

ENTRE LOS ULTRAS: MACRO Y MICRO DE LA COSMOQUIMICA A LA BIOLOGIA ATOMICA

por

Marco Quijano-Rico*

Resumen

Quijano-Rico, M.: Entre los ultras: macro y micro de la Cosmoquímica a la Biología Atómica. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **19** (72): 131-136. 1994. ISSN 0370-3908.

Se describen brevemente, en orden cronológico, algunos trabajos de investigación realizados, en el LIQC, sobre lo que se puede definir como "biología atómica" del café y de la roya. Se dan ejemplos de posibles aplicaciones para el control químico, con mayor eficacia y menor impacto financiero y ecológico, de esta enfermedad.

Abstract

Research done at the LIQC, on some aspects of "Atomic Biology" of the coffee plant and rust are chronologically, briefly described. Examples are given for perfected chemical control of the disease with higher efficacy, lower financial and ecological impact.

1. Introducción

Durante mis estudios, tuve la oportunidad de especializarme en química atómica y nuclear, en Suiza. Más tarde en el Instituto Max Planck, en Mainz, debía combinar estas disciplinas con el desarrollo de métodos analíticos para la investigación sobre problemas de química cósmica, nucleosíntesis de litio, berilio y boro, el tema de W.A. Fowler (1983). Con mi llegada al campo del café me vi obligado a ponerme en contacto con lo biológico y

a familiarizarme con algunos aspectos de bioquímica. El trabajo que vamos a presentar abreviadamente aquí, es el resultado de la combinación de estas diversas disciplinas y de los enfoques que se adquieren a través de su estudio. Aunque he tenido cierta actividad en Química Aplicada, la cual ha producido algunas patentes, el estudio sobre bioquímica de los metales de transición me ha permitido mantener contacto con la investigación científica, que no podría abandonar. La dedicatoria que escribí para mi maestro en Mainz, el Profesor Heinrich Waenke, resume este panorama, (Cuadro 1).

2. Antecedentes

En la evolución de la tierra, de la etapa prebiótica a la etapa biótica, los iones de metales juga-

* LIQC: Laboratorio de Investigaciones sobre la Química del Café y de los Productos Naturales, Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Calle 26A No. 37-28, Santafé de Bogotá.

ron, probablemente, un rol central como catalizadores que aceleraron la aparición de las primeras manifestaciones de la materia pre-biológicamente organizada. Con el correr del tiempo los catalizadores fueron progresando. De iones de metales pasamos a pre-enzimas, a enzimas, Dose (1980) y luego a moléculas cada vez más especializadas y sofisticadas, Fig. 1. Es tal vez por esta razón que los iones de metales de transición influncian tan fuertemente a los sistemas vivos, Mahler (1961). En el caso de las metaloenzimas y otras metaloproteínas actuales, los átomos metálicos disponen de ayudas moleculares especializadas para facilitar su acción catalítica, no es ya un efecto sino un “acto” catalítico, Kraut (1988).

Estas especulaciones nos llevaron a dar especial importancia a nuestro hallazgo de diferencias importantes de los contenidos en cobre y manganeso según las especies y variedades, que observamos en hojas y granos de cafetos, de la colección de la

Cuadro 1

“EIN DOKTOR VATER”

El Profesor **Heinrich Waenke**, Director en el Instituto Max Planck para la Química, en Mainz, es mi “Padre de Doctorado”.

No llegaba a imaginar la grandeza de esta denominación alemana otorgada a un científico que se toma la responsabilidad de entrenar a alguien para la realización de trabajos de investigación científica.

Creo que las características tradicionalmente sobresalientes del complejo científico-cultural en Alemania están asociadas con el carácter tan especial que se le imprime a esta función.

Desde el comienzo de mi permanencia en el Instituto en Mainz hasta hoy, he experimentado la permanente guía de **Heinrich Waenke** en todas mis actividades: científicas, administrativas, vitícolas... y vinícolas. Le debo mucho de lo que he logrado realizar.

