, t \in M^\circ \right\} \\ &\leq \sup \left\{ \sum_{n=1}^k P_M(x_n) |a_n(t)|, t \in M^\circ \right\} \\ &\leq \varepsilon_{S^\circ, M^\circ}((a_n)_n), \end{aligned}$$

for all $S \in \mathcal{S}$, such that $(P_M(x_n))_n \in S^\circ$.

So,

$$\left| \sum_{n=1}^k a_n(x_n) \right| \leq \left(\sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i| \|f_i\| \right) \varepsilon_{S^\circ, M^\circ}((a_n)_n).$$

If $(\varepsilon_n)_n$ is such that $|a_n(x_n)| = \varepsilon_n a_n(x_n)$, for all $n \in \mathbb{N}$, then

$$\sum_{n=1}^k |a_n(x_n)| \leq \left(\sum_{i=1}^{\infty} |\lambda_i| \|f_i\| \right) \varepsilon_{S^\circ, M^\circ}((\varepsilon_n a_n)_n) = \varepsilon_{S^\circ, M^\circ}((a_n)_n).$$

This shows that the series $\sum |a_n(x_n)|$ is convergent and that $(x_n)_n \in \Lambda \langle E \rangle$.

We also have,

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n(x_n)| \leq \sup \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} P_M(x_n) |a_n(t)|, t \in M^\circ \right\}.$$

Let $S_1 = \{(a_n(t))_n, t \in M^\circ\}$. By lemma 3.1, S_1 is bounded in Λ^* . If we choose $S \in \mathcal{S}$ such that $S_1 \subset S$, we will obtain $\sum_{n=1}^{\infty} |a_n(x_n)| \leq \pi_{S, M}(x)$.

So, $\sigma_{S, M}(x) \leq \pi_{S, M}(x), \forall x = (x_n)_n \in \Lambda \langle E \rangle$.

3. If E is nuclear then $\Lambda(E) = \Lambda[E]$ algebraically and topologically by (1) and the very definition of the topology of these spaces. \square .

We now give the main result:

Theorem 3.3. *Let E be a complete locally convex space and Λ be a perfect sequence space. Then $\Lambda(E)$ is nuclear if, and only if, Λ and E are nuclear.*

Proof: If $\Lambda(E)$ is nuclear, so are Λ and E by proposition 2.2. Inversely, suppose Λ and E are nuclear. Since E is nuclear, every weakly convergent sequence in E is convergent to the same limit, by 3.2.6(a) of [14]. Now, an application of ([3], Teorema) gives the equality

$$\Lambda(E) = \Lambda(E)_r.$$

But $\Lambda(E)_r = \Lambda \tilde{\otimes}_\varepsilon E$, by ([3], Proposición 2), so

$$\Lambda(E)_r = \Lambda \tilde{\otimes}_\varepsilon E = \Lambda \tilde{\otimes}_\pi E,$$

which is nuclear by 4.6.4 of [14]. □

Acknowledgements : This work was realized while the author was visiting Rabat. He would like to thank l'AGENCE UNIVERSITAIRE DE LA FRANCOPHONIE for the financial support. Thanks are also given to Professor Pedro J. Paúl (Seville) for good guidance and help.

References

- [1] H. Apiola: *Duality between spaces of p -summing operators and characterization of nuclearity.* Math. Ann. **219**, (1974), 53-64.
- [2] J. S. Cohen, *Absolutely p -summing, p -nuclear operators and their conjugates.* Math. Ann., **201** (1973), 177-200.
- [3] M. Florencio, Pedro J. Paúl: *Una representación de ciertos ε -productos tensoriales.* Actas de las Jornadas Matematicas Hispano Lusas. Murcia (1985),191-203.
- [4] M. Florencio, P. J. Paúl: *La propiedad AK en ciertos espacios de sucesiones vectoriales.* Proc. Eleventh Spanish-Portuguese Conference on Mathematics. **1**, 197-203, Dep. Mat. Univ. Extremadura, (**18**), (1987).
- [5] H. Jarchow: *Locally Convex Spaces.* B. G. Teuber stuttgart (1981).
- [6] G. Köthe: *Topological Vector Spaces I and II.* Springer-Verlag, (1979), Berlin, Heidelberg, New York.
- [7] L. Oubbi, M. A. Ould Sidaty: *Dual space of certain locally convex spaces.* Revista de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza. **59**:79-88, (2004).
- [8] L. Oubbi, M. A. Ould Sidaty: *Reflexivity of spaces of weakly summable sequences.* Rev. R. Acad. Cien. Serie A. Mat. Vol. 101 (1), 2007, pp. 5162. (2007).

- [9] M. A. Ould Sidaty : *Reflexivity and AK-property of certain vector sequence spaces*. Bull. Belg. Math. Soc., **10** (2003), 579-583.
- [10] E. Pietsch: *Nuclear locally convex spaces*. Springer-Verlag, (1972), Berlin, Heidelberg, New York.
- [11] E. Pietsch: *Verallgemeinerte Vollkommene Folgenräume*. Akademie-Verlag, Berlin (1962), Berlin, Heidelberg, New York.
- [12] R. C. Rosier: *Dual space of certain vector sequence spaces*. Pacific J. Math. 46, 487-501, (1973).
- [13] M. Valdivia Ureña: *Topics on locally convex spaces*. Amsterdam-New York-Oxford (1982).
- [14] Yau-Chuen Wong: *Schwartz Spaces, Nuclear Spaces and Tensor Products*. Lectures Notes 726. Springer-Verlag, (1979), Berlin, Heidelberg, New York.

On generating functions of modified Laguerre polynomials

S. Alam and A. K. Chongdar

Department of Mathematics

Bengal Engineering and Science University, Shibpur

P.O. Botanic Garden, Howrah - 711 103, India

Abstract

In this note, we have obtained some results on bilateral and trilateral generating functions of modified Laguerre polynomials. Furthermore, some comments are made on the results of Laguerre polynomials obtained by Das and Chatterjea [1] while deriving the bilateral and trilateral generating relations by using the operator obtained by double interpretations.

Key words: Laguerre polynomials, generating functions, special functions.

AMS-2000 Classification Code: 33C47

1 Introduction

In [1], Das and Chatterjea have claimed that the operator 'A', obtained by double interpretations to both the index (n) and the parameter (α) of the Laguerre polynomial in Weisner's group-theoretic method, given by

$$A = xy^{-1}z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial y} - xy^{-1}z \quad (1)$$

such that

$$A[y^\alpha z^n L_n^{(\alpha)}(x)] = (n+1)L_{n+1}^{(\alpha-1)}(x)y^{\alpha-1}z^{n+1} \quad (2)$$

and

$$\exp(aA)f(x, y, z) = \exp\left(-\frac{axz}{y}\right)f(x + axy^{-1}z, y + az, z) \quad (3)$$

in obtaining the following generating function in original:

$$(1+t)^\alpha \exp(-xt)L_n^{(\alpha)}(x+xt) = \sum_{m=0}^{\infty} \binom{m+n}{m} L_{n+m}^{(\alpha-m)}(x)t^m, \quad |t| < 1. \quad (4)$$

Finally they obtained the following theorems:

Theorem 1. *If there exists a generating function of the form*

$$F(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha-n)}(x) t^n, \quad (5)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(y) t^n = (1+t)^\alpha \exp(-xt) F\left(x+xt, \frac{yt}{1+t}\right), \quad (6)$$

where

$$\sigma_n(y) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \binom{n}{k} y^k. \quad (7)$$

Theorem 2. *If there exists a generating function of the form*

$$F(x, y, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha-n)}(x) g_n(y) t^n, \quad (8)$$

where $g_n(y)$ is an arbitrary polynomial, then

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(y, z) t^n = (1+t)^\alpha \exp(-xt) F\left(x+xt, y, \frac{zt}{1+t}\right), \quad (9)$$

where

$$\sigma_n(y, z) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \binom{n}{k} g_k(y) z^k. \quad (10)$$

Theorem 3. *If there exists a generating function of the form*

$$G(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha)}(x) t^n, \quad (11)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{k=0}^n a_k \binom{n}{k} L_n^{(\alpha-n+k)}(x) t^n = (1+z)^\alpha \exp(-xz) G(x+xz, tz). \quad (12)$$

To prove Theorema 1 and 2 they used result (4) and to obtain Theorem 3 they used the operator ‘A’ directly.

Here, we would like to mention that the authors of [1] perhaps fails to notice the work [2]. In fact, neither the operator ‘A’ nor the generating function (4) is new and they are found derived in [2] and the Theorems 1—3 are the direct consequences of them.

The aim at presenting this article is to obtain some results on the bilateral and trilateral generating functions involving the said polynomial. We would also like to point it out that the operator ‘A’, satisfying (2) and (3) (obtained by double interpretations) with the help of which Das and Chatterjea proved (4) and the theorems 1-3, is not only cumbrous but also unnecessary in the derivation of the aforementioned result (4) and the theorems. In fact, the operator obtained by single interpretation to the index in the study of modified Laguerre polynomials, $L_n^{(\alpha-n)}(x)$ by Weisner’s method is very much simple and straight forward even in deriving the nice extensions of the same.

The main results of the paper are given below:

Theorem 4. *If*

$$G(x, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) w^n, \quad (13)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(z) w^n = (1+w)^\alpha \exp(-xw) G\left(x(1+w), \frac{zw}{1+w}\right), \quad (14)$$

where

$$\sigma_n(z) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n+r}{k+r} z^k. \quad (15)$$

Theorem 5. *If*

$$G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) g_n(u) w^n, \quad (16)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(u, z) w^n = (1+w)^\alpha \exp(-xw) G\left(x(1+w), u, \frac{zw}{1+w}\right), \quad (17)$$

where

$$\sigma_n(u, z) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n+r}{k+r} g_k(u) z^k. \quad (18)$$

Theorem 6. *If*

$$G(x, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_{n+r}^{(\alpha)}(x) w^n, \quad (19)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{k=0}^n a_k \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) w^k = (1+z)^\alpha \exp(-xz) G(x(1+z), zw). \quad (20)$$

Theorem 7. *If*

$$G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_{n+r}^{(\alpha)}(x) g_n(u) w^n, \quad (21)$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n(x, u, v) w^n = (1+w)^\alpha \exp(-xw) G(x(1+w), u, vw), \quad (22)$$

where

$$\sigma_n(x, u, v) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) g_k(u) v^k. \quad (23)$$

In the next section we first proceed to prove the result (4) by using the operator obtained by single interpretation to the index (n) of the polynomial under consideration.

2 Derivation of the results

At first we consider the following operator R :

$$R = xy \frac{\partial}{\partial x} - y^2 \frac{\partial}{\partial y} - xy + \alpha y \quad (24)$$

such that

$$R \left(L_n^{(\alpha-n)}(x)y^n \right) = (n+1)L_{n+1}^{(\alpha-n-1)}(x)y^{n+1}. \quad (25)$$

We now define the corresponding extended group generated by R as follows:

$$e^{wR} f(x, y) = e^{-wxy} (1 + wy)^\alpha f \left(x(1 + wy), \frac{y}{1 + cy} \right). \quad (26)$$

Now using (26), we obtain

$$e^{wR} \left(L_n^{(\alpha-n)}(x)y^n \right) = e^{-wxy} (1 + wy)^{\alpha-n} L_n^{(\alpha-n)} \left(x(1 + wy) \right) y^n.$$

But, using (25), we obtain

$$e^{wR} \left(L_n^{(\alpha-n)}(x)y^n \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{w^m}{m!} (n+1)_m L_{n+m}^{(\alpha-n-m)}(x)y^{n+m}. \quad (27)$$

Equating (26) and (27), we get

$$e^{-wxy} (1 + wy)^{\alpha-n} L_n^{(\alpha-n)} \left(x(1 + wy) \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \binom{n+m}{m} L_{n+m}^{(\alpha-n-m)}(x) (yw)^m. \quad (28)$$

Replacing wy by t in (28), we get

$$e^{-xt} (1 + t)^{\alpha-n} L_n^{(\alpha-n)} \left(x(1 + t) \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \binom{n+m}{m} L_{n+m}^{(\alpha-n-m)}(x) (t)^m \quad (29)$$

Finally if we write $\alpha = \alpha + n$ on both sides of (29), we get

$$e^{-xt} (1 + t)^\alpha L_n^{(\alpha)} \left(x(1 + t) \right) = \sum_{m=0}^{\infty} \binom{n+m}{m} L_{n+m}^{(\alpha-m)}(x) (t)^m, \quad (30)$$

which is obtained by Das and Chatterjea ((1.4) of [1]).

Now we shall proceed to prove the Theorems 4-7 of this paper.

Proof of Theorem 4: Now

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} (wy)^n L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(z) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} (wy)^n L_{n+r}^{(\alpha-n)}(x) \sum_{k=0}^n \binom{n+r}{k+r} a_k z^k \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (wy)^{n+k} L_{n+k+r}^{(\alpha-n-k)}(x) a_k z^k \binom{n+k+r}{k+r} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (wyz)^k \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k+r}{k+r} L_{n+k+r}^{(\alpha-n-k)}(x) (wy)^k \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (wyz)^k e^{-xwy} (1+wy)^{\alpha-k} L_{k+r}^{(\alpha-k)}(x') \\
&= e^{-xwy} (1+wy)^{\alpha} \sum_{k=0}^{\infty} a_k L_{k+r}^{(\alpha-k)}(x') \left(\frac{wyz}{1+wy} \right)^k \\
&= e^{-xwy} (1+wy)^{\alpha} G\left(x', \frac{wyz}{1+wy}\right) \\
&= e^{-xwy} (1+wy)^{\alpha} G\left(x(1+wy), \frac{wyz}{1+wy}\right),
\end{aligned}$$

which, on putting $y=1$, reduces exactly to Theorem 4.

Cor-1: If we put $r=0$ in Theorem 4 then we get the following result:

If

$$G(x, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha-n)}(x) w^n,$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(z) w^n = (1+w)^{\alpha} \exp(-xw) G\left(x(1+w), \frac{zw}{1+w}\right),$$

where

$$\sigma_n(z) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n}{k} z^k.$$

which is Theorem 1 of Das and Chatterjea.

Proof of Theorem 5: Proof of Theorem 5 is exactly similar to Theorem 4 and the calculation is a routine one.

Cor-2: If we put $r=0$ in theorem 5 then we get

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n^{(\alpha-n)}(x) \sigma_n(u, z) w^n = (1+w)^{\alpha} \exp(-xw) G\left(x(1+w), u, \frac{zw}{1+w}\right),$$

where

$$\sigma_n(u, z) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n}{k} g_k(u) z^k,$$

which is Theorem 2, obtained by Das and Chatterjea.

Proof of Theorem 6:

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} (w)^n \sigma_n(x, v) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} (w)^n \sum_{k=0}^n a_k \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) v^k \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} (w)^{n+k} \sum_{k=0}^{\infty} a_k \binom{n+k+r}{k+r} L_{n+k+r}^{(\alpha-n)}(x) v^k \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (wv)^k \sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+k+r}{k+r} L_{n+k+r}^{(\alpha-n)}(x) w^n \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} a_k (wv)^k e^{-xw} (1+w)^\alpha L_{k+r}^{(\alpha)}(x') \\
&= e^{-xw} (1+w)^\alpha \sum_{k=0}^{\infty} a_k L_{k+r}^{(\alpha)}(x') (wv)^k \\
&= e^{-xw} (1+w)^\alpha G\left(x(1+w), wv\right),
\end{aligned}$$

which is Theorem 6.

Cor-3: If we put $r=0$ in theorem 6 then we get the following result:

If

$$G(x, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha)}(x) w^n,$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{k=0}^n a_k \binom{n}{k} L_n^{(\alpha-n+k)}(x) w^k = (1+z)^\alpha \exp(-xz) G(x(1+z), zw).$$

which is Theorem 3 of Das and Chatterjea.

Proof of Theorem 7: Proof of Theorem 7 is exactly similar to Theorem 6 and the calculation is a routine one.

Cor-4: If we put $r=0$ in theorem 7, then we get the following result:

If

$$G(x, u, w) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n L_n^{(\alpha)}(x) g_n(u) w^n,$$

then

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n(x, u, v) w^n = (1+w)^\alpha \exp(-xw) G\left(x(1+w), u, wv\right),$$

where

$$\sigma_n(x, u, v) = \sum_{k=0}^n a_k \binom{n}{k} L_n^{(\alpha-n+k)}(x) g_k(u) v^k,$$

which is found derived in [].

3 Applications

3.1 Application of Theorem 6

A.1: As an application of Theorem 6, we consider the following generating relation [3]:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \binom{n+m}{n} L_{m+n}^{(\alpha)}(x) t^n = (1-t)^{-\alpha-m-1} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) L_m^{(\alpha)}\left(\frac{x}{1-t}\right) \quad (31)$$

If in our theorem, we take

$$a_n = \binom{n+m}{n},$$

then

$$G(x, t) = (1-t)^{-\alpha-m-1} \exp\left(-\frac{xt}{1-t}\right) L_m^{(\alpha)}\left(\frac{x}{1-t}\right) \quad (32)$$

Therefore by the application of our Theorem 6 we get the following generalization of the result (31):

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{k=0}^n \binom{m+k}{k} \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) w^k \\ &= (1+z)^\alpha (1-zw)^{-\alpha-m-1} \exp\left(\frac{-xz(1+w)}{1-zw}\right) L_m^{(\alpha)}\left(\frac{x(1+z)}{1-zw}\right) \end{aligned} \quad (33)$$

A.2: We now consider the following generating relation [4]:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \binom{m+n}{n} \frac{(\lambda)_n}{(\alpha+m+1)_n} L_{m+n}^{(\alpha)}(x) t^n \\ &= \binom{\alpha+m}{m} (1-t)^{-\lambda} \phi_2\left[-m, \lambda; \alpha+1; x, \frac{xt}{t-1}\right]. \end{aligned} \quad (34)$$

Now, if in our theorem, we take

$$a_n = \binom{m+n}{n} \frac{(\lambda)_n}{(\alpha+m+1)_n},$$

then

$$G(x, t) = \binom{\alpha+m}{m} (1-t)^{-\lambda} \phi_2\left[-m, \lambda; \alpha+1; x, \frac{xt}{t-1}\right]$$

Therefore, by the application of our Theorem 6, we get the following generalization of (34)

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{k=0}^n \binom{m+k}{k} \frac{(\lambda)_k}{(\alpha+m+1)_k} \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) w^k \\ &= (1+z)^\alpha \exp(-xz) \binom{\alpha+m}{m} (1-zw)^{-\lambda} \phi_2\left[-m, \lambda; \alpha+1; x(1+z), \frac{x(1+z)zw}{zw-1}\right]. \end{aligned}$$

3.2 Application of Theorem 7

As an application of our Theorem 7, we consider the following generating relation [4]:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(r+n)!}{(\beta+1)_n} L_{n+r}^{(\alpha)}(x) L_n^{(\beta)}(u) w^n \\ &= (\alpha+1)_r e^x (1-w)^{-\alpha-r-1} \psi_2 \left[\alpha+r+1; \beta+1, \alpha+1; \frac{uw}{w-1}, \frac{x}{w-1} \right] \end{aligned} \quad (35)$$

where $|w| < 1$.

If in our Theorem 7, we take

$$a_n = \frac{(r+n)!}{(\beta+1)_n}, \quad g_n(u) = L_n^{(\beta)}(u),$$

then

$$G(y, x, t) = (\alpha+1)_r e^x (1-w)^{-\alpha-r-1} \psi_2 \left[\alpha+r+1; \beta+1, \alpha+1; \frac{uw}{w-1}, \frac{x}{w-1} \right].$$

Therefore, by the application our Theorem 7, we get the following generalization of (35)

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n(x, u, w) v^n \\ &= (\alpha+1)_r (1+w)^\alpha e^x (1-wv)^{-\alpha-r-1} \psi_2 \left[\alpha+r+1; \beta+1, \alpha+1; \frac{uvw}{wv-1}, \frac{x(1+w)}{wv-1} \right] \end{aligned}$$

where

$$\sigma_n(x, u, w) = \sum_{k=0}^n \frac{(r+k)!}{(\beta+1)_k} \binom{n+r}{k+r} L_{n+r}^{(\alpha-n+k)}(x) L_k^{(\beta)}(u) v^k.$$

References

- [1] Sarama Das and Chatterjea S.K., On a partial differential operator for Laguerre polynomials, Pure Math. Manuscript, 4(1985), 187-193.
- [2] Chongdar A. K., Some generating functions involving Laguerre polynomials, Bull. Cal. Math. Soc., 76(1984), 262-269.
- [3] Rainville E.D., Special Functions, Macmillan (1960), New York.
- [4] Srivastava H.M. and Manocha H.L., A Treatise on Generating Functions, Halsted Press (Ellis Horwood Limited) Chichester(1984), P-132.

Estudio teórico de la afinidad de los ácidos húmicos por los cationes Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} y CH_3Hg^+

Ricardo Vivas-Reyes*, Eduardo Arguello, Hernán Ayazo

Grupo de Química Cuántica y Teórica de la Universidad de Cartagena, Departamento de Química.
Campus de Zaragocilla. Cartagena-Colombia.

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron dos modelos estructurales del monómero de los ácidos húmicos: el modelo Steelink y el modelo TNB. Las moléculas de menor energía fueron obtenidas por PM3, para cada modelo, se les calculó una serie de descriptores basados en DFT y el principio HSAB como lo son: la dureza, la suavidad global y local, la Función de Fukui tanto en vacío como en medio acuoso utilizando dos modelos de solvatación: el modelo IPCM y el modelo de solvatación discreta. También se estudió la estabilidad de los diferentes complejos formados entre la molécula RSSRSSR (TNB) con Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ y Ag^+ estos cálculos se hicieron a nivel HF/LanL2dz para el vacío y HF/STO-3G para las moléculas en medio solvatado. Se observó que el solvente afecta los diferentes sitios de reactividad en forma diferente para cada grupo funcional. Finalmente se encontró que en la hélice modelada por Stein y colaboradores, existe alta reactividad y afinidad por los cationes metálicos tanto en el interior de la hélice como en aquellas caras donde se encuentran los grupos carboxilatos, mientras que las caras adyacentes a estas son por el contrario hidrofóbicas y de poca afinidad por los cationes metálicos estudiados.

Palabras claves: Ácidos húmicos, DFT, descriptores de reactividad, HSAB, cationes metálicos.

Abstract.

In this work were study two structural models to the humics acids, the Steelink y and the TNB models. The molecules with the minor energy were obtained through the PM3 calculations. For all the molecules were calculated a series of chemical descriptors such as hardness, softness (global and local), Fukui function using two model of solvation: The IPCM and the discrete solvation. Also was studied the stability of several complex formed between the RSSRSSR molecule (TNB) with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ y Ag^+ , these calculations were performed a HF/LanL2dz (vacuum) and HF/STO-3G (solvent) level of calculation.

Was observed that the solvent affect the reactivity of the different sites in different ways for each one of the functional group present in the molecules. Finally the helix modeled by Stein et al, has a high reactivity and affinity for metal cations. Although there are different reactivities inside and outside of the helix, thus the reactivity where carboxylic group are presented are higher. Meanwhile the adjacent faces are hydrophobic and with a very low affinity by the cations here studied.

Key words: Humics acids, DFT, reactivity descriptors, HSAB, metal cations.

1. Introducción

Los ácidos húmicos (HA) son un tipo de sustancias muy abundantes en toda la corteza terrestre [1,2]. En el medio terrestre los HA producen efectos benéficos al suelo, son encontrados también en el tracto gastrointestinal, en la sangre de humanos y animales y son metabolizados en el hígado [3]. Tienen una fuerte afinidad por algunos cationes metálicos, propiedad que se cree está relacionada con muchas enfermedades de tipo cancerígeno. [4]

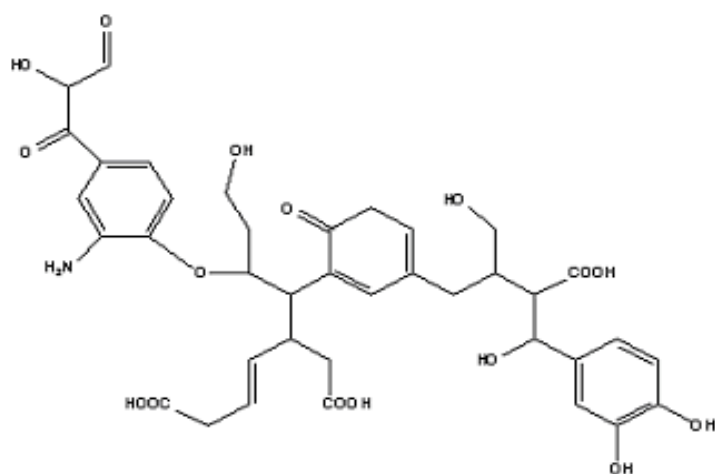
Aunque los HA han sido estudiados extensivamente por sus notables propiedades ambientales, bioquímicas, y terapéuticas, pocos estudios teóricos se han llevado a cabo, debido en parte a la gran diversidad estructural [5,6]. Aunque existen discrepancias entre las estructuras propuestas estas, poseen semejanzas en cuanto al número y tipo de grupos funcionales presentes [4]. Los modelos de HA tomados para este estudio poseen múltiples centros quirales. Estos modelos son el Steelink [7] y el modelo TNB (Temple-Northeastern-Birmingham) Figura 1). [8]

Algunos estudios experimentales y teóricos sobre los HA han sido realizado con el fin de evaluar principalmente su capacidad adsorbente de cationes metálicos como Fe, Cu y Hg [4,9]. Sin embargo, muy pocos estudios se han llevado a cabo con el fin de saber cómo estas sustancias interactúan con estos iones, sobre qué sitios, y cuáles son las estructuras de los complejos formados. En este trabajo se analizó los posibles sitios de interacción más probables de los HA para formar enlace con los iones metálicos y la estabilidad de los complejos que se forman [10]. Para hacer este estudio se utilizó una serie de descriptores basados en la teoría del funcional de densidad (DFT), los cuales son ideales para tratar este tipo de problema, ya que con su uso se pueden caracterizar e identificar los sitios más reactivos de una molécula. [11]

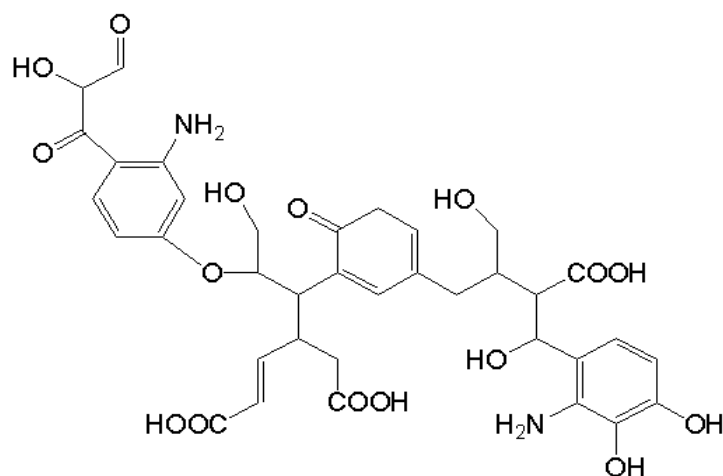
2. Método

Para este estudio se calcularon una serie de parámetros tales como la dureza global, la suavidad (global y local), la función de Fukui, la población electrónica y el potencial electrostático (MEP), los cuales se emplearon como descriptores de la reactividad para la interpretación de las propiedades moleculares de los HA. Un análisis detallado de estos descriptores moleculares de la reactividad puede ser encontrado en diversos artículos especializados del área. [11-21]

Los cálculos se realizaron con la ayuda del programa Gaussian, [22] las geometrías de los 14 estereoisómeros fueron optimizadas a nivel PM3 [23]. Estas mismas geometrías fueron corridas posteriormente a un nivel DFT utilizando el funcional B3LYP junto con la función de base 6-31+G(d) [24], empleando el modelo IPCM, para la solvatación. Los resultados obtenidos de este cálculo se utilizaron posteriormente para el cálculo de los descriptores de reactividad química.



