

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS MARINAS

ANALISIS QUIMICO Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS AGARES
DE Gracilaria verrucosa Y Pterocladia capillacea

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
O C E A N O L O G O
presenta
MARIA VIRGINIA CHANG LEE

Con mucho amor para :

Mis padres y mis hermanos

Por su comprensión

Con agradecimiento para :

Profesor Héctor Ucles

GFB. Graciela Guerra R.

Oc. Guadalupe G. de Ballesteros

Dr. Bjørn Larsen

Por sus enseñanzas

Y con Cariño para:

Miguel Angel

por su apoyo

A G R A D E C I M I E N T O S

Para los Sinodales de esta tesis:

Oc. Bernardo Flores

QFB. Sonia Maldonado

Ing. Quim. Armando R. Pinal

QFB. Eduardo Durazo

Por haber revisado y examinado con gran interés este Trabajo.

CONTENIDO DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

TABLA I	Producción de Agar en algunos países durante 1950-1951	8
TABLA II	Porcentaje de Humedad en peso Fresco, Humedad y Cenizas en muestra seca	22
TABLA IIIa	Resultado del Analisis Estadístico de los datos obtenidos de <u>Gracilaria verrucosa</u>	23
TABLA IIIb	Resultado del Analisis Estadístico de los datos obtenidos de <u>Pterocladia capillacea</u>	24
TABLA IV	Resultados del Analisis proximal	25
TABLA V	Analisis Químico de los agares	26
TABLA VI	Propiedades Físicas de los Agares	27

FIGURAS

FIGURA 1	Estructura Química de los Agarosa	2
FIGURA 2	Mecanismo de Formación del gel de agar propuesto por Rees (1969)	4
FIGURA 3	Toneladas húmedas de <u>Gelidium cartilagineum</u> explotadas durante el periodo de 1973-1981	9
FIGURA 4	Localización de las áreas de recolección de especímenes	13-1
FIGURA 5	Porcentaje de Humedad en Peso Fresco en <u>Gracilaria verrucosa</u>	24-1
FIGURA 6	Porcentaje de Humedad en peso fresco en <u>pterocladia capillacea</u>	24-1
FIGURA 7	Porcentaje de Humedad en muestra seca de <u>Gracilaria verrucosa</u>	24-2
FIGURA 8	Porcentaje de Humedad en muestra seca de <u>Pterocladia capillacea</u>	24-2
FIGURA 9	Porcentaje de Cenizas en <u>Gracilaria ve-</u>	

	<u>rrucosa</u>	24-3
FIGURA 10	Porcentaje de Cenizas en <u>Pterocladia capillacea</u>	24-3
FIGURA 11	Curva de Calibración de Carbohidratos totales	26-1
FIGURA 12	Curva de Calibración de 3,6 Anhidro Galactosa	26-1
FIGURA 13	Curva de Calibración de Sulfatos	26-2

1 INTRODUCCION

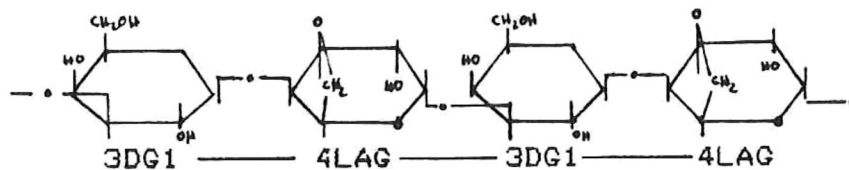
El valor económico de las algas marinas reside en su contenido relativamente alto de polisacáridos coloidales fuertemente hidrófilos, tales como el agar, ácido algínico y carragenano. Dado su carácter hidrocoloidal, estos compuestos se usan industrialmente en sistemas acuosos como espesantes, agentes de gelación y suspensión y estabilizadores de emulsiones.

El agar, el ácido algínico 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 ella en forma de gel (Percival y McDowell, 1967; Haug, 1974). Por su carga con carácter negativo, actúan como intercambiadores cationicos con el medio ambiente marino y generalmente se les encuentra unidos selectivamente a diferentes cationes, con los que forma sustancias insolubles (Haug, 1974).

El agar fue el primer polisacárido extraído de las Rodofitas. Su nombre es de origen malayo y significa gelatina (Dawson, 1966). Araki (1944) al analizar su estructura molecular, introdujo el concepto de agar a las dos fracciones que lo componen: agarosa y agarpectina; La agarosa fue descrita

como la fracción gelatinosa con un bajo contenido de grupos cargados y la agaropectina como la fracción no gelatinosa con un alto contenido de grupos cargados.

Las recientes investigaciones que han llevado a cabo Yaphe y Duckworth (1972) sobre su estructura molecular, han caracterizado al agar como una mezcla de polisacáridos con la misma estructura repetitiva, consistiendo la agarosa de unidades Beta (1,4) 3,6 anhidro-alfa L-galactopiranosas alternando con Alfa (1,3)-Beta-D-galactopiranosas. La agaropectina contiene las mismas unidades repetitivas de la agarosa, pero varía en el grado de sustitución por grupos cargados (principalmente sulfatos), ácido piruvico, grupos metilo, ácidos úronicos o residuos de 4,6-O-(1-Carboxietilideno)galactosa (Araki, 1966).



DG = Beta-Dextro-Galactopiranosas

LAG = 3,6 Anhidro-Alfa-levo- Galactopiranosas

ESTRUCTURA QUIMICA DE LA AGAROSA

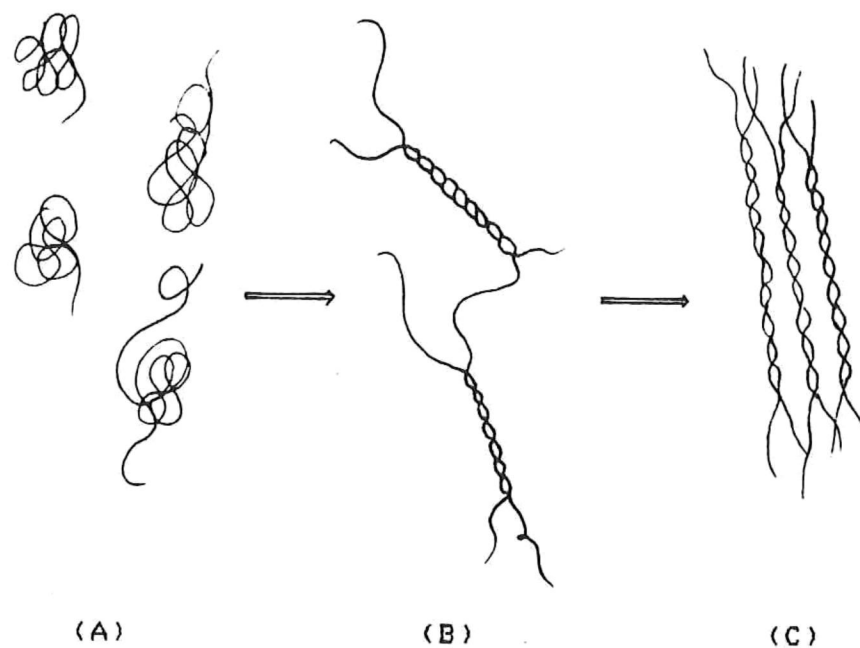
FIGURA 1

Las propiedades físicas de importancia que caracterizan la calidad del gel son: la temperatura de fusión y gelificación, la viscosidad y la fuerza de gel (Tsuchiya y Hong, 1966). Estas propiedades están estrechamente relacionadas con sus componentes químicos, ya que de ellos depende la formación del gel.

