

ANTECEDENTES

Generalidades de las Algas Rojas

Las algas de los océanos del mundo han sido la base de la vida marina durante millones de años y un suplemento alimenticio para los seres humanos en las áreas costeras de Europa y especialmente del Extremo Oriente durante miles de años (Hejgard, 1978).

Las algas rojas constan aproximadamente de 4000 especies, comprenden la mayor proporción de las algas marinas macroscópicas. La mayoría de los miembros son marinos y abundan más en las aguas cálidas y sólo tres son de agua dulce. Las formas marinas se encuentran en una amplia gama de hábitats, desde la zona intermareal hasta las aguas profundas. Las algas rojas varían en morfología desde filamentos simples hasta talos más voluminosos y relativamente complejos (Dawes, 1986; Darley, 1987; Rost et al, 1988).

La reproducción sexual es bien conocida en este grupo de algas y en todos los casos los espermacios son llevados pasivamente al gametofito femenino. Así mismo, todas las esporas son móviles.

En general, la pared celular contiene una pequeña cantidad del componente estructural celulosa. Las microfibrillas de celulosa, están distribuidas al azar, gran parte de la pared celular es gelatinosa o amorfa y contiene varios polímeros galactano-sulfatados, algunos de los cuales son económicamente importantes como la furcellarina, (Dawes, 1986).

El principal nutriente de reserva es el almidón florideo, un glucano insoluble y refringente. Este compuesto se asemeja al almidón de las cianófitas y al glucógeno de los animales. Los gránulos de almidón florideo se encuentran fuera del cloroplasto, libres en el citoplasma y se observan como cuerpos refringentes al microscópio óptico (Bold y Wynne, 1978; Dawes, 1986).

Existen dos grupos taxonómicos principales o clases de algas rojas que difieren relativamente desde el punto de vista morfológico. Las Bangiophyceae que en general son formas más simples, y van desde unicelulares hasta filamentos y hojas simples de una o dos células de espesor y las Florideophyceae que son formas filamentosas y foliosas, este grupo es más primitivo y posee algún tipo de base rizoidal, la mayoría de ellas muestran un tipo difuso de división celular (Bold y Wynne, 1978; Dawes, 1986).

La mayoría de las algas rojas sin embargo, se incluyen en la segunda clase, la Florideophyceae. Esta clase comprende una amplia gama de formas, que van desde filamentos simples hasta talos de estructura parenquimatosa altamente desarrollada. La estructura básica en toda la clase es filamentososa y el crecimiento es por lo general apical con una o más células bien definidas (Dawes, 1986).

Familia Gracilaraceae

El género Gracilaria tiene representadas más de cien especies que habitan desde aguas frías hasta tropicales.

Las especies de esta familia se extienden en las costas del Este de Norteamérica desde Florida, incluyendo el Golfo de México y en las costas del Oeste desde British Columbia hasta Baja California y Golfo de California (Bold y Wynne, 1978). Dentro del Golfo de California en las costas de Sonora este género se distribuye desde Puerto Peñasco hasta Guaymas, teniendo como representante 16 especies (Abbot y Norris, 1985).

La familia Gracilariaceae se caracteriza por presentar una estructura multiaxial y una anatomía parenquimatosa. Este género es bastante polimórfico y posee especies que van desde formas cilíndricas (en corte transversal) bastante ramificadas hasta hojas comprimidas o aplanadas. En zonas templadas la abundancia y frecuencia de este género ha sido atribuida a fluctuaciones en las horas luz y a la temperatura del mar (Whyte, et al, 1981).

Las algas del género Gracilaria se localizan desde la zona intermareal, submareal poco profunda y en superficies planas donde los sedimentos generalmente no están carbonatados siendo arenosos y lodosos como en lagunas costeras (Santelices y Doty, 1989). En el campo, las poblaciones se pueden localizar flotantes o unidas a un sustrato fijo tal como conchas, tubos de gusanos, guijarros o mezclados con otras algas. Aunque son algas rojas, su color puede variar pudiendo ser negro, amarillo, verde o rojo (Santelices y Doty, 1989).

Gracilaria lemaneiformis es un alga de forma cilíndrica, con ramificaciones irregulares a partir de un eje, llegando a medir hasta dos metros (Abbot y Norris, 1985).