(a) Modelo Steelink



(b) Modelo TNB

Figura 1. Estructuras moleculares de los modelos Steelink y TNB

Se evaluaron las energías de estabilización de los complejos formados entre el modelo TNB y los cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} y CH_3Hg^+ a nivel PM3 y Hartree-Fock con la función de base LANL2DZ. La geometría de los complejos de partida se corrió a nivel PM3 con los cationes cada átomo de los grupos ligandos a una distancia inicial de 2 Å. Luego esta geometría se tomo como punto de partida del cálculo de las energías de los mismos complejos a nivel Hartree-Fock. [25]

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se puede observar la geometría optimizada del estereoisómero RSSRSSR del modelo TNB, que fue el estereoisómero de menor energía (Tabla 1), ya que la presencia de múltiples puentes de hidrógeno le proporcionan una mayor estabilidad a la estructura. La geometría del estereoisómero RSSRSSR tiene 5 puentes de hidrógeno intramoleculares. Estos puentes de hidrógeno se presentan entre: los átomos O10 y O11 (Figura 3), ambos con el hidrógeno del O6 con longitudes de enlace de 1.73 Å y 3.13 Å respectivamente; el átomo O8 y el hidrógeno del O16 con una longitud de enlace de

1.747 Å; el átomo O9 y el hidrógeno del O17 con una longitud de enlace de 1.754 Å; el N18 y el hidrógeno del O13 con una longitud de enlace de 1.81 Å.

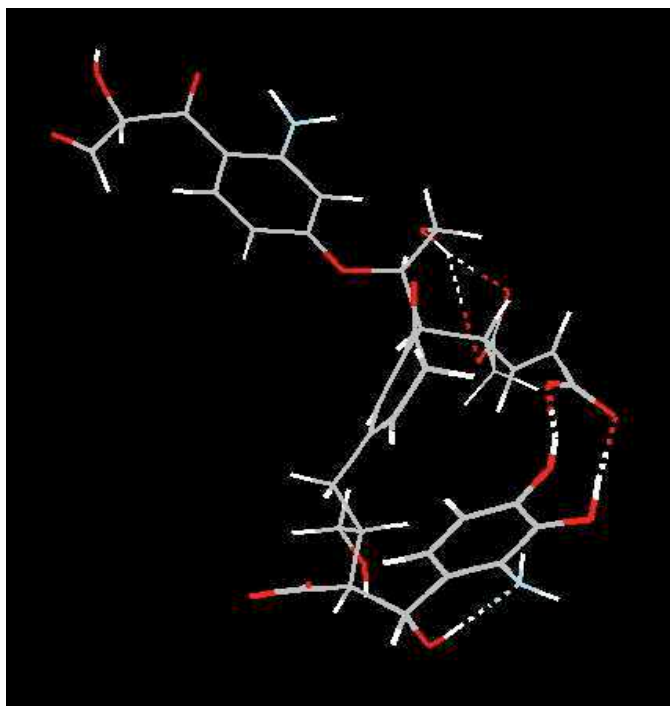


Figura 2. Geometría de menor energía del estereoisómero RSSRSSR del modelo TNB.

La Figura 4(a) corresponde a la geometría optimizada del estereoisómero SRRSRSR, este estereoisómero posee un par de puentes de hidrógeno, los cuales se encuentran localizados entre los átomo O14 y el hidrógeno del O12 con una longitud de enlace de 1.748 Å y el otro puente de hidrógeno está localizado entre el átomo de oxígeno O15 y un átomo de hidrógeno del N18 con una longitud de 1.762 Å. En general en estas geometrías se observa dos características principales las cuales determinan las diferencias energéticas entre las diferentes estructuras. Una es la formación de diferente número de puentes de hidrógeno y la otra es qué tan próximas o separadas se encuentran las diferentes regiones entre sí, ya que si las estructuras posean sus partes lo más separadas posible tiene como consecuencia que se disminuya la repulsión de Van der Waals y por tanto la energía del estereoisómero.

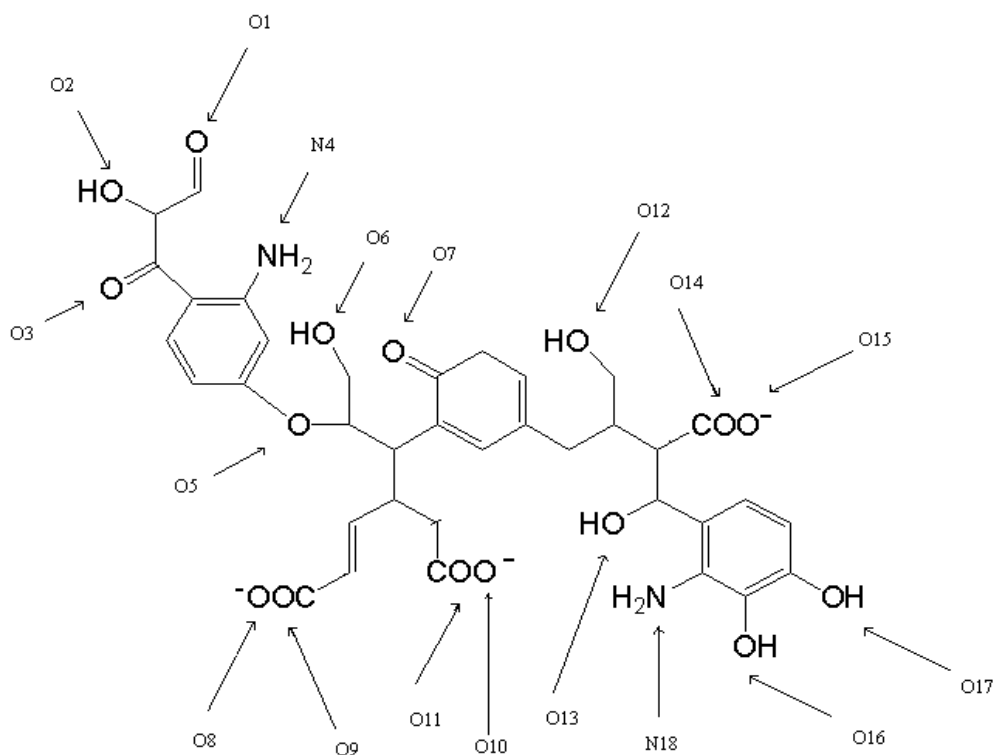


Figura 3. Clave que representa, para ambos modelos, los átomos de los grupos funcionales candidatos a ser ligandos de los cationes metálicos.

Estas características explican el orden de energías resultante para el conjunto de estereoisómeros mostrados en la Tabla 1. En el caso del RSSRSSR el hecho de presentar el mayor número de puentes de hidrógeno explica el que esta molécula presente la menor energía. En el estereoisómero SRRSRSR, sus partes se encuentren relativamente separadas entre si explicándose que este estereoisómero sea el siguiente en energía, pese a tener solamente dos puentes de hidrógeno en su estructura. En el caso del SRRRSRS se observa que hay dos puentes de hidrógenos pero el hecho que tenga regiones muy cercanas entre si hace aumentar la energía con relación a SRRSRSR. Las estructuras mostradas en las Figuras 4(c) y 4(d) tienen solo un puente de hidrógeno, sin embargo, el puente de hidrógeno que poseen estos estereoisómeros se encuentra localizado entre un átomo de oxígeno (O15) y el átomo de hidrógeno enlazado a O13, el cual posee una carga positiva de 0.300 ua y una distancia de enlace de 1.75 Å mientras que el átomo de hidrógeno del puente de hidrógeno de la estructura RRRSRSS posee una carga de 0.083 ua y se encuentra a una distancia de 3.14 Å, lo que hace que esta interacción sea más fuerte y por lo tanto tenga una menor energía que SRRSSRR. De acuerdo al análisis anterior se eligieron los dos estereoisómeros de menor energía que para el modelo Steelink fue el RRRSRSS y para el modelo TNB el RSSRSSR.

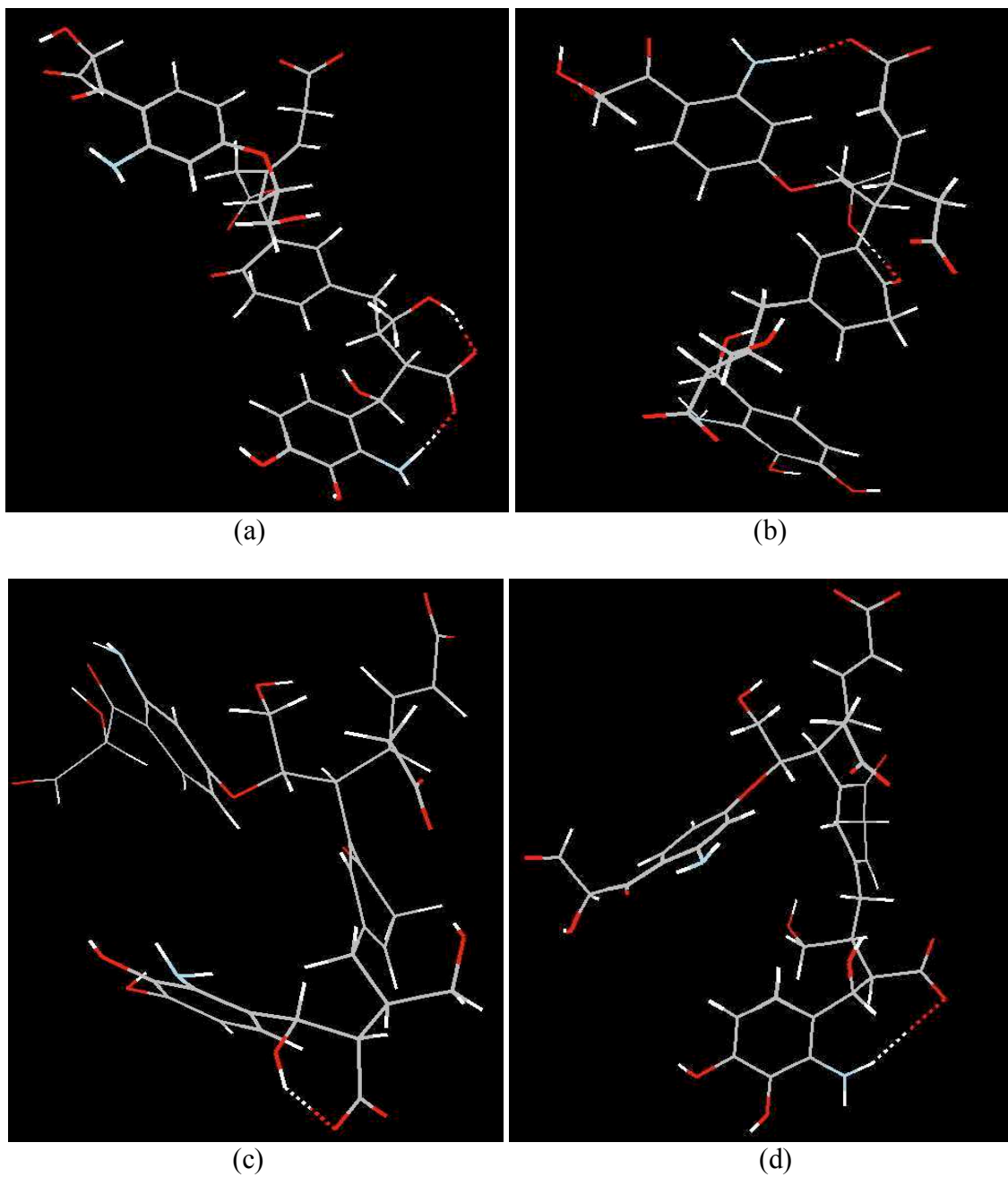


Figura 4. Geometrías de menor energía del modelo TNB de los estereoisómeros: (a) SRRRSR (b) SRRRSRS (c) SRRSSRR (d) RRRSRSS

Tabla 1. Energías y durezas calculadas a nivel PM3 de los 14 estereoisómeros iniciales.

Monómero de HA modelo TNB	Energías (kJ)	η (eV)	Monómero de HA modelo Steelink	Energías (kJ)	η (eV)
SRRSRSR	-2504.691	3.33	SRRSRSR	-2610.4244	3.00
RRRSSRS	-2461.208	3.03	SRRSSRR	-2621.6639	3.32
RRRSRSS	-2451.052	2.82	SRRRSRS	-2632.7487	3.38
RSSRSSR	-2522.475	3.73	RRRSSRS	-2634.9946	3.45
SRRRRSS	-2462.739	3.04	RSSRSSR	-2645.3047	3.53
SRRRSRS	-2488.478	3.21	SRRRRSS	-2649.0460	3.63
SRRSSRR	-2466.549	3.07	RRRSRSS	-2674.5761	3.87

Los átomos de los grupos funcionales candidatos a estar enlazados con los iones metálicos son aquellos que tengan asociados con ellos la mayor carga negativa (Tabla 2), en este caso los oxígenos de los grupos carboxilatos A y B, con cargas de -0.681 y -0.667 ua que corresponde a O9; y -0.662 y -0.677 ua que corresponden a O10 del modelo Steelink y TNB respectivamente. Esto se debe a la alta densidad electrónica presente en estos grupos. Sin embargo, el número de puentes de hidrógeno, hacen que varíe el orden. Es el caso del O6, O12 y O13 los cuales forman puentes de hidrógeno (Figura 5) lo que los hace más negativos. Sin embargo los oxígenos en el grupo catecol presentan una menor carga negativa debido a la deslocalización de los electrones π del anillo bencénico.

Cuando los HA son modelados en medio acuoso se observa un incremento en la carga atómica de los átomos de unos grupos y una disminución en otros. Por ejemplo, dentro de los que disminuyen su carga negativa se encuentran el carbonilo O1, el cual varía de -0.347 a -0.332 ua en el modelo Steelink y de -0.338 a -0.319 ua en el TNB y dentro de los que aumenta su carga negativa están los oxígenos de los hidroxilos y de los carboxilatos, el O12 aumenta de -0.412 a -0.470 ua en el modelo Steelink, el O9 de -0.667 a -0.794 ua en el TNB y el O11 de -0.631 a -0.692 ua en el TNB. Esto se debe al reordenamiento que experimenta la densidad electrónica de la molécula al interactuar con las moléculas de agua. Estas se orientan de tal forma que sus extremos parcialmente positivos interactúan con los átomos de oxígeno de los ligandos induciendo en estos una mayor concentración de carga negativa esto da como resultado un aumento en la carga positiva de los átomos vecinos.

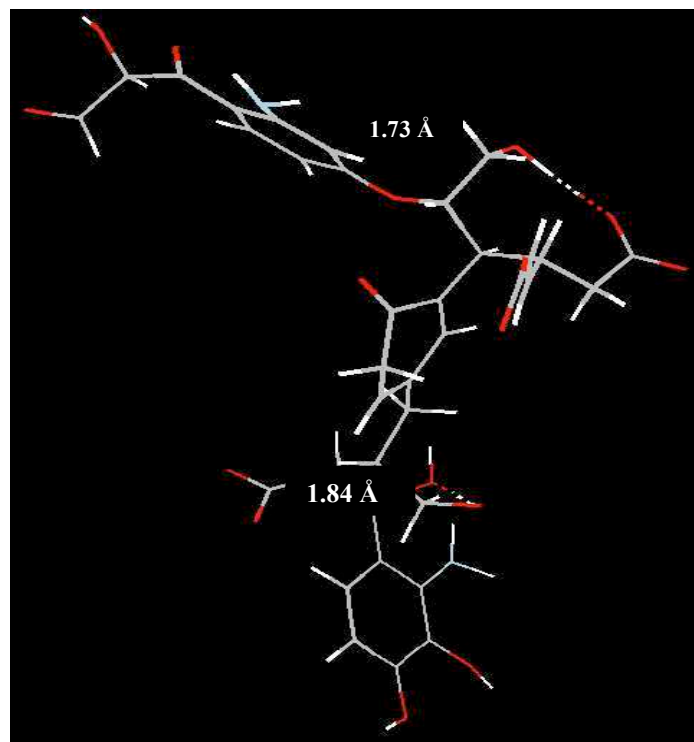


Figura 5. Geometría elegida de TNB RSSRSSR resultante de una optimización PM3 en la cual se esbozan los puentes de hidrógeno presentes

El MEP fue calculado sobre todos los grupos funcionales señalados en la Figura 6 a nivel PM3. Se observa que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno y carbono, mientras que los valores negativos rodean los átomos de oxígeno O10 y O11 (Figura 7a) indicando que estos son los sitios de mayor susceptibilidad para que ocurra un ataque electrofílico en esta región. En la Figura 7(b) se muestra el MEP que corresponde a la región E (Figura 6). Aquí se observa, que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono que conforman la estructura cíclica, y los valores negativos rodean el átomo de oxígeno O7 y todos los átomos de carbono de esta estructura cíclica a excepción del enlazado directamente a este átomo de oxígeno. La Figura 8(a) muestra el MEP que corresponde a la región D. Se observa, que los valores positivos están alrededor de los átomos de hidrógeno de los grupos fenólicos y del amino, y que los valores negativos se encuentran sobre el anillo y los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos. La Figura 8(b) muestra el MEP del grupo hidroxilo del O12, observándose, que hay valores positivos alrededor de los átomos de hidrógeno y que los valores negativos están alrededor de los átomos de carbono y sobre el átomo de oxígeno O12.

Tabla 2. Cargas de Mulliken para ambos modelos tanto en vacío como en medio acuoso a nivel B3LYP/6-31+g(d) y utilizando el modelo IPCM para la solvatación.

Átomo del ligando	Steelink (RRRSRSS)		TNB (RSSRSSR)	
	Vacío	Acuoso	Vacío	Acuoso
O1	-0.347	-0.332	-0.338	-0.319
O2	-0.300	-0.293	-0.307	-0.298
O3	-0.399	-0.380	-0.398	-0.381
N4	-0.074	-0.071	-0.046	-0.042
O5	-0.169	-0.173	-0.152	-0.170
O6	-0.417	-0.441	-0.411	-0.445
O7	-0.348	-0.302	-0.358	-0.361
O8	-0.648	-0.450	-0.643	-0.763
O9	-0.662	-0.770	-0.667	-0.794
O10	-0.681	-0.697	-0.677	-0.736
O11	-0.567	-0.589	-0.631	-0.692
O12	-0.412	-0.470	-0.373	-0.390
O13	-0.416	-0.422	-0.373	-0.385
O14	-0.607	-0.596	-0.608	-0.598
O15	-0.655	-0.657	-0.630	-0.659
O16	-0.286	-0.278	-0.251	-0.223
O17	-0.258	-0.252	-0.270	-0.255
N18	-----	-----	-0.065	-0.052

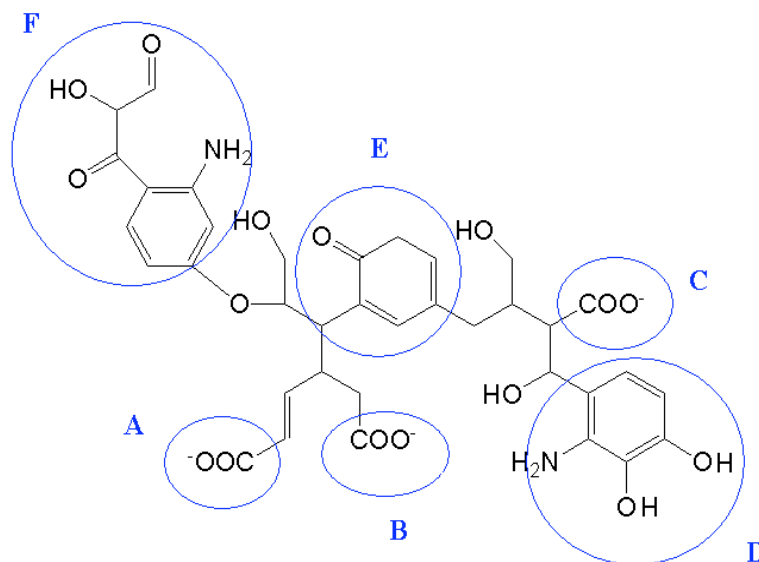


Figura 6. Notación que distingue ciertas regiones en el monómero TNB RSSRSSR

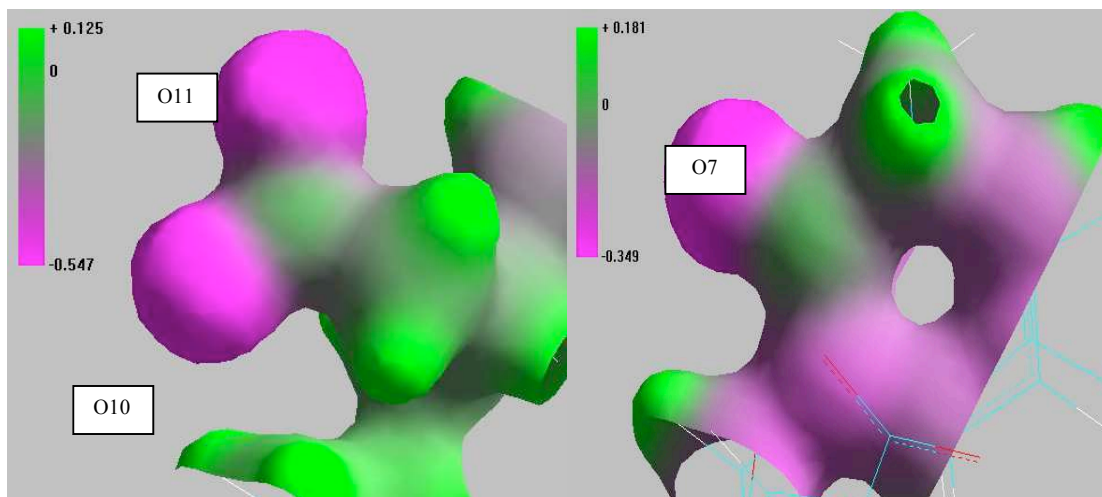


Figura 7. Mapas de MEP de: (a) grupo carboxilato E donde se encuentran los oxígenos O10 y O11. (b) región E donde se encuentra el O7

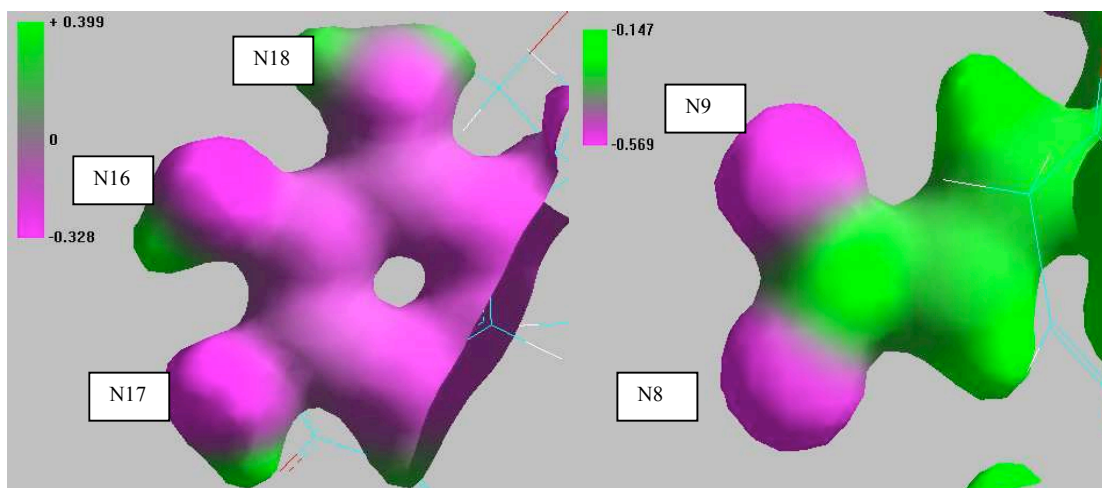


FIGURA 8. Mapas de MEP de: (a) región D en la cual se encuentran los oxígenos O16 y O17. (b) grupo carboxilato A

La Figura 9(a) muestra el MEP correspondiente a la región F, mostrando valores positivos para los hidrógenos del grupo amino que del N4, los valores negativos se encuentran sobre el anillo y sobre el oxígeno O3. La Figura 9(b) muestra el MEP del grupo carboxilato A que como en el carboxilato B, muestra que los valores positivos rodean los átomos de hidrógeno y carbono y los valores negativos están en los átomos de oxígeno O8 y O9. Observándose que los sitios donde el potencial electrostático es más negativo corresponden a los alrededores de los átomos de oxígeno. Estos átomos corresponden a los grupos carboxilato A y B con carga de -0.569 ua y -0.547 ua, le siguen los oxígenos O6 y O12 de los grupos hidroxilos con valores de -0.353 ua y -0.378 ua, los oxígenos O3 y O7 de los grupos carbonilos con de -0.339 ua y -0.349 ua, y los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos con -0.328 ua. Esto sugiere que siguen la misma tendencia energética cuando un electrófilo interactúa con el HA por medio de estos átomos. Lo que quiere decir que los oxígenos de los grupos carboxilatos A y B poseen la más alta probabilidad de que sean los sitios por medio del cual

interactúe la molécula del estereoisómero TNB RSSRSSL con partículas cargadas positivamente.