Aprendí con él sobre la importancia de los elementos trazas en los escenarios del sistema solar.

Al opuesto de esos ambientes hiperdimensionales, este trabajo se realizó en sistemas biológicos con dimensiones de pocos micrones, para entender el papel de los elementos trazas al nivel submicroscópico.

El puente entre tan diferentes temas es el resultado de la visión científica global de **Heinrich Waenke**, de sus enseñanzas. Le dedico este trabajo de Investigación en ocasión de su sexagésimo aniversario.

M. Quijano-Rico (1987), Dedicación a **Henrich Waenke**; en Clues of trace element role in biochemical phenomena associated with the infection by coffee rust and its chemical control, Conferencia ASIC, Montreux.

Federación Nacional de Cafeteros, en Cenicafé, Chinchiná. Tales cafetos se prestan bien para un estudio de este género porque están plantados en condiciones ecológicas idénticas, Quijano-Rico & Spettel (1975); Gutiérrez y Quijano-Rico (1979), Fig. 2.

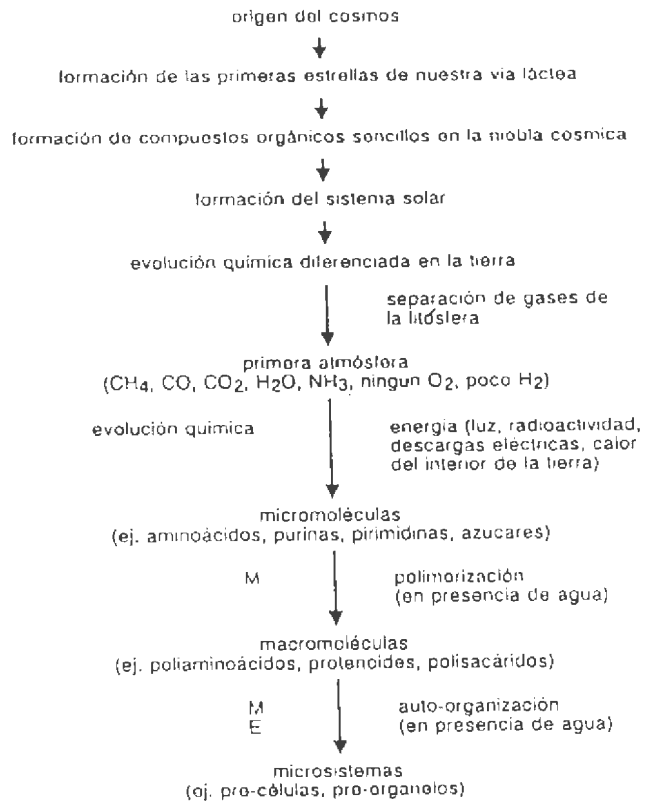


Figura 1. Esquema de la evolución prebiótica en la tierra. M: etapa en la cual la catalisis por iones o compuestos de metales pudo haber desempeñado un papel Clave; E: aparición de pre-enzimas, adaptado de Dose (1980).

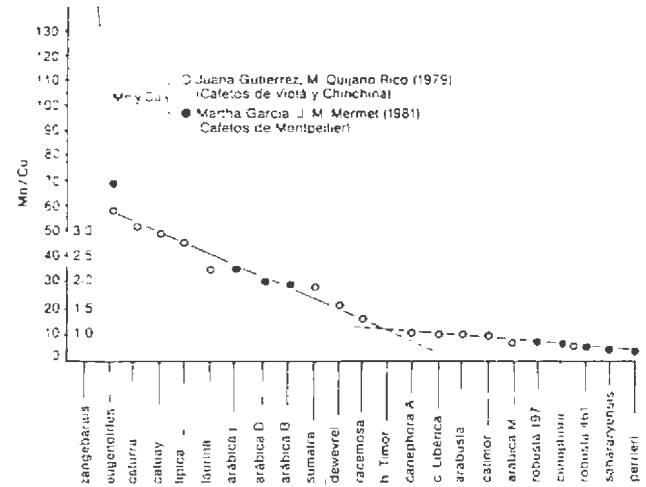


Figura 2. La relación Mn/Cu en hojas de cafetos cultivados en diferentes localidades, Quijano-Rico et al (1982).