Rees (1969) propuso un mecanismo simple, por medio del cual explica cómo actúan los componentes químicos en la formación del gel. Este mecanismo propone que las moléculas van apareándose en forma de hélices dobles dando lugar a una conformación tridimensional (Figura 2). La fuerza del gel se ve afectada por este agregado, ya que a medida que se enfría la solución se va formando un gel consistente. 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 anhidro galactosa y los grupos sulfatos, que influyen de la siguiente manera:

- 1.- La presencia de galactosa-6-sulfato en la molécula ocasiona un desenlace en la cadena helicoidal, y por lo tanto un decrecimiento en la fuerza de gel.

2. - Un grupo sulfato en el carbón número dos de la cadena (1,3) galactopiranososa inhibe la formación del gel. Se espera que los grupos sulfatos en otras posiciones no afecten la formación de la doble hélice (primera etapa de la formación del gel, 2B), aunque probablemente afecte la agregación de la doble hélice (2a. etapa de la formación del gel, 2C), debido a las interacciones electrostáticas (Figura 2).



MECANISMO DE FORMACION DEL GEL DE AGAR, PROPUESTO POR REES (1969)

FIGURA 2

Tal desenlace puede ser reparado por un tratamiento alcalino (Funaki y Kojima, 1951), que elimina el grupo sulfato de la molécula formando 3,6 anhidro galactosa.

La obtención del agar se inició tratando la agarofita seca y molida con agua a ebullición. Por filtración y enfriamiento del filtrado se va formando un gel, que se purifica por congelación y descongelación (Tseng, 1945). Actualmente, entre los procedimientos más usados para la obtención del agar, se encuentran:

1. - Método Tradicional. En este método se pone el alga seca y molida a ebullición por 90 minutos entre 95-100°C. El filtrado se centrifuga y se hacen otras dos reextracciones al residuo. Posteriormente se seca con etanol (White y Englar, 1980).

2. - Método por Presión. En este método se utiliza también el alga seca y molida en agua, se somete a una presión de 15 libras y a una temperatura de 121°C por medio de un autoclave por tres horas. Posteriormente se filtra se purifica por congelación y descongelación y se seca con etanol y eter. (Craigie y Leigh, 1978).

El agar empezó a tener popularidad en los lugares cercanos a su producción como alimento y medicamento, y en 1881 se empezó a usar en Bacteriología como medio de cultivo de

microorganismos (Tseng, 1947).

Debido a la moldeabilidad que presenta el agar, su uso se extendió a diferentes campos, como en la industria de alimentos, impresiones dentales, cosméticos y medicina (Tseng, 1945).

Los geles requeridos para agares en aplicaciones bacteriológicas y bio-médicas son extraídos principalmente de especies de Gelidium y Pterocladia ya que éstos producen agares con una fuerza de gel alta, mientras que las especies de Gracilaria dan lugar a agares suaves y elásticos aplicables a la industria alimenticia (Yaphe y Duckworth, 1972).

1.1 ANTECEDENTES

La producción de agar se inició comercialmente en Japón en forma de extracto seco en el siglo XVII (Tseng, 1946). Para 1945 Japón poseía cerca de 400 plantas productoras de agar, las cuales producían 3,000,000 libras de agar y exportaban 2,000,000 libras al año (Selby, 1954). Hasta la fecha Japón sigue siendo uno de los mayores productores de agar debido a que se dedica al cultivo de agarofitas, actividad que actualmente se realiza en muchos países del mundo (Dawson, 1966).

En Estados Unidos de Norteamérica, la industria del agar se inició en 1923 en San Diego California (Tseng, 1945), alcanzando una alta producción de 117,173 libras en 1925 y variando de 44,895 libras en 1930 a 1,032 en 1934 (Tseng, 1944). Entre los años 1940 a 1950, su producción alcanzó a 150,000 libras, la mayoría de categoría altamente purificado (Selby, 1954).

Después de la Segunda Guerra Mundial, la producción de agar se inició en algunos países de Europa, Sudamérica y México (Dawson, 1966). Selby (1954) reporta que durante los años de 1950 y 1951 algunos de estos países tuvieron una gran

producción como lo muestra la Tabla 1.

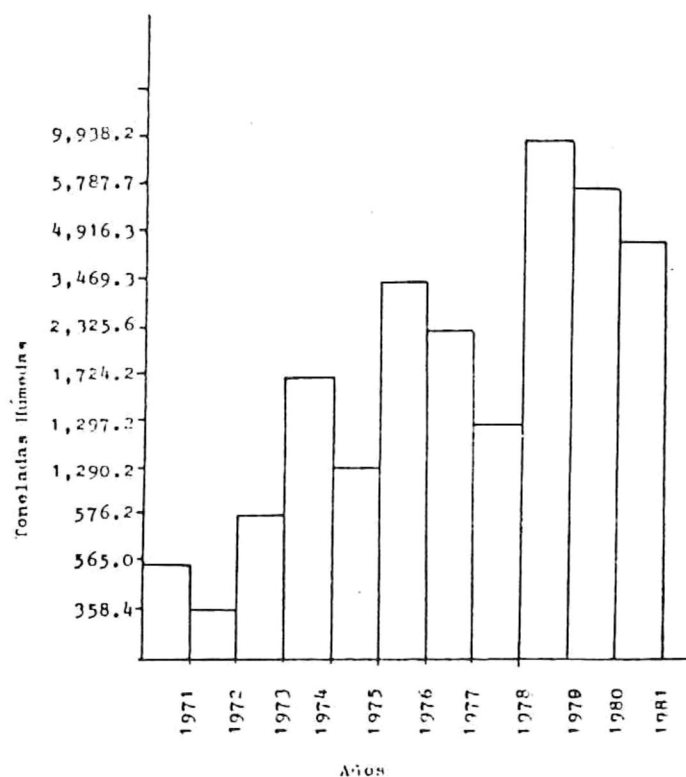
Pais	Libras por año
Dinamarca	200,000
Nueva Zelandia	200,000
Australia	150,000
Portugal	60,000
Mexico	50,000
Chile	40,000
Africa del Sur	12,000

PRODUCCION DE AGAR EN ALGUNOS PAISES DURANTE 1950-1951.
TABLA 1

En 1976 la producción mundial de agar fue de 4,800 toneladas con un valor de 47,520,000 dólares, y con un valor promedio de 4.50 dolares la libra (Moss, 1977).

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 realizo en la Universidad de California en Santa Barbara, E. U., se calculo que el mercado de coloides tendería a triplicarse anualmente, estimandose que la producción de agar aumentaria a 20,000 toneladas por año (Jensen, 1977).

En Baja California la explotación comercial de algas únicamente se ha llevado a cabo en Gelidium cartilagineum, el cual es procesado primariamente y el resto es exportado como materia prima seca a los Estados Unidos de Norteamérica y a Japón. La explotación de G. cartilagineum se lleva a cabo desde 1950, la Delegación Federal de Pesca en sus estadísticas reporta las toneladas humedad explotadas de G. cartilagineum desde 1973 hasta 1981 (Figura 3).



TONELADAS HUMEDAS DE GELIDIUM CARTILAGINEUM EXPLOTADAS DURANTE EL PERIODO DE 1973-1981.

FIGURA 3

En cuanto al aspecto químico de los agares no existen antecedentes en Baja California de otras agarofitas y aún de estudios completos sobre Gelidium cartilagineum.

Guzmán de Proó y S. de la Campa reportan que en 1974 los precios por kilogramo de Gelidium cartilagineum fueron :

1a. clase	5.25 M. N.
2a. clase	4.20 M. N.
3a. clase	3.25 M. N.

El precio en los últimos ocho años se ha incrementado en un 1600% como promedio. (Soc. Coop. de Pescadores Nacionales de Abulón, 1982).

En 1976, México exportó 26 toneladas de agar con un valor de 39,302,000.00 M. N. y en 1980 ya tenía una producción de 5788 toneladas húmedas de Gelidium cartilagineum, en el cual el 60-75% se industrializa en la planta de Agarmex de Ensenada B. C., exportándose la otra parte principalmente a la American Agar & Chemical Co. de San Diego California. (Del. Pesca, 1981).

