

Variaciones -intraconcha e interconcha- de la racemización del ácido aspártico en moluscos holocenos del Golfo de Cádiz (SO de España)

Intrashell and intershell aspartic acid racemization ratio variation in Holocene mollusca from the Gulf of Cadiz (SW Spain)

T. Torres, J.F. Llamas, L. Canoira, P. García-Alonso, F.J. Coello.

Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S. Ingenieros de Minas, Ríos Rosas 21, E-28003 - Madrid. E-mail: museo@minas.upm.es museo@minas.upm.es

ABSTRACT

This paper deals on intrashell and intershell aspartic acid racemization ratio variation in samples recovered from a ^{14}C 2200BP dated bar of "El Rompido" (Huelva) spit bar complex. From valves of *Ostrea sp.*, *Glycymeris sp.* and *Panopea sp.* disc shaped subsample sets from the beak to the ventral border were obtained via drilling with a hollow diamond circular cutter. Statistical analysis of the results revealed good agreement with predicted variation coefficient in *Ostrea* and *Glycymeris*, being possible that *Panopea* sample would be composed by two different ones because of reworking.

Key Words: amino chronology, aspartic acid, Holocene, pelecípoda, spit bar, Golfo de Cádiz, Spain.

Geogaceta, 26 (1999), 111-113
ISSN: 0213683X

Introducción

El empleo del análisis de racemización de aminoácidos como herramienta geocronológica, constituye una metodología de trabajo cada vez mas ampliamente utilizada. No obstante con el fin de mejorar los resultados analíticos y, en definitiva, reducir y acotar los errores en las dataciones, se plantean una serie de rutinas en la toma de muestras que, aparentemente al menos, ayudan a mejorar los resultados.

Sin llegar a una formulación estadística de los resultados, algunos autores, Hearty (1987), Wehmiller (1993) y Wehmiller *et al.* (1995) recomiendan que, en moluscos, la muestra se tome en el mismo punto de la concha. En pelecípodos, por ejemplo, el punto mas indicado estaría lo mas cerca posible del umbo de la concha, punto en el que, generalmente, tiene el máximo grosor.

Una estimación notablemente mas detallada de los errores inherentes al análisis de la racemización de aminoácidos en fósiles marinos carbonatados aparece en Murray-Wallace (1995) Este autor cuantifica a partir de los coeficientes de variación ($\text{CV} = \text{desviación típica/promedio } \%$) los errores que introducen en el análisis las denominadas variación intraconcha, variación interconcha y efecto del género, entre otros.

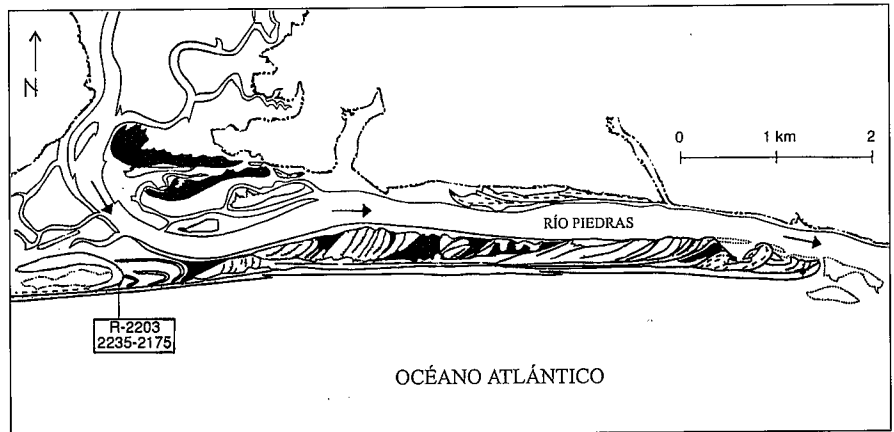


Figura 1.-Situación geográfica del punto desmuestreado

Figure.-1 Geographical situation of the sampled point

La variación intraconcha, es decir, en un mismo ejemplar, puede producir un coeficiente de variación (CV) del 8%. La variación interconchas, es decir las diferencias entre análisis realizados sobre ejemplares del mismo género, o misma especie puede suponer un coeficiente de variación del 12%. Finalmente, si se analizan conjuntamente muestras de géneros diferentes, el coeficiente de variación podría suponer un 30%.

Con el fin de probar esta influencia en material ibérico se procedió a analizar material reciente proveniente del Golfo de Cádiz, centrándose el análisis en el es-

tudio del ácido aspártico, cuya mayor velocidad de racemización le hace idóneo para datar muestras recientes. Goodfriend (1992) demuestra su utilidad en la datación de materiales recientes (históricos). En regiones árticas, donde la racemización es muy lenta, Goodfriend *et al.* (1996) lo emplean para datar materiales de la base del Holoceno.

