

Obtención de κ -Carragenano y λ -Carragenano a partir de macroalga *Chondracanthus chamissoi* y su aplicación en la industria alimentaria

Recepción: Mayo de 2008 / Aceptación: Setiembre de 2008

⁽¹⁾Norma Salas De La T.

⁽²⁾César Córdova C.

⁽³⁾Edmundo Estrada A.

RESUMEN

La explotación de algas productoras de carragenanos se intensifican a partir de los 80°.

La obtención de κ -carragenano y λ -carragenano está en función de la selección adecuada de algas, identificación correcta de las fases de vida, control de parámetros como temperatura, pH, tiempo y concentración de soluciones.

El proceso de extracción se basa en: solubilidad en agua caliente e insolubilidad en solventes orgánicos polares.

La fase gametofita es punto de partida para la producción de κ -carragenano y la fase esporofita se orienta a la producción de λ -carragenano.

La capacidad gelificante (κ -carragenano) y el comportamiento viscosante (λ -carragenano) de los carragenanos son características que se aplican para gelificar o espesar sistemas acuosos.

Palabras clave: Carragenanos, *Chondracanthus*, Polisacáridos, Fracción gelificante.

ACQUISITION OF κ - AND λ - CARRAGEENAN FROM MACROALGAE *CHONDRACANTHUS CHAMISSOI* AND ITS APPLICATION IN THE FOOD INDUSTRY

ABSTRACT

The exploitation of algae producing carrageenan are intensified since the 80°.

Obtaining κ -carrageenan and λ -carrageenan is a function of the proper selection of algae, correct identification of the stages of life, control of parameters such as temperature, pH, time, concentration of solutions.

The extraction process is based on: soluble in hot water and insolubility in polar organic solvents.

Gametophyte phase is a starting point for the production of κ -carrageenan and phase sporophitic is geared to the production of λ -carrageenan.

The ability gelling (κ -carrageenan) and performance viscosante (λ -carrageenan) of carrageenan are characteristics that apply to gelify or thicken aqueous systems.

Key words: Carrageenan, *Chondracanthus*, Polysaccharides, Fraction gelling.

INTRODUCCIÓN

Las algas marinas se caracterizan por su riqueza en oligoelementos, proteínas, vitaminas, iodo, fósforo, potasio, que no son frecuentes en otros alimentos; pero su gran riqueza está en los hidrocoloides que posee, considerados nutraceuticos.

Las algas rojas contienen polisacáridos complejos denominados ficoloides (carragenanos) cuyas propiedades dependen en gran medida de los cationes a los que se asocian, así pueden formar geles firmes en presencia del catión potasio (κ -carragenano) o fracciones no gelificantes (λ -carragenano) debido a su alto grado de sulfatación.

Chondracanthus chamissoi, alga rodophyta que abunda en la Costa Sur del Pacífico de aguas templadas (Bahía de San Nicolás, Laguna Grande, Playa Mendieta, Pisco), de la que se extrae κ -carragenano, λ -carragenano, ι -carragenano y μ -carragenano, poseen propiedades antivirales, antilipogénicas e hipolipemiantes, según diversos autores; así Baba y Colaboradores (3) lograron inhibir la replicación de algunos virus en dextran sulfato, posteriormente Fuertes C. (7) propone que todo polisacárido sulfatado tiene efectos similares o superiores frente a diversos virus con una ventaja manifiesta para los polisacáridos naturales. Posteriormente se ensaya con la fracción soluble λ -carragenano extraída de *Chondracanthus chamissoi* en su fase femenina y tetraspórica, y se observa que posee gran actividad inhibitoria de la replicación viral del virus de inmunodeficiencia adquirida, VIH.

La fracción insoluble gametofita κ -carragenano, muestra menos actividad inhibitoria viral.

En el Perú no existe industria procesadora de carragenanos siendo importada de Estados Unidos de Norteamérica, Japón, Francia, Canadá, Dinamarca y Chile.

En el Perú existen tres empresas que se dedican a la extracción y comercialización del alga fresca, refrigerada, congelada y seca; éstas son: Crossland Técnica S.A., Peruvian Seaweeds S.R.L. y Vidal Vidal Elio.