La presencia de esta alga en la laguna La Cruz, Sonora es muy evidente dentro de los canales de marea, también crece sobre pilotes y cuerdas. La mayor disponibilidad se observa en los meses de verano.

Origenes del Agar

El agar, el ácido alginico y el carragenano son polianiones que se encuentran en la matriz de la pared celular de las algas marinas, dándole a la planta la flexibilidad y flotabilidad requeridas, ya que se encuentran en ellas en forma de gel. Por su carga con carácter negativo, actúan como intercambiadores catiónicos con el medio ambiente marino y generalmente se les encuentra unidos selectivamente a diferentes cationes, con los que forma sustancias insolubles (Percival y McDowell, 1967).

El agar fué el primer polisacárido extraído de las Rodofitas su nombre es de origen malayo y significa gelatina (Dawson, 1966). El agar es obtenido de ciertas Rhodophytas del género Acanthopeltis, Gelidium, Gracilaria y Pterocladia. Algunas especies de los géneros de Gracilaria contienen agar en todos los periodos de crecimiento, en otras especies las propiedades físicas varían durante el crecimiento a tal grado que extractos purificados son clasificados como agaroides en un tiempo y agares en otro (Craigie y Wen, 1984).

Un gran número de géneros y especies de algas rojas son productoras de agar originando variaciones en sus propiedades ya que son dependientes de localización, género y especie,

el principal productor es el género Gelidium (la sustancia extraída es conocida como gelosa), pero también algunas otras especies y otros géneros dan rendimientos satisfactorios. En algunas especies hay una periodicidad estacional en la cantidad de gelosa contenida en el alga (Zajic, 1970).

El conocimiento de los cambios estacionales en los niveles de lípidos, carbohidratos, proteínas y cenizas puede ser importante en la determinación del estado fisiológico de la planta. Dawes y colaboradores demostraron que la proporción de proteínas y carbohidratos podría utilizarse para determinar si las plantas estaban en una fase rápida de crecimiento, una fase lenta de crecimiento con una alta actividad fotosintética, o en una fase reproductora sin crecimiento alguno. Se encontró también que las plantas de aguas profundas tenían mayores niveles de proteínas, 6-8% con base en el peso seco, (Dawes, 1986).

Definición de Agar

Agar es una sustancia de composición variable e indefinida y precisar una definición es probablemente imposible, a la fecha la molécula no se conoce muy bien (Christiaen, 1981), el material obtenible varía en pureza y composición a tal grado que la más práctica definición puede mencionar solo sus propiedades más importantes. Una definición oficial ha sido dada en la Farmacopea de Estados Unidos durante las dos décadas pasadas (Darley, 1987).

"Agar es el coloide extraido de Gelidium cartilagineum, Gracilaria confervoides y generalmente en las rodofitas. Es insoluble en agua fria pero soluble en agua caliente. Un sol caliente al 1.5 % es claro y coagula de 32-39 °C obteniéndose un gel firme y elástico que se pone liquido por encima de 85 °C pero no por debajo de esa temperatura" (Levring, et al, 1969).

El Food Chemicals Codex (1966) al igual que el Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT (1981) proponen una definición similar, y especifican además que, la concentración de arsénico, metales pesados y plomo no exceda de 3, 40 y 10 ppm, respectivamente. Hay ficocoloides que no cumplen con la definición, y por ser un poco diferentes son llamados agaroides, ya sea porque no cumplen con la temperatura, y la solubilidad, entre otras propiedades que establece la Farmacopea de los Estados Unidos (U.S.P.). Hay coloides de importancia comercial y algunos son llamados agar, particularmente en el extranjero. Ejemplos de esto son los que provienen de Furcellaran y Gracilaria que son gomas de alta temperatura de gelificación (Levring et al, 1969; Chandkrachang y Chinadit, 1988).