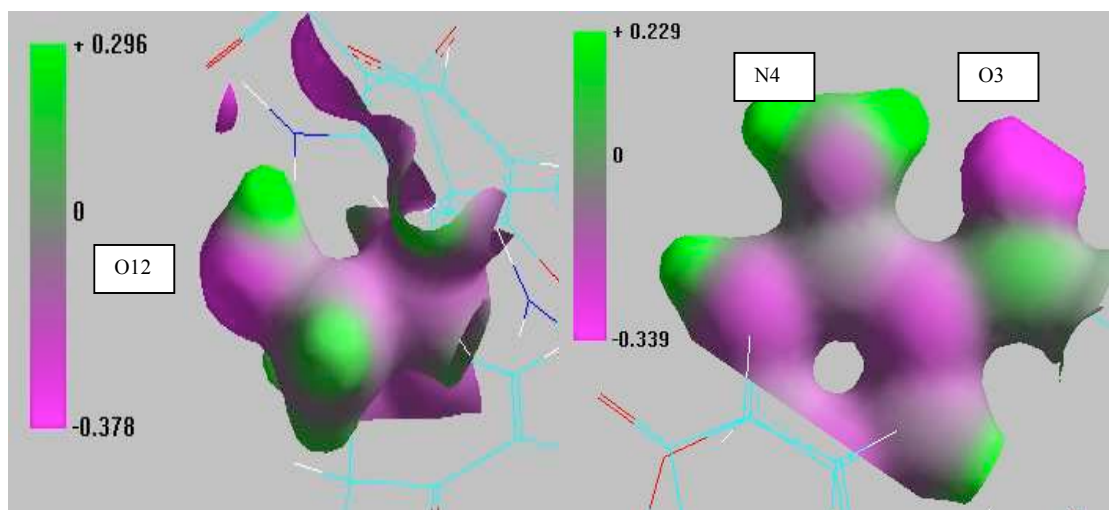


Figura 9. Mapas de MEP de: (a) grupo hidroxilo del O12 (b) región F donde se encuentran los átomos N4 y O3.

La Función de Fukui (f) y la suavidad local (s) fueron evaluadas para los átomos de los grupos candidatos a enlazarse con los cationes metálicos con el fin de complementar y corroborar los resultados arrojados por los MEP y las cargas atómicas de estos mismos grupos. Valores altos de estos descriptores moleculares indican una alta reactividad hacia reacciones donde ellos participen como sitios donde posiblemente se va a dar un de ataque de tipo electrofílico. En la Tabla 3 se observa que los valores más altos de la función de Fukui, 0.1527 y 0.1280 corresponden a los átomos O8 y O9 del grupo carboxilato A, en acuerdo con los resultados mostrados por los cálculos del MEP. Siguiéndole en orden se encuentran los oxígenos de los grupos carbonilos O1 y O3 con valores de 0.01591 y 0.01365 respectivamente y los nitrógenos N4 y N18 de los grupos aminos, los oxígenos O16 y O17 de los grupos fenólicos, los oxígenos O6 y O12 de los grupos hidroxilos y el O5 del éter (Tabla 3).

En medio acuoso sucede algo interesante. Como en el caso de las cargas, la función de Fukui no varía de igual forma en todos los sitios activos, observándose un aumento en la reactividad de unos sitios y una disminución en otros. Por ejemplo el O16 correspondiente a uno de los grupos fenólicos, disminuye su valor de 0.00575 a 0.00489 mientras que el O10 de 0.05032 aumenta a 0.07791. Por ejemplo el O1 disminuye de 0.01591 a 0.00633 mientras que el O17 disminuye de 0.0729 a 0.0681 y el O9 aumenta de 0.1280 a 0.2211. De los resultados de la función de Fukui, cuando se cambia de medio vacío a acuoso, en general se observa que: los grupos carboxilato son los más favorecidos en su reactividad por la interacción con el solvente; la reactividad de los grupos hidroxilos se ve favorecida en una forma no muy significativa por este efecto y la de los grupos carbonilos, fenólicos y aminos se ve desfavorecida cuando se encuentra solvatado.

Los valores de la función de Fukui de los átomos de los grupos en el modelo solvatado, se observa que, los valores más altos, ahora, corresponden a los oxígenos de los grupos carbonilos O1, O3 y O7 presentándose el valor mas alto, 0.00704, en este último. A estos le siguen los carboxilatos, con valores de 0.367 y 0.396. Compitiendo con estos, le siguen los nitrógenos de los aminos, seguidos de los oxígenos de los hidroxilos.

TABLA 3. Valores de la Función de Fukui y de la suavidad local calculados a nivel B3LYP/6-31+G(d) y utilizando el modelo IPCM para la solvatación

Átomo	TNB RSSRSSR			
	Vacío		Acuoso	
	f^-	s^- (eV ⁻¹)	f^-	s^- (eV ⁻¹)
O1	0.01591	0.00435	0.00633	0.00342
O2	0.00724	0.00198	0.00472	0.00255
O3	0.01365	0.00373	0.00511	0.00276
N4	0.00272	0.00074	0.00221	0.00119
O5	-0.00195	-0.00053	0.00295	0.00160
O6	0.00419	0.00115	0.01566	0.00846
O7	0.01058	0.00289	0.03629	0.01960
O8	0.15272	0.04177	0.21139	0.11420
O9	0.12800	0.03501	0.22116	0.11942
O10	0.05032	0.01376	0.07791	0.04207
O11	0.11534	0.03154	0.13112	0.07080
O12	0.00312	0.00085	0.00944	0.00510
O13	0.00347	0.00095	0.00177	0.00096
O14	0.05798	0.01586	0.05756	0.03108
O15	0.03976	0.01087	0.03984	0.02150
O16	0.00575	0.00157	0.00489	0.00264
O17	0.00729	0.00199	0.00681	0.00368
N18	0.00529	0.00145	0.00222	0.00120

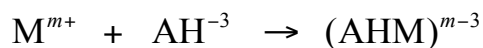
La suavidad local es directamente proporcional a la función de Fukui, sus valores en los átomos de los ligandos siguen el mismo orden, presentándose nuevamente los valores más altos en los oxígenos de los carboxilatos O8 y O9 con suavidades de 0.0418 y 0.0350 eV⁻¹ respectivamente. A estos le siguen en suavidad, muy inferiormente, los oxígenos O3 y O7 de los carbonilos con valores de 0.00435, 0.00373 y 0.00289 eV⁻¹, pasando por los oxígenos O16 y O17 de los fenólicos, los O6 y O12 de los hidroxilos y finalizando con el oxígeno O5 del grupo éter, con una suavidad de -0.00053 eV⁻¹ (más duro). Según el principio HSAB, sustancias suaves como el Hg²⁺, deben preferir unirse a los grupos carboxilatos que son también blandos. Igualmente sustancias duras como el Fe³⁺, deben preferir unirse con átomos duros como los oxígenos de los grupos hidroxilos.

Cuando se simularon los cálculos en solvente del estereoisómero TNB RSSRSSR, se observó un aumento considerable en la dureza de 1.38 eV a 3.93 eV, lo cual muestra la estabilidad por transferencia de carga debido al solvente.

La Tabla 4 muestra el cambio drástico en la suavidad de todos los grupos carboxilatos, los cuales pasan a tener un valor de suavidad muy pequeño. Sin embargo estos permanecieron siendo los de mayor carga eléctrica negativa (Tabla 5), conservando la

capacidad de interactuar con cationes altamente cargados mediante interacciones de carácter electrostático.

En la Tabla 6 se muestran como varía la dureza y la suavidad de los cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ y Ag^+ . Para determinar la afinidad del modelo TNB por cationes de distinta naturaleza se evaluó la estabilidad de los complejos formados entre el estereoisómero RSSRSSR y el Fe^{3+} , Cu^{2+} , el Hg^{2+} y el CH_3Hg^+ . Para esto se calculó las energías de estabilización de la reacción:



mediante la ecuación:

$$\Delta E = E_{\text{Complejo}} - (E_{\text{Cación}} + E_{\text{AH}})$$

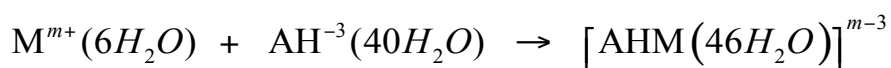
Las Tablas 7 y 8 muestran las tendencias energéticas de los complejos formados entre el estereoisómero TNB RSSRSSR y los cationes mencionados. De las energías de los complejos formados con el Hg^{2+} , se observa que las más bajas energías corresponden a las interacciones con los oxígenos O8, O9, O10 y O11 de los grupos carboxilato A y B, con valores de -2731.8089, -2731.8036, -2731.7458 y -2731.7803 hartrees, lo cual se explica por el hecho de haber presentado estos las mayores cargas negativas, complementándose esto con lo hallado en los cálculos de la función de Fukui y del MEP.

Estos átomos con los cuales se obtuvo las energías más bajas son también los que presentaron la suavidad más alta en acuerdo con el principio HSAB. Sin embargo, exactamente este mismo orden lo siguen las energías de los complejos con el ácido duro Fe^{3+} presentando sus valores más bajos, -2813.1389 y -2813.1516 hartrees, en los complejos formados por medio de estos mismos oxígenos, y los más altos, -2812.847 y -2812.858 hartrees, los formados por medio de los átomos de nitrógeno.

Tabla 4. Valores de la función de Fukui y la suavidad local a nivel HF/STO-3G para el modelo de solvatación discreta del estereoisómero TNB RSSRSSR

Átomos de los ligandos	Tnb (RSSRSSR)			
	Vacío		Acuoso (Discreto)	
	f^-	s^- (eV ⁻¹)	f^-	s^- (eV ⁻¹)
O1	0.00725	0.00262	0.00575	0.00073
O2	0.00355	0.00128	0.00173	0.00022
O3	0.00697	0.00251	0.00693	0.00088
N4	0.00118	0.00043	0.00292	0.00037
O5	0.00113	0.00041	0.00038	0.00005
O6	0.01033	0.00373	0.00168	0.00021
O7	0.01587	0.00573	0.00704	0.00089
O8	0.36126	0.13041	0.00356	0.00045
O9	0.35572	0.12842	0.00367	0.00047
O10	0.01095	0.00395	0.00396	0.00050
O11	0.01743	0.00629	0.00332	0.00042
O12	0.00014	0.00005	0.00128	0.00016
O13	0.00072	0.00026	0.00089	0.00011
O14	0.00661	0.00239	0.00241	0.00031
O15	0.00193	0.00070	0.00275	0.00035
O16	0.00211	0.00076	0.00057	0.00007
O17	0.00244	0.00088	0.00033	0.00004
N18	0.00191	0.00062	0.00267	0.00034

Con el fin de respaldar los resultados arrojados por los índices de reactividad del sistema de solvatación se calcularon las energías de los complejos y de estabilización de la reacción:



mediante la ecuación

$$\Delta E = E_{[AHM(46H_2O)]^{m-3}} - (E_{M^{m+}(6H_2O)} + E_{AH^{-3}(40H_2O)})$$

Las energías de estabilización de las reacciones con el Fe³⁺ se observa que las más negativas corresponden a las interacciones con los átomos de oxígeno O8 y O10 de los grupos carboxilato, lo que indica, como en el modelo en vacío, una mayor afinidad de este catión por estos sitios y que se explica por su alta carga negativa (Tabla 5), sus valores altamente negativos arrojados en el MEP y su menor suavidad, en comparación con los demás sitios. Las energías más altas corresponden a las interacciones con los nitrógenos lo cual se explica por sus valores altos de los MEP y los valores bajos de la función de Fukui obtenidos.

Tabla 5. Cargas en ua de los átomos de los ligandos en el modelo de solvatación discreta calculadas a nivel HF/STO-3G.

Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137
Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137
Átomo	O1	O2	O3	N4	O5	O6	O7	O8	O9
Carga atómica (ua)	-0.229	-0.307	-0.281	-0.127	-0.236	-0.348	-0.235	-0.479	-0.471
Átomo	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	N18
Carga atómica (ua)	-0.483	-0.461	-0.348	-0.335	-0.424	-0.435	-0.315	-0.319	-0.137

Sin embargo, lo que ahora no sucede como en el caso en vacío, es que las energías de estabilización obtenidas para las reacciones con Ag^+ , encuentran su menor valor cuando esta interacciona con el HA por medio de los grupos carbonilos O3 y O7, átomos que presentaron la suavidad más alta.

Siguiendo este orden, siguen las energías de estabilización de las interacciones con los grupos carboxilatos, lo cual puede deberse a la capacidad de este grupo de neutralizar la carga eléctrica remanente en la Ag^+ solvatada es de 0.19, además que la suavidad obtenida para estos grupos, después de todo, no se diferencia mucho de la de los carbonilos. Las energías de estabilización son más negativas para los complejos con el Fe^{3+} que para con la Ag^+ , lo que indica que la deslocalización y neutralización de carga siguen predominando sobre cualquier otro efecto.

Tabla 6. Dureza y suavidad global de los cationes calculadas a nivel B3LYP/LANL2DZ y utilizando el modelo IPCM para la solvatación.

Cation	η (eV)	S (eV ⁻¹)	
		Vacío	Acuoso
Fe^{3+}	10.64	0.047	0.027
Cu^{2+}			0.031
Hg^{2+}	6.13	0.081	0.106
Ag^+	6.03	0.143	0.082
CH_3Hg^+	3.48	0.256	0.196

Tabla 7. Energías en hartrees de los complejos entre el estereoisómero TNB RSSRSSR con los cationes Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ y energías de estabilización de la reacción de complejación calculadas a nivel HF/LANL2DZ.

Átomos de los ligandos	Fe^{3+}	ΔE	Cu^{2+}	ΔE	Hg^{2+}	ΔE	CH_3Hg^+	ΔE
O1	-2812.9656	-1.6213	-2885.5397	-0.8297	-2731.6310	-0.5377	-2771.5642	-0.2682
O2	-2812.9275	-1.5832	-2885.2829	-0.5729	-2731.6513	-0.5581	-2771.4726	-0.1766
O3	-2812.9988	-1.6545	-2885.5659	-0.8559	-2731.6627	-0.5694	-2771.5512	-0.2552
N4	-2812.8473	-1.5030	-2885.3627	-0.6527	-2731.6720	-0.5787	-2771.4726	-0.1766
O5	-2812.8964	-1.5521	-2885.5069	-0.7969	-2731.7266	-0.6333	-2771.3102	-0.0142
O6	-2813.0279	-1.6836	-2885.5642	-0.8542	-2731.7390	-0.6457	-2771.5636	-0.2676
O7	-2813.0686	-1.7243	-2885.5807	-0.8707	-2731.7441	-0.6507	-2771.5673	-0.2713
O8	-2813.1516	-1.8073	-2885.7537	-1.0437	-2731.7458	-0.6526	-2771.6372	-0.3412
O9	-2813.1389	-1.7946	-2885.7008	-0.9908	-2731.8089	-0.7156	-2771.6484	-0.3524
O10	-2813.1094	-1.7651	-2885.7459	-1.0359	-2731.8036	-0.7103	-2771.6136	-0.3176
O11	-2813.1125	-1.7682	-2885.7301	-1.0201	-2731.7803	-0.6870	-2771.6243	-0.3283
O12	-2812.9575	-1.6132	-2885.4156	-0.7056	-2731.7123	-0.6190	-2771.5520	-0.2561
O13	-2812.9216	-1.5773	-2885.2925	-0.5825	-2731.5637	-0.4705	-2771.5403	-0.2443
O14	-2813.1102	-1.7659	-2885.6985	-0.9885	-2731.7624	-0.6691	-2771.6085	-0.3125
O15	-2813.0864	-1.7421	-2885.6533	-0.9433	-2731.7512	-0.6579	-2771.5924	-0.2964
O16	-2812.9022	-1.5579	-2885.2134	-0.5134	-2731.6699	-0.5125	-2771.4932	-0.1972
O17	-2812.9010	-1.5567	-2885.2411	-0.5311	-2731.5822	-0.4889	-2771.4854	-0.1894
N18	-2812.8576	-1.5133	-2885.4554	-0.7454	-2731.7050	-0.6117	-2771.5217	-0.2257

Tabla 8. Energías en hartrees de los complejos entre el estereoisómero TNB RSSRSSR con los cationes Fe^{3+} y Ag^+ y de estabilización de la reacción de complejación calculadas a nivel HF/STO-3G

Átomos de los ligandos	Fe^{3+}	ΔE	Ag^+	ΔE
O1	-6004.076	-0.5351	-9693.668	-0.1015
O2	-6004.057	-0.5158	-9693.681	-0.1136
O3	-6004.088	-0.5466	-9693.820	-0.2536
N4	-6004.010	-0.4694	-9693.768	-0.2011
O5	-6004.013	-0.4721	-9693.609	-0.0418
O6	-6004.095	-0.5539	-9693.640	-0.0733
O7	-6004.096	-0.5548	-9693.823	-0.2559
O8	-6004.202	-0.6611	-9693.805	-0.2378
O9	-6004.172	-0.6315	-9693.791	-0.2243
O10	-6004.204	-0.6630	-9693.786	-0.2186
O11	-6004.190	-0.6489	-9693.803	-0.2356
O12	-6004.113	-0.5725	-9693.742	-0.1752
O13	-6004.090	-0.5495	-9693.678	-0.1115
O14	-6004.139	-0.5976	-9693.768	-0.2013
O15	-6004.130	-0.5895	-9693.769	-0.2021
O16	-6004.043	-0.5021	-9693.390	0.1768
O17	-6004.037	-0.4962	-9693.387	0.1801
N18	-6003.986	-0.4447	-9693.763	-0.1959
Átomos de los ligandos	Fe^{3+}	ΔE	Ag^+	ΔE
O1	-6004.076	-0.5351	-9693.668	-0.1015
O2	-6004.057	-0.5158	-9693.681	-0.1136
O3	-6004.088	-0.5466	-9693.820	-0.2536
N4	-6004.010	-0.4694	-9693.768	-0.2011
O5	-6004.013	-0.4721	-9693.609	-0.0418
O6	-6004.095	-0.5539	-9693.640	-0.0733
O7	-6004.096	-0.5548	-9693.823	-0.2559
O8	-6004.202	-0.6611	-9693.805	-0.2378
O9	-6004.172	-0.6315	-9693.791	-0.2243
O10	-6004.204	-0.6630	-9693.786	-0.2186
O11	-6004.190	-0.6489	-9693.803	-0.2356
O12	-6004.113	-0.5725	-9693.742	-0.1752
O13	-6004.090	-0.5495	-9693.678	-0.1115
O14	-6004.139	-0.5976	-9693.768	-0.2013
O15	-6004.130	-0.5895	-9693.769	-0.2021
O16	-6004.043	-0.5021	-9693.390	0.1768
O17	-6004.037	-0.4962	-9693.387	0.1801
N18	-6003.986	-0.4447	-9693.763	-0.1959

4. Conclusiones

Las diferentes conformaciones que puede adoptar los HA están fuertemente determinadas por su disponibilidad para formar puentes de hidrógeno intramolecular, efecto que genera gran estabilidad sobre este tipo de moléculas. De las energías de los complejos y las de estabilización de las reacciones, se puede afirmar que esta interacción entre el estereoisómero TNB y los cationes está influenciada por la presencia del solvente. En general el solvente mostró que puede afectar los diferentes sitios de reactividad indicando que la solvatación fomenta la selectividad de los grupos.

Las interacciones electrostáticas y el número de puentes de hidrogeno parecen ser los efectos dominantes de acuerdo a los cálculos de MEP y de cargas atómicas, en el caso de los átomos duros, describen adecuadamente las interacciones especialmente con las especies catiónicas, así es como solo la consideración de la suavidad en el sentido local, la función de Fukui y el principio HSAB no son suficientes para explicar la reactividad de los HA. Se puede afirmar que la formación de los complejos formados entre HA y los cationes no esta controlada vía interacciones orbitales sino que sus reactividad esta manejada principalmente por interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno.

Del uso de los descriptores de reactividad se concluye que los sitios más reactivos son los oxígenos de los grupos carboxilatos los cuales mostraron ser ampliamente favorecidos tanto en vacio como en solvente. Los grupos carbonilos, principalmente el O7 del grupo cetona mostraron la mayor reactividad y los menos reactivos fueron los oxígenos de los grupos fenólicos y los nitrógenos de los grupos aminos cuya reactividad se ve poco favorecida mientras que para los restantes grupos esta reactividad se ve totalmente desfavorecida. De lo que se concluye que la reactividad del monómero del modelo TNB se halla principalmente en las regiones ubicadas en el centro de la molécula mientras que los sitios menos reactivos se encuentran en las regiones ubicadas hacia los extremos de esta, regiones que se les puede considerar hidrofóbicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Cartagena por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

5. Referencias

- [1] Xia K, Skyllberg U. L, Bleam W F, Bloom PR, Nater E. A, Helmke P. A. Título. Environ. Sci. Technol 1999, 33, 257-261.
- [2] Meza, Edgardo; Rodríguez, Johana. Obtención de ácidos húmicos a partir de carbón subbituminoso de Montelíbano (Córdoba) por oxidación con KMnO_4 y $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previa oxidación con aire. Tesis de grado. Universidad de Cartagena.2001.
- [3] Klockling, R. Humic Substances in the Global Environmental and Implications on Human health; Elsevier: Amsterdam, 1994, 1245-1257
- [4] Paciolla, M. D.; Davies, G.; Jansen, S. A. Environ. Sci. Technol.1999, 33, 1814-1818.
- [5] Sein, Lawrence T.; Varnum, James M.; Jansen, Susan A.; Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 546-552.
- [6] Kolla, S.; Sein, L. T., Jr.; Paciolla M. D.; Jansen, S. A. Recent Res. Adv. Phys. Chem. 1998, 2, 22
- [7] Steelink, C. j. Chem. Educ. 1963, 40, 379-384

- [8] Davies, G.; Fataftah, A.; Cherkassiy, A.; Ghabbour, E. A.; Radwan, A. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1997, 1407.
- [9] Sein, Lawrence T.; Varnum, James M.; Jansen, Susan A.; Environ. Sci. Technol. 1999, 33, 546-552.
- [10] Khairy, A. H. De Natura Rerum. 1991, 5, 76
- [11] Parr, R. G.; Yang, W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules, New York, Oxford University Press. 1989.
- [12] Geerlings, Paul; De Proft, Frank; Langenaeker, Wilfried. Density Functional Theory. VUB university press, Brussels, 1999.
- [13] Geerlings, Paul; De Proft, Frank; Langenaeker, Wilfried. Adv. Quant. Chem., 17, 303 (1999).
- [14] Geerlings, Paul; De Proft, Frank ;Int. J. Mol. Sci. 3, 2002, 276-309.
- [15] Chatterjee, A. Int. J. Mol. Sci. 2002, 3, 234-236.
- [16] Levine, Ira. Química Cuántica. Ed. Prentice Hall. España. Quinta edición. 2001.
- [17] Pal, Sourav. J. Phys. Chem. A, 101, 1997, 7253-7257
- [18] Pal, S., Chandrakumar, K. R.. Int. J. Mol. Sci. 2002, 3, 324-337.
- [19] Pal, Sourav ; Chandrakumar, K. R.. Study of Local Hard-Soft Acid-Base Principle
- [20] Vivas Reyes, Ricardo; De Proft, Frank, Biesemans, Monique. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3803-3810.
- [21] Vivas Reyes, Ricardo; De Proft, Frank, Biesemans, Monique, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 1315-1324
- [22] Gaussian 98, A3, M. J. Frisch et al, 1998.
- [23] Dewar, M.; Zoebisch, E.; Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 107, 3902-3909
- [24] Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer R.; Pople, J. A. Ab initio molecular orbital Theory. Wiley. New York, 1986.
- [25] Foresman, J. B.; Frisch, A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Segunda edición. Gaussian Inc. 1996.