Chondracanthus chamissoi es extraída del Submareal y exportada principalmente a países asiáticos (Japón) para su transformación y consumo directo (Gil-Kodaka, 2002).

1 Directora de la E.A.P. de Ingeniería Agroindustrial- UNMSM. nsalasd@hotmail.com

2 Responsable del Lab. de Ficología – Fac. C. Biológicas. ccordovac@unmsm.edu.pe

3 Docente Asociado del D.A. Química Inorgánica edmundoestrada2000@yahoo.com

Facultad de Química, Ingeniería Química e Ingeniería Agroindustrial-Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.

PARTE EXPERIMENTAL

El proceso de extracción de carragenanos se basa en dos propiedades fundamentales de los carragenanos:

- Su solubilidad en agua caliente.
- Su insolubilidad en solventes orgánicos polares.

Las algas *Chondracanthus chamissoi* con estructuras reproductivas maduras se recolectaron del Submareal en la Bahía de Paracas por los miembros del grupo de investigación que encabeza el profesor de la UNMSM Córdova Castañeda, y trasladadas a Planta Piloto de la Facultad de Química e Ingeniería Química para ser separadas en sus fases de vida:

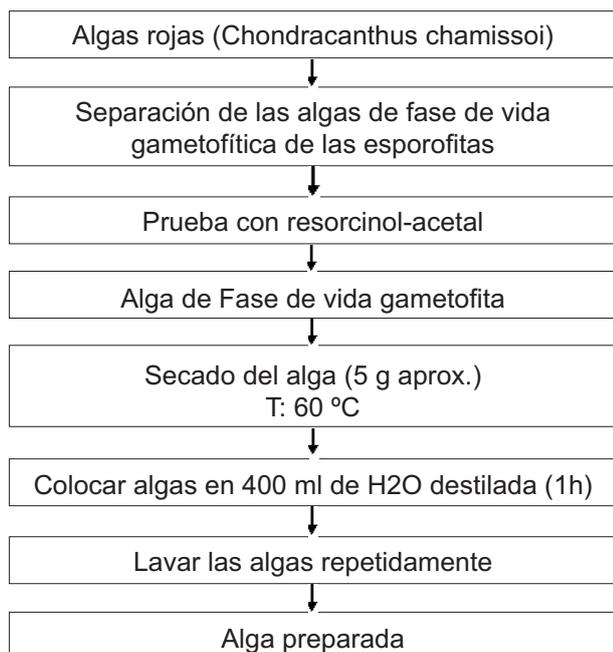
- Fase gametofito femenino
- Fase gametofito masculino
- Fase tetraspórica
- Cuarto grupo (mezcla de las fases), 4to G

Etapa de preparación de las algas

Las algas clasificadas en sus fases de vida son lavadas para remover materia extraña, y enjuagadas repetidamente con agua destilada. Posteriormente, se somete a secado hasta peso constante y por fases. Se procedió luego a la molienda grosera.

Las algas molidas son sometidas a hidratación con agua destilada y agitación constante. Se enjuagó repetidamente para extraer pigmentos y sales, así tenemos las preparadas para la extracción.

Figura N.º 1: Preparación de algas



FUENTE: Elaboración propia.

Etapa de Extracción de κ-carragenano (Tratamiento Alcalino en Frío)

Para el proceso de extracción se ha tomado el método modificado de Craige y Leigh (1978), siendo adaptado con algunas variantes por los miembros del proyecto.

Las algas preparadas son tratadas con hidróxido de potasio al 6% P/P con agitación vigorosa para promover la extracción total de polisacárido. Deberán permanecer en la solución alcalina durante 24 horas. Evacuar parte de la solución alcalina dejando un remanente que cubra solamente las algas por otro tiempo igual.