3. Enfoque y marcha de las investigaciones

Una de nuestras inquietudes fue la de saber si las diferencias mencionadas tenían que ver en algu-

na forma con las relaciones cafeto-roya. Se observaba cierta tendencia hacia una mayor susceptibilidad de los cafetos ricos en manganeso y lo opuesto en el caso de aquellos ricos en cobre, Quijano-Rico y Spettel (1975).

En consecuencia, nuestros experimentos iniciales tenían por objeto observar los efectos de iones de estos metales sobre una manifestación medible de la roya del cafeto en el laboratorio: la tasa de germinación de las esporas.

Posteriormente disponiendo de datos sobre estos efectos, que mostraban la inhibición ya bien conocida por el cobre, de la germinación de esporas, desde las más bajas dosis, pero la promoción de la misma y efecto protector, frente al cobre, por el manganeso, no descritos en la literatura, se realizó toda una serie de investigaciones. Nos fueron mostrando que estábamos ante efectos no lineales, causados por los iones en cuestión, es decir, atribuibles a la activación o inhibición de enzimas, Quijano-Rico et al. (1982).

El estudio de los fenómenos enzimáticos que probablemente ocurrían, se hizo por medio de la comparación de los efectos del cobre y del manganeso, basada en el análisis de sus propiedades químicas y bioquímicas, sobre la germinación y otras propiedades de las esporas. Es decir, se utilizaron los iones y sus características a manera de "sondas" bioquímicas, Quijano-Rico (1988).

Pudimos de este modo adquirir una idea, aparentemente razonable, de los mecanismos de acción de los iones estudiados. Se puso en evidencia la existencia de dos efectos de los iones de cobre

sobre la germinación: el uno reversible y el otro irreversible, Fig. 3. Se conoció la importancia y rol del manganeso para la germinación, como protector tanto en la toxicidad del superóxido y sus derivados, como de las metaloenzimas de manganeso del ciclo de Krebs, contra la inhibición por el cobre, Quijano-Rico et al. (1982).

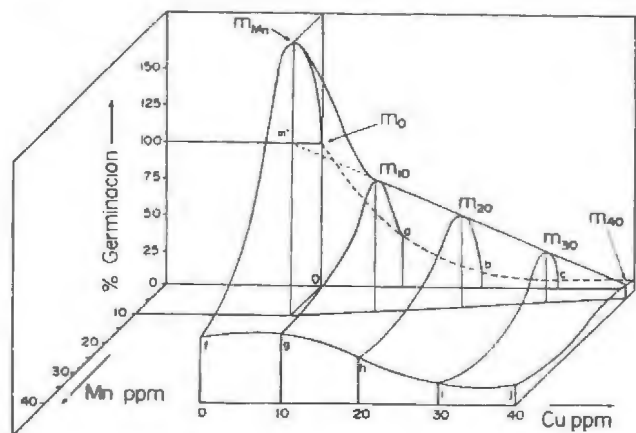


Figura 3. Efecto del Manganeso sobre la germinación de esporas de *U. Dianthi*, previamente tratadas con cobre, Quijano-Rico et al (1982).

Uno de los fenómenos más interesantes que pusieron al descubierto nuestras investigaciones, fue el de la producción eventual de superóxido, en las diversas reacciones asociadas con la acción del cobre en el interior de las esporas, Quijano-Rico (1987).