En busca de los límites de la vida — Claves desde la Tierra

Susanna C. Manrubia

Centro de Astrobiología (INTA-CSIC)

Ctra. de Ajalvir km. 4, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid

Resumen

Hace cinco mil millones de años la Tierra que hoy habitamos era un ardiente e informe conglomerado de rocas fundidas, gas y polvo, parte menor del disco de materia que había de dar lugar a nuestro Sistema Solar. Quinientos millones de años más tarde, ya diferenciada del resto de planetas, la actividad volcánica era intensa y constante el bombardeo de su superficie por los fragmentos de materia remanentes. La Tierra era hostil, en consecuencia, a cualquier intento de organización química. Así fue, creemos, durante otros quinientos millones de años. Sin embargo, hoy debatimos acaloradamente la fecha en que las primeras células dejaron su huella fósil en las rocas más antiguas de la Tierra. Fue como poco 3500 millones de años atrás, quizá hace 3800. La conclusión es inmediata: una vez la temperatura descendió lo suficiente como para permitir que ciertas moléculas complejas fueran estables, la vida apareció y colonizó el planeta. Aparentemente, el paso de materia inerte a materia viva se produjo en unos pocos cientos de millones de años, en una forma o formas que aún no hemos descubierto ni imaginado. Ante tal hecho, podemos especular sobre lo azaroso o lo necesario de la organización de la materia para desembocar en la vida, sobre la precisa selección de constantes físicas en nuestro universo que así lo posibilitan, sobre la plausibilidad de mundos alternativos y sobre tantas otras cuestiones derivadas de nuestra curiosidad humana. Pero nuestras certezas son pocas. La mayor parte de las respuestas está por llegar, y el camino se antoja sumamente interesante.

1 Los orígenes

La actividad volcánica y la frecuencia de impactos disminuyeron progresivamente durante los primeros mil millones de años de existencia de la Tierra. A pesar de que estos eventos ocasionaban un calentamiento del planeta, también aportaron gran parte del agua y los componentes atmosféricos necesarios para la posterior aparición de la biosfera. En el primer tercio del eón Arcaico, hace unos 3800 millones de años (Ma), la atmósfera

de la Tierra era relativamente rica en CO₂, CO, vapor de agua y gases procedentes del vulcanismo, entre ellos metano, y suficientemente densa como para mantener un océano estable. El efecto invernadero propició un aumento de temperatura, necesario para mantener el agua líquida, a pesar de que el sol emitía un 30% de energía menos que en la actualidad. De esta época datan algunas de las rocas más antiguas conocidas (halladas en la isla de Akilia, Groenlandia) susceptibles de conservar restos de actividad biológica. Esta interpretación de las estructuras de aspecto celular que contienen no es compartida por todos los expertos en el tema. No queda duda, sin embargo, sobre los consorcios celulares (estromatolitos) de 3500 Ma de antigüedad hallados en Pilbara, Australia, sin duda de origen biológico. De la misma época datan los estromatolitos de Fort Victoria (Zimbawe) y los microfósiles de Warrawoona (Australia). Todo ello nos lleva a situar el origen de la vida en algún momento entre hace 3900 y 3500 Ma, entre el fin del bombardeo masivo de meteoritos y los primeros restos fósiles reconocidos.

Antes de ser transformada por la vida, la tierra era un fantástico laboratorio de química. Múltiples ambientes coexistían, la energía necesaria para propiciar reacciones químicas estaba disponible, no había consumo activo de moléculas complejas en ausencia de metabolismo; nubes, aguas someras, mares abiertos y cálidos fondos oceánicos proporcionaban crisoles distintos y quizá complementarios. Y en algunos de esos lugares, no podemos excluir que incluso en varios de ellos, finalmente sucedió. Las complejas transiciones en la organización de la materia que hicieron posible la aparición de la vida representan cambios cualitativos mayores que no comprendemos aún. Ni siquiera podríamos enumerar ordenadamente cómo deben producirse, ni pronunciarnos sobre su grado de contingencia o inevitabilidad.

En los más de cincuenta años transcurridos desde que el origen de la vida dejó el plano especulativo y pasó a ocupar los laboratorios de química, los avances logrados son modestos. Fue en 1953 cuando Stanley Miller, un estudiante de Harold Urey a la sazón en la Universidad de Chicago, llevó a cabo un hoy clásico experimento de síntesis abiótica. Asumiendo que la atmósfera primitiva de la Tierra era altamente reductora (más de lo que se acepta en la actualidad), Miller introdujo en un matraz vapor de agua, hidrógeno, metano y amoníaco, y sometió la mezcla a descargas eléctricas. Los resultados de su experimento no podían haber sido más alentadores: en pocos días se había generado una gran cantidad de compuestos de carbono, entre los cuales se pudo identificar muchos de los aminoácidos que forman parte de los seres vivos. Hoy en día conocemos varias formas de síntesis de los bloques químicos básicos necesarios para la vida a partir de compuestos inorgánicos. Se ha demostrado asimismo que es posible construir polímeros de hasta unas 40 unidades mediante la catálisis proporcionada por superficies minerales (en particular por la arcilla montmorillonita). Estas moléculas son pequeñas comparadas con las enzimas que habitualmente participan en la biología celular, pero

podrían haber presentado una funcionalidad suficiente para mediar en la transición hacia la autorreplicación, entre otras funciones esenciales. Otro punto de interés es la formación de membranas en su sentido más amplio, entendidas como frontera semipermeable entre un ambiente externo fluctuante y un interior donde se mantiene una densidad elevada de los reactivos implicados en las reacciones químicas, así como las condiciones que éstas requieren.

Podemos hablar de varias teorías sobre el origen de la vida, ninguna de ellas completa por el momento, que intentan enlazar el tiempo en el que los bloques químicos básicos para la vida estuvieron disponibles con la aparición de la primera protocélula. Estas teorías se dividen en dos grandes grupos: las que entienden que la aparición de genes es el paso fundamental (como la teoría del mundo de ARN, ya postulada por F. Crick y L. Orgel en la década de 1960, donde el ácido ribonucleico cumpliría funciones tanto de archivo de la información como de catálisis química) y las que requieren la aparición del metabolismo antes que la de los sistemas codificadores de información. Entre estas últimas encontramos el mundo de hierro y azufre de G. Wächtershäuser, la química compleja basada en tioésteres de Christian de Duve, o las aportaciones mucho más teóricas de F. Dyson y S. Kauffman, basadas en la capacidad autoorganizativa de grandes sistemas. Es probable que, si algún día conseguimos establecer una secuencia plausible de eventos conducentes a la aparición de la vida, el resultado sea una teoría híbrida donde parte de las enumeradas (y seguramente otras) colaboren en la síntesis.

2 Breve cronología de la vida

De una u otra forma, la evolución molecular desembocó en sistemas celulares en los que las macromoléculas principales (ácidos nucleicos y proteínas) realizaban funciones similares a las que llevan a cabo en los seres vivos actuales. Las primeras células eran procariotas, células sin núcleo que actualmente se clasifican en los dos dominios Bacteria y Arquea. La vida empezó con casi total seguridad en el agua líquida, quizá en una zona costera u otra región de aguas someras, o quizá en una región cálida del fondo oceánico. Hay indicios de que la vida puede haber tenido un origen termófilo o hipertermófilo, es decir, que las primeras células gustaban de ambientes notablemente cálidos. Aunque no hay consenso sobre esta posibilidad, se han hallado fósiles de organismos hipertermófilos de 3200 Ma de antigüedad, lo que certifica cuanto menos su aparición temprana. Recientemente se investiga los ricos ecosistemas y la variedad de reacciones químicas que pueden tener lugar en chimeneas submarinas y regiones hidrotermales en el fondo oceánico. En estas zonas se ha hallado gran cantidad de organismos adaptados a altas temperaturas. No obstante, en contra de tal “origen caliente” para la vida se argumenta la baja estabilidad de ciertas moléculas, como el propio ARN, que se degrada rápidamente a altas

temperaturas.

La vida celular se diversificó rápidamente y ocupó la mayor parte de nichos disponibles. Hay evidencias de organismos sulforreductores (capaces de extraer energía de compuestos de azufre, en particular sulfatos) hace 3500 Ma. Les siguieron los quimiolitótrofos y los metanógenos. Estos últimos establecieron asociaciones con microorganismos metanótrofos, los cuales usaban como fuente de energía el metano desprendido por los primeros. Hace unos 2700 Ma apareció la fotosíntesis oxigénica: fue el desencadenante de una serie de modificaciones mayores en la composición y el aspecto de la Tierra, en un proceso que se prolongó durante 1500 Ma. El oxígeno, presente en proporción cada vez mayor, se acumuló al principio en los océanos, donde oxidó el hierro originando así las grandes formaciones de hierro bandeado. Cuando el oxígeno pasó a la atmósfera en cantidades apreciables causó extinciones debido a su toxicidad. La biosfera reaccionó ante el brutal cambio: aparecieron organismos capaces de usar el oxígeno como aceptor final de electrones en la respiración y se hicieron progresivamente más abundantes en el planeta. La nueva forma de respiración basada en oxígeno tenía ventajas, ya que proporcionaba energía en cantidades no disponibles hasta entonces. Las antiguas comunidades anaerobias se retiraron paulatinamente a ambientes donde no alcanzaba el oxígeno y los organismos aerobios se expandieron, transformaron el planeta, dotaron a los océanos de grandes cantidades de oxígeno en disolución y condujeron a la atmósfera actual. El mar perdió su arcaico color pardo turbio y la atmósfera se volvió transparente. Y es sólo desde entonces que este mundo tiene el cielo azul.

Durante unos mil millones de años, las células procariotas fueron los únicos habitantes del planeta. La aparición de la célula eucariota supuso una revolución en la historia de la vida, abriendo posibilidades creativas hasta entonces imposibles. Su estructura es más sofisticada que la de la célula procariota, ya que posee un complejo sistema de membranas internas, incluyendo la membrana nuclear que aísla el genoma del citoplasma celular, y un citoesqueleto: a falta de una pared celular rígida como existe en casi todos los procariotas, el citoesqueleto mantiene la forma celular y posibilita distintas funciones motiles. En casi todas las células eucariotas hallamos unos orgánulos (mitocondrias) donde tiene lugar la respiración de oxígeno. Son las verdaderas factorías energéticas de la célula, y provienen de la asociación (endo-) simbiótica entre los primeros eucariotas y determinados procariotas de vida libre: una especie de bacterias púrpura no sulfurosas. Algunos eucariotas (las plantas y las algas) poseen otro orgánulo importante, el cloroplasto, adquirido por endosimbiosis con antiguas cianobacterias. Existe evidencia indirecta de la presencia de células eucariotas hace 2650 Ma, aunque los primeros fósiles no controvertidos datan de hace unos 2100 Ma. La complejidad estructural de estas nuevas células, las posibilidades evolutivas ofrecidas por un genoma separado del citoplasma y la enorme cantidad de energía proporcionada por los orgánulos respiratorios y fotosintéticos adquiridos inauguró

una nueva era en evolución: la multicelularidad.

Una vez la célula eucariota estuvo disponible, la aparición de organismos multicelulares parece ser un suceso necesario. De hecho, hongos, plantas y animales evolucionaron independientemente a partir de linajes unicelulares: los hongos provienen de los quítridos, las plantas de las algas verdes, y los animales de los coanoflagelados. Las algas rojas, verdes y pardas se incluyen ocasionalmente entre los organismos multicelulares, atendiendo a su capacidad de formar grandes colonias que incluyen diferentes tipos celulares. También algunos procariotas se organizan en colonias que comparten ciertas propiedades con los organismos multicelulares verdaderos, aunque su complejidad es mucho menor.

Es muy difícil hallar rastros de organismos pequeños y de cuerpo blando, y de ahí que exista un aparente salto entre las colonias de organismos unicelulares y la aparición de los animales. Los fósiles más antiguos de animales tienen 590 Ma de antigüedad, aunque es muy probable que sus precursores aparecieran mucho antes, quizá 1000 Ma atrás. Resulta fascinante la explosión creativa que se dio tras la aparición de los animales. En el Cámbrico, una era que empezó hace 542 Ma, los mares se poblaron de las criaturas más fantásticas imaginables. En un intervalo de tiempo brevísimo desde un punto de vista geológico y evolutivo aparecieron todos los planes corporales que hoy permanecen (incluyendo a los cordados, entre los que nos contamos), y otros muchos que se extinguieron. A partir de entonces, y en comparación con la dificultad que seguramente entrañó construir la primera molécula con capacidad de autorreplicarse, el trabajo de la evolución ha sido, en cierta medida, sencillo.

3 Clasificación de la vida

Hasta muy recientemente, la clasificación de los organismos vivos se basaba en su fenotipo, es decir, en sus características observables (morfología, comportamiento, adaptaciones ...). La taxonomía clásica establecía jerarquías e incluía tanto las especies vivas como las extinguidas, cuyos caracteres se conocían a partir de los restos fósiles. Actualmente, las técnicas de secuenciación de genomas han permitido realizar una clasificación más objetiva (y menos intuitiva) basada en la comparación sistemática de diversos genes y en particular de los que originan el ribosoma celular. Así ha sido como la clasificación en cinco reinos de hace apenas una década (monera, protoctista, hongos, plantas y animales) han sido casi completamente sustituidos por tres dominios, según propuesta de C. Woese en 1990: Arquea, Bacteria y Eucaria. Cuatro de los reinos (todos excepto monera) se agrupan ahora en Eucaria. Los estudios con secuencias provenientes del ARN ribosomal (con frecuencia el gen de la molécula 16S) revelan que la distancia evolutiva entre tres de ellos es notablemente menor de lo que sus diferencias morfológicas parecen indicar: hongos, plantas y animales pertenecen al dominio Eucaria, y se hallan evolutivamente

próximos a pesar de haberse originado partiendo de tres linajes independientes de eucariotas unicelulares. Hay algunos investigadores, entre ellos L. Margulis, que mantienen sin embargo que la clasificación basada en un pequeño segmento de ARN olvida la mayor parte de la historia evolutiva de los organismos, en la cual grandes eventos como la simbiosis han sido determinantes. Siendo rigurosos, un árbol de la vida basado en un fragmento de ARN o en un solo gen es en realidad el árbol de ese fragmento o de ese gen, no de los organismos que actualmente lo tienen incorporado en su genoma. Sabemos que los genomas han mantenido un alto grado de promiscuidad durante la evolución: fragmentos enteros han sido traspasados horizontalmente entre especies, módulos enteros del genoma en ocasiones, en un proceso que aún hoy en día ocurre pero que fue con gran probabilidad común (incluso imprescindible) al principio de la evolución. Si se toma en consideración las cesiones horizontales de partes del genoma no se habla ya de un árbol de la vida, sino de una red de la vida.

No obstante las críticas que se puedan realizar a los estudios moleculares, el descubrimiento más notable derivado de la aplicación de estas técnicas ha sido sin duda la identificación de un nuevo dominio: Arquea. Todos los organismos pertenecientes a este dominio son procariotas y, en la clasificación en reinos, Arquea venía agrupado con el dominio Bacteria en atención a sus características celulares. Pero Bacteria y Arquea no podrían haber tenido historias evolutivas más distintas. Sus paredes celulares son distintas en composición. Mientras que casi todas las bacterias tienen peptidoglicano, el dominio Arquea presenta varios tipos distintos: pseudo-peptidoglicano, polisacáridos, proteínas y glicoproteínas pueden formar la envoltura de las arqueas. Hay asimismo otras diferencias en la química más básica de la producción de proteínas y de la arquitectura celular. En cuanto a sus hábitats, todos los procariotas patógenos pertenecen al dominio Bacteria, lo cual implica que al menos algunos de los grupos bacterianos han coevolucionado de forma suficientemente cercana al hospedador que infectan o parasitan. Muchos procariotas del dominio Arquea también ciertas bacterias son extremófilos, es decir, ocupan ambientes que tradicionalmente habían sido clasificados como inhabitables por sus duras condiciones (alta temperatura, presencia de sustancias tóxicas, gran acidez...). El repertorio de soluciones metabólicas que hallamos en las arqueas es excepcional. Las células eucariotas, por su parte, comparten semejanzas con ambos dominios procariotas. Por ejemplo, mientras que la arquitectura metabólica resulta más próxima a la del dominio Arquea, gran parte de las enzimas eucariotas tienen su origen en el dominio Bacteria. Resulta aún difícil establecer de cuál de los dos se halla evolutivamente más cercano.

Sea cual sea la secuencia precisa de eventos evolutivos que llevan de la protocélula inicial a la diversidad que hoy encontramos, todos los seres vivos procedemos de un único antepasado común, lo cual queda definitivamente demostrado por la filogenia molecular basada en la comparación de genes. A este progenote, hipotético organismo unicelular

que habitó la Tierra hace al menos 3.500 Ma, se le designa con el acrónimo de LUCA (*Last Universal Common Ancestor*). De todo árbol de la vida quedan excluidos virus y viroides: estos organismos de origen incierto evolucionan tan rápidamente que imposibilitan el establecimiento de una semejanza razonable no sólo con los organismos celulares, sino entre ellos mismos.

La biología molecular ha destapado la caja de Pandora de la biodiversidad. La mayor parte de las especies de Arquea y Bacteria no pueden ser cultivadas en el laboratorio. Sus ambientes naturales son difíciles de recrear, y por tanto no se conoce con precisión la microbiología de gran número de especies. Sin embargo, la toma directa de muestras en el medio natural y el análisis de los genomas mediante sondas moleculares específicas para cada dominio permiten decir que son muchas las especies distintas de las conocidas que están ahí, aunque no sepamos qué aspecto tienen. Las estimas de biodiversidad se han visto pues fuertemente corregidas. Norman Pace afirma que la microbiología clásica sólo pudo describir una de cada 10.000, quizá sólo de cada 100.000 especies de arquea y bacteria que existen. Y aunque, de las especies descritas, un 74% son animales, creemos ahora que éstas sólo representan el 6% de todas las especies que existen. El mundo microbiano nos es desconocido en su mayor parte.

4 Colonización de ambientes extremos

La característica más relevante de las arqueas reside en su capacidad de adaptación a ambientes que, desde nuestra antropocéntrica visión, identificaríamos como claramente hostiles a la vida: la mayoría de las arqueas que conocemos son organismos extremófilos. Esto quiere decir que son capaces de colonizar ambientes con alguna característica física o química que consideraríamos extrema (por oposición a ambientes mesófilos, que son aquéllos en los que un ser humano se siente cómodo). Los organismos extremófilos (arqueas en su mayor parte, pero también algunas especies de bacteria y eucaria) han superado la dificultad desarrollando adaptaciones que les permiten crecer y replicarse en ese ambiente. La clasificación sistemática de los organismos extremófilos fue inaugurada en la década de 1960 por Thomas D. Brock y su grupo, quienes describieron los primeros organismos hipertermófilos en el parque natural de Yellowstone (EEUU). Una de las primeras especies descritas fue *Thermus aquaticus*, una bacteria resistente a altas temperaturas cuya polimerasa (la proteína que sintetiza ADN), la conocida como Taq-polimerasa, se ha convertido en una importante herramienta biotecnológica.

Los avances en el conocimiento de organismos extremófilos han sido enormes desde entonces. Fue la simple aceptación de que quizá había algún organismo capaz de soportar la alta presión de las fosas oceánicas, el frío permanente de los desiertos de hielo o la sequía de las zonas más áridas de la tierra la que proporcionó una nueva forma de mirar a nuestro

entorno. Y sólo así se pudo ver la riqueza del dominio Arquea, en un descubrimiento continuo que ha obligado a replantear cuáles son los requerimientos ambientales mínimos que la vida precisa. Tomando el único ejemplo de vida que conocemos, la de la Tierra, resultan imprescindibles tan sólo tres condiciones: agua líquida, nutrientes y una fuente de energía. Efectivamente, hemos hallado vida allí donde la hemos buscado, siempre y cuando hayamos sido capaces de diseñar los protocolos necesarios para identificarla o aislarla. No haber hallado vida en algunos ambientes no significa que ésta no haya conseguido adaptarse a ellos. Como el tardío descubrimiento del dominio Arquea indica, quizá no somos aún suficientemente hábiles buscando. O quizá sucede que no sabemos qué buscar . . .

Recorramos con algo de detalle algunos de los ambientes donde, inesperadamente, hemos descubierto que la vida se desarrolla. Si bien siguen existiendo limitaciones a las temperaturas máximas y mínimas que permiten el correcto funcionamiento del metabolismo, los límites actuales sitúan en unos 20 grados centígrados bajo cero el mínimo y en 113°C el máximo. Así, hay organismos psicrófilos capaces de medrar en minúsculos granos de polvo atrapados en el hielo, alrededor de los cuales una pequeña parte del agua puede estar en fase líquida. Algunos termófilos habitan las proximidades de chimeneas submarinas, zonas donde el calor del interior de la tierra y la alta presión debida a la profundidad mantienen el agua líquida por encima de los 100°C. Y, ya en superficie, otros muchos colorean zonas de aguas termales, donde al lodo en ebullición se unen gases tóxicos para los humanos (como compuestos de azufre) que sin embargo resultan ser una fuente de energía para los organismos que allí se desarrollan. Por su parte, los microorganismos halófilos son capaces de soportar concentraciones elevadísimas de sales en el agua. En ocasiones resisten también condiciones de desecación y, por tanto, son organismos abundantes en desiertos como Death Valley en California o el de Atacama en Chile.

Quizá entre los ambientes más sorprendentes donde la vida florece se hallen los ríos ácidos. Uno de sus ejemplos más notables es el río Tinto, en la provincia de Huelva (España), que debe su nombre al color de sus aguas. El pH se mantiene entre valores 2 y 3 a lo largo de todo el curso del río. Como comparación, baste decir que su acidez es semejante a la del vinagre (pH=3) o a la del zumo de limón (pH=2). Esta gran acidez posibilita además que muchos metales pesados (particularmente el hierro) se hallen disueltos en el agua. A pesar de la toxicidad que ello implica, el río Tinto cobija una enorme diversidad de organismos, fundamentalmente en el dominio Bacteria, pero también en Arquea y Eucaria. En el otro extremo de la escala de pH descubrimos que la vida también se ha adaptado a lagos alcalinos, con pH en torno a 10, lo cual hace que sus aguas sean comparables a disoluciones jabonosas.

Ni siquiera altas dosis de radiación, que sabemos puede ser un potente mutágeno y por tanto letal para la mayor parte de los organismos, representan un ambiente suficien-

temente adverso. El paradigma de microorganismo resistente a radiación es *Deinococcus radiodurans*, muy común en ambientes orgánicos, pero capaz de resistir dosis de radiación miles de veces superior a la letal para un ser humano. Incluso el interior de las rocas resulta ser un nicho deseable para algunos organismos quimiolitótrofos que obtienen la energía necesaria de los mismos minerales. Actualmente hay diversos proyectos en curso que están perforando el subsuelo con objeto de establecer la presencia de microorganismos a gran profundidad y determinar sus características. Podemos ya aseverar que existe una biosfera cálida y profunda, con una biomasa total superior a la de todas las plantas y animales que pueblan la superficie terrestre.

5 Otros mundos, otros hábitats

Las altas dosis de radiación, una gravedad inferior a la terrestre y las bajas temperaturas son las tres condiciones físicas que más caracterizan los hábitats que hallamos en otros planetas y satélites del sistema solar. Por el momento no tiene mucho sentido plantear la vida en planetas extrasolares, ya que si el conocimiento de nuestro Sistema Solar es escaso, se convierte en nulo o casi nulo cuando nos referimos a planetas que orbitan alrededor de otras estrellas. Concentrémonos pues en nuestros vecinos.

La radiación ultravioleta es una fuente de estrés para los organismos, dado que puede causar la descomposición de las moléculas orgánicas por ser altamente energética e introducir mutaciones difícilmente reparables en los genomas. El espacio exterior está sometido a fuertes dosis de radiación, y esa es una de las dificultades que entraña el transporte viable de organismos o moléculas complejas usando meteoritos como vehículo. También la superficie de muchos planetas, debido a la falta de una atmósfera suficientemente protectora, resulta letal si los organismos quedan directamente expuestos a la radiación que alcanza la superficie. Actualmente la Tierra cuenta con la protección de la capa de ozono, pero no siempre fue así. Se cree que los niveles de radiación que alcanzan la superficie de Marte en la actualidad son comparables a los existentes en la Tierra durante el eón Arcaico, en el periodo en que pensamos que se originó la vida. Existen múltiples formas de protegerse contra el efecto nocivo de la radiación. La redundancia natural de las moléculas en la célula es una de ellas; los sistemas de reparación de algunos organismos (como *Deinococcus*) es otra. Ciertos ambientes proporcionan protección física, como una columna de agua sobre los organismos, una capa de polvo o el abrigo de una roca. Aunque un exceso de radiación puede ser letal para algunas especies, otras pueden conseguir sobrevivir gracias a su capacidad para adaptarse a ambientes aislados físicamente de la radiación. Si pensamos en hábitats extraterrestres, sería más factible hallar vida a unos centímetros de profundidad en el suelo que directamente expuesta en superficie.

La presencia de un campo gravitatorio actúa en muchas ocasiones como referencia

para orientar el crecimiento y el movimiento de los organismos. En animales y plantas influye en la diferenciación y en la fisiología celular. Puesto que no es posible modificar la gravedad en la superficie de la Tierra para estudiar sus efectos en el desarrollo de los organismos, la investigación de los efectos de la microgravedad deben llevarse a cabo en misiones espaciales. Un incremento en la gravedad se puede obtener en situaciones de aceleración, por ejemplo mediante centrifugación. Otros experimentos sobre motilidad y dirección de crecimiento pueden realizarse simplemente rotando el sistema de estudio. No sabemos aún mucho sobre los efectos de la microgravedad, si bien los resultados conocidos hasta el momento indican que cambios incluso notables en la constante gravitatoria no son limitantes para el correcto desarrollo de microorganismos. Se cree que la situación puede ser distinta con las plantas, debido a la influencia de la gravedad en la diferenciación de raíces y tallos, y a su correlación con la dirección en que llega la luz. Finalmente, los mecanismos celulares mediante los que se percibe la gravedad y se traduce a cambios químicos no son aún bien conocidos y se sigue investigando en su origen y función.