Usos del Agar

El agar se usa sobre todo en la elaboración de productos alimenticios. Nunca se ha cuestionado su aceptabilidad en los alimentos y no se ha fijado límite alguno al consumo diario, queda fuera del ámbito de los reglamentos relativos al empleo de "emulsivos" o "estabilizadores" en los alimentos, en los Estados Unidos de América, según la posición oficial, los extractos de algas no presentan peligro alguno para la salud (Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT, 1981). Por su propiedades gelificantes, el agar se utiliza ampliamente para espesar compotas, sopas, cremas, pudines y mayonesa, entre otros. A diferencia de la jalea hecha con gelatina, las jaleas de agar son estables hasta una temperatura mínima de 35 °. El agar se emplea también en confitería, a menudo mezclado con gelatina, no es tóxico y es usado en pequeñas cantidades en varios alimentos enlatados y cereales. La industria de los alimentos utiliza el agar en el enlatado como gel protector para envolver carnes delicadas como el pescado, en merengues, rellenos de pastel, betunes y glacés; como agente clarificante en la elaboración de vinos, cerveza, licores, café y en la preparación de alimentos especiales para diabéticos, en los cuales el agar reemplaza el almidón (Levring et al, 1969; Dawes, 1986). La utilización del agar como medio de cultivo en bacteriología, que es exclusiva de este producto, está aumentando por la promulgación de leyes de seguridad y con el perfeccionamiento de las instalaciones de laboratorio en los países en desarrollo.

El consumo actual de agar en las aplicaciones de laboratorio asciende de un 12 a 14% de la producción mundial (Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT, 1981).

En medicina el agar suele utilizarse para la fabricación de cápsulas y supositorios. Durante mucho tiempo se ha empleado como laxante, en particular en emulsión con parafina medicinal; en esta última forma se vende con nombres tales como "Petrolagar". También es importante como agarasa en tecnología genética. Los restantes usos industriales del agar en Europa son insignificantes. Se emplea en pequeñas cantidades para dar elasticidad a la gelatina en las películas fotográficas. También es usado en cosméticos, como estabilizador del tamaño de telas, ingrediente del papel y de la goma a prueba de agua. Todos los mercados industriales del agar, incluida la industria alimentaria, están condicionados por la disponibilidad, el precio y las posibilidades de sustitución de este producto por otros (Levring, 1981; Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT, 1981)

El principal producto del alga Gracilaria es el agar. Los estándares internacionales y nacionales aparecen reconociendo solo un tipo, pero hay numerosos grados de agar dependiendo de un número de cualidades tabuladas. Por ejemplo, las aplicaciones industriales están dominadas por tres grados de calidad (Santelices y Doty, 1989).

- a) Agar azúcar-reactivo, cuyos geles son consistentemente fuertes en función de la concentración de azúcar.

- b) Agar estándar, que cumple con temperatura y otros requisitos para aplicaciones bacteriológicas y biomédicas.
- c) Agar grado alimentario, éste no cumple con las especificaciones como en a) y b).

El agar azúcar-reactivo, en el comercio internacional se obtiene de Gracilaria lemaneiformis. El de grado microbiológico es producido de otros generos como Gelidium y Pterocladia, y solo de pequeñas cantidades de Gracilaria que se encuentra en estándares para mezclas particulares. El agar grado alimentario es extraído de una amplia variedad de algas pero principalmente de especies de Gracilaria. Los estándares para el agar son cualitativos, y de poco interés para otras aplicaciones que son mucho más concernientes con las funciones físicas y químicas del agar como materia prima para una aplicación en particular. Aunque desde el punto de vista químico se han reconocido siete tipos de agar de Gracilaria. Pudiendo ser separadas en tres categorías mayores (Santelices y Doty, 1989).

Grupo 1: Alta fuerza de gel dada por una mayor fracción de agarosa no iónica.

Grupo 2: Más baja fuerza de gel que el primer grupo y con la agarosa iónica debida a los piruvatos y sulfatos.

Grupo 3: Baja fuerza de gel que puede ser más sulfatada.

Las cantidades de piruvato y sulfato estan asociados con el punto de fusión y fuerza de gel, naturaleza iónica de la agarosa y otros atributos de los subgrupos de estos tres mayores grupos, (Yaphe, 1984; Santelices y Doty, 1989).

Importancia Económica del Agar

La producción de agar se inició comercialmente en Japón en forma de extracto seco en el siglo XVII. En 1945 Japón poseía cerca de 400 plantas procesadoras de agar, las cuales producían 3,000,000 libras de agar y exportaban 2,000,000 libras al año (Selby, 1969).

