



## RADIÓLISIS DE BASES PÚRICAS Y PIRIMÍDICAS EN PRESENCIA DE UNA ARCILLA

Andrés Guzmán-Marmolejo, y Alicia Negrón-Mendoza

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Circuito Exterior Ciudad Universitaria 04510, México D. F. aguzman@nucleares.unam.mx

### RESUMEN

J. D. Bernal propuso a las arcillas como agentes concentradores, protectores y/o catalizadores de moléculas importantes para el surgimiento de la vida en la Tierra. Para probar el postulado de Bernal, se simularon microambientes primitivos empleando disoluciones de bases de ácidos nucleicos, como fase acuosa, y montmorillonita de sodio como fase sólida, una atmósfera inerte, libre de oxígeno. El trabajo experimental se dividió en tres partes: estudios de adsorción de las bases en arcilla, estudios de desorción y, radiólisis de las bases en disolución y del sistema arcilla-base en suspensión. Los resultados indican que existe un efecto protector de la arcilla hacia las bases nitrogenadas cuando estas son irradiadas en el sistema heterogéneo. Las bases son adsorbidas principalmente por intercambio catiónico

### INTRODUCCION

A. I. Oparin y J. B. S. Haldane en 1924 y 1929 sentaron las bases de lo que actualmente se conoce como la teoría de evolución química (Luisi, 1998). Ambos, de manera independiente, plantearon un escenario en el cual se desarrollaron procesos de síntesis, ordenamiento y aumento de la complejidad molecular en la Tierra Primitiva. Tomando como base sus premisas se desarrollaron numerosos trabajos posteriores, uno de los más importantes fue el de J. Oro, que planteó la posibilidad de sintetizar adenina a partir de HCN en las condiciones de la Tierra primitiva (Oro, 1961). Otro contribuyente importante a esta teoría fue J. D. Bernal, quien propuso a las arcillas como agentes concentradores, protectores y/o catalizadores de moléculas importantes para el surgimiento de la vida en la Tierra (Bernal, 1951). Este último autor es muy importante, debido a que sus suposiciones sirvieron de base para el planteamiento inicial de esta investigación.

Las arcillas son minerales cuya distribución tanto en el tiempo como en el espacio las hace candidatas perfectas como sólidos en los que las moléculas presentes en la Tierra Primitiva debieron interactuar de manera constante. Mucho se ha discutido sobre el papel que dichos sólidos debieron jugar como superficies catalíticas, pero poco se ha investigado el posible papel como sitios de protección para las moléculas. Por esta razón se planteó determinar el papel de las arcillas, cuando moléculas tan importantes para los sistemas biológicos actuales, como son las bases púricas y pirimídicas son sometidas a un campo de radiación intenso.

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### Preparación de las muestras

Se empleó agua tridestilada y se emplearon reactivos de la más alta pureza encontrada comercialmente. Las bases púricas y pirimídicas fueron de la marca Sigma. Se prepararon soluciones  $10^{-4}$ M. Para lograr su disolución se fijó  $I_0 = 0.1$  M empleando KOH. Para preparar las muestras el pH experimental se fijó en 2. La montmorillonita proviene del depósito de minerales del Departamento de Geología de la Universidad de Missouri, Columbia.

#### Irradiación

Las muestras se irradiaron en un irradiador gamma (Gammabeam 651), cargado con fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Las dosis empleadas estuvieron entre 0.04 y 2.44 Mrad a una

intensidad de dosis de 0.21 Mrad/h. En el análisis de las muestras se emplearon técnicas espectroscópicas y cromatográficas. Los líquidos se analizaron por cromatografía de líquidos a alta presión (HPLC) acoplada a un detector de UV-vis y por espectroscopia de UV.

#### **Cromatografía**

Se empleó un cromatógrafo de líquidos de alta presión marca con una columna de fase reversa Restek Ultra IBD 150 x 4.6 mm, tamaño de partícula de 5 mm. La fase móvil fue una mezcla de 20 mM de acetato de amonio, pH 5.8: metanol (97.5:2.5). El flujo se mantuvo constante en 1.0 mL/min. Se empleó un detector de UV-vis, marca Varian, modelo UV-50 acoplado al cromatógrafo.

#### **Adsorción**

Se estudio la adsorción de las bases púricas: guanina, xantina y pirimídicas: citosina, timina y uracilo, con la finalidad de determinar el porcentaje de la base que es adsorbido por la montmorillonita de sodio. Se tomaron 3 mL de solución  $10^{-4}$  M (pH 2) de la base nitrogenada, se agregó 100 mg de montmorillonita de sodio, y se agitó por 30 min, para permitir la adsorción de la base. El sólido se separó por centrifugación a 10,000 rpm. El porcentaje de adsorción, se determinó analizando por espectroscopia de UV el sobrenadante.

#### **Desorción**

Al sólido obtenido en la sección anterior, se le vertió 3 mL de solución de NaOH pH 14. La mezcla se mantuvo en agitación por 1 hora, después se separó el sólido por centrifugación. El proceso se repitió tres veces para cada muestra. El porcentaje de la base recuperada, se determinó al analizar los sobrenadantes por espectroscopia de UV

#### **Radiólisis de bases**

*Libres.* Las muestras con las bases libres, se prepararon tomando 3 mL de solución  $10^{-4}$  M (pH 2) de la base nitrogenada. Se les desalojó el oxígeno disuelto por burbujeo con argón. Posteriormente fueron irradiadas. Después de irradiadas las muestras fueron analizadas por cromatografía HPLC, para determinar la fracción de la base destruida por acción de la radiación.