Entre gravedad, radiación y temperatura, este último es el factor más limitante para el correcto funcionamiento de la célula. Las bajas temperaturas son típicas en el sistema solar. Con la excepción de Mercurio y Venus, la superficie de todos los planetas y sus satélites mantienen zonas con temperaturas bajo cero durante el año completo o gran parte de él. Algunos son además ricos en agua, con lo cual las adaptaciones a bajas temperaturas que observamos en la Tierra podrían darnos indicaciones sobre las variantes metabólicas y estructurales necesarias para que un organismo sobreviva en determinadas regiones de otros planetas. Dos ejemplos cercanos y de gran interés en la actualidad son Europa y Marte.

Europa, junto con Io, Ganímedes y Calixto, es uno de los cuatro satélites de Júpiter que Galileo descubrió. Sabemos que Europa está totalmente cubierto de hielo de agua. Su superficie fragmentada y rugosa, donde los cráteres de impacto son relativamente raros, revela que Europa es un satélite dinámico. Se sospecha que bajo la helada superficie puede haber un océano que cubra todo el planeta antes de llegar a su litosfera, primero, y a su núcleo metálico, después. Es ese caso, si Europa fuera una inmensa esfera líquida y protegida por el hielo superficial, no podríamos descartar que su océano albergara vida. La superficie helada está hollada por enormes grietas de colores rojizos y pardos que contrastan con el hielo azulado. Una de las posibilidades que actualmente se debaten es si ese color delata en realidad una composición rica en compuestos de carbono presentes en ese hipotético océano, los cuales llegarían a la superficie abriéndose paso a través de las grietas en el hielo. Por su relativa cercanía a la Tierra y por su tamaño, Europa está ahora mismo en el punto de mira de la investigación espacial.

Marte ha fascinado al hombre desde hace siglos. Este planeta, semejante en muchos aspectos a la Tierra, nunca ha dejado de sorprendernos. La topografía de Marte sugiere

que hace miles de millones de años, cuando parece que su atmósfera era más densa y el clima más cálido, el planeta pudo estar parcialmente cubierto por un gran océano en su hemisferio norte. Actualmente Marte tiene una atmósfera tenue, compuesta en su mayor parte por dióxido de carbono. Su morfología es espectacular: con la mitad del radio de la Tierra y menos de un tercio de su superficie, hallamos en Marte la montaña más alta de sistema solar (*Olympus Mons*, de 28 km de altura) y el cañón más profundo y extenso (*Valles Marineris*, en uno de cuyos brazos cabría holgadamente el Gran Cañón del Colorado). La alternancia de las estaciones sume a cada uno de los hemisferios en períodos de oscuridad que se prolongan por medio año marciano, o un año terrestre, aproximadamente. Cuando la luz del sol no alcanza la superficie, ésta se halla usualmente cubierta por hielo de CO₂, lo que significa que la temperatura en ese lugar es inferior a 128°C. Sin embargo, con la llegada de la primavera en uno u otro hemisferio la temperatura aumenta, el dióxido de carbono pasa a fase gas y una gran cantidad de hielo de agua en forma de permafrost (similar al que encontramos en los suelos de Liberia o Alaska) queda parcialmente expuesto en superficie. Los modelos detallados del clima marciano predicen que, en los períodos más cálidos del año, la temperatura en algunos lugares supera los 0°C. Medidas directas tomadas con el instrumento THEMIS (*Thermal Emission Imaging System*) a bordo de la nave *Mars Odyssey* revelan que, incluso a latitudes muy altas, la temperatura es suficientemente elevada como para permitir la presencia de agua líquida por breves períodos. (Recordemos que, dada la baja presión atmosférica de Marte, el agua líquida es inestable y pasa a vapor de agua en unos días). En estas condiciones, no sería imposible que algunos organismos pudieran sobrevivir en tales microclimas, alternando un estado de crecimiento y reproducción durante los períodos de bonanza con un estado aletargado, inactivo, el resto del año.

Como Europa y Marte demuestran, es plausible que incluso algunos extremófilos terrestres pudieran sobrevivir en microambientes presentes hoy en día en cuerpos del Sistema Solar sin necesidad, incluso, de ulteriores adaptaciones. La vida es resistente, plástica e imparable: la simple supervivencia de una especie conlleva la generación de variantes que, poca duda cabe, serían capaces de colonizar ambientes aledaños. Solamente debemos darle tiempo. Los límites a la adaptación los pone únicamente nuestra incapacidad de imaginar soluciones creativas, eso mismo que la evolución ha hecho de forma tan eficiente desde que la vida es vida.

6 Epílogo

El siglo XIX nos dejó como herencia cultural el descubrimiento del tiempo profundo. Sólo una vez adquirida la conciencia de que los procesos geológicos actuales son los mismos que han dado forma al paisaje que observamos se pudo empezar a imaginar un mecanismo

constructivo semejante en la evolución de la vida. El cambio de paradigma (de una biosfera inamovible a una evolución creativa) inauguró un siglo XX en el que los avances en el conocimiento de las bases genéticas de la evolución han permitido una clasificación de los organismos actuales sin precedentes, y nos ha sorprendido con las inesperadas semejanzas entre las especies aparentemente más dispares. La existencia de un ancestro común a todos los seres vivos celulares resulta un corolario irrefutable de estos avances.

Entramos en el siglo XXI con más preguntas que respuestas. Respecto de los orígenes de la vida, nos queda por dilucidar la base de la autoorganización química, que suponemos anterior a cualquier forma de metabolismo, y el gran paso de moléculas más o menos complejas a una, la primera, capaz de contener información conducente a su replicación. En un camino que imaginamos suave (al menos desde un punto de vista lógico) desconocemos cómo seleccionar moléculas quirales de forma eficiente, cuál es el genoma mínimo necesario para mantener una célula y, por supuesto, cómo los bloques químicos esenciales, los que ya identificó Miller en sus lúcidos experimentos, construyen el suntuoso edificio celular. Los problemas que plantea la adaptación a distintos ambientes y los mecanismos moleculares implicados no son menores. A pesar de tener a nuestra disposición refinadas técnicas que nos proporcionan la secuencia del genoma de cualquier especie que nos interese, esa información no nos revela cómo se construye un organismo, cuáles son los programas que posibilitan su desarrollo, ni qué habilidades posee para sobrevivir si su ambiente se torna hostil. La forma en que se genera un ecosistema robusto y se produce la coevolución de las especies en el mismo es otra cuestión con muchos aspectos por dilucidar.

Sin un conocimiento profundo de la plasticidad inherente a un genoma poco podemos decir sobre los límites de la adaptación y, por ende, sobre los límites que el ambiente impone a la propagación de la vida. Imaginar la existencia de formas de vida alternativas a la que conocemos, simplemente con distinta quiralidad o con una bioquímica diferente, representa un reto formidable. Poco a poco estamos superando las dificultades que entraña identificar organismos adaptados a ambientes extremos y las formas en que sus metabolismos lo hacen posible. Pero aún queda por averiguar si, una vez lleguemos a otros mundos, enfrentados no ya a lo desconocido, sino a lo no imaginado, seremos capaces de reconocer la vida en el caso (¿probable?) de que no comparta árbol genealógico con nosotros.

Ambiente	Nombre genérico de la adaptación	Organismo ejemplo	Rango o extremos de resistencia	Hábitats donde se ha localizado
Altas temperaturas	Termófilos	<i>Pyrolobus fumarii</i> (A)	113° C (hasta 120° C en el laboratorio)	Paredes de fumarolas hidrotermales submarinas
Bajas temperaturas	Psicrófilos	<i>Polaromonas vacuolata</i> (B)	Óptimo alrededor de 5° C (hasta – 20°C para la cepa JS666 de <i>Polaromonas</i>)	Fase líquida de agua marina; Antártida
Alto pH	Alcalófilos	<i>Natronobacterium gregory</i> (B)	10 (hasta 12)	Lagos alcalinos (Kenya)
Bajo pH	Acidófilos	<i>Picrophilus oshimae</i> (A)	0,7	Solfataras (norte de Japón)
Alta presión	Barófilos	MT41 (B)	700 atm (hasta más de 1000 atm)	Fosa de las Marianas, a 10.500m de profundidad
Alta concentración de sal	Halófilos	<i>Halobacterium salinarium</i> (B)	25% de sal en disolución (hasta 32%, saturación)	Común en salinas; los pigmentos proporcionan un color rosado característico
Desecación	Xerófilos	<i>Xeromyces bisporus</i> (E)	0,65 ¹	Común en productos de panadería, fruta confitada
Radiación	Resistentes a radiación	<i>Deinococcus radiodurans</i> (B)	10.000-20.000 Gy ²	Ampliamente distribuido en suelos y ambientes orgánicos (por ejemplo carne envasada); agua de refrigeración de reactores nucleares

Figura 1.— Algunos ambientes extremos y organismos adaptados a ellos. La letra entre paréntesis tras el nombre del organismo ejemplo especifica si pertenece al dominio arquea (A), bacteria (B) o eucaria (E). ¹ Este valor corresponde al llamado coeficiente de disponibilidad de agua. El agua pura tiene un coeficiente 1, mientras que los cereales de desayuno (secos y con gran propensión a hidratarse) tienen un coeficiente alrededor de 0,7. *Xeromyces* (un hongo) sobrevive en una disolución con un 65 % de glicerol. ² El Gray es la unidad de radiación. Un Gray Corresponde a un Joule de energía radiativa por kilogramo de masa. Una dosis de 5-10 Gy es letal para un ser humano.

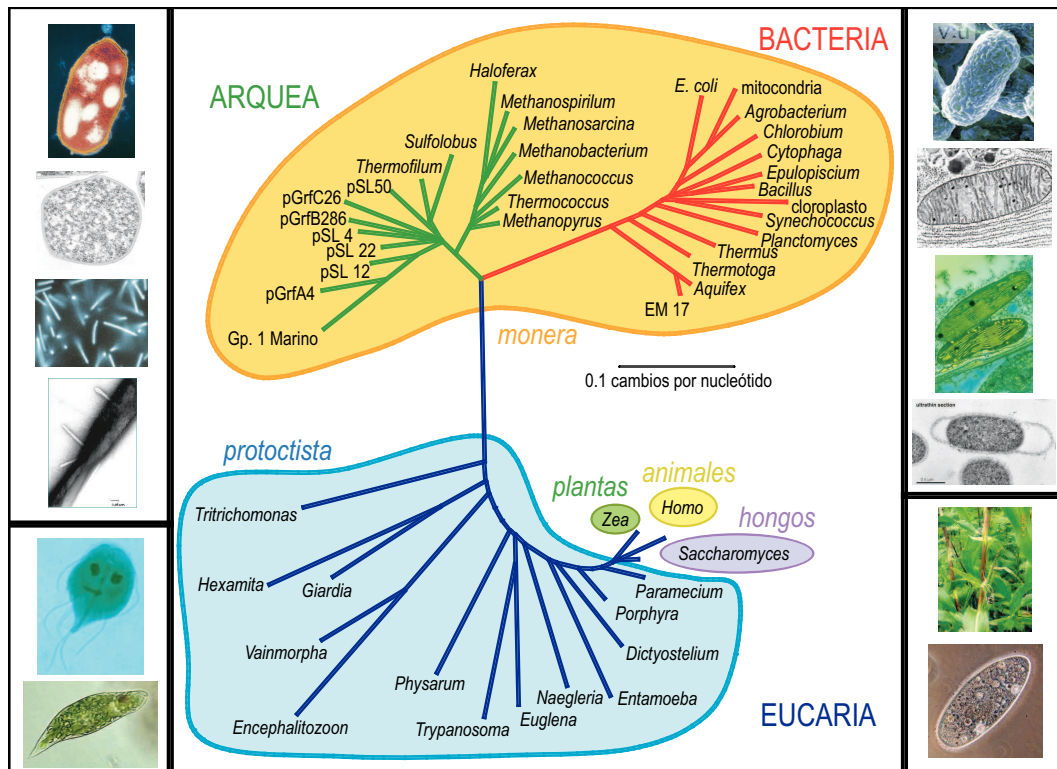


Figura 2.— Clasificación de la vida. Los organismos actuales se dividen en tres dominios: Arquea (ramas en verde), Bacteria (en rojo) y Eucaria (en azul oscuro). Dentro de Arquea hallamos una gran proporción de microorganismos adaptados a ambientes extremos. Algunos sólo se conocen por las secuencias de sus genes ribosomales, obtenidas directamente del ambiente que habitan, como pSL12 o pGrfB286. Obsérvese la posición que cloroplastos y mitocondrias ocupan en el dominio Bacteria. Dentro del dominio Eucaria, algunos eucariotas que ramificaron tempranamente (como *Trichomonas*, *Giardia* o *Encephalitozoon*) no tienen mitocondrias. Los dominios en color indican la clasificación en cinco reinos: monera (todos los organismos procariontes), protoctista (eucariotas unicelulares), hongos (representados por la levadura *Saccharomyces*), plantas (género *Zea*, correspondiente al maíz) y animales (género *Homo*), estos tres últimos claramente agrupados en uno de los extremos del dominio Eucaria. Las imágenes laterales ilustran algunos de los organismos que aparecen en el árbol filogenético que se muestra. A la izquierda, y de arriba a abajo, representamos *Haloferax*, *Sulfolobus*, *Methanopyrus* y *Thermofilum* pertenecientes al dominio Arquea, y *Giardia* y *Euglena* del dominio Eucaria. A la derecha, de arriba a abajo, vemos una célula de *Escherichia coli*, una mitocondria, un cloroplasto y una célula de *Thermotoga* (dominio Bacteria) y una imagen de *Zea* y *Paramecium*, del dominio Eucaria.

Agradecimientos

Este texto ha mejorado gracias a las sugerencias y comentarios de mis amigos y colaboradores Jacobo Aguirre, Carlos Briones, David Fernández-Remolar, Ester Lázaro, Chema Ruiz y Michael Stich.

Referencias

- [1] P. Davies, *The 5th miracle – The search for the origin and meaning of life*. Touchstone, Simon & Schuster, New York, 1999.
- [2] A. Delsemme, *Our cosmic origins*. Cambridge University Press, 1998.
- [3] C. de Duve, *Vital dust – The origin and evolution of life on Earth*. BasicBooks, New York, 1995.
- [4] F. Dyson, *Origins of life*. Cambridge University Press, 1999.
- [5] R. Fortey, *Life – A natural history of the first four billions of life on Earth*. First Vintage Books Editions, New York, 1997.
- [6] S. J. Gould, *The structure of evolutionary theory*. The Belknap Press of Harvard University Press, Cambridge, 2002.
- [7] G. Horneck and C. Baumstark-Khan (eds.), *Astrobiology – The quest for the conditions of life*. Springer-Verlag, 2002.
- [8] S. Kauffman, *At home in the universe*. Oxford University Press, New York, 1995.
- [9] M. T. Madigan, J. M. Martinko, and J. Parker (eds.), *Brock biology of microorganisms*, 10th ed. Prentice Hall, New Jersey, 2003.
- [10] L. Margulis, *Planeta simbiótico – Un nuevo punto de vista sobre la evolución*. Debate, Madrid, 2002.
- [11] J. Maynard Smith and E. Szathmáry, *The major transitions in evolution*. Oxford University Press, New York, 1997.
- [12] C. Wills and J. Bada, *The spark of life – Darwin and the primeval soup*. Perseus Publishing, Cambridge (Massachusetts), 2000.

Las microcistinas

Laura Vela, Emma Sevilla, Beatriz Martín, Silvia Pellicer,
M^a Teresa Bes, María F. Fillat, M^a Luisa Peleato

Departamento de Bioquímica y Biología Molecular y Celular

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. 50009-Zaragoza

Resumen

La creciente eutrofización de los acuíferos ha provocado que frecuentemente se produzcan proliferaciones incontroladas de fitoplancton, principalmente de cianobacterias, que pueden tener carácter tóxico. Una de las cepas más virulentas es del género *Microcystis* y produce la cianotoxina más ubicua, la microcistina.

Las microcistinas producen graves problemas sanitarios y medioambientales, y la legislación Española contempla ya su control en aguas emergentes de depuradoras. Hay dos grandes problemas planteados en torno a la microcistina. En primer lugar se desconoce qué factores son los que desencadenan su síntesis, y en segundo lugar, qué papel fisiológico juegan en la cianobacteria, ya que se trata mayoritariamente de una endotoxina.

Abstract

The increasing eutrophication of the fresh water reservoirs has lead to the frequent occurrence of uncontrolled proliferations of phytoplankton, mainly of cyanobacteria, which can have toxic character. One of the most virulent strains is the genera *Microcystis* which produces the most prevalent cyanotoxin, the microcystin.

The microcystins pose a serious health and environmental risk, and the Spanish current legislation already controls the level of the toxin in potable waters. There are two main open questions about microcystins that have been long discussed and still remain unresolved. Firstly, what the factors that trigger microcystin synthesis are, and secondly, what the physiological role of these molecules could be in the cyanobacteria, since they are mainly found as endotoxins.

1 “Blooms” o floraciones de cianobacterias

Desde ya hace muchos años se viene observando el progresivo deterioro de las aguas superficiales de todo el planeta. Una importante fuente de contaminación es el exceso de nutrientes, especialmente fosfatos y nitrógeno, lo cual lleva a la eutrofización de estos ecosistemas. Estos nutrientes provienen principalmente de aguas residuales tratadas insuficientemente, residuos agrícolas, abonos y otros desechos de industrias de ganado (Briand *et al*, 2003).

Debido a esta creciente eutrofización de nuestras aguas, la incidencia de proliferaciones incontroladas de cianobacterias o “blooms” es cada vez más frecuente. En estos casos, el hecho de que ciertas especies de cianobacterias dominen sobre otros organismos fitoplanctónicos en la superficie de las aguas, es debido a una serie de características de las primeras que les aportan cierta ventaja competitiva:

- en condiciones de poca luz, (debido a la gran densidad de población en aguas eutróficas que lleva a la turbidez de éstas), las cianobacterias pueden mantener una tasa de crecimiento relativamente mayor que el resto de organismos fitoplanctónicos presentes (Chorus *et al*, 1999);
- pueden regular su flotabilidad mediante vesículas de gas para colocarse en la columna de agua a aquellas profundidades donde la disponibilidad de nutrientes y luz es la adecuada (Walsby *et al*, 1989);
- tienen bajos requerimientos de nitrógeno y además poseen gránulos de reserva de fosfatos en su citoplasma.

Influye también la temperatura de las aguas así como el pH en la formación de las proliferaciones, siendo más propicias temperaturas de entre 20 y 30 grados y pH neutros o básicos. Por esta razón, el verano es la época de más incidencia, por darse condiciones de más temperatura y calma de las aguas. Estas floraciones masivas de cianobacterias en las aguas producen muchos efectos secundarios algunos de los cuales son:

- se puede consumir una gran cantidad de oxígeno por la respiración y por la degradación por parte de otras bacterias de la materia orgánica que sedimenta cuando la floración desaparece. Esto lleva a condiciones de anoxia ocasionando la muerte de los organismos (peces por ejemplo) que viven cercanos al sedimento.
- hay síntesis por parte de las cianobacterias de compuestos volátiles que dan un sabor y olor desagradable a las aguas.
- Puede haber síntesis de cianotoxinas

En cuanto a la producción de toxinas, estas proliferaciones de cianobacterias pasaron de ser un problema medioambiental, a serlo también sanitario cuando, en las pasadas

décadas, se descubrió la capacidad de ciertas cianobacterias de producir metabolitos secundarios con propiedades tóxicas para muchos organismos, incluyendo los humanos (Figueiredo *et al*, 2004). Se estima que el 50 % de estas floraciones de cianobacterias en aguas a nivel mundial son tóxicas (Roset *et al*, 2001). nicamente algunas cepas de cianobacterias pueden producir toxinas e incluso dentro de la misma especie pueden existir cepas productoras y no productoras. Estos compuestos se llamaron cianotoxinas y se suelen clasificar de acuerdo a sus efectos en:

1.- DERMATOTOXINAS: destacan lyngbyatoxina A y aplysiatoxina producidas por cianobacterias marinas como *Lyngbya* y *Oscillatoria*.

2.- NEUROTOXINAS: ejercen su efecto sobre el sistema neuromuscular y entre ellas se encuentran Anatoxina-a y anatoxina-a(s) producidas por *Anabaena*, *Microcystis* y *Oscillatoria*. También destaca la saxitoxina que es producida por dinofagelados marinos pero se ha visto que también la producen cianobacterias como *Aphanizomenon flosaquae*, *Anabaena circinalis* y *Planktothrix*.

3.- HEPATOTOXINAS: hay tres familias principales de cianotoxinas que afectan al hígado:

- a) Microcistina: es la que más está implicada en envenenamiento de animales y humanos y es producida por varios géneros de cianobacterias como *Microcystis*, *Anabaena* *Planktothrix* y *Oscillatoria*.
- b) Nodularina: producida por la especie *Nodularia spumigena* especialmente en aguas saladas.
- c) Cilindrospermopsina: es producida por *Cylindrospermopsis raciborskii* y *Aphanizomenon ovalisporum* entre otras.

Las primeras intoxicaciones de poblaciones humanas por consumo de agua contaminada con cepas tóxicas de cianobacterias fueron descritas en Australia, Inglaterra, China y África del Sur (WHO, 2003). El episodio más grave ocurrió en Brasil el año 1996 donde murieron más de 50 pacientes sometidos a tratamientos de hemodiálisis, en los que se utilizó agua contaminada de toxinas cianobacterianas (Jochimsen *et al*, 1998).

2 El género *Microcystis*

El género de cianobacterias *Microcystis* es uno de los principales productores de microcistinas, especialmente las especies *Microcystis aeruginosa* y *viridis*, aunque también las producen los géneros *Nostoc*, *Anabaena*, *Planktothrix* y *Oscillatoria*. *Microcystis* es una cianobacteria unicelular, con aspecto cocal, aunque se puede encontrar formando colonias de forma irregular. La capa de material extracelular que rodea a las células consta de exopolisacáridos, glicoproteínas y glicolípidos. Suele tener morfología lobulada y de fácil eliminación. En un primer momento el tamaño de las colonias es microscópico pero puede

ir aumentando su tamaño llegando a formar las mencionadas floraciones (Via-Ordorika *et al*, 2004).

Esta cianobacteria posee en su citoplasma numerosas vesículas de gas que le permiten mantener el grado de flotabilidad óptimo en hábitats acuáticos para alcanzar la profundidad adecuada y obtener la intensidad de luz, concentración de oxígeno u otros nutrientes adecuados. Las colonias que forma *Microcystis* tienen una tasa fotosintética elevada en la superficie de, por ejemplo, lagos, y acumulan grandes cantidades de carbohidratos. Éstos provocan la caída de las células desde la zona fótica a zonas más profundas y oscuras donde usan estos carbohidratos para la respiración y nueva síntesis de vesículas de gas para regresar a la zona fótica (Chorus *et al*, 1999).

3 Microcistinas

Las microcistinas son heptapéptidos cíclicos que contienen tanto aminoácidos proteicos como no proteicos. La fórmula general de estos péptidos es ciclo(D-Ala-X-D-MeAsp-Y-Adda-DGlu-Mdha). Existen más de 70 variantes de microcistinas por modificaciones estructurales como es la variación de los L-aminoácidos X e Y, siendo la más común la microcistina-LR (MC-LR), con un residuo de leucina en la posición 2 y una arginina en la 4. Otras variantes que también son relativamente abundantes son la MC-RR, MC-LA y MC-YR. Además, hay isoformas generadas por metilación, hidroxilación y epimerización (Neilan *et al*, 1999). Una misma cepa productora puede producir más de una variante de microcistina a la vez.

El α -aminoácido Adda (3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8-trimetil-deca-4,6-ácido dienoi-co), es común en todas las microcistinas, y también está presente en las nodularinas. Se considera el principal responsable de la toxicidad de estos péptidos.

3.1 Mecanismo de acción de las microcistinas.

La microcistina-LR no es capaz de cruzar las membranas celulares y por eso no entra en la gran mayoría de los tejidos. Después de ser ingerida, se transporta a través del íleon hacia el torrente sanguíneo por el transportador de ácidos biliares, presente en los hepatocitos y células de la mucosa del intestino delgado (Falconer *et al*, 1992). Posteriormente se concentra en el hígado por la captación por los hepatocitos.

Esta toxina es un potente inhibidor de las serín treonín proteín fosfatasas 1 y 2A (PP1 y PP2A), tanto de animales como de plantas superiores (MacKintosh *et al*, 1990). Mediante estudios de cinética enzimática se pudo ver que la microcistina-LR inhibe 40 veces más a la PP2A que a la PP1 (Honkanen *et al*, 1990).

3.2 Localización de las microcistinas en las células productoras.

Las microcistinas se localizan en un 90 % en el interior de las cianobacterias que las producen. Mediante estudios de inmunolocalización con partículas de oro (“immunogold”) realizados por Young *et al* (2005) se detectó la presencia de microcistina preferentemente asociada al área de los tilacoides (69 %), incluyendo la membrana externa de éstos, en el nucleoplasma (19 %) y en la periferia de los gránulos de polifosfato (3 %).

3.3 Efectos de las microcistinas.

Las proteínas fosfatasa PP1 y PP2A inhibidas por las microcistinas, están implicadas en muchos procesos celulares como la división celular, la síntesis de proteínas, la señalización celular, la contracción muscular, el transporte de calcio, etc. (Wera *et al*, 1995). De ahí que estos procesos se vean alterados cuando hay una ingesta de agua contaminada con cianobacterias tóxicas.