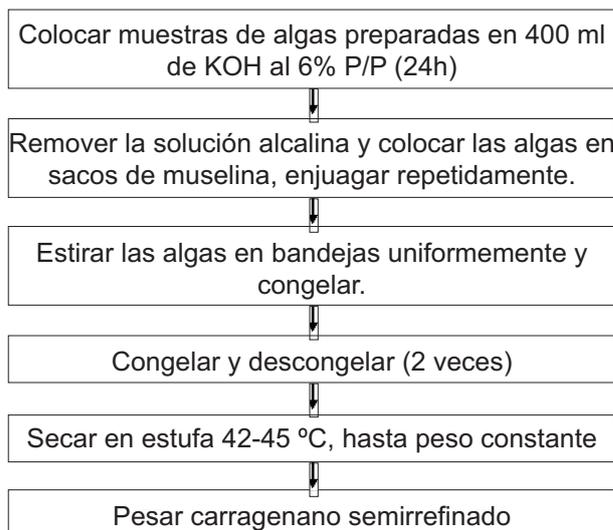
Se retiran las algas de la solución alcalina y se observa el agua remanente, presenta un matiz amarillo intenso.

Seguidamente, se colocan las algas en sacos de muselina o nylon de doble tramo y se sumergen en agua destilada repetidamente y se deja por 12 horas.

Estirar las algas en forma uniforme en bandejas de acero inoxidable y llevar a congelación por 12 horas y descongelarlas. Repetir este paso dos veces.

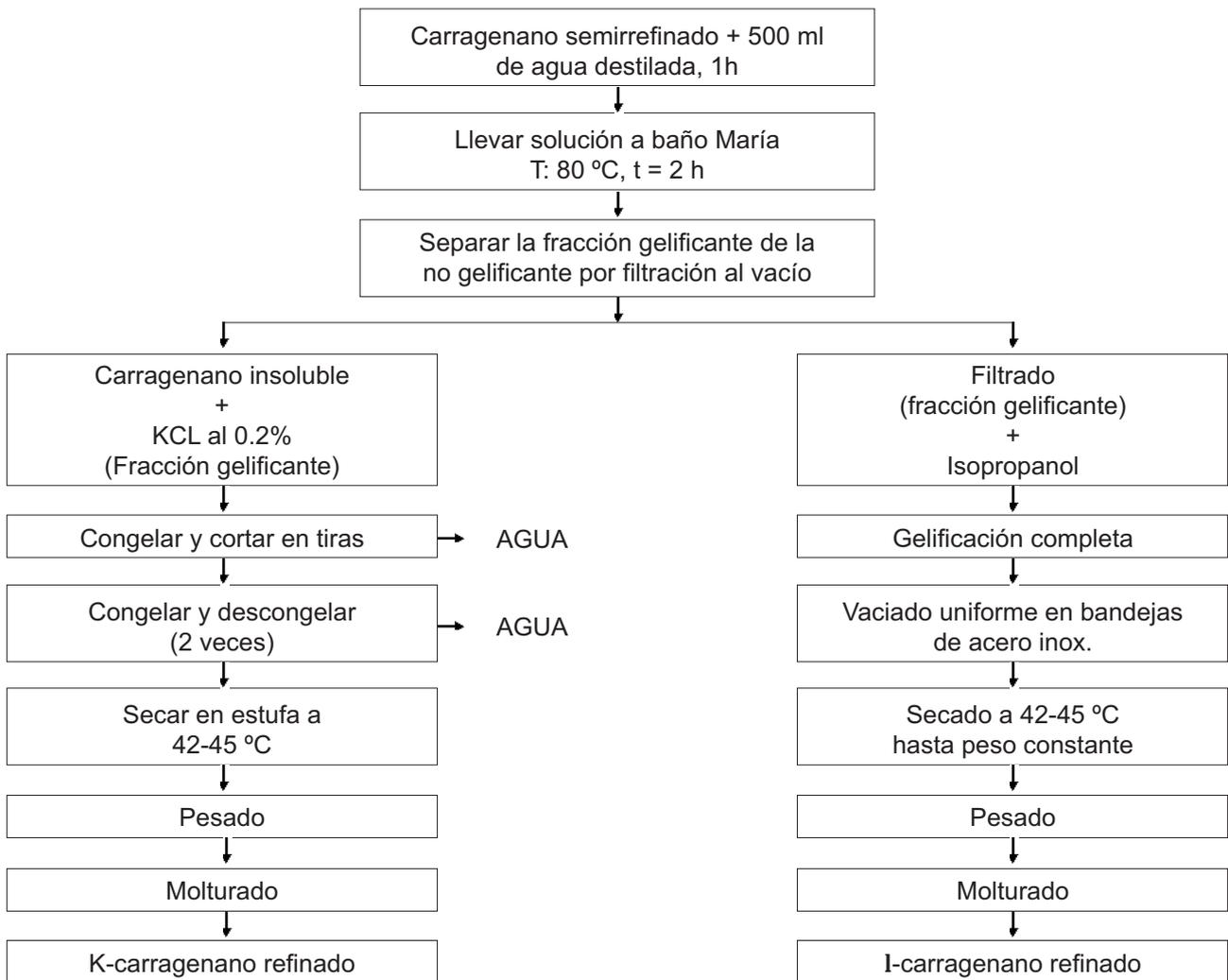
Llevar a estufa a 42 – 45 °C hasta peso constante. Pesar el carragenano semi refinado.