Los desmuestres

Las muestras empleadas en este análisis fueron recogidas en 1991 y una parte de ellas fueron analizadas para la realiza-

ción de un ejercicio de análisis aminoestratigráfico de los sedimentos holocenos de la costa de Huelva, cf. Torres *et al.* (1995), que además del establecer una aminoestratigrafía, realizaron una estimación de la variación en los contenidos de aminoácidos con el tiempo.

Los restos de pelecípodos que van a ser objeto de este trabajo se recogieron en la denominada Barra del Rompido que se desarrolla en la desembocadura del río Piedras, (Fig.1). Las muestras proceden del punto denominado R2203 en Zazo *et al.* (1995) al que dan una edad, ¹⁴C (calibrado), de 2235-2175BP. Este punto está unos 2-2.5m, por encima de la playa actual. Los restos de pelecípodos se encontraban dispersos en arenas medias homométricas, muy sueltas con un cierto retoque eólico; también hay algunas pequeñas dunas estabilizadas. Los restos de moluscos, prácticamente sólo bivalvos, corresponden a *Panopea* sp., *Pecten* sp., *Lutraria* sp., *Cardium* sp. y *Glycymeris* sp. entre los mas abundantes. Las conchas estaban perfectamente conservadas, aunque desarticuladas. Generalmente los ejemplares corresponden a las tallas máximas.

Preparación y análisis de las muestras

Una vez recogidas las conchas fueron cuidadosamente lavadas con agua corriente. Posteriormente se obtuvieron varias muestras individuales de cada una de las conchas. Para evitar reiterar desmuestres sobre un mismo ejemplar solo se tomaron muestras de valvas del mismo lado, el que estuviera representado por mayor número de ejemplares.

Las submuestras se extrajeron con la ayuda de una broca de sinter de diamante hueca, que permitió extraer secciones helicoidales de la concha desde la zona del umbo hasta el borde ventral. Cada valva fue numerada individualmente y cada disco recibió una identificación como submuestra. Con el fin de reducir el número de análisis, sólo se analizaron las submuestras con numeración impar de las que la submuestra 1 estaba exactamente en el umbo y la última impar sobre el borde ventral.

Una vez separadas las submuestras discoidales se limpiaron profundamente con HCl concentrado, hasta reducir las al peso de muestra a emplear en la preparación (80mg). Hay que hacer notar que, de acuerdo con nuestra experiencia, las conchas de algunos de los géneros analizados (*Panopaea* entre otros) retienen grandes cantidades de componentes orgánicos.

Posteriormente, las muestras se prepararon de acuerdo al método propuesto por Goodfriend (1991), y Goodfriend y Meyer (1991) que se inicia con la hidrólisis de las proteínas de la concha mediante HCl a 100 °C durante 20 h., que, posteriormente, se analizaron como ésteres N-trifluoracetilisopropílicos en un cromatógrafo de gases HP5890A(II) con detector NPD y columna Chirasil L-Val de 25m de longitud. Aunque rutinariamente se identifican los isómeros/epímeros de: alanina, valina, prolina, ácido aspártico, fenilalanina, ácido glutámico e isoleucina, aquí sólo vamos a analizar las variaciones de las relaciones de racemización del ácido aspártico en muestras de *Panopea* sp., *Ostrea* sp. y *Glycymeris* sp. Los resultados individuales aparecen en la Fig.2 y en la Tab.1. los estadísticos elementales.

Las variaciones intraconcha en *Panopaea* son pequeñas para el Asp., en general entre muestras contiguas oscilan entre 0,01 y 0,02 y los valores mas altos de racemización no siguen una tendencia definida apareciendo cerca del umbo o de la zona ventral. Cuando se analiza la variación intraconchas se disparan las diferencias, ya que existen ejemplares en los que el ácido aspártico está poco racemizado (HU1-2 y HU1-5), mientras que en otros lo está de forma mucho mas marcada (HU1-3, HU1-4 y menos HU1-1).

En *Glycymeris* la racemización es mas alta, pero mas homogénea que en *Panopea*. Hay una muestra (HU1-29) con racemización ligeramente menor que las otras dos (HU1-24 HU1-27).

En *Ostrea* ocurre algo similar a lo que ocurría en *Glycymeris*: no hay dos poblaciones de datos, aunque se detecta cierta gradación en los valores de racemización del ácido aspártico.