De lo dicho anteriormente podemos resumir:

1.- El agar es ampliamente utilizado en la industria, y en la investigación.

2.- la producción de agar puede realizarse a partir de materia prima proveniente de las especies de Gelidium Gracilaria y Pterocaldia.

3.- En el país la obtención comercial de agar unicamente se ha llevado a cabo en Gelidium cartilagineum.

4.- Se carece de información completa sobre la cantidad y calidad de los agares de las agarofitas de Baja California.

1.2 OBJETIVO

El proposito de este trabajo es el estudio Químico y Físico de los agares de Gracilaria verrucosa y Pterocladia capillacea, en el que se hicieron determinaciones de su contenido de Carbohidratos Totales, 3,6 Anhidro Galactosa y Sulfatos; Punto de Fusión y Gelificación, Viscosidad y Fuerza de Gel.

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 LOCALIZACION DE LAS AREAS DE RECOLECCION DE ESPECIMENES

Gracilaria verrucosa se colectó el 2 de agosto de 1981 en el Estero de Punta Banda situada en la Bahía de Todos Santos, ésta se localiza entre la latitud $31^{\circ} 44' N$ y longitud $116^{\circ} 38' W$ (Figura 4). El área de colecta se localiza en la parte media de la barra del Estero con una longitud aproximada de 140 metros, y con referencia a las mojoneas de la Secretaria de Marina, que son las siguientes: M-112 NW con 307 metros de distancia al punto medio del área de colecta y M-111 con 504 metros de distancia al punto medio del área de colecta. (Tomado del plano del Estero de Punta Banda de la zona Federal Marítima-Terrestre, 1971).

Pterocladia capillacea se colectó el 13 de agosto de 1981, en la zona protegida conocida como Tres Hermanas, de latitud $31^{\circ} 44' N$ y longitud $116^{\circ} 43' W$, situada en la parte sur de la Bahía de Todos Santos (Figura 4).

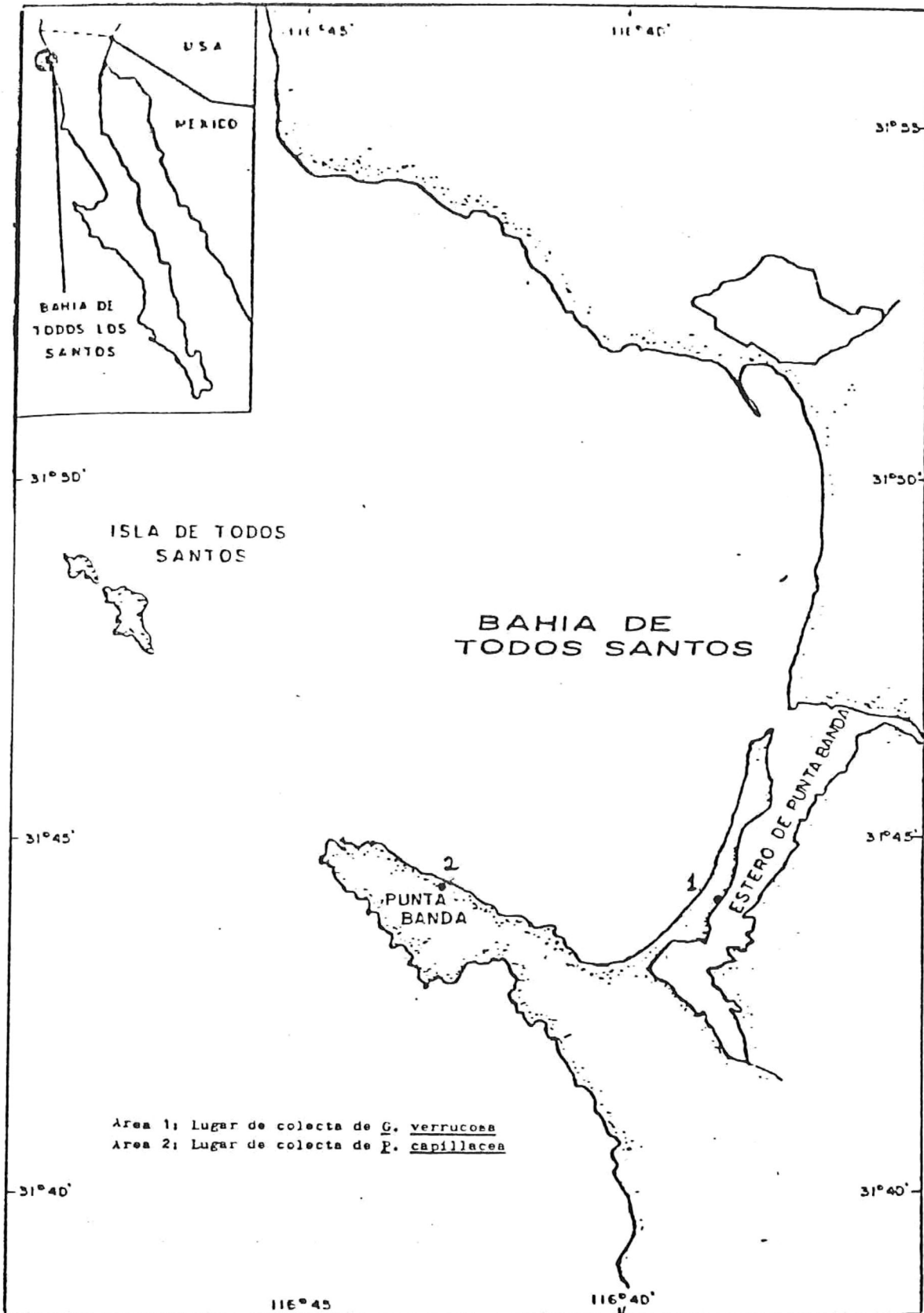


Fig. 4 Localización de las Areas de Recolección de especímenes

2.2 RECOLECCION DE ESPECIMENES.

Se colectaron 50 individuos de cada una de las especies de un banco de la de la zona infralitoral por el método descrito por Baardseth y Haug (1953). Las muestras se mantuvieron en agua de mar hasta su transporte al laboratorio.

2.2.1 IDENTIFICACION DE ESPECIMENES.

Los especimenes identificados fueron los siguientes:

DIVISION	Rhodophyta	Rhodophyta
CLASE	Florideophyceae	Florideophyceae
ORDEN	Nemaniales	Gigartinales
FAMILIA	Gelidiaceae	Gracilariaceae
GENERO	Pterocladia	Gracilaria
ESPECIE	capillacea	verrucosa

2.3 DETERMINACION DE HUMEDAD EN PESO FRESCO.

La determinación de Humedad en peso fresco se llevo a cabo por el método descrito por Larsen (1978).

2.3.1 SECADO MOCIDO Y ALMACENADO.

Las algas se sacaron en un horno con aire caliente y se molieron finamente en un molino Wiley, se tamizo la muestra hasta obtener un tamaño de partícula de $.5\phi$. Luego se almacenaron en recipientes de polietileno y se conservaron a bajas temperaturas en el congelador hasta que se efectuaron los análisis.

2.4 DETERMINACION DE HUMEDAD Y CENIZAS EN MUESTRA SECA.

Estas determinaciones se realizaron por el método descrito por Baardseth y Haug (1953).

2.5 ANALISIS PROXIMAL.

Todas las determinaciones del análisis proximal se realizaron en base al peso seco del alga.

2.5.1 FIBRA.

Se realizó por el método descrito por Larsen (1978), el cual consiste en determinar la cantidad de materia no degradable, para lo cual el alga se trato con una solución ácida a ebullición por 30 minutos y después con una solución alcalina de la misma manera. Después se sometió a una temperatura de 105° C por 24 horas en una estufa y por 6 horas a 450°C en un mufla. Y por diferencia de pesos se obtiene la cantidad de fibra.