Continuando la búsqueda de un conocimiento más detallado de los fenómenos en estudio y tra-

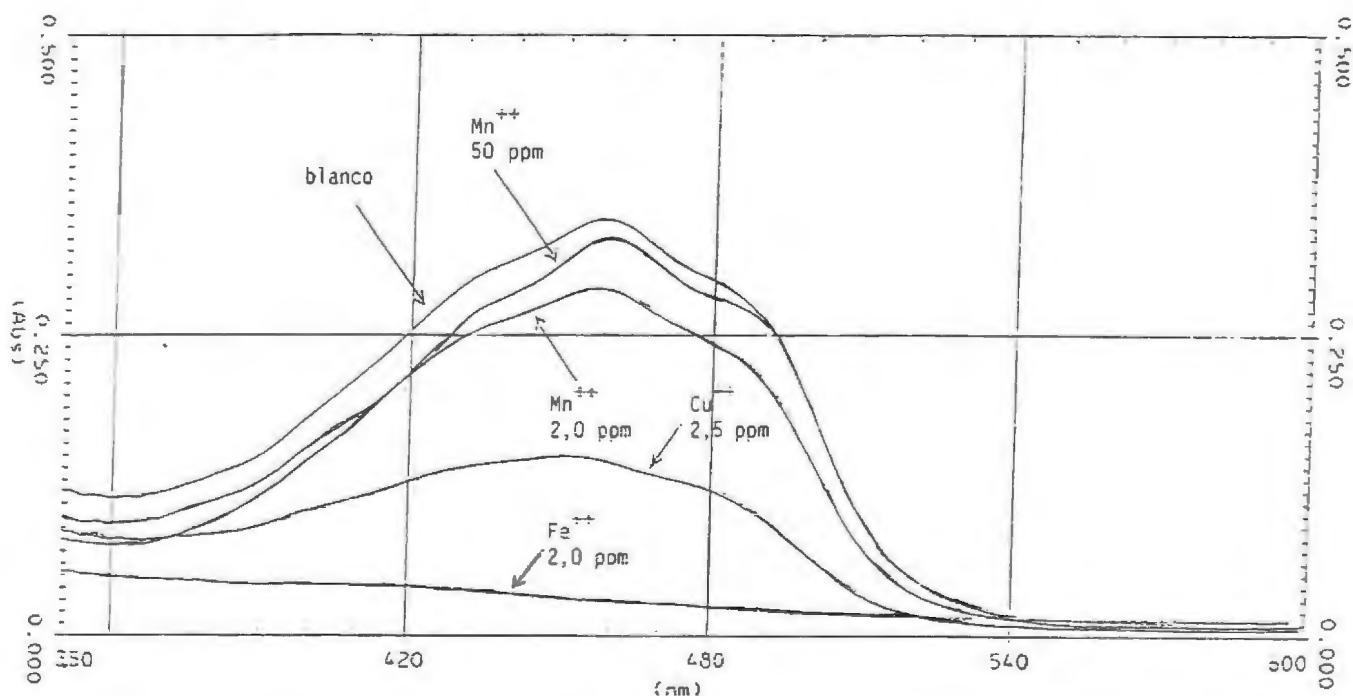


Figura 4. Efecto de Iones de Manganeso, Cobre y Hierro sobre los espectros de absorción de pigmentos de esporas de la Roya del Cafeto, esporas dopadas vs. no dopadas, Quijano-Rico et al. (1991A).

tando de comprobar la importancia de reacciones de oxidación, ocasionadas por derivados del superóxido, en la inhibición irreversible de la germinación por el cobre, introdujimos como tercera "sonda atómica" al hierro. Los resultados obtenidos muestran que probablemente las reacciones de oxidación juegan un rol determinante y que el hierro puede ser tanto o más tóxico que el cobre para esporas de la roya del café. Es un caso excepcional no descrito en la literatura, Figs. 4, 5, Quijano-Rico et al (1991 a).