El valor medio de racemización del ácido aspártico en las muestras de *Ostrea* y *Glycymeris* es muy similar (0,25 y 0,24) y sus coeficientes de variación (12 y 13%) coinciden bien con el valor estimado por Murray-Wallace (op. cit.). El valor medio de racemización del ácido aspártico en las muestras de *Panopea* es claramente mas bajo (0,18). Debido a la existencia de un grupo de muestras poco racemizadas (HU1-2, HU1-5 y HU1-1) y otro grupo que lo están más (HU1-3 y HU1-4), el coeficiente de variación(CV) se dispara a un 22%, que difiere excesivamente del límite citado. Si se calculan independientemente los valores medios para los dos subgrupos de muestras resultan ser, respectivamente, 0,15 (std= 0,02, CV=16, n=10) y 0,23 (σ= 0,03, CV=13, n=6) de los que el segundo de los cuales no difiere excesivamente de los valores medios de racemización del ácido aspártico calculados para las muestras de *Ostrea* y *Glycymeris*.

En la tabla 1 se incluyen además los valores del coeficiente de correlación de los valores de racemización en los ácidos aspártico y glutámico de las muestras objeto de este ejercicio. Llama la atención que, aunque todos resultan ser estadísticamente significativos (p>0,05), el valor del coeficiente de correlación obtenido para las muestras de *Panopea* resulta ser mucho mas bajo que en *Ostrea* y *Glycymeris*. Ello podría interpretarse como el efecto debido a mezcla de muestras de edades distintas ya que al ser el ácido glutámico un aminoácido “lento” y el ácido glutámico un aminoácido “rápido”, al inicio de la diagénesis de los aminoácidos (racemización) las líneas que representan la cinética de racemización serán muy divergentes, al ser muy diferentes sus pendientes, de manera que no

<i>Panopea</i>	m	s	n	min	max	CV	r
D/L Asp.	0,18	0,04	13	0,12	0,25	22	0,68
<i>Ostrea</i>	m	s	n	min	max	CV	r
D/L Asp.	0,25	0,03°	7	0,19	0,29	12	0,81
<i>Glycymeris</i>	m	s	n	min	max	CV	r
D/L Asp.	0,24	0,03	6	0,20	0,28	13	0,83

Tabla 1 Estadísticos de los valores de racemización del ácido aspártico: m=promedio, s = desviación típica, n= número, min = valor mínimo medido, max = valor máximo. CV = coeficiente de variación (s/m %), r= coeficiente de correlación a.aspartico-a.glutámico.

Table 1 aspartic acid racemization ratio basic statistics: m= average, s = Std. Dev., n= number, CV= coefficient of variation, (s/m%), r= aspartic acid/glutamic acid correlation coefficient.