Una vez han alcanzado los hepatocitos, estas toxinas provocan la hiperfosforilación de las proteínas hepáticas. Esto afecta al citoesqueleto principalmente, ya que el equilibrio de polimerización/depimerización de los filamentos intermedios y microfilamentos se va a ver alterado hacia el estado de monomerización. Se produce deformación hepática, con colapso de la arquitectura del hígado. Se observa también hemorragia intrahepática y necrosis. Un consumo crónico de microcistina lleva a degeneración hepática vía necrosis, fibrosis progresiva e incluso tumorigénesis, llegando a provocar la muerte (Ito *et al*, 2003).

Cabe destacar que el año 2003 se propone la subunidad β ATP-sintasa como nueva diana intracelular de la microcistina-LR (Mikhailov *et al*, 2003). Se sugiere que es una diana secundaria, a la que solamente se unen cuando las células son expuestas a muy altas concentraciones de microcistina y que esto promovería la señalización apoptótica por la vía mitocondrial.

3.4 Factores que afectan a la síntesis de microcistina.

Para la prevención de los “blooms” tóxicos sería muy importante conocer los factores que regulan la síntesis de las toxinas. Se ha pensado que la variación de la toxicidad pueda deberse a cambios en la composición de las especies de cianobacterias, así como a diversos factores ambientales y nutricionales que han sido ampliamente estudiados en el laboratorio. A pesar de esto, los resultados obtenidos en diferentes estudios son muy contradictorios.

Efecto de la luz.

El efecto de la luz ha sido el único estudiado hasta el momento a nivel molecular (Kaebernick *et al*, 2000). Se investigaron los niveles de transcritos de los genes *mcyB* (péptido

sintetasa) y *mcyD* (policétido sintasa) a diferentes intensidades de luz observándose un aumento de la transcripción en condiciones de alta luz. A pesar de esto, los autores no han encontrado una correlación con la cantidad de microcistina, que es constante o incluso disminuye al aumentar la intensidad de luz. Para explicar estos resultados, han propuesto que quizás en condiciones de elevada luz, se produzca más microcistina pero que este péptido sea un derivado alterado no detectable por los ensayos de inhibición de la PP2A o bien sea fotodegradado, o se excrete de la célula.

Efecto del hierro.

El hierro es uno de los nutrientes más interesantes cuyo metabolismo debe ser finamente regulado por su escasa disponibilidad biológica y su potencial toxicidad.

Sobre el efecto de este elemento en la síntesis de microcistina hay en la bibliografía tres artículos principales en los que existe controversia de resultados. En Lukak *et al* (1993) y Lyck *et al* (1996) se aportan resultados según los cuales en ausencia o a concentraciones bajas de hierro las células producen más cantidad de microcistina. Contrariamente, Utkilen *et al* (1995), observan un aumento de la concentración de microcistina en condiciones de elevado hierro.

Efecto del nitrógeno.

Los estudios publicados sobre la implicación de este elemento en el crecimiento celular y la producción de microcistinas tampoco son esclarecedores. Sivonen (1990) observa que un aumento de las concentraciones de nitrógeno en lagos promueve fuertemente el crecimiento de las cepas de *Oscillatoria* y la producción de microcistinas. Otro artículo muestra que, bajo condiciones limitantes de nitrógeno, las células de *Microcystis aeruginosa* MASH 01-A19 crecen más rápido y tienen un mayor contenido de microcistina (Long *et al*, 2001).

Efecto del fosfato.

Debido a la elevada concentración de este elemento durante los procesos eutróficos y a su implicación en la fisiología celular, los fosfatos se han considerado también implicados en la producción de toxinas.

Algunos estudios indican que el fósforo no influye la producción de microcistinas por *Microcystis aeruginosa* (Utkilen *et al*, 1995), pero otras publicaciones anteriores y posteriores muestran que en condiciones limitantes de fosfato, aumenta la síntesis de la toxina (Wicks *et al*, 1990; Oh *et al*, 2000). Sin embargo, informes del contenido de microcistina-LR en “blooms” de lagos canadienses del año 2002 revelan que una alta cantidad de fósforo disuelto se corresponde con una mayor concentración de dicha toxina (Vézic *et al*, 2002).

Efecto de otros factores.

Se ha estudiado el impacto de otros factores sobre la síntesis de microcistina como es el pH o los elementos traza. Van der Westhuizen *et al* (1983) publicaron que, a pesar de que el crecimiento de las cianobacterias en cultivo era óptimo a pH 9, la toxicidad se

veía que era mayor a pH más extremos, mayores o menores que éste. Por otro lado se ha estudiado la capacidad de los metales cobre y zinc de afectar a la síntesis de microcistina en cultivos de *Microcystis aeruginosa* PCC 7806 y PCC 7941 (Lukac *et al*, 1993). La presencia de zinc era imprescindible tanto para el crecimiento óptimo de las células como para la producción de la toxina. Sin embargo, no se vio implicación del cobre en el crecimiento de las cianobacterias ni en la producción de la toxina.

4 Propuestas sobre el papel ejercido por las microcistinas.

Las microcistinas se han considerado como metabolitos secundarios, aunque, dada la complejidad de su estructura y el sistema de biosíntesis tan complicado que presentan, parece extraño que las cianobacterias productoras sinteticen este compuesto en cantidades tan elevadas si no les aporta ningún beneficio (Young *et al*, 2005). Por eso se lleva especulando muchos años sobre el posible papel que pueden ejercer estas moléculas en las células productoras así como en el exterior celular. Se han propuesto varias funciones para ellas sin haberse llegado aún a una conclusión clara.

Una de las principales hipótesis es que la producción de estas toxinas tiene el objetivo de disuadir al zooplancton de la ingesta de células de cianobacterias. El mecanismo aún no se ha descrito, pero se piensa que podría ser una estructura o sustancia perceptible de la membrana extracelular (Rohrlack *et al*, 2001). Esta suposición se basa en el hecho de que la microcistina se encuentra principalmente en el interior de las células productoras de manera que los organismos que ingieran estas células van a verse expuestos a la toxina. Sin embargo, mediante numerosos estudios realizados con crustáceos, solamente se ha podido explicar el efecto tóxico de *Microcystis aeruginosa* por la presencia de microcistina, pero no la inhibición de la ingesta por el zooplancton (Rohrlack *et al*, 1999).

Estudios filogenéticos realizados por Rantala *et al*, (2004), han permitido proponer que, dado que la habilidad de producir microcistinas, es anterior a la aparición de los metazoos, parece poco probable que estos péptidos surgieran como una forma de defenderse de ellos.

Otra posible función que se ha barajado es la producción de esta toxina como sustancia alelopática para aportar una ventaja sobre otras especies de cianobacterias competidoras (Kaebernick *et al*, 2001). En este caso sería imprescindible la exportación del péptido al exterior celular, lo cual es compatible con el descubrimiento de un posible transportador, McyH, por Pearson *et al* (2004). El mecanismo de acción que se propone para la microcistina en este caso sería la inhibición de las proteín fosfatasas de esas cianobacterias. Pero Shi *et al* (1999), hicieron una serie de experimentos en los que determinaron que las proteín fosfatasas PP1 y PP2 de cianobacterias son resistentes a las toxinas microcistina-LR y ácido okadaico. Así, se sugiere que, si estos metabolitos son producidos como arma de defensa, no están dirigidos contra otras cianobacterias.

Por otro lado, Hesse *et al* (2001) sugirieron que las microcistinas podrían tener un papel en los procesos de adaptación a la luz, puesto que vieron que los mutantes que no producían microcistina tenían un 20 % menos de pigmentos fotosintéticos. Esto plantea la posibilidad de que las moléculas de microcistina asociadas a las membranas tilacoidales pudieran ejercer un papel estructural en estos orgánulos.

También se ha visto la presencia de agrupaciones de moléculas de microcistina alrededor de los gránulos de polisulfato (Young *et al*, 2005). Estos gránulos se sabe que son capaces de atrapar, por ejemplo, iones de zinc (Andrade *et al*, 2004), y la microcistina se ha visto que puede formar complejos con cationes divalentes *in vitro* (Humble *et al*, 1997). Si esto ocurriera *in vivo*, sería lógico pensar que estos complejos serían demasiado grandes como para atravesar los poros de los gránulos de polisulfato y permanecerían en la periferia. Esto sugeriría una implicación de la microcistina en la detoxificación de metales del interior de la célula (Young *et al*, 2005). Humble *et al* (1997) observaron que, si adicionaban distintas cantidades de microcistina-LR y también LW y LF a soluciones de sulfato de cobre y de zinc, se daba una disminución del pico del metal observado por polarografía y que se desplazaba hacia valores más negativos de potencial.

Utkilen *et al* (1995) proponen, por otra parte, que esta toxina está actuando como un quelante intracelular que mantiene los niveles de Fe^{2+} libre bajos. Además, aceptan que las enzimas implicadas en su síntesis están controladas por el contenido de Fe^{2+} libre. Sin embargo, en todos los años posteriores, no se ha podido comprobar esta hipótesis. Posteriormente, Humble *et al* (1997), comprobaron que la microcistina también se unía a hierro además de a zinc y cobre.

Se ha planteado también que la microcistina pudiera actuar como molécula de señalización extracelular, controlando la densidad de población y la expresión de genes específicos en respuesta a esa densidad poblacional. Este fenómeno es conocido como “quorum sensing”, y se ha observado anteriormente en numerosas especies bacterianas, pero no en cianobacterias.

Se han realizado experimentos que consisten en la adición de microcistina a cepas de *Microcystis aeruginosa* no productoras de la toxina, viéndose una tendencia a la agregación celular y formación de pseudocolonias (Sedmak *et al*, 2005). Se ha visto que también se da agregación cuando se añade la misma toxina al alga verde *Scenedesmus quadricauda*. Además, se observa un aumento del volumen celular, así como del volumen de los cloroplastos, y también de cantidad de pigmentos fotosintéticos, lo cual indica un aumento del metabolismo celular. Como durante la formación de proliferaciones de cianobacterias, parecerían importantes los contactos entre células, y se conoce la existencia de un transportador que puede exportar microcistina al exterior celular (McyH), parece factible el papel de la microcistina como una molécula de comunicación entre células que coordina el comportamiento de células vecinas.

Recientemente se ha publicado un estudio en el que se adiciona microcistina-LR y extractos libres de células de *Microcystis* a cultivos de estas mismas células. Se observa que se induce la acumulación de McyB, y se producen más microcistinas, siendo más fuerte el efecto cuando se añaden los extractos (Schatz *et al*, 2007). Esto está en concordancia con la función de molécula de señalización que se está proponiendo en los últimos tiempos como su más factible papel.

Referencias

- [1] Briand, J., Jacquet, S., Bernard, C., Humbert, J. (2003) Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems. *Vertebrate Research* 34:361-377.
- [2] Walsby, A. E., Hayes P. K. (1989) Gas vesicle proteins. Review article. *Biochemistry Journal*. 264 (313-322).
- [3] Chorus, I. and Bartram, J. (1999) *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. WHO.
- [4] Figueiredo, D.R., Azeiteiro, U. M., Esteves, S. M., Gonzalves, F. J.M., Pereira, M. J. (2004) Microcystin-producing “bloom”s- a serious global public health. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59:15116.
- [5] Roset J, Aguayo S, Muñoz MJ. (2001) Detección de cianobacterias y sus toxinas. Una revisión. *Revista de Toxicología*. 18:65-71.
- [6] WHO (2003) *Algae and cyanobacteria in fresh water*. In: *Guidelines for safe and recreational water environments*. Vol 1: Coastal and fresh waters. World Health Organization, Geneva, Switzerland. 136-158.
- [7] Jochimsen, E.M., Carmichael, W.W., An, J.S., Cardo, D.M., Cookson, S.T., Holmes, C.E., Antunes, M.B., de Melo Filho, D.A., Lyra, T.M., Barreto, V.S., Azevedo, S.M., Jarvis, W.R. (1998) Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis centre in Brazil. *The New England Journal of Medicine* 338(16):873-878.
- [8] Neilan, B. A., Dittmann, E., Rouhiainen, L., Bass, R. A., Schaub, V., Sivonen, K., Brner, T. (1999) Nonribosomal Peptide Synthesis and Toxicogenicity of Cyanobacteria. *Journal of Bacteriology* 181(13):4089-4097.
- [9] Falconer, I. R., Yeung, D. S. K. (1992) Cytoskeletal changes in hepatocytes induced by *Microcystis* toxins and their relation to hyperphosphorylation of cell proteins. *Chemico-Biological Interactions* 81:181-196.

- [10] MacKintosh, C., Beattie, K. A., Klumpp, S. Cohen, P., Codd, G. A. (1990) Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of protein phosphatases 1 and 2A from both mammals and higher plants. *FEBS Letters* 264:187-192.
- [11] Honkanen, R. E., Zwiller, J., Moore, R. E., Daily, S. L., Khatral, B. S., Dukelow, M., Boynton A. L. (1990) Characterization of Microcystin-LR, a Potent Inhibitor of Type 1 and Type 2A Protein Phosphatases. *The Journal of Biological Chemistry* 265(32):19401-19404.
- [12] Young, F. M., Thomson, C., Metcalf, J. S., Lucocq, J. M., Codd, G. A. (2005) Immunogold localisation of microcystins in cryosectioned cells of *Microcystis*. *Journal of Structural Biology* 151:208-214.
- [13] Wera, S., Hemming, B. A. (1995) Serine/threonine protein phosphatases. Review Article. *Biochemical Journal* 311:17-29.
- [14] Ito, E., Kondo, F., Terao, K. and Harada, K. I. (1997b) Neoplastic nodular formation in mouse liver induced by repeated intraperitoneal injections of microcystin-LR. *Toxicon* 35(9):1453-1457.
- [15] Mikhailov, A., Harmala-Brasken, A.S., Hellman, J., Meriluoto, J., Eriksson, J.E. (2003) Identification of ATP-synthase as a novel intracellular target for microcystin-LR. *Chemicobiological interactions* 142(3):223-37.
- [16] Kaebernick, M., Neilan, B., Börner, T., Dittmann, E. (2000) Light and the transcriptional response of the microcystin biosynthesis gene cluster. *Applied and Environmental Microbiology* 66(8):3387-3392.
- [17] Lukak, M., Aegerter, R. (1993) Influence of trace metals on growth and toxin production of *Microcystis aeruginosa*. *Toxicon* 31(3):293-305.
- [18] Lyck, S., Gjølme, N., Utkilen, H. (1996) Iron starvation increases toxicity of *Microcystis aeruginosa* CYA 228/1 (Chroococcales, Cyanophyceae). *Phycologia* 35:120-124.
- [19] Utkilen, H., Gjølme, N. (1995) Iron-stimulated toxin production in *Microcystis aeruginosa*. *Applied and Environmental Microbiology* 61(2):797-800.
- [20] Sivonen K. (1990) Effects of light, temperature, nitrate orthophosphate and bacteria on growth of and hepatotoxin production by *Oscillatoria agardhii* strains. *Applied and Environmental Microbiology* 56(9):2658-2666.
- [21] Long, B. M., Jones, G. J., Orr, P. T. (2001) Cellular microcystin content in N-limited *Microcystis aeruginosa* can be predicted from growth rate. *Applied and Environmental Microbiology* 67(1):278-283.

- [22] Wicks, R. J., Thiel, P. G. (1990) Environmental factors affecting the production of peptide toxins in floating scums of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* in a hypertrophic African reservoir. *Environmental Science and Technology* 24:1413-1418.
- [23] Oh, H., June, S., Jang, H., Yoon, B. (2000) Microcystin production by *Microcystis aeruginosa* in a phosphorous-limited chemostat. *Applied and Environmental Microbiology* 66(1):176-179.
- [24] Vézic, C., Rapala, J., Vaitomaa, J., Seitsonen, J., Sivonen, K. (2002) Effect of nitrogen and phosphorous on growth of toxic and nontoxic *Microcystis* strains and on intracellular microcystin concentrations. *Microbial Ecology* 43:443-454. -
- [25] Van der Westhuizen, A. J., Eloff, J. N. (1983) Effect of culture age and pH of culture medium on the growth and toxicity of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa*. *Z. Pflanzenphysiol.* 110:157-163.
- [26] Rohrlack, T., Dittmann, E., Brner, T., Christoffersen, K. (2001) Effects of cell-bound microcystins on survival and feeding of *Daphnia* spp. *Applied and Environmental Microbiology* 67(8):3523-3529.
- [27] Rohrlack, T., Dittmann, E., Henning, M., Brner, T., Kohl, J-G. (1999) Role of microcystins in poisoning and food ingestion inhibition of *Daphnia galeata* caused by the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Applied and Environmental Microbiology* 65(2):737-739.
- [28] Rantala, A., Fewer, D. P., Hisbergues, M., Rouhiainen, L., Vaitomaa, J., Brner, T., Sivonen, K. (2004) Phylogenetic evidence for early evolution of microcystin synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101(2):568-573.
- [29] Kaebernick, M., Neilan, B. A. (2001) Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production. *FEMS Microbiology Ecology*. 35:1-9.
- [30] Pearson, L. A., Hisbergues, M., Brner, T., Dittmann, E., Neilan, B. A. (2004) Inactivation of an ABC transporter, *mcyH*, results in loss of microcystin production in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *Applied and Environmental Microbiology* 70(11):6370-6378.
- [31] Shi, L., Carmichael, W. W., Kennelly, P. J. (1999) Cyanobacterial PPP family protein phosphatases possess multifunctional capabilities and are resistant to microcystin-LR. *The Journal of Biological Chemistry* 274(15):10039-10046.
- [32] Hesse, K., Dittmann, E., Brner, T. (2001) Consequences of impaired microcystin production for light-dependent growth and pigmentation of *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *FEMS Microbiology Ecology* 37 (1):3943.

- [33] Andrade, L., Keim, C. N., Farina, M., Pfeiffer, W. C. (2004) Zinc detoxification by a cyanobacterium from a metal contaminated bay in Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 47:147-152.
- [34] Humble, A. V., Gadd, G. M., Codd, G. A. (1997) Binding of copper and zinc to three cyanobacterial microcystins quantified by differential pulse polarography. *Water Research*. 31(7):1679-1686.
- [35] Sedmak, B., Elersek T. (2005) Microcystins induce morphological and physiological changes in selected representative phytoplanktons. *Microbial Ecology* 50:298-305.
- [36] Schatz, D., Karen, Y., Vardi, A., Sukenik A., Carmeli, S., Brner, T., Dittmann, E., Kaplan, A. (2007) Towards clarification of the biological role of microcystins, a family of cyanobacterial toxins. *Environmental Microbiology* 9(4): 965-970.

El universalismo matemático del Profesor Rodríguez-Salinas

Bienvenido Cuartero, José Garay y Mariano Gasca

Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

En este mismo volumen de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza figura la necrológica del Profesor D. Baltasar Rodríguez-Salinas Palero, que falleció en Madrid el 14 de febrero de 2007. En una época en la que se tiende tanto a la superespecialización, puede decirse que era uno de los últimos matemáticos enciclopédicos. Sus trabajos de investigación recorren una gama amplísima dentro de las Matemáticas, con alguna incursión fuera de ellas. Publicó trabajos en Ecuaciones Diferenciales, Teoría de la Aproximación, Transformada de Laplace, Extensión de Aplicaciones Lineales, Teoría de la Medida y de la Integral, Análisis de Variable Compleja, Análisis Funcional, con algunos trabajos en Álgebra, Geometría Proyectiva, Economía Matemática, Análisis de Fourier, Oceanografía, Física, Historia de la Ciencia, Filosofía y Teología. Estos aspectos han sido ya remarcados por algunos de sus discípulos de la Universidad de Madrid, Fernando Bombal Gordón y Pedro Jiménez Guerra, en obituarios escritos en varios medios a lo largo de 2007, y en particular, con muchos detalles técnicos, en la Gaceta de la Real Sociedad Matemática Española.

Dirigió veintiuna tesis doctorales, las cinco primeras en la Universidad de Zaragoza y las restantes en Madrid, aunque varias de ellas fueron de discípulos zaragozanos que lo siguieron a aquella Universidad y una, la de Emiliano Aparicio, sobre aproximación de funciones mediante polinomios de coeficientes enteros, se leyó en la Universidad de Bilbao en 1973. La última de Zaragoza, de Bienvenido Cuartero, se leyó en 1972, cuando ya estaba trasladado a Madrid, casi simultáneamente con las primeras de aquella Universidad.

El primer doctor de Rodríguez-Salinas fue Diego Ramírez Duro en 1960, con el tema *Series Asintóticas Débiles*. Esta tesis fue publicada como volumen 2 de las Publicaciones del Seminario Matemático García de Galdeano de Zaragoza.

Tras cuatro años en los que no tuvo doctorandos, en 1964 comenzó su gran época en este sentido, iniciada con la tesis doctoral de José Garay, leída en 1966, *Integración en espacios topológicos*. En la promoción zaragozana siguiente a Garay, la de 1965, estábamos entre otros Miguel San Miguel y Mariano Gasca, a quienes D. Baltasar nos llamó a

su despacho y nos preguntó si queríamos hacer tesis doctoral. Al decir naturalmente que sí nos dejó anonadados al respondernos que en qué tema: Geometría Algebraica, Ecuaciones en Derivadas Parciales, Teoría de la Probabilidad, Variable Compleja o Medida e Integración. Siempre nos hemos preguntado qué otro matemático en el mundo podía habernos ofrecido ese abanico de posibilidades. Miguel San Miguel eligió Probabilidad y Mariano Gasca Ecuaciones en Derivadas Parciales. Dos años más tarde le ofreció a Bienvenido Cuartero un tema de aproximación en espacios vectoriales, iniciando el cierre de sus tesis en la Universidad de Zaragoza.

El motivo de este escrito es mostrar el carácter enciclopédico de la obra y la mente de Rodríguez-Salinas a través de estas cuatro tesis. Estaba previsto escribirlo entre sus cuatro doctores del 66 al 72 pero el repentino fallecimiento de Miguel San Miguel el presente año nos ha obligado a hacerlo entre los otros tres. Perdónesenos, por tanto, si hay alguna imprecisión en la descripción de su tesis doctoral.

1 José Garay: Integración en espacios topológicos

Novak y Hewitt muestran espacios de Hausdorff regulares, no completamente regulares, en los que las únicas funciones reales continuas son las constantes. Esto hace que la conocida construcción de medidas sobre espacios localmente compactos a partir de funcionales lineales sobre el espacio de las funciones continuas no sea aquí válida.

Por otra parte Rodríguez-Salinas hace notar que la medida sobre espacios de Hausdorff localmente compactos no admite su definición en todos los subespacios ya que algunos de ellos no son localmente compactos. Para salvar estos inconvenientes, en su discurso de entrada en la Academia de Ciencias de Zaragoza, Rodríguez-Salinas introduce las que él llama medidas topológicas sobre espacios regulares. Y más tarde amplía el concepto con el de medidas exteriores topológicas, las cuales gozan de propiedades dependientes de la topología del espacio que ahora tiene un cierto carácter de compacidad local que generaliza el mismo concepto clásico.

Estas medidas fueron posteriormente utilizadas por el propio Rodríguez-Salinas en trabajos conjuntos con Jiménez Guerra. En los dos primeros capítulos de la tesis de J. Garay se hace la construcción de estas medidas a partir de un funcional real sobre la familia de las funciones no negativas inferiormente semicontinuas. Luego se define la integral sobre las funciones reales no negativas y de aquí se introduce la medida exterior buscada integrando sobre las funciones características de los conjuntos. Se estudian propiedades de esta medida, indicando por una parte cierta semejanza con una construcción hecha por Bourbaki, pero no estando completamente de acuerdo con una afirmación de este autor sobre la universalidad de estas construcciones.

En los capítulos tercero al quinto se ve que toda medida exterior sobre un conjunto

puede ser convertida en una medida exterior topológica mediante la introducción de una apropiada topología. Esto se hace a partir de una cierta familia de funciones reales no negativas. Se prueba que toda medida exterior topológica puede ser generada por este procedimiento y además se demuestra la unicidad del funcional correspondiente.

En el capítulo VI y último de la tesis se extiende el concepto de espacio completamente regular al de espacio completamente regular respecto de una medida exterior topológica y de una familia de funciones no negativas inferiormente semicontinuas.

Para ello se recuerda que un espacio regular es completamente regular si, y solo si, los valores de las medidas exteriores topológicas quedan determinados por sus valores sobre las funciones continuas. Sustituyendo adecuadamente la familia de las funciones continuas por una familia de funciones no negativas inferiormente continuas se establece el nuevo concepto.

Se ve el caso especialmente interesante de que las funciones inferiormente continuas elegidas tomen solo un número finito de valores.

Se completa el capítulo estudiando ampliamente este nuevo concepto y en particular diversas propiedades necesarias y suficientes para la existencia de estos espacios.

La tesis se publicó íntegramente en 1967 en el tomo XXII de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.

2 Miguel San Miguel: Funciones aleatorias periódicas

El objetivo de esta tesis era el estudio de las funciones aleatorias periódicas. por su interés en el estudio de fenómenos naturales de tipo periódico. En particular se pretendía generalizar resultados aparecidos en la revista *Collectanea Mathematica* en 1957, de F. A. Sales Vallés, catedrático de la Universidad de Barcelona, especialista en Probabilidad y con quien Rodríguez-Salinas compartía una buena amistad. Quizás el trabajo era la tesis doctoral de Sales Vallés, quien luego además formaría parte del tribunal de la tesis de San Miguel.

Consta de seis capítulos y comienza dando una nueva forma al concepto de funciones aleatorias periódicas y sus consecuencias para las propiedades de éstas a lo largo de los dos primeros. En el capítulo siguiente se estudia la continuidad de las funciones aleatorias y en el cuarto capítulo se establece para una media E el producto escalar de dos variables aleatorias, la norma asociada, se da la definición de función aleatoria $X(t)$ continua en norma y se demuestra la equivalencia de este tipo de continuidad con la continuidad de la función covarianza de $X(t)$.