- (1) $Hg > Ag > Fe > Cu > Mn > Zn \gg Ni$
- (2) $Ag > Hg > Cu > Cd > Cr > Ni > Pb$
 $> Co > Zn > Fe > Ca$
- (3) $Hg > Ag > Cu > Ni > Mn > Zn$
- (1) Quijano-Rico, Daza, Cruz & Montaña (1991)
- (2) Lukens (1971)
- (3) Somers (1959)

Figura 5. Toxicidad para hongos en orden decreciente de diversos iones

Por otra parte, teniendo en cuenta que el manganeso promueve la germinación de esporas en un cierto rango, para luego pasar a ser inhibidor, Figs. 3, 6, "dopamos" hojas de cafetos y luego plantas, con iones de cobre y de manganeso. Se trataba de saber si estos iones inducían cambios en el comportamiento del sistema café-roya. Habíamos anticipado, dada la movilidad del manganeso y su baja fitotoxicidad para cafetos de la especie arábica, que se podrían lograr concentraciones de inhibición en las esporas producidas sobre hojas y plantas dopadas. Efectivamente observamos en los dos casos no sólo una disminución de la tasa de germi-

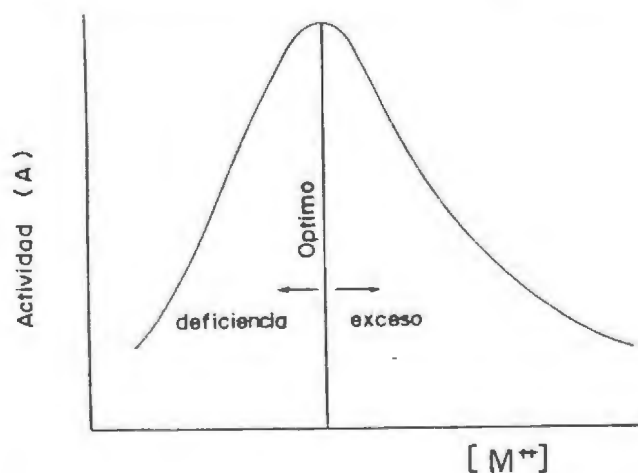


Figura 6. Efecto de la concentración de un ión necesario sobre la actividad (A) de una enzima, Quijano-Rico (1991b).

nación sino del índice de intensidad de la infección, Figs. 7, 8. Estos resultados nos muestran que es posible contribuir a disminuir los requerimientos en control químico por medio de una fertilización apropiada, con suministro adecuado de manganeso, por vía radicular y/o foliar, Quijano-Rico et al (1987) (1991a).

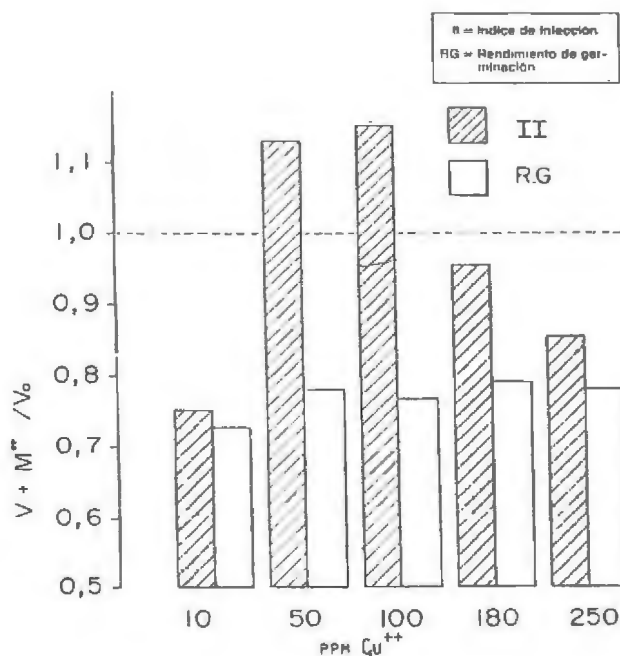


Figura 7A. Efecto del suministro peciolar de cobre (Cu) sobre el índice de infección y sobre la germinación de esporas de roya del café, Quijano-Rico (1987).