Figura N.º 2: Tratamiento alcalino



FUENTE: Adaptado de Cristian Bulboa Contador - Universidad Católica del Norte, Coquimbo - Chile.

Figura N.º 3: Fraccionamiento



FUENTE: Adaptado de Cristian Bulboa Contador. Universidad Católica del Norte, Coquimbo, Chile.

Etapas de Fraccionamiento

El carragenano semi refinado es hidratado con agua destilada y dejar en reposo. Luego, se lleva a baño maría a 80 °C durante dos horas. Separar las fases por filtración al vacío. La fracción gelificante es insoluble y es retenido en el filtro, esta fracción es tratada con cloruro de potasio al 0,20% P/P y posteriormente se extiende en bandejas de acero inoxidable para llevarla a congelación. Congelar y descongelar (2 veces). Secar en estufa a 42-45 °C

por 24 horas aproximadamente. El polvo obtenido de color blanco debe pesarse para calcular el rendimiento de κ-carragenano.

Por otro lado, el filtrado (fracción no gelificante), es tratada con isopropanol coagulando completamente. Esta fracción es extendida en bandejas de acero inoxidable y llevadas a secado a 45 °C hasta peso constante. Pesarse el λ-carragenano para efectos de hallar el rendimiento.

RESULTADOS

Tabla N.º 1: Rendimiento de carragenano semi refinado

Muestra (%)	Peso de Muestra	Peso Carragenano semirrefinado	Rendimiento
N.º 1 (♀)	5,000 g.	2,6213	52,4
N.º 2 (♂)	5,000	2,2923	45,8
N.º 3 (⊗)			
4,6240	3,0383	65,7	
N.º 4 (4to G)	5,000	1,9109	38,2

Tabla N.º 2: Peso de κ-carragenano y λ-carragenano

MUESTRA	PESO DE MUESTRA	PESO carragenano semirrefinado	PESO K-carragenano	PESO λ-carragenano
N.º 1 (♀)	5,000 g.	2,6213	1,8138	0,8075
N.º 2 (♂)	5,000 g.	2,2923	1,7690	0,5233
N.º 3 (⊗)				
4,6240	3,0383	0,9445	2,0938	
N.º 4 (4to G)	5,000	1,9109	1,1475	0,7633

Tabla N.º 3: Rendimiento de κ-carragenano

MUESTRA	PESO MUESTRA	PESO κ-carragenano	RENDIMIENTO (%)
N.º 1 (♀)	5,000 g.	1,8138	36,2
N.º 2 (♂)	5,000 g.	1,7690	35,4
N.º 3 (⊗)	4,6240	0,9445	20,4
N.º 4 (4to G)	5,000	1,1475	23,0

Tabla N.º 4: Rendimiento de λ-carragenano

MUESTRA	PESO MUESTRA	PESO λ-carragenano	RENDIMIENTO (%)
N.º 1 (♀)	5,000 g.	0.8075	16,15
N.º 2 (♂)	5,000 g.	0.5233	10,5
N.º 3 (⊗)	4,6240	2.0938	45,3
N.º 4 (4to G)	5,000	0.7633	15,2

CARACTERIZACIÓN DE κ Y λ CARRAGENANOS

La etapa de caracterización de κ y λ carragenanos se está efectuando actualmente por lo que no podemos adelantar resultados hasta que la caracterización finalice y sean comprobados. Los métodos de análisis que se están empleando corresponden a los siguientes:

1. MÉTODO DE ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS

- Determinación de la viscosidad de los carragenanos por el método Stormer o Brookfield; nos

sirven para medir viscosidad y la consistencia de los geles.