El incremento en aplicaciones han provocado una expansión en la recolección de agarofitas, y desde la Segunda Guerra Mundial Japón ha saturado los mercados del mundo con una gran cantidad de productos intentando desarrollar el agar en el consumo diario, como fué en Sudafrica, Australia, Nueva Zelanda y Rusia, solamente en Estados Unidos no fué así (Dawson, 1966). En Estados Unidos de Norteamérica, la industria del agar se inició en 1923 en San Diego California alcanzando una alta producción de 117,173 libras en 1925; 162,068 libras en 1930 y durante 1934 de 163,100 libras (Selby, 1969). Los Estados Unidos centraron su industria en el sur de California donde cinco compañías operaban en 1944 usando Gelidium cartilagineum principalmente de Baja California, México; pero también en una parte de la costa de Los Angeles, E.U.A. Unas 166,000 libras de agar se producían en 1943, pero el alto costo de mano de obra causada por las guerras terminó con la recolección en California, quedando Japón como el mayor proveedor del mundo. Actualmente Japón importa de Chile cierta materia prima de agar (Dawson, 1966).

Después de la Segunda Guerra Mundial, la producción de agar se inició en varios países de Europa, Sudamérica y México (Dawson, 1966). Selby (1969) reporta que durante los años 1950 y 1951 algunos de estos países tuvieron una gran producción, siendo Dinamarca un productor de 200,000 libras por año, Nueva Zelanda 200,000 libras, Australia 150,000 libras, Portugal 60,000 libras, México de 50,000 libras, Chile de 40,000 libras y Africa del Sur de 12,000 libras (Dawes, 1986).

Para el año de 1968 se estimó que la producción mundial de agar era alrededor de 7,700 toneladas, con un valor de 39 millones de dólares. En 1977 se produjeron cerca de 10,000 toneladas con un valor de más de 50 millones de dólares y el precio por libra varía desde 4 a 50 dólares debido a la gama de calidad y pureza. (Dawes, 1986).

La producción de agar se ha mantenido constante en la industria de las algas marinas, en 1977 en el Noveno Simposio Internacional de algas marinas que se realizó en la Universidad de California de Santa Barbara, E.U., se calculó que el mercado de coloides tendería a triplicarse anualmente, estimándose que la producción de agar aumentaría a 20,000 toneladas por año (Dawes, 1986).

Por lo que se refiere a la producción de agar, actualmente Japón es el productor más importante con más de 2000 toneladas al año y le siguen la República de Corea con más de 1300 toneladas, España con 1200 toneladas anuales y Portugal con más de 700 toneladas al año.

México produce cantidades muy reducidas, en promedio 52 toneladas anuales desde 1970 (Guzmán del proo, et al, 1986). La distribución de la producción en los países es la siguiente: Asia 58%, América Latina 31%, y Africa 11%. La producción mundial de agar, incluidos todos los países desarrollados y en desarrollo, se distribuye como sigue: Asia 50%, Europa 30%, América del Norte y del Sur 15% y Africa 5%.

La mayor parte del agar se obtiene a partir de Gracilaria, pero unas 1000 toneladas anuales de agar de calidad bacteriológica se derivan fundamentalmente de Gelidium y Pterocladia.

Las especies del género Gracilaria son en cantidad las más importantes algas en el comercio. Cerca de las 25000 a 30000 toneladas de Gracilaria cultivada, es usada para la producción de agar, que en peso seco contiene de 15 a 25%, se estima que la producción anual cierra a 5000 toneladas de agar procesado de las algas del género Gracilaria (Moss y Doty, 1987).

La demanda de Gracilaria en el mercado se ha incrementado significativamente en los últimos diez años, causando principalmente un incremento notable en los precios cerca de 1500 dolares por tonelada seca (Santelices y Doty, 1989).

Según el Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT (1981) México produce unas 200 toneladas anuales de agar a partir de Gelidium robustum. La producción comprende unas 25 toneladas anuales de agar bacteriológico, exportándose la mayoría a E.U.A. Los demás tipos de agar que se producen se consumen en el país.