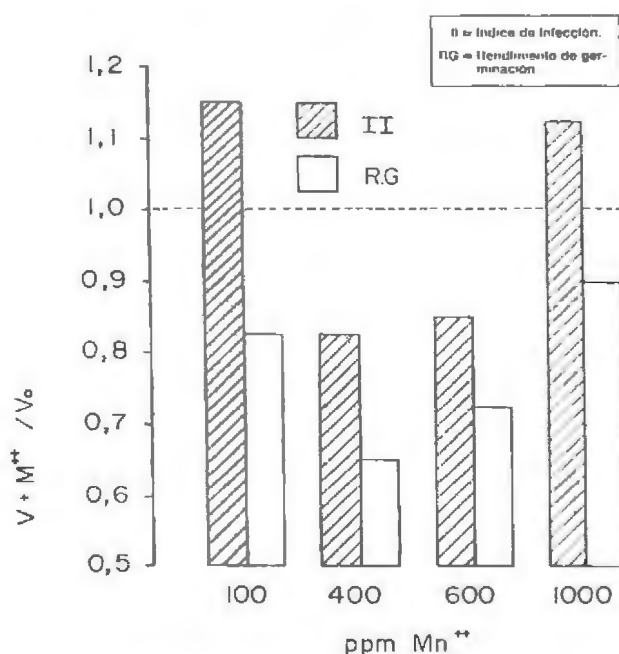


Figura 7B. Efecto del suministro peciolar de Mn sobre el índice de infección y sobre la germinación de esporas de roya del café, Quijano-Rico (1987).

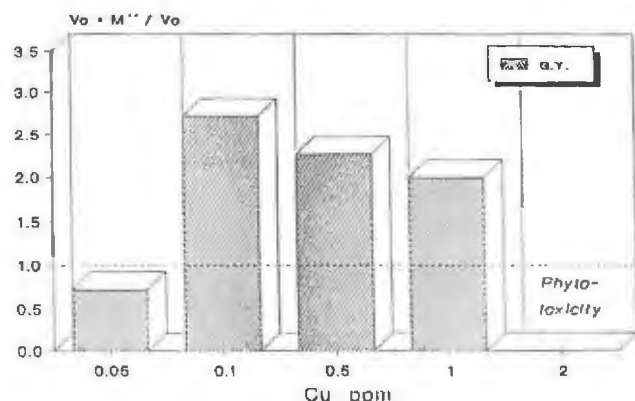


Figura 8A. Concentración de Cu II (en solución hidropónica) y rendimiento de germinación de esporas. Quijano-Rico et al (1991).

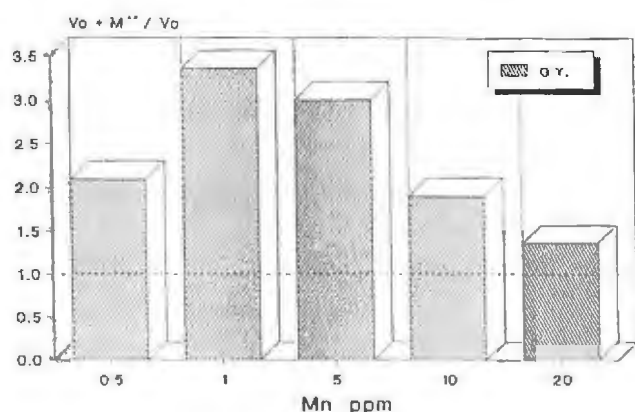


Figura 8B. Concentración de Mn II (en solución hidropónica) y rendimiento de germinación de esporas. Quijano-Rico et al (1991).

La aplicación de los conocimientos adquiridos ha servido para el perfeccionamiento de fungicidas: o bien a base de cobre, o bien a base de hierro.

El acetiluro de cobre, por las reducidas dimensiones de la molécula, por su estructura cristalina similar a la del grafito y por ser una fuente de iones cuprosos, es más eficaz que otros fungicidas de cobre desde varios puntos de vista:

1. facilidad de aplicación con aspersoras de ultrabajo volumen,
2. persistencia sobre las hojas
3. capacidad de inhibición de la germinación, Fig. 9.