- Determinación del punto de gelificación.
- Determinación del pH.

2. MÉTODO DE ANÁLISIS QUÍMICOS

- La caracterización de 3,6 anhidrogalactosa se determinará mediante el método espectrofotométrico de Yaphe y Arsenault (1965), con las modificaciones hechas por Craigie y Leigh (1978), empleando fructosa como estándar y 1,087 como factor de correc-

Obtención de κ -Carragenano y λ -Carragenano a partir de macroalga *Chondracanthus chamissoi* y su aplicación en la industria alimentaria

ción. Lo que nos determinará la presencia de galactanos.

- El contenido de grupos sulfato se determinará por el método turbidimétrico, empleando cloruro

de bario con sulfato de potasio como estándar.

- El grado de sulfatación (GS) se calculará mediante la razón N.º de moles de sulfato / N.º moles de disacáridos.

Tabla N.º 1
Formulación de flan con k-carragenano obtenido

	♀	♂	4to. GRUPO
Azúcar refinada	29,16 g.	29,16	29,16
K-carragenano	0,715	0,715	0,715
Sal refinada	0,100	0,100	0,10
Etil vainillina	0,018	0,018	0,018
Amarillo N° 5	0,0008	0,0005	0,0036
Rojo N° 2	0,0005	0,0004	0,0006

Tabla N.º 2
Parámetros de control de flan

	♂	♀	4TO. GRUPO
Tiempo de gelificación	31'	26'	32'
Densidad	1,0461	1.0458	1.0417
Color	MUY BUENO	BUENO	REGULAR
Sabor	BUENO	MUY BUENO	MUY BUENO

Tabla N.º 3
Formulación de pudín de chocolate

	♂	♀	4TO. GRUPO
Azúcar refinada	80,0 g	80,0 g	80,0 g
K-carragenano	1,0	1,0	1,0
Maizena	5,0	5,0	5,0
Cocoa	10,0	10,0	10,0
Etil vainillina	0,2	0,2	0,2
Leche	0,600 L	0,600 L	0,600 L

Tabla N.º 4
Parámetros de control de pudín de chocolate

	♂	♀	4TO. GRUPO
Tiempo de gelificación	6'	5'	8'
Color	BUENO	BUENO	REGULAR
Sabor	BUENO	MUY BUENO	BUENO

Tabla N.º 5
Formulación de leche chocolatada

	Tetra, ⊗
Azúcar refinada	80,0 g
Lambda carragenano	0,5
Cocoa	10,0
Ácido ascórbico	0,030
Etil vainillina	0,20
Sorbato de potasio	0,24
Leche	0,600 L

Tabla N.º 6
Parámetros de control de leche chocolatada

ATRIBUTOS DE CALIDAD	Tetra, ⊗
Color	BUENO
Sabor	MUY BUENO
Consistencia	BUENA
Textura	BUENA
Dulzor	MUY ACENTUADO

DISCUSIÓN

Fracción gelificante (k-carragenano) y Fracción no gelificante (lambda carragenano)

La fracción gelificante es capturada en el filtro y tratada con cloruro de potasio formándose el gel consistente. El mecanismo de gelificación se presenta porque las moléculas de carragenano desarrollan estructuras helicoidales que reaccionan entre sí creando una red tridimensional.

De la Tabla N.º 3 se observa que el mayor rendimiento en k-carragenano presenta la muestra que corresponde a fase gametofito femenino (36,2%) seguida de la muestra de fase gametofito masculino (35,4%).

La fracción que pasa a través del filtro, corresponde a la fracción no gelificante, siendo tratada con isopropanol coagulando completamente. De la Tabla N.º 4 se desprende que el mayor rendimiento en lambda carragenano, corresponde a la fase esporofítica (45,3%).

Formulación de productos lácteos a partir de k y λ carragenanos obtenidos

La tecnología lechera presenta diversas formas de preparación de los productos lácteos cuidando su valor nutricional y sus propiedades sensoriales.

Los carragenanos interactúan favorablemente con las proteínas de la leche; en nuestro caso hemos diseñado la formulación de tres productos:

- Flan de leche formulado con k-carragenano obtenido.
- Pudín de chocolate con k-carragenano obtenido.
- Leche chocolatada con λ-carragenano obtenido.