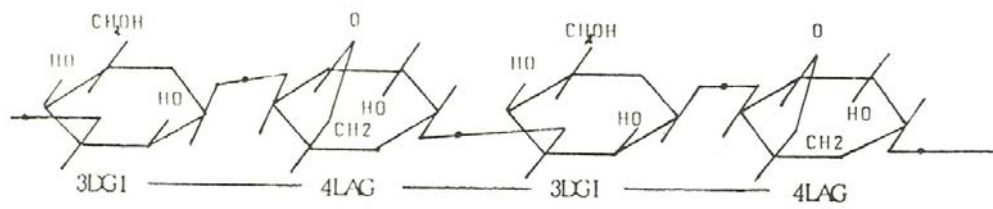
En 1976, México exportó 86 toneladas de agar con un valor de 39,302,000.00 M. N. En 1980 ya tuvo una producción de 5788 toneladas húmedas de Gelidium, en el cual el 60-75% se industrializa en la planta de Agarmex en Ensenada B. C., exportándose la otra parte principalmente a la American Agar & Chemical Co. de San Diego California que produce agar bacteriológico de gran calidad (Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT, 1981; Casas-Valdez, 1985).

Composición Química del Agar

La idea actual de la estructura del agar esta basada en gran parte en los estudios químicos de Araki et al (1966) en Japón y estudios enzimáticos de Yaphe et al (1971) en Canada.

Las recientes investigaciones que han llevado a cabo Yaphe y Duckwort (1972) sobre su estructura molecular han caracterizado al agar como una mezcla de polisacáridos con la misma estructura repetitiva, consistiendo de agarosa y agarpectina, la agarosa tiene unidades alternadas de 3,6-anhidro- α -L-galactopiranosas y β -D-galactopiranosas, (Fig. 1) siendo la fracción gelatinosa con un bajo contenido de grupos cargados (Santos y Doty, 1983). La agarpectina contiene las mismas unidades repetitivas de la agarosa, pero varía en el grado de sustitución por grupos cargados, principalmente sulfatos (Araki, 1966).

En la formación del gel Rees (1969) propuso un mecanismo simple, por medio del cual explica cómo actúan los componentes químicos del sol (A).



DG = β - D - galactopiranososa

LAG = 3,6-anhidro - α - L - galactopiranososa

Fig. 1.- Estructura química de la agarosa (Leuring et al 1969).

Este mecanismo propone que las moléculas van apareándose en forma de hélices dobles (B) dando lugar a una conformación tridimensional debida a la agregación de las hélices dobles (C). La fuerza del gel se ve afectada por este agregado, ya que a medida que se enfría el sol se da este mecanismo formando un gel consistente (Fig. 2).

Existen interferencias entre algunos componentes químicos que constituyen al agar. Los principales componentes del agar que interfieren en la formación del gel son: 3,6-anhidrogalactosa y los grupos sulfatados.

El sulfato es un importante constituyente de agares nativos, ya que aparece para interferir en el mecanismo de gelificación, lo que provoca alteraciones en la calidad del agar. La presencia de galactosa-6-sulfato en la molécula ocasiona un desenlace en la cadena helicoidal, y por lo tanto un decremento en la fuerza de gel, los grupos sulfato en el carbón número dos de la cadena (1,3) galactopiranososa inhibe la formación del gel. Se espera que los grupos de sulfatos en otras posiciones no afecten la formación de la doble hélice (primera etapa de la formación del gel), aunque probablemente afecte la agregación de la doble hélice (segunda etapa de la formación del gel). Tal desenlace puede ser reparado por un tratamiento alcalino, que elimina el 6-sulfato de la unidad 1-galactosa para formar la 3,6-anhidrogalactosa incrementando la fuerza de gel (Santos, 1980). Los polisacáridos enriquecidos con 3,6-anhidrogalactosa forman geles únicos termorreversibles con un considerado valor comercial (Yaphe, 1984).