Se encontró que algunos compuestos de hierro pueden ser excelentes fungicidas contra la roya del cafeto. Estos compuestos son mucho menos tóxicos que los de cobre, no producen los mismos efectos sobre la microflora del suelo, las materias primas se encuentran en abundancia en Colombia y costarían máximo la tercera parte de los derivados del cobre. Nos aproximamos así al objetivo prác-

tico de estas investigaciones: "disminuir" el impacto económico y ambiental del control químico de la roya del cafeto", Quijano-Rico et al. (1991a).

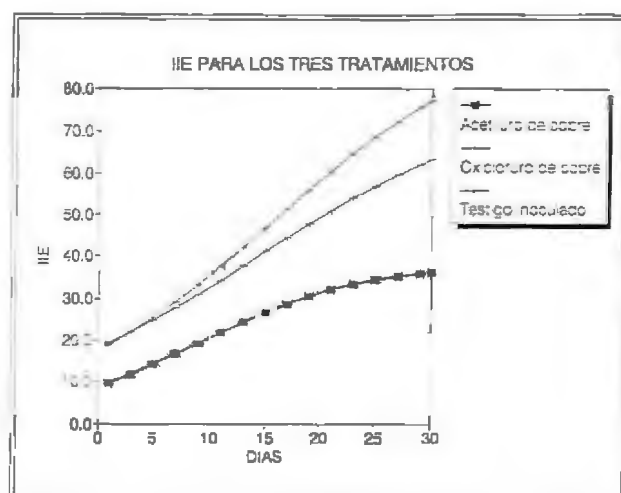


Figura 9. Comparación acetiluro de cobre – oxiclورو de cobre, como fungicidas contra la roya, Rodríguez & Sánchez (1991).

En relación con los resultados científicos aprendimos que probablemente:

- el cobre actúa sobre todo por bloqueo y destrucción de enzimas del ciclo de Krebs.
- el cobre y el manganeso actúan esencialmente en el mismo sitio, el mitocondrio, Fig. 10.
- el manganeso protege a enzimas del ciclo de Krebs, en particular a las que son metaloenzimas de manganeso, malato deshidrogenasa e isocitrato deshidrogenasa.
- en sus reacciones con las mencionadas enzimas el cobre no sólo induce la producción de formas activadas de oxígeno sino que cataliza la destrucción de enzimas que están en la vecindad de sus iones.

4. Ejemplo de una "pista" para la investigación

Las esporas de la roya del cafeto tienen un hermoso color anaranjado, Fig. 11. Se lo otorga un contenido elevado en carotenos. Estos son los más eficientes protectores naturales contra la fotooxidación. Además se producen en el envés de las hojas, en la sombra. Las esporas deben por lo tanto ser especialmente sensibles a la fotooxidación, o sea a las formas activadas del oxígeno y a quienes más catalizan su producción: iones de hierro y cobre, Quijano-Rico (1988).

5. Agradecimientos

Esta charla resume brevemente toda una serie de investigaciones realizadas principalmente

bajo la forma de trabajos de tesis con varias universidades. Son cerca de 30 tesis de grado y de postgrado y de 10 trabajos adicionales de investigación hechos sobre todo con el apoyo del Instituto Max Planck para la Química, en Mainz. Consigno para todos mis colaboradores mis más profundos sentimientos de gratitud, en los cuales involucro al Laboratorio de Investigaciones sobre la Química del Café, a la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia y las Universidades que nos han suministrado una porción de la primera materia prima nacional: la inteligencia, especialmente la Universidad Nacional y la Universidad Javeriana.