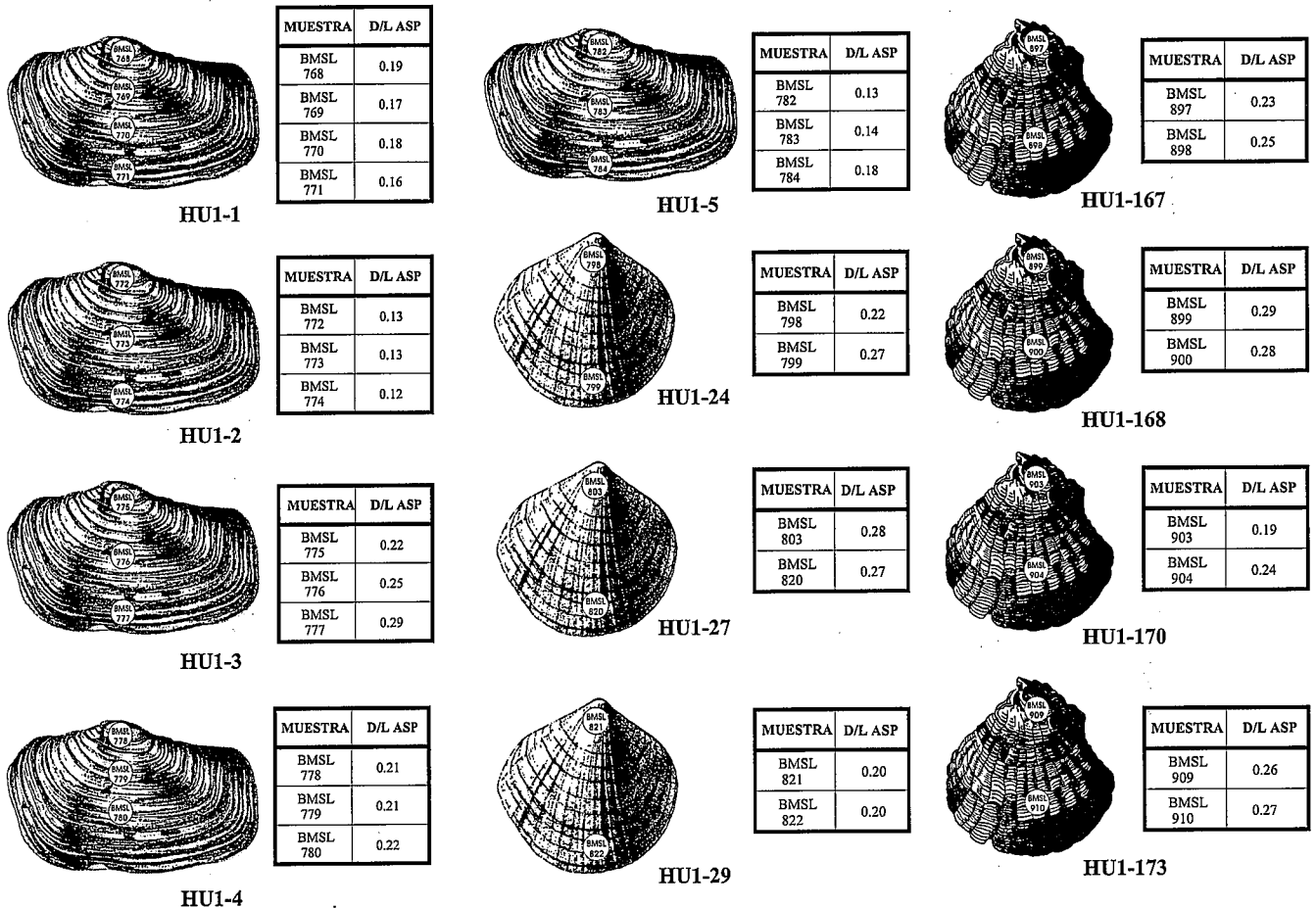


Figura.-2. Toma de submuestras y valores individuales de racemización. Izquierda *Panopea* sp, centro *Glycymeris* sp. derecha *Ostrea* sp.

Figure 2. Subsampling distribution and individual racemization ratios values. . Left *Panopea* sp, center *Glycymeris* sp. righth *Ostrea* sp.

será posible una elevada correlación lineal entre los valores de racemización de los dos aminoácidos si las muestras de las que proceden no son sincrónicas.

Conclusiones

El análisis de la variación de la racemización del ácido aspártico en conchas de pelecípodo de la barra de El Rompido (Huelva) pone de manifiesto que la variación intraconcha de la racemización es cercana al valor propuesto como normal 12% en *Ostrea* y *Glycymeris*. La inexistencia de sesgo (resedimentación) en las muestras de estos dos géneros, viene reforzada por el valor elevado del coeficiente de correlación de los valores de racemización de los ácidos aspártico y glutámico. Estas condiciones, inicialmente, no se cumplen en *Panopea* donde

se detecta un coeficiente de variación inadmisiblemente elevado (22%), un valor medio de racemización del ácido aspártico discordante con el que aparece en muestras de los otros géneros y una correlación a. aspártico a. glutámico baja, aunque significativa. La separación de dos poblaciones según la racemización mejora los resultados. Esto plantea la posibilidad de que parte del material de este punto de la barra de el Rompido tenga una edad mas reciente que el resto.

Referencias

Goodfriend, G.A. y Meyer, V. (1991):. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55:293-302
 Goodfriend, G.A. (1991):. *Geochim. Cosmochim Acta*:293-302.
 Goodfriend G.A: (1992):. *Nature* 357: 399-401.

Goodfriend, G.A: Brigham-Grette, J. Y Miller, G.H. (1996): *Quat. Res.* 45: 176-187.
 Hearnthy, P.J. (1987): *Quat. Sci. Rev.* 6:245-257.
 Murray-Wallace C.V. (1995): *Quat. Int.* 26: 69-86.
 Torres, T. Canoira, L. Coello, F.J. García-Alonso, P. García-Cortés, A. Mansilla, H. Nestares, T. Peláez, A. Somoza, L. (1995): *Geogaceta* 19:150-153.
 Wehmiller, F.J. (1993): M.E. Engel and S.A. Macko eds. *Organic Geochemistry* Plenum press NY:755-783.
 Wehmiller, J.F., York, L.L. y Bart, M.L. (1995): *Marin. Geol.* 124:303-337.
 Zazo, C., Goy, J.L., Somoza, L., Dabrio, C.J., Belluomini, G., Improta, S., Lario, S., Bardajl, T. y Silva P.C. (1995): *J. Coast. Res.* 10 (4): 933-945.