2.5.2 PROTEINAS.

La muestra se trato de acuerdo al método de Larsen (1979), para hacer la transferencia de proteína a ión amonio. Posteriormente se destiló conforme al Manual de Labconco (1978), y se determinó la cantidad de nitrógeno indirectamente por

titulación con HCl al 0.01N.

2.5.3 LIPIDOS.

Se determinó por el método descrito por Larsen, (1979). Se utilizó el aparato extractor de grasas (Soxhlet) y como solvente eter purificado.

2.6 ANALISIS QUIMICO.

2.6.1 EXTRACCION TOTAL DE AGAR.

Se determino por el método de Craigie y Leigh, (1978). Se utilizaron 2 gr. de muestra en 150 ml de agua destilada (con un pH 7). Se sometió a un autoclave a 121°C y 115 Lb. de presión. Se hicieron tres extracciones seguidas a intervalos de una hora después del filtrado y purificado, el agar seco se obtuvo con lavados de etanol anhidro y el producto se coloco en un desecador para el secado final y se pesó.

2.6.2 CARBOHIDRATOS TOTALES.

Se determinó por el método de Dubois et. al., (1956). Esta determinación hace uso de la espectrofotometría usando para la curva de calibración glucosa a concentraciones de 5-40 Mgr/ml, y por acción de una solución de fenol al 0.5 dando un color amarillo fuerte, el cual es leído en el espectrofotómetro UV VIS (Perkin Elmer Coleman 139) a 485 nm. en el caso de la muestra problema se utilizó 10 mg. de agar disueltos en 100 ml de agua destilada y de aquí se tomaron 0.5 ml y se diluyeron a 2 ml.

2.6.3 3.6 ANHIDRO GALACTOSA.

Se determinó por el método descrito por Yaphe y Arsenault, (1965). Se utilizó fructosa para la curva de calibración, con concentraciones de 3.24-32.4.Mgr/ml y por acción de una mezcla de acetal y resorcinol y ácido clorhídrico concentrado, el polisacárido se hidroliza dando un color rosado fuerte, el cual fue leído en el espectrofotómetro UV VIS (Perkin Elmer Coleman 139) a 550 nm. en la muestra problema se utilizaron las mismas concentraciones que en el punto 2.6.2.

2.6.4 SULFATOS.

Se determino por el método descrito por Jackson y McCandlerss, (1978). Este método consiste en determinar el contenido de sulfato inorganico en la muestra precipitándolo con $BaCl_2$ y leyendo la turbidez del precipitado en el espectofotometro UV VIS (Perkin Elmer Coleman 139) a 500 nm.

2.6.5 AGAROSA.

La obtención de agarosa parcialmente purificada fue determinada por el método de Craigie y Leigh, (1978). Este método consiste en precipitar la agarpectina con una base cuaternaria. En este caso se uso 10 ml de una solución de Cetavlon (cloruro de cetylpiridinio) aal 10% y se filtro la solución, el filtrado se purifico por congelación y descongelación y para su secado se lavo con etanol

2.7 DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES FISICAS.

2.7.1 VISCOSIDAD.

Se determino por el método descrito por Kin Do Ho (1970), se trabajo con una solución de agar al 0.1% y un viscosímetro Ubbelohde No. 2, a una temperatura de 40° C, se registro el tiempo en que tarda la solución en recorrer una distancia definida por medio de un cronometro segundero. La viscosidad relativa se calculo usando la siguiente ecuación.

$$\text{Viscosidad relativa} = d2 \ t2 / d1 \ t1$$

d1 = Densidad del agua destilada
d2 = Densidad de la muestra en solución
t1 = Tiempo registrado por el agua destilada
t2 = Tiempo registrado por la muestra en solución

2.7.2 TEMPERATURA DE FUSION Y GELIFICACION.

Se determinaron por el método descrito por Craigie y Leigh (1978). Para el Punto de Fusión del gel se trabajo con una solución de agar al 1.5%, esta solución se dejo gelificar en un tubo de ensaye a temperatura ambiente, y se inserto un termometro. A continuación se aplicó calor al gel por medio de un plancha de calentamiento elevando la temperatura a un grado

centigrado por cada minuto. Se colocó sobre la superficie del gel un perla de ebullición aproximadamente de 5 mm. de diámetro. el Punto de Fusión fue determinado como la temperatura a la cual se hunde la perla de vidrio.

La temperatura de gelificación obtuvo utilizando una solución a la misma concentración de agar. Se introdujo un termómetro, sacándolo y volviéndolo a introducir inmediatamente cada 0.5° C. El punto de gelificación se determinó como la temperatura a la cual el termómetro dejó su huella al ser sacado del agar.

2.7.3 FUERZA DE GEL.

Se determinó por el método descrito por Hispanoagar S. A. (1967). Se trabajó con una solución al 1.5% de agar que se dejó gelificar a temperatura ambiente y mediante el gelómetro Nikan, se determinó la fuerza de gel adicionándole pequeñas pesas de 10, 30, 50 y 100 gramos, hasta el rompimiento del gel antes de 20 segundos.

RESULTADOS

3.1 La Tabla II presenta los porcentajes obtenidos de Humedad en Peso Fresco, Humedad y Cenizas en muestra seca.

TABLA II

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	89.253	4.167	39.191	81.273	7.780	20.380
2	88.840	3.515	40.030	80.936	4.983	20.642
3	89.261	3.882	39.137	84.767	5.241	20.800
4	88.555	3.941	39.640	81.225	4.149	20.825
5	88.228	3.801	39.216	85.280	5.182	20.219
6	90.238	3.326	39.405	83.794	4.633	20.627
7	89.675	3.851	39.853	85.312	4.511	19.722
8	90.708	3.822	38.666	84.048	4.829	20.454
9	90.171	3.729	38.771	80.641	5.161	20.288
10	89.896	3.386	39.214	82.301	4.800	19.869
11	91.172	3.877	40.291	83.073	4.289	20.481
12	90.018	3.912	39.199	80.820	5.475	20.086
13	89.810	3.610	39.230	81.770	4.672	20.140
14	89.678	4.090	39.589	83.319	4.637	20.340
15	89.259	4.285	38.806	83.042	5.531	20.262
16	90.225	4.137	40.259	80.502	5.310	20.398
17	90.475	3.660	39.140	82.721	5.579	20.044
18	89.679	4.187	39.143	80.834	5.263	19.978
19	89.775	3.514	39.709	81.469	4.419	20.328
20	89.280	2.778	39.516	82.060	4.794	20.499
21	88.106	3.297	40.502	81.608	5.329	20.077
22	89.025	3.486	39.035	82.651	4.705	19.955
23	88.531	3.371	39.080	79.877	5.555	20.215
24	89.652	3.716	39.685	82.851	5.364	19.841
25	88.844	3.422	38.966	82.522	5.306	20.675
26	88.395	3.000	39.803	82.788	5.619	21.515
27	89.763	2.891	38.874	82.436	5.546	20.602
28	88.849	4.156	39.678	80.246	5.569	20.667
29	89.543	3.581	39.138	80.828	5.539	20.686
30	90.085	4.546	38.800	84.207	4.115	20.604
31	89.573	3.171	38.932	86.060	5.513	20.228
32	89.942	2.787	38.695	80.871	4.777	20.851
33	89.957	3.838	39.447	81.132	3.428	19.900
34	88.589	4.302	39.268	81.067	4.838	19.736
35	89.182	4.038	38.911	83.907	4.761	20.330
36	90.358	4.401	39.673	87.218	4.812	20.863
37	88.748	3.375	39.834	84.909	5.802	20.533
38	89.109	4.016	39.576	84.069	5.482	19.926
39	89.653	4.319	40.696	83.073	4.982	20.536
40	89.222	4.057	39.520	82.603	5.197	20.206
41	89.762	4.896	39.854	82.662	4.954	19.945
42	90.261	3.961	39.816	81.293	5.442	20.055
43	89.090	3.817	38.588	81.298	4.938	20.696
44	89.199	3.431	39.541	82.531	5.119	20.275
45	89.430	3.980	39.087	83.333	5.042	19.977
46	89.976	3.318	40.566	82.169	5.685	20.817
47	89.242	3.489	39.106	81.436	4.679	20.057
48	89.457	3.858	39.562	80.656	4.861	20.693

- C1 = Humedad en Peso Fresco en cada individuo de G. verrucosa.
 C2 = Humedad en muestras secas de G. verrucosa.
 C3 = Cenizas en muestra seca de G. verrucosa.
 C4 = Humedad en Peso Fresco en cada individuo de P. capillacea.
 C5 = Humedad en muestras secas de P. capillacea.
 C6 = Cenizas en muestra seca de P. capillacea.