El quinto capítulo trata fundamentalmente de la integral de una función aleatoria y se estudia en él el importante concepto de función aleatoria de clase nula. También se da un matiz nuevo al concepto de función aleatoria separable mediante la definición de función

aleatoria esencialmente separable.

El sexto y último capítulo es el más importante y trata del desarrollo en serie de Fourier de las funciones aleatorias periódicas. Consta en esencia de tres partes. En la primera se obtienen como resultados más importantes los siguientes:

- Una función aleatoria periódica $X(t)$, medible y con la integral del cuadrado de su norma entre $-$ y finita, puede descomponerse, de manera única, como suma de una función aleatoria esencialmente separable $Xs(t)$ y una función aleatoria de clase nula $Xo(t)$, ortogonales entre sí.
- Una función aleatoria periódica $X(t)$, medible y con la integral de su norma entre $-$ y finita, puede descomponerse, de manera única salvo para un conjunto de medida nula, como suma de una función aleatoria esencialmente separable $Xs(t)$ y una función aleatoria de clase nula $Xo(t)$, ortogonales entre sí para casi todo t .

En la segunda y tercera partes de este último capítulo, tras definir la integral de Dirichlet $S_n(t)$ y la integral de Fejer $S_n1(t)$ de una función aleatoria periódica $X(t)$ se dan criterios de convergencia de las sumas $(C, 0)$ y $(C, 1)$ de la serie de Fourier correspondiente. Entre otros resultados cabe destacar que la integral de Dirichlet $S_n(t)$ de una función aleatoria periódica de variación acotada $X(t)$ converge hacia $X(t)$ en todo punto y que la integral de Fejer de $X(t)$ converge también a $X(t)$ para casi todo t .

La tesis se publicó íntegra como volumen 11 de las Publicaciones del Seminario Matemático *García de Galdeano* de Zaragoza.

3 Mariano Gasca: Resolución del problema de Cauchy para las ecuaciones en derivadas parciales totalmente hiperbólicas

L. Fantappiè fue un analista matemático italiano muy conocido de la primera mitad del siglo XX, distinguido discípulo de Vito Volterra. Fue el creador de la teoría de los funcionales analíticos, precursora de la teoría de distribuciones, pensada para la resolución de ecuaciones en derivadas parciales. En los años cuarenta impartió una serie de conferencias en el Seminario Matemático de la Universidad de Barcelona que fueron recopiladas más tarde por Rafael Rodríguez Vidal y que dieron lugar a las tesis doctorales de R. Aguiló, J. Augé, J. Casulleras y J. Teixidor, publicadas entre 1948 y 1955 en *Collectanea Mathematica*. Se abordaba el problema de Cauchy para varios tipos particulares de ecuaciones en derivadas parciales totalmente hiperbólicas usando la técnica de los funcionales analíticos. Una situación así era un desafío para una mente tan hábil para sintetizar y generalizar como la de Rodríguez-Salinas. Esa fue pues la propuesta por su parte para la tesis doctoral de M. Gasca en 1965, titulada *Resolución del problema de Cauchy para las ecuaciones en derivadas parciales totalmente hiperbólicas*.

Se parte de una formulación general del problema planteando una ecuación en derivadas parciales de orden m con tres variables independientes, lineal, irreducible, homogénea respecto al orden de derivación y con coeficientes reales constantes. A ella puede reducirse cualquier otra análoga de orden m en dos variables que no sea homogénea respecto al orden de derivación. Se plantea su problema de Cauchy en el primer capítulo de la tesis y se la resuelve mediante el método de Fantappiè. La fórmula final requiere para su cálculo efectivo el estudio de una cierta función algebraica $J(X, Y)$ determinada por la ecuación de partida.

En el siguiente capítulo se realiza un estudio local de esa función, que presenta m determinaciones cuando m es el orden de la ecuación, para lo cual fue decisivo el uso de resultantes. Fue un paso necesario para realizar el estudio global de la función $J(X, Y)$. Para ello se introdujo la noción de traza. A través de ella se ve la no influencia de los puntos singulares de $1/J$ imaginarios en el cálculo de la solución del problema planteado obtenida en el capítulo 1. Se estudian las propiedades fundamentales de las determinaciones de J que se anulan en un punto real de la curva $P = 0$ cuya expresión tangencial es dada directamente por la ecuación que se está resolviendo y se ven las propiedades de las tangentes a esta curva.

En el último capítulo se elabora la expresión final de la solución de la ecuación, viéndose claramente la influencia de las tangentes múltiples reales de la curva $P = 0$.

En el tribunal de esta tesis participó como Presidente el profesor D. Juan Augé Farerras, autor de uno de los trabajos generalizados en ella y también amigo de Rodríguez-Salinas y Rodríguez Vidal. Prueba del aprecio con que fue recibida esta tesis por los colegas de la Universidad de Barcelona es que se publicó casi íntegra en el volumen 21 de *Collectanea Mathematica* de 1970, ocupando 84 páginas de dicho volumen. Junto con la *Revista Matemática Hispano-Americana* eran las dos revistas más consideradas de España e incluso en aquella época *Collectanea* aún lo era más.

4 Bienvenido Cuartero: Teoría de la aproximación en espacios vectoriales sobre cuerpos valorados. Generalización del teorema de Kakutani-Stone para funciones con valores en \mathbb{R}^n

“No se han dado cuenta de que esto se puede hacer mucho más general”, era una de las frases que D. Baltasar repetía en múltiples ocasiones. Tal parece que Goethe hubiese pensado en él cuando afirmaba

Los matemáticos son como los franceses: cualquier cosa que se diga lo traducen a su propia lengua, e inmediatamente se convierte en algo completamente distinto.

En el caso que nos ocupa, ‘lo que se le dijo’ (el referente directo) era la monografía de

L. Nachbin “Elements of Approximation Theory”. Poco antes de su publicación, D. Baltasar poseía unas notas ‘mimeografiadas’ —que le había enviado el propio Nachbin, según creo. ¿Cómo las ‘tradujo’? La personalísima lectura que de ellas hizo le llevó primero a iniciar una teoría de la aproximación en espacios vectoriales topológicos, sustituyendo el cuerpo de los números reales por cuerpos valorados, arquimedianos y no arquimedianos, no necesariamente conmutativos.

El primer capítulo de esta tesis está dedicado a dicha teoría y a los prolegómenos necesarios para plantearla. Al parecer, D. Baltasar no había publicado antes ni publicó después ningún trabajo específicamente en Análisis no arquimediano. En cualquier caso, conocía muy bien los capítulos sobre cuerpos valorados de los textos de álgebra de Jacobson y van der Waerden. Así mismo, había escrito un trabajo en colaboración con J. Garay “Sobre los cuerpos no conmutativos de rango cuatro respecto de su centro”. Posiblemente por esa época estaba ya trabajando en su memoria “El problema de la medida”, en la que dedica un capítulo al problema de la extensión de homomorfismos entre módulos normados, al final del cual hace referencia a teoremas de extensión de aplicaciones lineales entre espacios normados no arquimedianos. También había publicado, en 1959, “Aproximación uniforme de una función continua por un conjunto convexo de funciones continuas”.

Sin entrar en los detalles, este primer capítulo de la tesis de B. Cuartero proporciona un tratamiento unificado de la teoría de espacios localmente convexos sobre cuerpos arquimedianos y no arquimedianos, con una noción de convexidad no arquimediana distinta de la habitual, que se utiliza luego en la obtención de resultados generales sobre la aproximación mediante combinaciones lineales y mediante combinaciones lineales convexas, que incluyen los que aparecen en la monografía de Nachbin.

El capítulo segundo se ocupa de la aproximación en el espacio de las funciones continuas de un espacio topológico en un cuerpo valorado mediante funciones de un ideal: es la versión en términos de aproximación de la teoría de ideales cerrados en espacios de funciones continuas, bien conocida para funciones reales. De nuevo se consigue un tratamiento unificado de todos los casos, ahora gracias a una de esas ideas que Rodríguez-Salinas parecía sacar de la nada. Una propiedad diferente relacionada con ella figura en un artículo de Kaplansky de 1946, que D. Baltasar nunca utilizó, lo que refuerza la idea de que poseía un ‘instinto mágico’ que le permitía ver con una profundidad inusual los detalles verdaderamente relevantes de cualquier situación matemática y llevar cualquier técnica hasta sus últimas consecuencias.

Lo mismo puede decirse respecto de su definición de K -espacio de Urysohn para un cuerpo valorado K , que equivale a la de espacio normal cuando K es el cuerpo de los números reales y a la de espacio cero-dimensional cuando K es un cuerpo valorado no arquimediano. En este capítulo se refleja de manera clara la familiaridad que D. Baltasar tenía ya entonces con todo tipo de espacios topológicos.

El capítulo tercero y último, inspirado en la versión del teorema de Kakutani-Stone que aparece en la monografía de Nachbin, cambia de registro. El propósito era obtener un resultado para funciones continuas con valores en espacios normados reales que incluyera dicho teorema como caso particular. Para ello era necesario inventar “retículos de funciones con valores vectoriales” (los U —*semirretículos vectoriales*) y estudiar algunas propiedades de carácter geométrico sobre cubrimientos por semiesferas abiertas de la esfera S_{n-1} , donde la intuición de D. Baltasar se desenvolvía con toda su brillantez. Así se pudo atacar después el problema de determinar cuándo la aproximación por funciones continuas vectoriales en un número finito p de puntos implicaba la aproximación uniforme en compactos, y en el caso de espacios normados de dimensión finita, acotaciones de p en función de la dimensión y de la naturaleza del conjunto U .

En el acto de exposición y defensa de la tesis (seguido, por cierto, de la ocupación de la Facultad por los estudiantes, año 1972), el Profesor Enrique Linés, miembro del tribunal, refiriéndose a la variedad de técnicas empleadas, comentó: “Esto no es una tesis, esto son tres tesis.”

Estas notas sobre cada una de las tesis de Rodríguez-Salinas en Zaragoza pueden servir como ejemplo de la forma de trabajar de uno de los matemáticos españoles más dominadores del universo matemático en el siglo XX. Finalizamos con una anécdota muy ilustrativa de su capacidad.

En el año 1967, cuando aún los espacios vectoriales topológicos reales o complejos eran temas muy especializados de tercer ciclo, el Profesor Henri Mascart, de la Universidad de Toulouse, vino invitado por el Profesor Viviente a impartir unas conferencias sobre módulos topológicos. Esta noción, considerablemente más general que la anterior, había sido introducida y estudiada en sus trabajos más recientes por el propio Profesor Mascart. En la primera charla, a poco de comenzar su exposición, D. Baltasar le interrumpió con un “José Luis, dile que no”, dirigido al Profesor Viviente, que nos dejó sorprendidos a todos los asistentes. Hubo un intercambio de comentarios, que los novicios contemplábamos entre admirados y escandalizados, y a continuación se terminó la sesión. (“¡Se creía que en Zaragoza no había nadie que entendiera de esto!”, nos comentó a sus alumnos con su sonrisa picarona de niño travieso.)

En la charla siguiente, el conferenciante comenzó explicando que Rodríguez-Salinas tenía razón en sus objeciones y que no había podido contrastar la corrección que le había entregado la tarde anterior, “Mais je le fais confiance”, concluyó el Profesor Mascart, continuando sus charlas con una cierta deferencia, no apreciable en su comienzo. Dicho sea de paso, las conferencias fueron publicadas (suponemos que con las correcciones) por la Academia de Ciencias (*Rev. Acad. Ci. Zaragoza (2)* **22**, 1967, pp. 189–203).

Nota Necrológica

Baltasar Rodríguez-Salinas Palero

El 14 de Febrero de 2007 falleció en Madrid D. Baltasar Rodríguez-Salinas Palero, gran maestro de la investigación en Matemáticas. Era Académico Numerario de la Real Academia de Ciencias de Madrid y Académico Correspondiente de la de Zaragoza, tras haber sido Académico Numerario de ésta entre 1965 y 1970.

Nacido en Alcalá de Henares en 1925 mostró desde muy temprano una gran precocidad para las Matemáticas, hasta el punto de empezar a publicar en las revistas matemáticas españolas a los 17 años. Tras licenciarse con Premio Extraordinario de Licenciatura en la Universidad Central de Madrid en 1948, realizó una estancia de investigación en Florencia (Italia) bajo la dirección del insigne profesor Giovanni Sansone para profundizar en Análisis Matemático y realizar su Tesis Doctoral, que se presentó en Madrid, bajo la dirección del profesor D. Tomás Rodríguez Bachiller, obteniendo el Premio Extraordinario de Doctorado.



Baltasar Rodríguez-Salinas Palero

Ingresó inmediatamente en el Cuerpo de Ingenieros Geógrafos y cesó en esta profesión poco después de conseguir la Cátedra de Análisis Matemático 4º y 5º de la Universidad de Zaragoza. Corría el año 1954 y comienza entonces la brillante labor de formación de investigadores que ha sido una de las facetas más destacadas del Profesor Rodríguez-Salinas. En una época en la que el estilo que imperaba en la enseñanza de las Matemáticas en las Universidades españolas por parte de muchos de sus catedráticos era el de la erudición sin producción propia, él rompió moldes: para quienes fuimos sus alumnos en sus 16 años como catedrático en

Zaragoza fue un lujo ver en clase cómo se producían nuevas Matemáticas, cómo se podían mejorar demostraciones que aparecían en los libros y en qué parte de cada demostración de un teorema importante se necesitaban sus hipótesis.

Durante su estancia en Zaragoza, fue elegido Académico de nuestra Academia de Ciencias leyendo su discurso de ingreso en 1965. En 1970, al trasladarse a la Universidad Complutense de Madrid, pasó a ser Académico Correspondiente.

En la Universidad Complutense permaneció hasta su jubilación en 1991, aunque continuó en la misma institución como Profesor Emérito algunos años más.

En 1976 ingresó como Académico Numerario en la Real Academia de Ciencias de Madrid, permaneciendo en ella casi treinta y un años con una gran actividad. Era también miembro correspondiente de la Academia de Ciencias de Lisboa desde el mismo año 1976.

Aunque ocupó diversos cargos de gestión, llegando a ser Decano de la Facultad de Matemáticas de la Universidad Complutense y jefe de la Sección de Análisis Matemático del Instituto Jorge Juan del CSIC, la gran pasión de su vida fue la investigación, fruto de la cual son sus más de doscientas publicaciones, que abarcan temas tan diversos como Ecuaciones Diferenciales, Teoría de la Aproximación, Transformada de Laplace, Extensión de Aplicaciones Lineales, Teoría de la Medida y de la Integral, Análisis de Variable Compleja, Análisis Funcional, etc.

El Profesor Rodríguez-Salinas ha sido uno de los principales impulsores del desarrollo del Análisis Matemático en España. En 1960 tuvo lugar la defensa de la primera de las 21 Tesis Doctorales que dirigió. Pocos matemáticos en el mundo llegan a esa cantidad, siendo difícil calcular cuantos investigadores españoles actuales en Matemáticas pertenecerán al árbol genealógico científico que se inicia en él. En este mismo volumen se incluye un artículo sobre la variedad de temas en los que dirigió tesis.

D. Baltasar, como le llamábamos todos sus discípulos, era un apasionado de las Matemáticas, con una sorprendente habilidad para asimilar rápidamente nuevas técnicas y teorías, y para generalizarlas. Era tremendamente generoso al compartir sus conocimientos y resultados con sus discípulos, hasta el punto de que en las Tesis que dirigía, donde la idea inicial y muchas de las sugerencias partían de él, no quería figurar como coautor de los trabajos que se derivaban de ellos, con lo que sus publicaciones podían haber sido bastantes más. Toda la capacidad científica que tenía se tornaba en ingenuidad y bondad para la vida real, por lo que necesitaba para subsistir en ésta la tremenda comprensión, cariño y discreción de su esposa, Dña. Isabel Alaejos. Cada uno de sus discípulos tiene que agradecerles mucho a ambos. Así, por ejemplo, yo puedo recordar que buena parte de mi Tesis Doctoral la realicé cuando ya me había trasladado de Zaragoza a Bilbao por motivos profesionales. Además de por correspondencia, en mis frecuentes viajes a Zaragoza en fines de semana trabajábamos en su despacho o en su casa de la calle Arzobispo Apao-laza bajo la comprensiva mirada de Dña. Isabel.

Otra de las características de D. Baltasar era su profunda religiosidad. Ello le llevó a

interesarse y escribir en temas de Filosofía, Historia de la Ciencia y sobre todo Teología, tema éste que unido a la ingenuidad y bondad naturales citadas antes le llevó a tener algún disgusto con colegas y periodistas poco comprensivos cuando la edad le mermó las fuerzas físicas y síquicas, para gran indignación de quienes le queríamos.

El tributo de cariño y agradecimiento al matrimonio Rodríguez-Salinas se les manifestó reiteradamente a lo largo de su vida y en especial en los dos Homenajes, uno en Madrid, con motivo de su jubilación, en 1990 y otro cinco años después en un congreso en su honor celebrado en Ávila en el que participó como invitado el profesor John Horvath, gran figura del Análisis Matemático con el que tenía una gran amistad y mutua admiración. En el primero de ellos pronunció un discurso que mantengo colgado a la vista en mi despacho y del que entresaco el principio, como también han hecho mis colegas, amigos y discípulos Fernando Bombal Gordon y Pedro Jiménez Guerra al escribir el obituario para la Real Academia de Ciencias de Madrid: *“Queridos amigos: comenzamos ayer, aunque comenzamos hace mucho tiempo, y no terminamos hoy porque continuaremos trabajando hasta cuando Dios quiera. Mi júbilo es éste y no otro [...] Os he enseñado lo que sé y no os he ocultado nada. También me he enriquecido con vosotros, pues no he desdeñado lo que me habéis enseñado, que ha sido mucho. Mi pecado consiste en mi orgullo de haberos transmitido mi entusiasmo por la Matemática...”*

Otro obituario debido a Fernando Bombal, describiendo más detalladamente los aspectos matemáticos de la obra de Rodríguez-Salinas ha aparecido recientemente en la Gaceta de la Real Sociedad Matemática Española.

Descanse en paz un gran matemático y, sobre todo, un hombre bueno.

MARIANO GASCA
Académico numerario

Nota Necrológica Miguel San Miguel Marco

El pasado verano falleció de manera completamente inesperada el Académico Electo por la Sección de Exactas de nuestra Academia de Ciencias de Zaragoza, Miguel San Miguel Marco. Pocas veces será a la vez tan fácil y tan difícil para mí escribir una nota como ésta. Tan fácil porque no es frecuente una convivencia tan estrecha y tan duradera como la que he mantenido con Miguel. A lo largo de casi cincuenta años hemos compartido estudios, ilusiones, amistad, trabajo, en fin toda la vida, sin que a pesar de esa convivencia intensa pueda recordar una sola discusión con un mínimo de acritud entre nosotros. Tan difícil, ya que precisamente por esa hermandad, más que amistad, nunca me había imaginado tener que escribir esto porque Miguel nos dejó de manera repentina y sigue siendo doloroso el recuerdo fresco.



Miguel San Miguel Marco

Miguel San Miguel nació en Zaragoza en 1943, aunque a él le gustaba más que se precisara que nació en el barrio del Arrabal, puesto que su familia había vivido allí durante generaciones. Tras unos primeros estudios en el Colegio San Felipe de Zaragoza se unió a mi promoción de Bachillerato en 1958 en el Instituto Goya, donde se integró profunda y rápidamente con los que allí estábamos y donde empezamos una estrecha amistad que perduró hasta su fallecimiento.

Continuamos juntos en la Facultad de Ciencias de Zaragoza los estudios de Ciencias Matemáticas, picados por el gusanillo de esta ciencia que nos mostró en el Instituto el que fue académico de esta casa D. José Estevan Ciriquíán. Y juntos estudiamos ayudándonos y nunca compitiendo, y descubrimos juntos el placer de la investigación científica de la mano de nuestro común director de tesis D. Baltasar Rodríguez-Salinas Palero, también Académico que fue de nuestra Academia, cuyo fallecimiento ha tenido lugar este mismo año. Poco imaginábamos cuando escribíamos su

necrológica para Heraldo de Aragón en febrero pasado, con nuestros condiscípulos José Garay y Bienvenido Cuartero, la cercana desaparición de Miguel. A él se debieron los párrafos más literarios de aquel obituario, porque Miguel San Miguel tenía además un aspecto de cultura humanística no frecuente en los científicos.

Los temas de las dos tesis, lejanos aun proviniendo del mismo director como se explica en otro artículo de este volumen, nos llevaron a situarnos en especialidades distintas, lo que quizás nos vino muy bien porque hasta nos libramos de la necesidad de competir propia de los primeros años profesionales.

No había en nuestra Universidad especialistas en Estadística y Probabilidades en los años 60, por lo que el profesor Rodríguez-Salinas se había hecho cargo de la enseñanza de las Probabilidades por su gran manejo de Teoría de la Medida que es donde más destacó siempre. Así pues formó a Miguel a su estilo, en una especialidad que era probabilística pero con gran proximidad al Análisis Matemático, en contraste con lo que predominaba en España en esa época, que era la escuela madrileña de D. Sixto Ríos, y que era fundamentalmente estadística. Sólo en Barcelona el profesor Sales Vallés tenía una investigación afín a la que iniciaba Miguel. Para completar su formación analítico-probabilística con una más decididamente probabilística, tras la tesis marchó a Estrasburgo a trabajar con uno de los mejores especialistas, el profesor Paul-André Meyer.

Comenzó después el periplo habitual de los años setenta para obtener la Agregaduría y Cátedra de Universidad, pasando por las Universidades de Bilbao, Zaragoza, Santiago de Compostela y Santander y finalmente volver para permanecer ya en Zaragoza en los años ochenta.

Dirigió 8 tesis doctorales, lo cual en Matemáticas es un número muy considerable, por ser el trabajo de dirección más personal e intenso que en otras ramas científicas que admiten más un trabajo de grupo. Buena parte de los actuales miembros de los Departamentos de Métodos Estadísticos de Zaragoza y Bilbao son discípulos directos o indirectos suyos. Y, por supuesto, de casi todos ellos ha sido profesor en alguna materia. Fue en buena parte por su insistencia que se creó en Zaragoza hace unos años la Diplomatura de Estadística. En resumen, su influencia en el desarrollo de su área en la Universidad de Zaragoza ha sido muy grande. También contribuyó enormemente a las buenas relaciones de su Departamento con el de la Universidad de Pau, que comenzaron con el profesor Bernard Ycart y que continúan pujantes en las Jornadas bianuales conjuntas con Matemática Aplicada.

En su investigación siguió la trayectoria que marcaba su especialidad dentro del contexto matemático nacional. Quizás fue la especialidad a la que más le costó dar el salto de las publicaciones nacionales a las internacionales pero ya en los 90 lo hicieron con pujanza. Miguel publicó un considerable número de artículos con sus colaboradores. Pero cuando

se habla de estas cosas hay que tener en cuenta todos los aspectos. Y Miguel se volcó mucho en uno en el que a los matemáticos nos suele ser más difícil lograr: en la conexión entre lo que hacemos y la sociedad civil. Por ello trabajó varios años en la revisión de modelos de optimización y simulación aplicables a recursos hídricos, o en el tratamiento del fracaso escolar a través de Internet.

Innumerables veces fue consultado para tratar aspectos estadísticos de muchos problemas de la vida real o académica, desde Medicina hasta Geología, Humanidades, etc. Y siempre el interlocutor era escuchado con la mejor disposición posible y con intento de resolverle su problema. De bastantes años databa su colaboración con Mercazaragoza a este respecto.

Fue elegido Académico de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza en noviembre de 2006 y estaba elaborando su Discurso de Ingreso y toma de posesión como Académico Numerario para finales de 2007. Reconociendo esta situación la Academia acordó por unanimidad nombrarlo Académico Numerario a título póstumo.

Por encima de todo, para mí fue una gran persona y muy buen amigo. Sus discípulos tienen las mismas sensaciones y las han plasmado en las varias sentidas necrológicas que le han dedicado en los diarios locales y nacionales y en el Boletín de la Sociedad de Estadística e Investigación Operativa.

MARIANO GASCA
Académico numerario

VIDA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS, QUÍMICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA EN EL AÑO 2007

Sesiones:

En el año 2007 la Real Academia de Ciencias de Zaragoza celebró ocho Sesiones. De ellas cinco fueron Ordinarias y tres Extraordinarias, una con motivo del Discurso de Ingreso de un nuevo Académico Numerario, una de Entrega de Premios de Investigación y una de Homenaje al Sr. Presidente. Las Ordinarias tuvieron lugar los días 27 de marzo, 8 de mayo, 25 de septiembre, 29 de noviembre y 20 de diciembre. La Extraordinarias tuvieron lugar en las fecha que se indican:

- 16/3/2007. Acto de Homenaje al Excmo. Sr. D. Horacio Marco Moll, Presidente de la Academia, con motivo de su 90 aniversario.
- 14/6/2007. Discurso del Académico Numerario Ilmo. Sr. D. Víctor Orera Clemente: *Los materiales cerámicos y el reto energético*. Le respondió en nombre de la Academia el Ilmo. Sr. D. Pablo Alonso Gascón.
- 25/10/2007. Entrega de Premios de Investigación 2006-2007.

Nuevo Académico Numerario:

- Ilmo. Sr. D. Víctor Orera Clemente, Académico Numerario (Sección de Físicas) con la Medalla Nº 39.

Baja de Académico Electo:

- Ilmo. Sr. D. Miguel San Miguel Marco (Sección de Exactas), fallecido en julio de 2007.