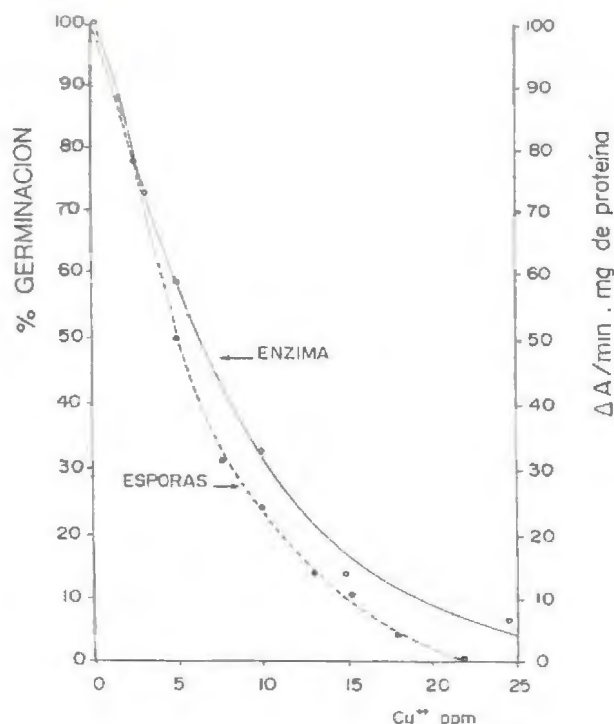


Figura 10. Efecto del Cu^{++} sobre la germinación de esporas de roya del café y sobre la actividad NADP-IDH, Bravo & Quijano-Rico (1988).



Figura 11. Esporas de la roya anaranjada del café, *H. vastatrix*, de diferentes razas, M. Quijano et al. (1986).

Bibliografía

- Dose, K. 1980. Biochemie. Eine Einführung. Berlin, Springer-Verlag.
- Fowler, W.A. 1983. The quest for the origin of the elements, Nobel Lecture, Les Prix Nobel, Nobel Foundation, Stockholm.
- Gutiérrez, J. & Quijano-Rico, M. 1979. Determinación del contenido en bioelementos en hojas de diferentes especies y variedades de cafetos por espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma. LIQC, Bogotá.
- Kraut, J. 1988. How do enzymes work? Science, 533-539, 242.
- Lukens, R.J. 1971. Chemistry of fungicidal action, 79-80, Springer Verlag, Berlin.
- Mahler, H.R. 1961. Mineral metabolism, en C.L. Comas & F. Bronner (Eds.) Academic Press, N.Y., 1, B, 743-879.
- Quijano-Rico, M.; M. Daza, C. Cruz & J.S. Montaña, 1991a. La biología atómica, el café y la roya. 14 International ASIC Conference, 190-201, San Francisco.
- Quijano-Rico, M. 1987. Clues for the understanding of trace element role in biochemical phenomena associated with the infection by coffee rust and its chemical control, 12 International ASIC Conference, 633-647, Montreux.
- . 1988. Use of trace elements as probes in atomic biology, international conference on the chemistry of the terrestrial planets, Mainz.
- . 1991b. La química bionorgánica en la interacción café roya y en el control químico, en: La roya del café, conocimiento y control, GTZ, 205-263, Eschborn.
- ; Huth, J.; & F. Kuenstler, 1986. F. Anwendung der Rasterelektronen-Mikroskopie energiedispersive-Röntgenspektrometrie zur Erforschung Kaffeerostsporen, MPIC, Mainz.
- ; Bravo, I., G. Ayala, J. Tabima & A. Peláez, 1982. Química bioinorgánica del café y de esporas de royas. El manganeso y el cobre. 10a. International ASIC Conference, 193-218, Salvador.
- & Spettel, B. 1975. Determinación en el contenido en varios elementos de muestras de café de diferentes variedades, 7o. International ASIC Conference, 165-174 Hamburg.
- Rodríguez, C.L.; & R. Sánchez, 1991. Evaluación a nivel de campo de un fungicida experimental para la roya del café, Tesis Bacteriología, Universidad Javeriana LIQC, Bogotá.
- Somers, E. 1959. Fungitoxicity of metal ions, Nature, Suppl. 7, 184, 475.