3.1.2 ANALISIS ESTADISTICO DE LOS DATOS

Los resultados obtenidos en la determinación del porcentaje de Humedad en Peso Fresco, Humedad y Cenizas en muestra seca fueron manejados estadísticamente de acuerdo al número de datos obtenidos, con el objeto de mostrar que dichas determinaciones se aproximan a una distribución Normal, como se pueden ver en los Histogramas (Figura 5,6,7,8,9,10). Los parámetros estadísticos más comunes se muestran en las siguientes Tablas IIIa y IIIb.

RESULTADOS DEL ANALISIS ESTADISTICO DE LOS DATOS OBTENIDOS DE Gracilaria verrucosa.

TABLA IIIa.

	Número	Media	Desviación Estandar	Varianza
% DE HUMEDAD EN PESO FRESCO	48 individuos	89.49	0.660	0.435
% DE HUMEDAD EN MUESTRA SECA	48 muestras	3.750	0.452	0.204
% DE CENIZAS EN MUESTRA SECA	48 muestras	39.42	0.510	0.260

RESULTADOS DEL ANALISIS ESTADISTICO DE LOS
DATOS OBTENIDOS DE Pterocladia capillacea.

TABLA IIIb.

	Número	Media	Desviacion Estandar	Varianza
% DE HUMEDAD EN PESO FRESCO	48 individuos	82.49	1.63	2.65
% DE HUMEDAD EN MUESTRA SECA	48 muestras	5.087	0.623	0.388
% DE CENIZAS EN MUESTRA SECA	48 muestras	20.351	0.365	0.133

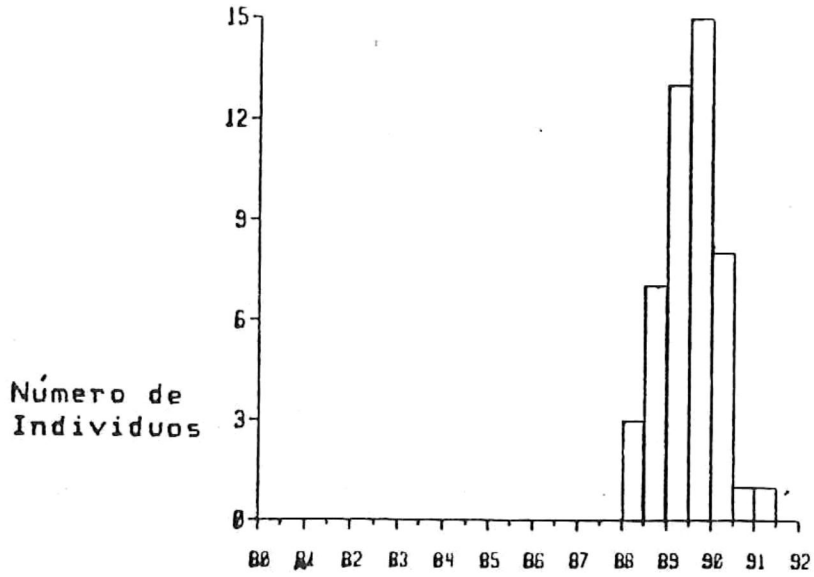


FIG. 5 HUMEDAD EN PESO FRESCO DE Gracilaria verrucosa.

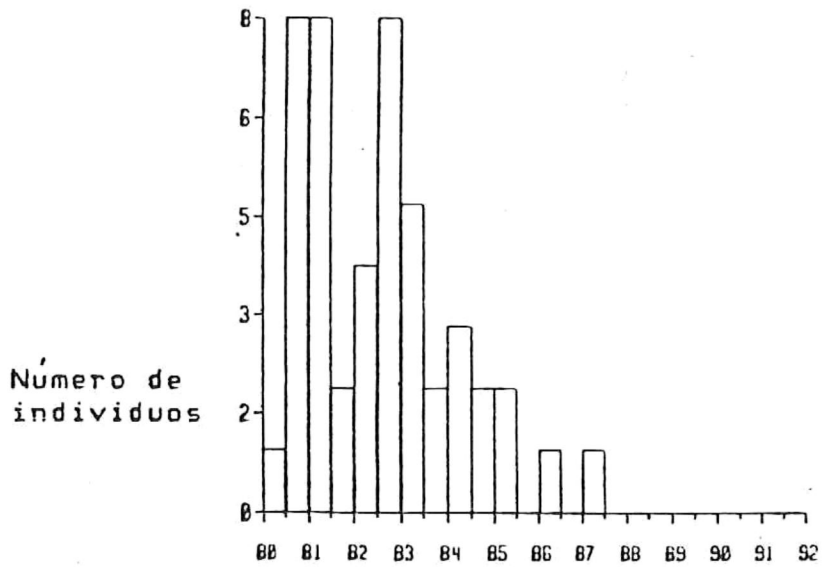


FIG. 6 HUMEDAD EN PESO FRESCO DE Pterocladia capillacea.

Número de Muestras

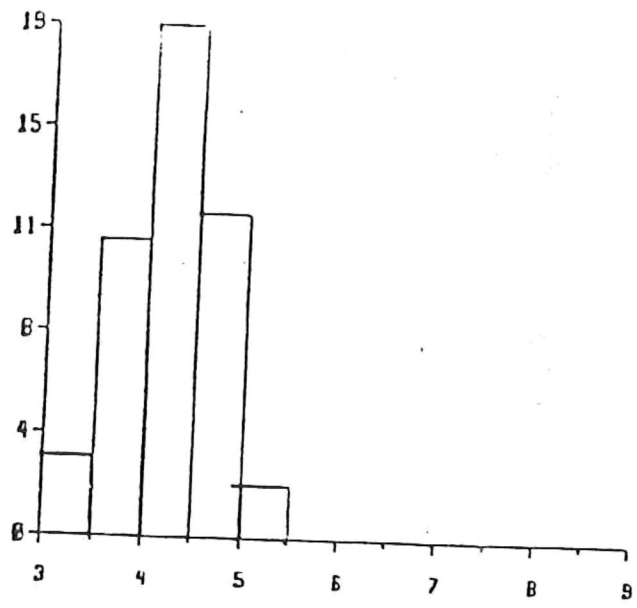


FIG. 7 HUMEDAD EN MUESTRA SECA DE Cracilaria verrucosa.