Nuevo Académico Correspondiente:

- Ilmo.Sr. D. Peter Carls (Sección de Naturales).

Bajas de Académicos Correspondientes:

- Excmo. Sr. D. Baltasar Rodríguez-Salinas Palero, fallecido en febrero de 2007.

Publicaciones de la Academia:

- El Discurso de Ingreso citado en el apartado de Sesiones.
- Volumen 62 de la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza.
- Volumen 30 de la serie Monografías de la Academia de Ciencias con el título *Actas de las IX Jornadas de Mecánica Celeste*.

Organización de Congresos y Conferencias:

La Academia ha colaborado en 2007 en la organización de los siguientes eventos:

- Ciclo de Conferencias **Química y sostenibilidad**, en colaboración con la Facultad de Ciencias. En él, y bajo la dirección de los Académicos Sres. Oro y Urieta se han impartido las siguientes conferencias:
 1. *Química, medio ambiente y desarrollo sostenible*. Dr. Luis Oro, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.
 2. *Biocatálisis y Química Sostenible*. Dr. José Vicente Sinisterra Gago, de la Universidad Complutense de Madrid.
 3. *Química verde: Química aplicada a las necesidades humanas*. Dr. Carlos Esteve Company, del Instituto Universitario de Ciencia y Tecnología de Mollet del Vallés (Barcelona).
 4. *Hablemos de energía*. D. José Luis Marqués Insa, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza y Presidente del Consejo Social de la Universidad de Zaragoza.
 5. *Green Chemistry and the Biorefinery*. Profesor James H. Clark, Director del Green Chemistry Centre of Excellence.
 6. *Luz, electricidad y medio ambiente*. Dr. José Urieta, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.
- Se ha iniciado un ciclo de conferencias sobre **Biología** en colaboración con la Facultad de Ciencias. En él, y bajo la dirección del Sr. Presidente D. Horacio Marco se han impartido ya en 2007 las siguientes conferencias. Se continuará en 2008:
 1. *Infertilidad masculina* Dr. D. Manuel Tamparillas Salvador, de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.
 2. *Paleobotánica*. Dr. D. José Javier Ferrer Plou, de la Facultad de Ciencias de Zaragoza.

3. *Botánica Pirenaica*. Dr. D. Luis Villar Pérez, del Instituto Pirenaico de Ecología de Jaca y Académico Correspondiente de la Real Academia de Ciencias de Zaragoza.

- También ha colaborado en la organización del Ciclo de Conferencias **Cita con la Ciencia. Espacio Facultad 2006-2007** en la Facultad de Ciencias.
- La Academia ha colaborado con el Depto. de Matemáticas de la Universidad de Zaragoza en la organización de un congreso titulado *Jornadas de Polinomios Ortogonales* celebrado en mayo de 2007 en Jaca (Huesca) y otro titulado *Fenómenos de Alta Dimensión* celebrado en septiembre de 2007 en la misma localidad.
- Además ha colaborado en el *I Congreso Hispano-Francés de Matemáticas*, que tuvo lugar en Zaragoza en el mes de julio.
- La Academia colabora en la organización del **Taller de Talento Matemático** que, con objeto de promover el descubrimiento de habilidades matemáticas en niños y niñas, tiene lugar anualmente bajo la dirección del Académico D. Alberto Elduque.

Dentro de la habitual participación de Académicos en numerosos Congresos nacionales e internacionales, y en conferencias en el ámbito de la difusión de la ciencia, cabe destacar las siguientes actuaciones.

- La Dra. M^a Teresa Lozano fue la Presidenta del Comité Científico del *I Congreso Hispano Francés de Matemáticas*, celebrado en Zaragoza, el pasado mes de julio.
- El Dr. Mariano Gasca González fue Presidente del Comité Científico del *International Conference on Approximation Methods and Numerical Modelling in Environment and Natural Resources (MAMERN 2007)* celebrado en Granada (España) en julio de 2007.
- El Dr. Rafael Núñez-Lagos es Presidente del Comité Organizador de las *V Jornadas sobre Calidad en el Control de la Radiactividad Ambiental* que se celebrarán en Jaca en 2008.
- El Dr. José Urieta fue conferenciante invitado en la *4^a Jornada Española de Química Sostenible*, Barcelona.
- El Dr. Mariano Gasca fue conferenciante invitado plenario en la *International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics (ICNAAM2007)* celebrado en Corfú, Grecia, en 2007.

- El Dr. Antonio Elipe fue conferenciante invitado en el *Workshop on Computer Algebra and Differential Equations, CADE 2007* celebrado en Turku, Finlandia en febrero 2007; en el congreso *Analytical Methods of Celestial Mechanics* celebrado en Saint Petersburg, Rusia. en julio de 2007 y en el *3rd International Workshop "Spaceflight Dynamics and Control"* celebrado en Covilhã, Portugal en octubre de 2007.
- El Dr. Rafael Núñez-Lagos fue conferenciante invitado en la *XXXI Bienal de la Real Sociedad Española de Física* celebrada en Granada.
- El Dr. Mariano Gasca fue conferenciante invitado en el *VIII International Meeting on Approximation of the University of Jaén*, que tuvo lugar en noviembre de 2007 en beda (Jaén).
- Varios Académicos colaboran con cursos propios en la *Universidad de la Experiencia* que organiza la Universidad de Zaragoza.

Premios de investigación 2007

Se convocaron los Premios de Investigación 2006-2007 de la Academia correspondientes a las secciones de Químicas y Naturales, de acuerdo con las nuevas bases. En la primera el Premio fue para el Dr. D. Vicente Ferreira, del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza. En la Sección de Naturales, el premio correspondió para el Dr. D. Eustoquio Molina, del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza. Los premiados expusieron sendos trabajos de investigación en la Sesión Extraordinaria de la Academia celebrada el 25 de octubre en la que recibieron el Premio, con los títulos respectivos de *"La base química del aroma del vino: un viaje analítico desde las moléculas hasta las sensaciones olfato-gustativas"* y *"Causas de los principales eventos de extinción en los últimos 66 millones de años"* que se publican en el volumen 62 de la Revista de la Academia.

Se ha iniciado el proceso para los Premios 2007-2008 en las Secciones de Físicas y Exactas.

Distinciones y Nombramientos a Académicos.

El Académico D. Luis Oro fue Premio Nacional de Investigación "Enrique Moles" en Ciencia y Tecnología Químicas.

El Profesor Oro recibió también la Medalla de Oro de la Ciudad de Zaragoza.

El Académico D. Mariano Gasca fue nombrado Miembro de Honor de la European Society of Computational Methods in Sciences and Engineering en septiembre de 2007.

El Profesor D. José Luis Serrano fue nombrado en julio Director General de Investigación y Desarrollo del Gobierno de Aragón.

El Académico D. Luis Oro fue nombrado Miembro Honorario de la Academia de Ciencias de Hungría .

El Dr. Oro recibió también el Premio a la Investigación y Medalla de Oro de la Real Sociedad Española de Química.

El Académico Correspondiente D. Emiliano Aguirre fue nombrado Doctor Honoris Causa por la Universidad de Burgos.

El Académico D. Antonio Elipe fue nombrado Director del nuevo Instituto Universitario de Matemáticas y Aplicaciones, IUMA, de la Universidad de Zaragoza

Otros datos.

La Real Academia de Ciencias de Zaragoza ha sido subvencionada por el Ministerio de Educación y Ciencia a través del programa de apoyo a las Reales Academias asociadas al Instituto de España, siendo la subvención para 2007 de 15576 euros. Así mismo recibió una subvención extraordinaria de 3000 euros de la Dirección General de Investigación y Desarrollo del Gobierno de Aragón

Se ha continuado poniendo al día la página web de la Academia, cuya dirección es <http://www.unizar.es/acz/>

Zaragoza, diciembre de 2007

REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE ZARAGOZA

Abstract

La Revista de la Real Academia de Ciencias publishes original research contributions in the fields of Mathematics, Physics, Chemistry and Natural Sciences. All the manuscripts are peer reviewed in order to assess the quality of the work. On the basis of the referee's report, the Editors will take the decision either to publish the work (directly or with modifications), or to reject the manuscript.

1 Normas generales de publicación

1.1 Envío de los manuscritos.

Para su publicación en esta Revista, los trabajos deberán remitirse a

Académico-Director de Publicaciones
Revista de la Academia de Ciencias
Universidad de Zaragoza
50009 Zaragoza

o bien electrónicamente a la cuenta `elipe@unizar.es`.

La Revista utiliza el sistema de *offset* de edición, empleando el texto electrónico facilitado por los autores, que deberán cuidar al máximo su confección, siguiendo las normas que aquí aparecen.

Los autores emplearán un procesador de texto. Se recomienda el uso de LaTeX, para el que se han diseñado los estilos `academia.sty` y `academia.cls` que pueden obtenerse directamente por internet en <http://www.unizar.es/acz/> o por petición a la cuenta de correo electrónico: `elipe@unizar.es`.

1.2 Dimensiones

El texto de los trabajos, redactados en español, inglés o francés, no deberá exceder de 16 páginas, aunque se recomienda una extensión de 6 a 10 páginas como promedio. El texto de cada página ocupará una caja de 16×25 cm., con espacio y medio entre líneas.

2 Presentación del trabajo.

Los trabajos se presentarán con arreglo al siguiente orden: En la primera página se incluirán los siguientes datos:

- a) *Título del trabajo*: Conciso, pero ilustrativo, con mayúsculas.
- b) *Autor*: Nombre y apellidos del autor o autores, con minúscula.
- c) *Centro*: Centro donde se ha realizado, con su dirección postal.
- d) *Abstract*: En inglés y con una extensión máxima de 200 palabras.
- e) *Texto*

A) Los encabezamientos de cada sección, numerados correlativamente, serán escritos con letras **minúsculas** en negrita. Los encabezamientos de subsecciones, numerados en la forma 1.1, 1.2, . . . , 2.1, 2.2, . . . , se escribirán en *cursiva*.

B) Las fórmulas estarán centradas y numeradas correlativamente.

C) Las referencias bibliográficas intercaladas en el texto, deben ser fácilmente identificables en la lista de referencias que aparecerá al final del artículo, bien mediante un número, bien mediante el nombre del autor y año de publicación.

D) Las figuras y tablas, numeradas correlativamente, se intercalarán en el texto. Las figuras se enviarán en formato EPS, o que se pueda convertir a éste con facilidad. Los apéndices, si los hay, se incluirán al final del texto, antes de la bibliografía.

G) Las referencias bibliográficas de artículos deberán contener: Autor: año de publicación, “Título del artículo”, *revista número*, páginas inicial–final. En el caso de libros, deberá incluirse: Autor: año de publicación, *Título del libro*. Editorial, lugar de publicación.

3 Notas finales

Por cada trabajo publicado, se entregarán al autor o autores un total de 25 separatas. La Revista permite la inclusión de fotografías o figuras en color, con un coste adicional que correrá a cargo de los autores.

Antonio Elipe
Académico Editor

RELACIÓN DE REVISTAS NACIONALES QUE RECIBE EN INTERCAMBIO
LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

ACTA BOTANICA BARCINONENSIS
ACTA QUIMICA COMPOSTELANA - Departamento de Química Analítica
AFINIDAD - Revista Química Teórica y Aplicada
ANALES DE BIOLOGIA - Sección de Biología General (Murcia)
ANALES DEL JARDIN BOTANICO DE MADRID
ANALES DE LA REAL ACADEMIA DE DOCTORES
ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA
ANALES DE CIENCIAS - Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas) (Murcia)
ANALES SECCION DE CIENCIAS - Colegio Universitario de Girona
ANUARIO DEL OBSERVATORIO ASTRONOMICO - Madrid.
BELARRA. SOCIEDAD MICOLOGICA. Baracaldo.
BLANCOANA - Col. Univ. "Santo Reino" Jaén
BOLETIN DA ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS - (Santiago de Compostela)
BOLETIN DE LA ASOCIACION HERPETOLOGICA ESPAÑOLA
BOLETIN GEOLOGICO Y MINERO
BOTANICA COMPLUTENSIS - Madrid
BUTLLETI DEL CENTRO D'HISTORIA NATURAL DE LA CONCA DE BARBARA
COLLECTANEA BOTANICA - (Barcelona)
COLLECTANEA MATEMATICA - (Barcelona)
ESTUDIO GENERAL - Revista Colegio Universitario (Girona)
EXTRACTA MATHEMATICAE - Universidad de Extremadura
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES DE JAEN. Monografías.
FOLIA BOTANICA MISCELANEA - Departamento de Botánica (Barcelona)
GACETA DE LA REAL SOCIEDAD MATEMÁTICA ESPAÑOLA
INDICE ESPAÑOL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA -
INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA
INVESTIGACION E INFORMACION TEXTIL Y DE TENSIOACTIVIVOS (C.S.I.C.)
- Barcelona
LACTARIUS.- BOL. DE LA ASOCIACION MICOLOGICA - Jaen
LUCAS MALLADA - Inst. Est. Altoaragoneses.

MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA
MISCELANEA ZOOLOGICA - Museo Zoológico - Ayuntamiento de Barcelona
NATURALIA BAETICA - Jaen
PIRINEOS
PUBLICACIONES PERIODICAS DE LA BIBLIOTECA DEL MUSEU DE ZOOLOGIA
- (Barcelona)
REBOLL.- Bull. Centro d'Historia Natural de la Concha de Barbera.
REVISTA DE LA ACADEMIA CANARIA DE CIENCIAS
REVISTA REAL ACADEMIA GALEGA DE CIENCIAS
REVISTA DE BIOLOGIA DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO
REVISTA ESPAÑOLA DE FÍSICA
REVISTA ESPAÑOLA DE FISILOGIA - Pamplona
REVISTA ESPAÑOLA DE HERPETOLOGIA
REVISTA IBERICA DE PARASITOLOGIA
REVISTA MATEMATICA COMPLUTENSE - (Madrid)
REVISTA DE OBRAS PUBLICAS
REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATU-
RALES DE MADRID – Matemáticas
REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS - QUIMICA - Madrid
RUIZIA - Monografías del Jardín Botánico (Madrid)
SCIENCIA GERUNDENSIS
STUDIA GEOLOGICA SALMANTICENSIA - Universidad de Salamanca
TRABAJOS DE GEOLOGIA - Universidad de Oviedo
TREBALLS DEL CENTRE D'HISTORIA NATURAL DE LA CONCA DE BARBERA.
TREBALLS DE L'INSTITUT BOTANIC DE BARCELONA
TREBALLS DEL MUSEU DE ZOOLOGIA DE BARCELONA
ZOOLOGIA BAETICA. UNIVERSIDAD DE GRANADA.

RELACIÓN DE REVISTAS INTERNACIONALES QUE RECIBE EN
INTERCAMBIO LA BIBLIOTECA DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS

ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS - Córdoba. Argentina
ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILADELPHIA
ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCIEI - Notiziario
ACCADEMIA UDINESE DI SCIENZE LETTERS ED ARTI.
ACTA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS PRAGAE
ACTA FAUNISTICA ENTOMOLOGICA MUSEI NATIONALIS - Praegae
ACTA GEOLOGICA POLONICA - Warszawa
ACTA MATHEMATICA HUNGARICA
ACTA MATEMATICA SINICA - New Series China
ACTA MUSEI NATIONALI PRAGAE
ACTA ORNITHOLOGICA - Polska Akademia Nauk Warszawa
ACTA PHYSICA - Academia Scientarum Hungaricae
ACTA SOCIETATIS ENTOMOLOGICA BOHEMOSLOVACA
ACTA UNIVERSITATIS - Series: Mathematics and Informatic – University of Nis –
Yugoeslavia
ACTA ZOOLOGICA FENNICA
AGRONOMIA LUSITANICA - Est. Agr. Nac. Sacavem - Portugal
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y
NATURALES DE BUENOS AIRES
ANALES DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS. México
ANALES DE LA SOCIEDAD CIENTÍFICA ARGENTINA
ANALES DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓGICAS - México
ANIMAL BIODIVERSITY CONSERVATION
ANNALEN DES NATURHISTORISCHEN MUSEUMS IN WIEN
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICAE - Serie A - I Matematica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICAE - Serie A - II Chemica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICAE - III Geologica Geografica - Helsinke
ANNALES ACADEMIA SCIENTARUM FENNICAE - Serie A - IV Physica - Helsinke
ANNALES HISTORICO NATURALES - Musei Nationalis Hungarici

ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER - Université de Grenoble
 ANNALES DE L'INSTITUT FOURIER - Gap
 ANNALES DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE - Serie I - Science Mathematiques Physiques
 Bruxelles
 ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sectio A Mathemat. - Sklodowska
 ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sklodowska - Sectio AA Chemica. Lublin.
 ANNALES UNIVERSITATIS MARIA CURIE - Sklodowska - Sectio AAA Physica. Lublin.
 ANNALES ZOOLOGICI FENNICI - Helsinki
 ANNALI DELLA FACOLTA DE AGRARIA - Universita de Pisa
 ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "Giacomo Doria"
 ARBOLES Y SEMILLAS DEL NEOTROPICO - Museo Nac. de Costa Rica
 ARCHIVIO GEOBOTANICO - Univ de Pavía.
 ATTI DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI. RENDICONTI LINCEI - Matem-
 atica e Applicazioni - Roma
 ATTI DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI. RENDICONTI LINCEI - Scien-
 ze Fisiche e Naturali - Roma
 ATTI DELLA ACCADEMIA DI SCIENZE, LETTERE E ARTI DI UDINE
 ATTI DELL'INSTITUTO BOTANICO E DEL LABORATORIO CRITTOGRAMICO
 DELL'UNIVERSITA DI PAVIA
 BAYERISCHE AKADEMIE DR WISSENSCHAFTEN - Munchen
 BEITRAGE ZUR FORSCHUNSTECHOLOGIE - Akademie Verlag Berlin
 BOLETIM DA SOCIEDADE PARANAENSE DE MATEMATICAS - Paraná
 BOLETIM DA SOCIEDADES PORTUGUESA DE CIENCIAS NATURALES - Lisboa
 BOLETIN DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS FISICAS, MATEMATICAS Y
 NATURALES - Caracas
 BOLETIN DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS - Córdoba. Argentina.
 BOLETIN BIBLIOGRAFICO DE LA ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS BIOLÓ-
 GICAS - México
 BOLETIN DEL MUSEO NAC. DE COSTA RICA.
 BOLETIN DE LA SOCIEDAD MATEMATICA MEXICANA
 BOTANY UNIV. OF CALIFORNIA PUBLICATIONS.
 BRENESIA - Museo Nacional de Costa Rica
 BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES - Scientific Information - CENTRE MATH-
 EMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES
 BULGARIAN JOURNAL OF PHYSICS
 BULLETIN OF THE AMERICAN MATHEMATICAL SOCIETY - Providence
 BULLETIN DE LA CLASSE DE SCIENCES - Academie Royale de Belgique - Bruxelles
 BULLETIN OF THE GEOLOGICAL INSTITUTION OF THE UNIVERSITY UPSALA

BULLETIN OF THE JSME (Japan Society of Mechanical Engineers)
 BULLETIN DE LA SOCIETE SCIENTIFIQUE DE BRETAGNE - Rennes
 CALIFORNIA AGRICULTURE - University of California
 CIENCIAS TECNICAS FISICAS Y MATEMATICAS. Academia de Ciencias. Cuba.
 COLLOQUIUM MATHEMATICUM - Warszawa
 COMMENTATIONES MATHEMATICAE - Ann. So, Mathematicae Polonese
 COMPTES RENDUS DE L'ACADEMIE BULGARE DE SCIENCES - Sofia
 DARWINIANA REV. INST. BOTANICA DARWINION - República Argentina
 DORIANA - Supplementa agli Annali del Museo Civico di Storia Naturale "G. Doria" -
 Cenova
 ESTUDOS, NOTAS E TRABALHOS DO SERVIC DE FOMENTO MINERO - Portugal
 ESTUDOS, NOTAS E TRABALHOS, DIECCIÓ GERAL DE GEOLOGIA E MINAS -
 Porto
 FILOMAT - FACTA UNIVERSITATIS - Univ. af Nis.
 FÍSICA DE ONDAS ACÚSTICAS Y ELECTROMAGNÉTICAS LINEALES - Acad.
 Búlgara de las Ciencias
 FOLIA ANATOMICA UNIVERSITATIS CONIMBRIGENSIS - Coimbra
 FOLIA ZOOLOGICA - Czechoslovak Academy of Sciences
 FUNCTIONS ET APPROXIMATIC COMMENTARI MATHEMATICI - Poznań
 GLASNIK MATEMATICKI - Zagreb
 IBC - INFORMAZIONI - Rivista Bimestrale Inst. Beni. Artistic. - Regione Emilis-
 Romagna
 INSTITUTO DE MATEMATICA - Univ. Nac. del Sur - Bahia Blanca - Argentina
 INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO AGRARIA - Estação AGRONOMICA
 NACIONAL OEIRAS INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO DE CIENFUEGOS
 INTERNATIONAL TIN RESEARCH INSTITUTE
 JAHRBUCH DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GÖTTINGEN.
 JOURNAL OF THE AMERICAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES - Daedalus
 JOURNAL OF THE BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES
 JOURNAL OF THE LONDON MATHEMATICAL SOCIETY
 JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS - Amsterdam
 LESTURAS MATEMATICAS - Colombia
 MATHEMATICA BALKANICA
 MATHEMATICA MONTISNIGRA
 MEMORABILIS ZOOLOGICA
 MEMORANDA SOCIETATIS PROFAUNA ET FLORA FENNICA - Helsingfors
 MEMORIAS DA ACADEMIA DAS CIENCIAS DE LISBOA (Classe de Ciencias)
 MITTEILUNGEN AUS DEN ZOOLOGISCHEN MUSEUM IN BERLIN

MONOGRAFIAS DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FISI-
 CAS Y NATURALES DE BUENOS AIRES
 NACHRICHTEN DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN GUTTINGEN - II
 Matemáticas y Física
 NATURAL HISTORY MUSEUM UNIV. OF KANSAS.
 NEOTROPICO - Museo Nacional de Costa Rica
 NETHERLANDS JOURNAL OF ZOOLOGY
 NONLINEARITY - Inst. Physics and London Math. Soc
 NOTAS DE ALGEBRA Y ANALISIS - Ins. de Matematica - Univ. Atac. del Sur. Bahia
 Blanca
 NOTULAE NATURAE
 NUCLEAR ENERGY -Bulgarian Academy of Sciences
 OCCASIONAL PAPERS OF THE CALIFORNIA ACADEMY OF SCIENCES - San
 Francisco
 PHILIPPINE JOURNAL OF SCIENCES - Manila
 POLISH ACADEMY OF SCIENCES. INSTITUTE OF MATHEMATICA
 POLSKA AKADEMIE NAUK-PRACE GEOLOGICZNE
 POLSKA AKADEMIE NAUK-PRACE MINERALOGICZNE
 PORTUGALIA PHYSICA - Sociedade Portuguesa de Física
 PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILADEL-
 PHIA
 PROCEEDINGS OF THE CALIFORNIA ACADEMY OF SCIENCES
 PROCEEDINGS OF THE LONDON MATHEMATICAL SOCIETY
 PROCEEDINGS OF THE ROCHESTER ACADEMY OF SCIENCES
 PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON - A: Mathematical and
 Physical Sciences
 PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF EDINBURGH - Section A (Mathe-
 matical and Physical Sciences)
 PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF QUEENSLAND
 PUBLICACIONES FUNDAMENTALES DE LA ACADEMIA DE CIENCIAS DE SOFIA
 PUBLICATION DE L'INSTITUT DE RECHERCHE MATHEMATIQUE AVANCEE -
 Strasbourg
 PUNIME MATEMATIKE - Prishtine
 QUADERNI DELL' ACADEMIA UDINESA.
 QUATERLY OF APPLIED MATHEMATICS
 REVISTA CUBANA DE FISICA
 REVISTA COLOMBIANA DE MATEMATICAS

REVISTA DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA- Univ. Nal. del Litoral -
Argentina
REVISTA TRIMESTRAL DEL INTERNATIONAL TIN RESEARCH INSTITUTE
REVISTA UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - Argentina
REVISTA DE LA UNION MATEMATICA ARGENTINA
REZIMEA ABSTRACS - POGDORICA
SCIENCE BULLETIN - University of Kansas
SCIENTIFIC PAPERS NAT. HISTORY MUSEUM. The University Kansas.
SEARCH AGRICULTURAL ITHACA NEW YORK
SENCKENBERGIANA BIOLOGICA - Frankfurt
SENCKENBERGIANA LETHAEA - Frankfurt
SMITHSONIAN CONTRIBUTIONS TO PALEONTOLOGY
SPECTRUM - Akademie der Wissenschaften der DDR
STUDIA GEOLOGICA POLONICA - Polska Akademy Nauk Warsovia
SUT JOURNAL OF MATHEMATICS - Science University of Tokio
T. KOSCIUSZKI TECHNICAL - Univesity of Cracow
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA - Notas del museo de la Plata
UNIVESITY OF THE STATE OF NEW YORK - Bulletin
UNIVERSITY OF KANSAS PALEONTOLOGICAL CONTRIBUTIONS
VERTEBRATOLOGICKE ZPRAVY CESKOLOVENSKA AKADEMIE BRNO
ZBORNIK RADOVA FILOZOFSKOG - Fakulteta u Nisu-Serija Matematika
ZBORNIK - Acta Musei Nationalis - Pragae
ZOOLOGICA POLONIAE
ZPRAVY USEB (Vertebralogy zpravy) - Brno - Checoslovaquia

REVISTA
DE LA
REAL ACADEMIA
DE CIENCIAS
Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales
DE
ZARAGOZA



Serie 2.^a
Volumen 62

2007