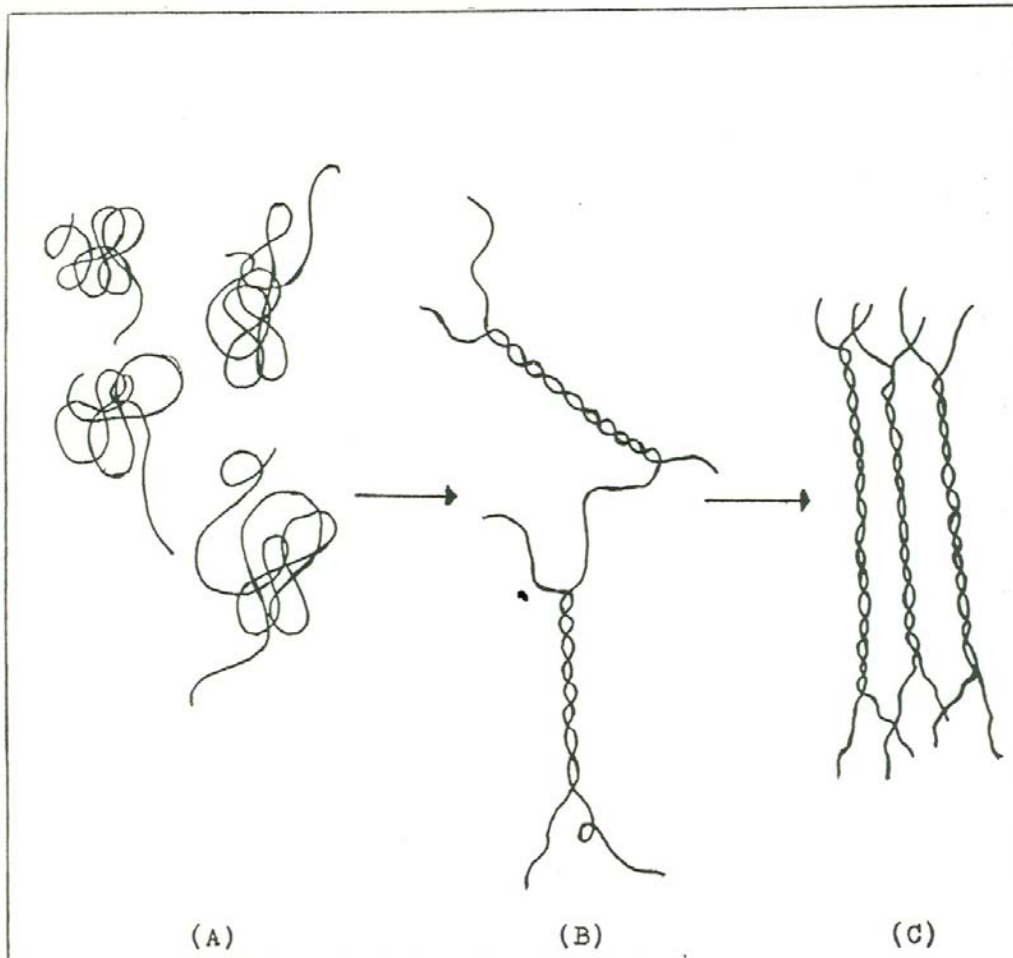


Fig. 2.- Mecanismo de formación del gel de agar, propuesto por Rees (1969).

Propiedades Físicas del Agar

Las propiedades físicas de importancia que caracterizan la calidad del gel son: la temperatura de fusión, gelificación dinámica, gelificación isotérmica, fuerza de gel, cohesividad, elasticidad, entre otras. La significancia del punto de fusión del gel está relacionado a la viscoelasticidad del mismo.

El punto de fusión es la temperatura a la cual el gel pasa a estado líquido o semilíquido. En un estudio se demostró que los geles con alto punto de fusión son más elásticos, éstos puntos varían con el tratamiento durante la extracción del agar (Matsushashi, 1972). El punto de gelificación isotérmica es la temperatura a la cual el sol gelifica a una temperatura constante inmediata. El punto de gelificación dinámica mide el estado de transición de sol a gel (Matsushashi, 1972).

La fuerza del gel, está definida como la máxima carga que se requiere para romper el molde de gel en el acercamiento inmediato de la fuerza aplicada y se mide en g/cm^2 . Sin embargo la fuerza de gel más alta no es siempre la de más deseable calidad (Matsushashi, 1972). Cohesividad es la fuerza de atracción recíproca entre moléculas de una misma especie que está relacionada con la distancia. Las fuerzas cohesivas no son gravitacionales, son de naturaleza eléctrica, y adimensionales (Miller, 1977;). La elasticidad es la resistencia que presenta el gel a ser penetrado, medida en mm (Matsushashi, 1972).