Número de Muestras

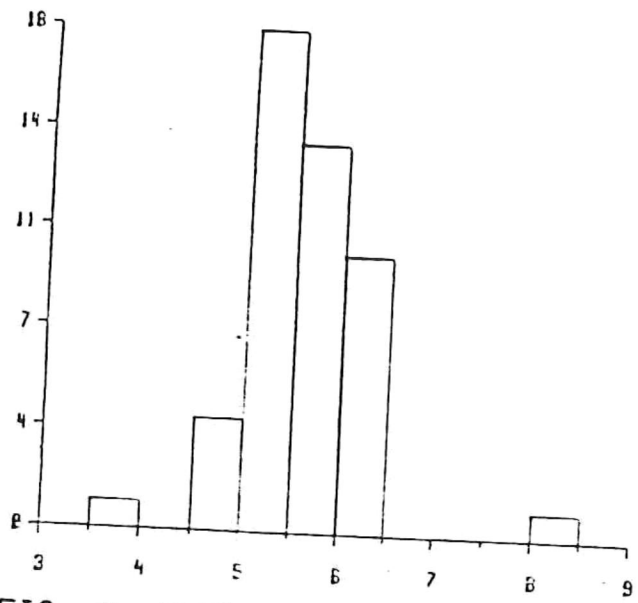


FIG. 8 HUMEDAD EN MUESTRA SECA DE Pterocladia capillacea.

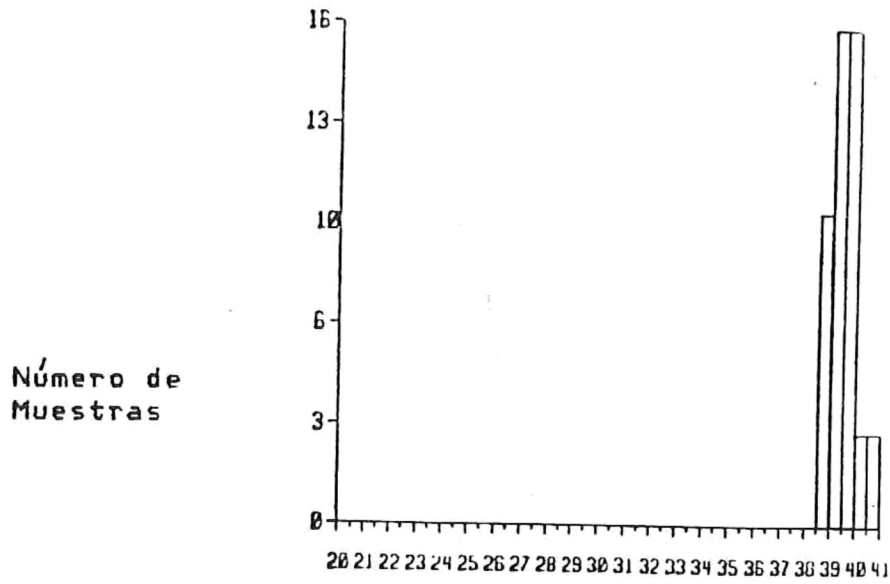


FIG. 9 CENIZAS EN MUESTRA SECA DE Cracilaria verrucosa.

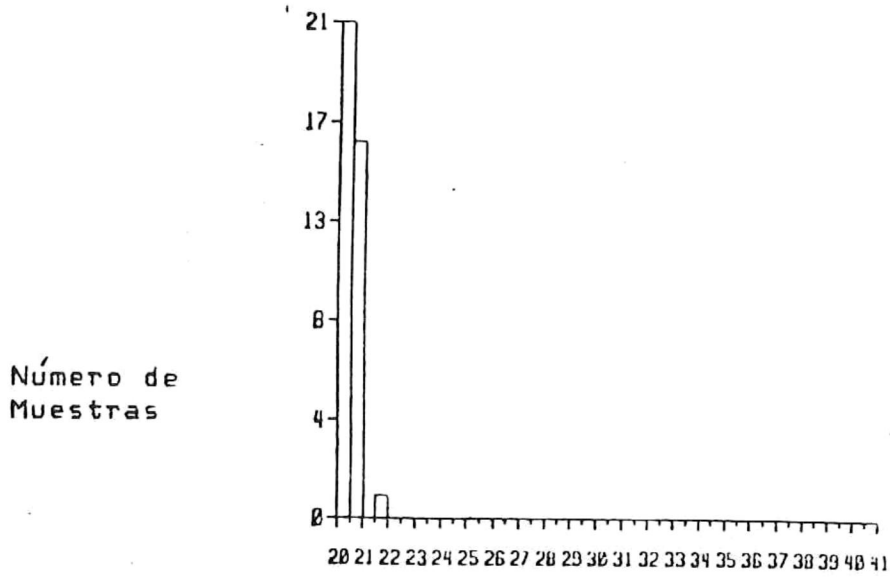


FIG. 10 CENIZAS EN MUESTRA SECA DE Pterocladia capillacea.

3.2 ANALISIS PROXIMAL

TABLA IV . RESULTADOS DEL ANALISIS PROXIMAL

ALGA	% FIBRA	% PROTEINA	% LIPIDOS
<u>Gracilaria</u> <u>verrucosa</u>	2.22	13.53	8.21
<u>Pterocladia</u> <u>capillacea</u>	5.66	16.81	4.87

3.3 ANALISIS QUIMICO

La Tabla V muestra los datos obtenidos en el análisis químico de los agares.

A partir de las curvas de calibración de las Figuras 11, 12 y 13, se determinaron las concentraciones de Carbohidratos Totales, 3,6 anhidro galactosa y Sulfatos.

TABLA V. ANALISIS QUIMICO DE LOS AGARES.

	DIFCO BACTO AGAR	<u>Gracilaria</u> <u>verrucosa</u>	<u>Pterocladia</u> <u>capillacea</u>
% EXTRACCION TOTAL		25.65	31.14
% CARBOHI- DRATOS TOTALES	89.20	80.75	83.93
3,6 ANHI- DRO % GALACTOSA	40.18	34.77	40.96
% SULFATOS	1.71	3.11	1.61
% AGAROSA	85.26	66.11	80.0