*Heterogéneas.* Las muestras con las bases adsorbidas en arcilla, se prepararon como se describe antes. Al igual que a las muestras sin arcilla, se les desalojó el oxígeno antes de ser irradiadas. Las bases adsorbidas fueron recuperadas como se describe en los apartados anteriores. Los sobrenadantes fueron analizados por cromatografía HPLC acoplada a un UV para determinar la fracción de la base que fue destruida.

## **RESULTADOS**

Existe un comportamiento diferencial en la adsorción de las bases nitrogenadas en la arcilla. Las bases púricas se adsorben totalmente en la arcilla (adenina, guanina y xantina). En el grupo de las bases pirimídicas sólo la citosina se adsorbe al 100%, mientras que la timina y el uracilo se adsorben un 30 y 3.5% respectivamente. De manera global, podemos ordenar a las bases estudiadas por su capacidad de ser adsorbidas en la arcilla, de mayor a menor: adenina > xantina > citosina > guanina > uracilo > timina. La Tabla 1 muestra el porcentaje de sustrato orgánico adsorbido en la arcilla después de 30 min de agitación.

*Tabla 1. Porcentaje de adsorción de las bases púricas y pirimídicas empleadas.*

Base nitrogenada	% adsorción
<b>Púricas</b>	
Adenina*	100
Xantina	100
Guanina	97
<b>Pirimídicas</b>	
Citosina	100
Uracilo	30
Timina	3.5

\*El porcentaje de adsorción de la adenina fue determinado por Serrato Díaz, 1996.

### Radiólisis de las bases en solución y de las bases-arcilla en suspensión

Las bases estudiadas, fueron irradiadas en solución acuosa, a pH 2, libres de oxígeno y con dosis comprendidas entre 0.04 y 2.44 Mrad. Después de comparar los valores de  $G_0^1$  de descomposición de las purinas y pirimidinas, se encontró que la que tiene el valor  $G_0$  más alto para los sistemas en soluciones acuosas, es la timina. Cuando se les ordena por su susceptibilidad a la radiación se obtiene lo siguiente timina > adenina > guanina > uracilo > citosina > xantina. Para los sistemas con el complejo base-arcilla, el valor  $G_0$  más alto, es para la guanina > citosina > xantina > adenina. La Tabla 2 muestra el rendimiento radiolítico estándar de descomposición ( $G_0$ ) de las bases púricas y pirimídicas estudiadas en ambos sistemas, libres y en presencia de arcilla.

En promedio, las bases libres en solución se descomponen totalmente con dosis de alrededor de 0.7 Mrad, mientras que las bases adsorbidas en la arcillas, tienen en promedio un 85% de supervivencia a dosis de 2.5 Mrad. Como ejemplo del comportamiento se tomó el sistema de la citosina (Fig. 1) en que se observa el porcentaje de supervivencia en función de la dosis.

Tabla 2. Comparación de las  $G_0$  de descomposición de los sistemas base libre y base con arcilla

Base nitrogenada	$G_0(-Base)$	$G_0(-Base/arcilla)$
<b>Púricas</b>		
Adenina	0.5	0.016
Guanina	0.34	0.07
Xantina	0.15	0.02
<b>Pirimídicas</b>		
Timina	1.34	--
Uracilo	0.27	--
Citocina	0.12	0.04

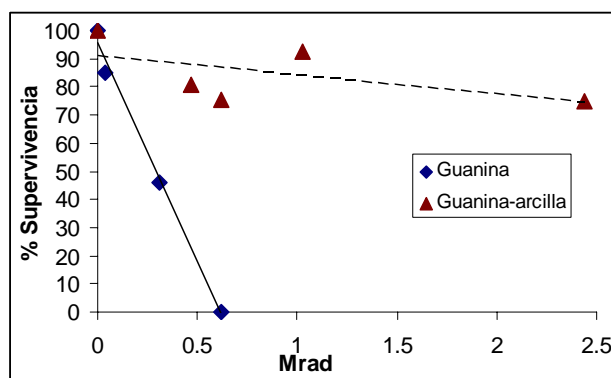


Fig. 1. Comparación de la descomposición de la guanina irradiada libre o adsorbida en arcilla

### CONCLUSIONES

Existen varios factores que determinan la adsorción-desorción de las moléculas, entre los más importantes se encuentran la naturaleza de las moléculas y el pH. La adsorción de las bases protonadas se efectuó principalmente por intercambio catiónico, mientras que las bases neutras se adsorbieron por fuerzas electrostáticas débiles.

La adsorción de las bases se realiza a pH ácido de 2, mientras que la desorción se realiza a pH básico de 14. Se observó un "efecto protector" de la montmorillonita de sodio hacia las bases nitrogenadas adsorbidas por intercambio catiónico. Dicho efecto es consecuencia de la dosificación de la energía a través de la estructura cristalina de la arcilla hacia la base adsorbida; el ordenamiento e inmovilidad de las bases al interactuar con la

<sup>1</sup> El rendimiento radiolítico ( $G$ ) es el número de moléculas transformadas por cada 100 eV adsorbidos por el sistema.  $G_0$  se obtiene extrapolando el valor de  $G$  a dosis 0 haciendo la gráfica de valores de  $G$  en función de la dosis

arcilla y, el aumento en la concentración de las bases adsorbidas en la arcilla, que disminuye la probabilidad de reaccionar con las especies propias de la radiólisis del agua.

#### REFERENCIAS

- Bernal, J. D. (1951). *The physical bases of life*. Routledge and Keegan Paul. Londres.
- Luisi, P. L. (1998) About various definitions of life. *Origins of life and evolution of the biosphere*, **28**: 613-622.
- Oró, J. (1961). Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under possible primitive Earth conditions. En: *Origins of life. The Central Concepts*. (Deamer, D. y G. Fleischaker. eds.) Jones and Bartlett Publishers. New York. Pp. 157-158.