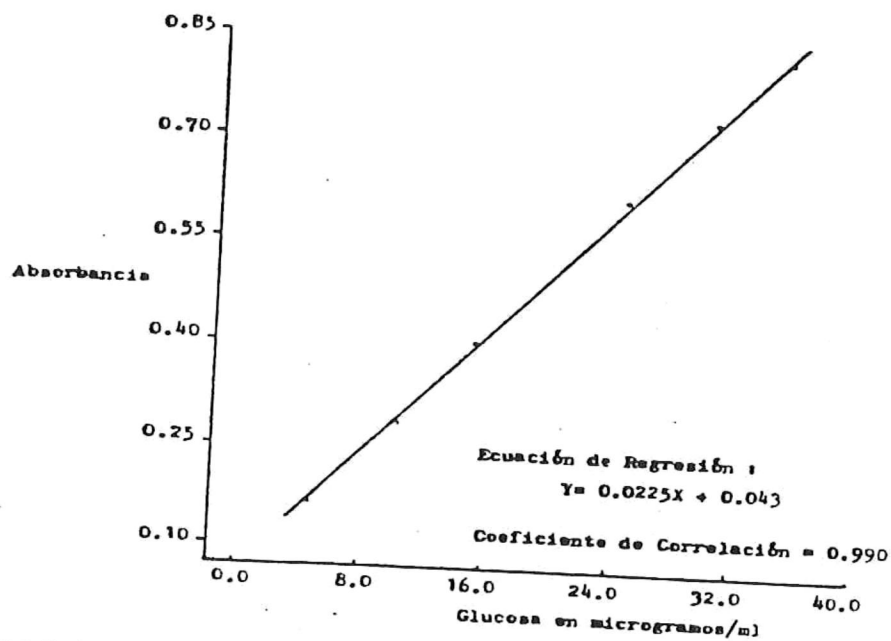


FIG.11 CURVA DE CALIBRACIÓN DE CARBOHIDRATOS TOTALES

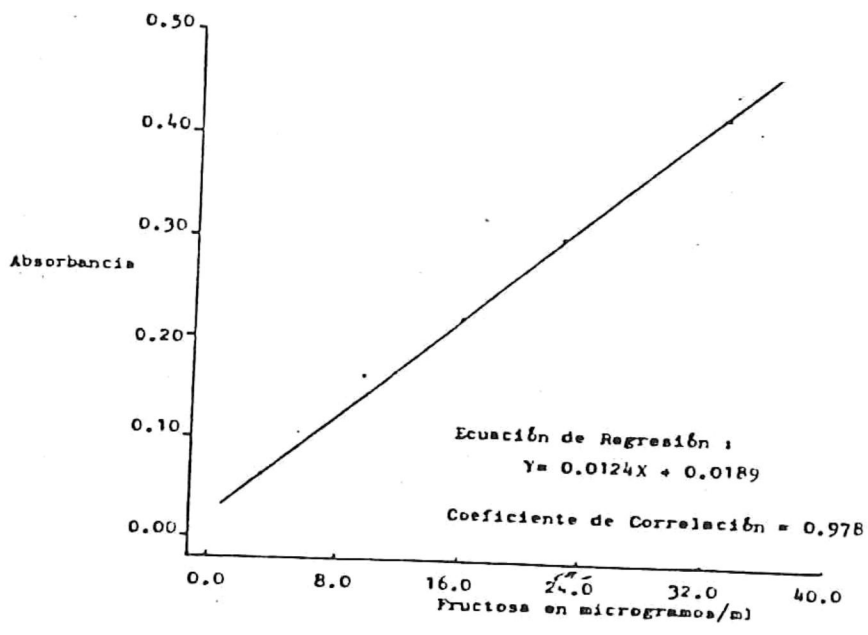


FIG.12 CURVA DE CALIBRACIÓN DE 3,6 ANHIDRO GALACTOSA

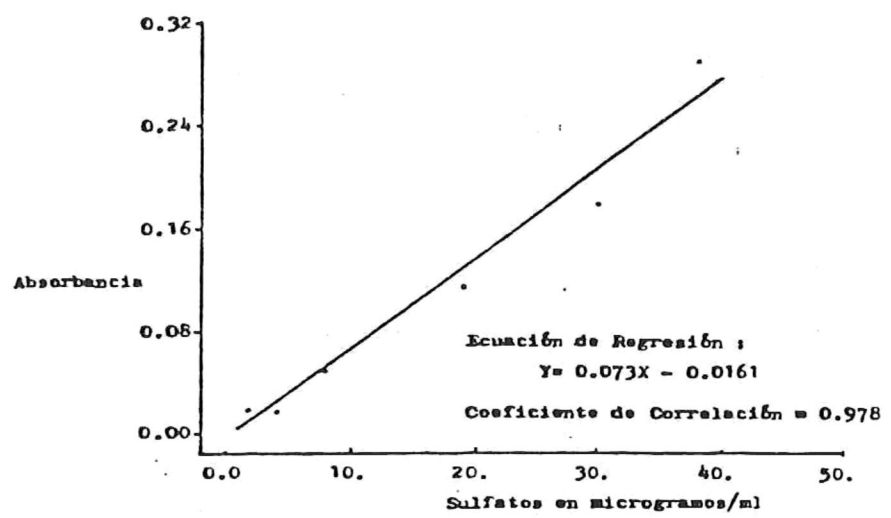


FIG.13 CURVA DE CALIBRACION DE SULFATOS

3.4

PROPIEDADES FISICAS

TABLA VI. PROPIEDADES FISICAS DE LOS AGARES
DE Gracilaria verrucosa Y Pterocladia capillacea

	DIFCO BACTO AGAR	<u>Gracilaria</u> <u>verrucosa</u>	<u>Pterocladia</u> <u>capillacea</u>
VISCOSI- DAD	1.511	2.870	2.059
PUNTO DE FUSION	85°C	90°C	97°C
PUNTO DE GELIFICA- CION	36°C	38.5°C	44.7°C
FUERZA DE GEL	300 gr/cm ²	260 gr/cm ²	330 gr/cm ²

DISCUSION

La principal fuente de error en el análisis químico de las algas marinas radica en la dificultad de eliminar el agua adherida al espécimen a estudiar. Además de este factor, las variaciones de individuo a individuo ocasionan a su vez variaciones en los resultados (Baardseth y Haug, 1953). Con la finalidad de eliminar estos factores, la materia prima fue analizada después de haber mezclado los individuos. Tal tratamiento provocó un cambio en la desviación estándar y en la varianza de los porcentajes de Humedad en Peso Fresco con relación al porcentaje de Humedad en muestra seca como se muestra en la Tablas IIIa y IIIb. Al comparar los Histogramas de las Figuras 5 a la Figura 7 y de la Figura 6 a la Figura 8., se observa una dispersión menor de los valores de los porcentajes de Humedad en muestra seca con respecto a la media como se pretendía. En los Histogramas de la distribución de los valores de porcentaje de Cenizas (Figura 9 y 10) se observa que la distribución es próxima a la campana de Gauss como lo demuestran también sus valores estadísticos. Esto deja ver con mayor claridad el efecto de la homogenización de la muestra gracias al procedimiento de mezclado de los especímenes.

En el análisis proximal realizado para obtener

información general respecto a las características de las algas estudiadas se observan datos cercanos a los valores reportados por la bibliografía para otras especies de Gracilaria. Hoyle (1975) cita que el contenido de proteínas se encuentra entre 7.5-8.5%. En comparación Los valores de proteína de este estudio en el caso de Gracilaria es alto, sin embargo estos valores son aproximados con respecto al porcentaje de proteína encontrados en G. cartilagineum de Baja California con un 17.32% (Inst. de Invest. Oceanológicas, 1980).

Otro parámetro comprendido dentro del análisis proximal es la determinación de grasas, que al igual que el contenido de proteínas se muestra alto al compararlo con los valores citados por Hoyle (1975), para varias especies de Gracilaria menores al 1%. A su vez Stephenson (1974) cita contenido de grasas para algunas variedades de clorofitas, rodofitas y feofitas tan bajos como 0.48% y de 0.38-2.62% respectivamente.

Como era de esperarse, el contenido de Fibra para estos especímenes se encontraron bajos debi o a su construcción filamentosa.

Los resultados obtenidos en el Análisis Químico y las determinaciones de las Propiedades Físicas de los agares nos dan a conocer su calidad. Estos resultados se compararon con los datos obtenidos de Difco Bacto Agar (grado bacteriológico) ya que según Duckworth y Yaphe (1971) este agar es producido a partir de Gelidium cartilagineum.

Como se observa en la Tabla V, los porcentajes de extracción total de agar para ambas especies se considera bueno ya que varios autores han reportado los siguientes rangos para Gracilaria verrucosa de varios países, Durairatnam (1979) en Brasil con 28-32% , Wood (1946) en Australia con 27.25 - 32.75% citados por Durairatnam (1981) y Funaki y Kojima (1951) en Japón con 20-35%. Para Gelidium la bibliografía reporta que un promedio de 35-55% de agar es un buen rendimiento (Percival, 1968). En lo que respecta a Pterocladia capillacea, a pesar de no contar con datos bibliográficos puede considerarse que su porcentaje se encuentra alrededor de estos valores.

En cuanto al contenido de Carbohidratos totales, 3,6 Anhidro galactosa y Sulfatos, Gracilaria verrucosa presento menor contenido de Carbohidratos totales y 3,6 Anhidro galactosa, y un porcentaje de Sulfatos mayor lo que dio lugar a una mayor viscosidad y una fuerza de gel menor. Para Pterocladia capillacea el porcentaje de Carbohidratos totales, 3,6 Anhidro galactosa fue mayor y el contenido de Sulfatos menor, debido a

esto su viscosidad se encontro menor y su fuerza de gel mayor.

Los porcentajes de agarosa para ambas algas se encontraron entre un rango bastante bueno ya que Araki (1966) encontró un promedio de 55-66% de agarosa para Gelidium cartilagineum, Gracilaria verrucosa y Pterocladia Pinnata.

De acuerdo a las especificaciones de la U. S. A. Pharmacopeia (1975), que se basa en la Propiedades Físicas de los agares para determinar su calidad, se requiere de una temperatura de gelificación de 32-39°C y una temperatura de fusión arriba de 82 C en una solución de 1.5% de agar, para que se obtenga un gel de consistencia adecuada. Al ser comparados los resultados de las Propiedades Físicas con las especificaciones antes mencionadas y los datos de Difco Bacto Agar, se muestra que estos agares no están muy lejos de considerarse buenos agares, recordando que el Difco Bacto Agar es un agar purificado y comercializado mientras que los agares de este estudio se analizaron sin ninguna purificación. En base a esto es razonable esperar una mejor calidad y aspecto de estos agares al realizar una purificación.

4.1 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A la luz de la discusión anterior, a pesar de que el presente estudio tiene carácter preliminar, podemos afirmar que la calidad de los agares analizados es buena para fines comerciales e investigación, en base a los parámetros medidos.

Se recomienda que en las investigaciones posteriores se amplien estos estudios en tiempo y espacio, realizando un análisis de variación estacional en esta area y en otras donde estas agarofitas se localizan para conocer la época de producción de mejor calidad. Por otra parte es conveniente hacer una estimación del recurso y, para fines de preservación de la especie, poner en marcha programas de utilización racional, antes de proceder a su explotación.

- Araki, C. 1944. chemical studies on agar-agar. XIII. Separation of agarobiose from the agar-agar like substance of Gelidium amansii by partial hydrolysis. J. Chem. Soc. Japan, 65 : 533-8.
- Araki, C. 1966. Some recent studies on the polisaccharides of agarophytes. In proc. Fifth International Seaweed Symp. London Pergamon Press. 5: 3-17.
- Baardseth, E. and Haug, A. 1953. Individual variation of some constituents in Brown Algae, and Reliability of Analytical Results. Report No.2. Norwegian Inst. of Seaweed Research.
- Craigie, J. and Leigh, C. 1978 Carrageenans and agars. In Hellesbust, J. and Craigie, J. (editors), Handbook of Phycological methods. Ed. Cambridge University Press. 12, 118, 124, 127.
- Dawson, E. 1966. Marine Botany - An Introduction. Rinehart and Winston. Inc. N. Y. 317.
- Delegación de Pesca de Baja California Norte. 1981. Datos estadísticos proporcionados por esta dependencia.
- Dong Ho Kim . 1970. Economically Important Seaweeds, in Chile - Gracilaria. Botanica Marina. Vol XIII, 140-162.
- Duckworth, M. and Yaphe, W. 1971. The structure of agar. Carbohydr. Res. 16 : 189-97.
- Dubois, M., Guilles, K., Hamilton, J., Rebers, P. and Smith, F. 1956. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. Anal. Chem. 28 : 350-356.
- Durairatnam, M. 1981. Agar from Gracilaria verrucosa (Hudson) Papenfuss and Gracilaria sjoestedtii kylin from northeast Brasil. In Proc. Xth. International Seaweed Symp.
- Estero de Punta Banda . 1971. Plano topográfico. Zona Federal

Marítima -Terrestre, Plano No. E y L 82-11.

- Funaki, K. and Kojima, Y. 1951. Studies on the preparation of agar-agar from Gracilaria confervoides. I. J. Japan. Soc. Sci. Fish. 16: 401-04.
- Guzmán del Proó, S., De la Campa, S., Pineda, J. 1974. La cosecha de algas comerciales en Baja California. Serie de Trabajo de Divulgación. Dirección General de Pesca, Mex. 6
- Haug, A. 1974. Chemistry and biochemistry of cell wall polisaccharides. In International review of science. Biochem. Section. D. H. Northcote ed. Medical Technical Publishing Co. Oxford, England.
- Hispanagar S. A. 1967. Métodos de medida de fuerza de gel en agar-agar. Castello, 7. Espana.
- Hoyle, D. M. 1975. The literature pertinent to the red algal genus Gracilaria in Hawaii. Technical Report No. 3 18-29.
- Instituto de Investigaciones Oceanológicas. 1980. Informe Preliminar del proyecto La Explotacion de los recursos algales de Baja California. (No publicado).
- Jackson, S. G. and McCandless, E. L. 1978. Simple rapid turbidimetric determination of inorganic sulfate and protein. Analytical Biochemistry. 90: 802-808.
- Jensen, A. 1977. The industrial utilization of seaweed in the past, present and future. In proc. International Seaweeds Symp. 9 : 26
- Labconco Co. 1978. Instruction, Operation and Maintenance Manual. Labconco Micro distillation apparatus mod. 65000. Labconco Co. Kansas City, Mo.
- Larsen, B. 1978. Brown Seaweed : Analysis of ash, fiber, iodine and manitol. Hellebust, J. and Craigie, J. (editors), Handbook of Phycological methods. Ed. Cambridge University Press. 182-188.
- Larsen, B. 1979. Manual de métodos de laboratorio del curso La

- industrialización de los recursos algales. U. C. M., U. A. B. C. (no publicado).
- Moss, J. 1977. Essential considerations for establishing seaweed extraction factories. In: R. W. Krauss (editor), The marine plant biomass of the Pacific Northwest Coast. Oregon State University Press. Corvallis. Or. 301-304.
- Percival, E. 1968. Marine algal carbohydrates. En Oceanogr. Mar. Biol. Annual review. (Harold Barnes ed.) 6: 137.
- Percival, E. and McDowell, H. 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polisaccharides. Academic Press. London. 319.
- Rees, D. A. 1969. Structure, conformation, mechanism in the formation of polisaccharide gels and networks. Adv. in Carbohyd. Chem. Biochem. 377 24 : 267-332.
- Selby, H. H. 1954. Agar since 1943. In Natural plant hydrocolloids. Advances in Chemistry Series, American Chemical Soc. Washington D. C.
- Stephenson, W. A. 1974. Seaweed in Agriculture and Horticulture. Bargyla and Gylver Rateaver, Pauma Valley, Calif. 92061.
- Sociedad Cooperativa de pescadores nacionales de abulón. 1982. Isla de Cedros, sucursal calle 4a. 288-1, Ensenada B. C.
- Tseng, C. K. 1944. Agar : A valuable seaweed product. Scient. Monthly. Vol 58 : 24-32.
- Tseng, C. 1945. America's agar industry. Food Ind. 17: 10-11.
- Tseng, C. 1946. Phycocolloids : Useful seaweed polysaccharides, In Alexander colloids chemistry, Reinhold, N. Y. vol VI, cap. 31.
- Tseng, C. K. 1947. Seaweed resources of North America an their utilization, Economic Botany, 1: 69-97
- Tsuchiya, Y. and Hong, K. 1966. Agarose and agarpectin in

Gelidium and Gracilaria agar. In Proc.
International Seaweed Symp. 5 : 315-321.

- U. S. A. Pharmacopeia. 1975. XIX. 548-651
- Whyte, J. N. C. Englar, J. R. 1980. Chemical composition and quality of agars in the morphotypes of Gracilaria from British Columbia. Botanica Marina. vol XXIII, 277-283.
- Yaphe, W. and Arsenault, G. 1965. Improved resorcinol reagent for the determination of fructose, and 3,6 anhydro galactose in polysaccharides. Anal. Biochem. 13: 143-48.
- Yaphe, W. and Duckworth, M. 1972. The relationship between structures and biological properties of agar. In proc. International Seaweed symp. 7: 15-22. n