El k-carragenano reemplazó a Lactogel FL 610 (flan) y Lactogel PS 451 (pudín) obteniéndose productos de excelente consistencia y con bajo contenido de calorías. Su preparación es simple no requiere de horneado ni tiempos de cocción prolongados.

La leche chocolatada presentó sabor, color, textura y consistencia muy buenos que confirma que la fase tetraspórica genera un carragenano que le imparte mayor viscosidad a las suspensiones.

Los flanes así obtenidos tienen menor contenido de calorías debido a que k-carragenano no aporta calorías que sí tiene el huevo. A medida que se enfría el flan va cuajando sin necesidad de refrigeración.

Aplicaciones en la industria alimentaria

- La capacidad gelificante (k-carragenano) y el comportamiento viscosante (λ-carragenano) son características que los hacen útiles como estabilizantes o gelificantes de sistemas acuosos.
- Los carragenanos manifiestan un comportamiento reológico óptimo y cualidades organolépticas deseables.
- Las aplicaciones de k-carragenano como gelificante: postres lácteos, helados y otros.
- Milkshake, flanes y pudines: kappa le imparte buena consistencia
- Leche chocolatada: lambda mejora su textura.
- Crema de queso: kappa le da estabilidad y previene la sinéresis.
- Leche evaporada: Se emplea para evitar la separación de fases (k-carragenano)
- Alimentos para infantes: kappa estabiliza la grasa y las proteínas en formulaciones que emplean leche y/o soya.
- Yogurt: kappa actúa como estabilizante y mejora la consistencia.

CONCLUSIONES

- La identificación de las fases se realizó visualmente y químicamente mediante el método del resorcinol-acetal, que después de baño maría se observa la coloración y se concluye:
 - Matiz rojo oscuro, corresponde a alga en fase de vida gametofita.
 - Matiz color rosado, se trata de alga en fase de vida esporofita.
- Las unidades galactosa sulfatada en posición C6 han sido convertidas en unidades 3,6 anhidrogalactosas mediante tratamiento alcalino.
- De la Tabla N.º 1, se concluye que la fase tetraspórica presenta mayor proporción de carragenano semirrefinado y la mínima corresponde al 4to Grupo (mezcla de fases).
- La fracción gelificante se debe a las moléculas de k-carragenano que desarrollan estructuras helicoidales que reaccionan entre sí creando una red tridimensional. En la Tabla N.º 3, observamos el rendimiento de k-carragenano que alcanza al 36,2 % para la fase gametofito femenino y 35,4 % para la fase gametofito masculino.
- La fracción no gelificante (lambda carragenano) alcanza el mayor rendimiento 45,3% que corresponde a la fase tetraspórica como se observa en la Tabla N.º 4.
- La costa sur del Pacífico (Pisco) de aguas templadas posee condiciones climáticas muy especiales para el cultivo de estas algas (rodophitas),

materia prima para la producción de hidrocoloides de múltiples aplicaciones en la Industria Alimentaria, Farmacéutica, Odontológica, Textil, Curtiembre.

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Superior de Investigación de la UNMSM

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bixler H., Kevin Johndro, Falshaw R. (2001). Kappa-2 carrageenan: Structure and performance of commercial extracts. Performance in two simulated dairy applications. *Food Hydrocolloids*. pp. 619-630.
2. Falshaw R., Bixler H.J., Johndro K. (2001). Structure and performance of commercial kappa – 2 carrageenan extracts. *Food Hydrocolloids*. pp. 441-452.
3. Falshaw R., Bixler H.J., Johndro K. (2003). Structure and performance of commercial K-2 carrageenan extracts. Part. III. Structure analysis and performance in two dairy applications of extracts from the New Zealand red Seaweed, *Gigartina atropurpurea*. *Food Hydrocolloids*. pp. 129-139.
4. López Acuña, L., M. (2002). Caracterización del carragenano de *Chondracanthus pectinatus*. *Ciencias Marinas*. pp. 311-318.
5. Bulboa C., Macchiavello J. (2006). Cultivo de Frondas cistocárpicas, tetraspóricas y vegetativas de *Chondracanthus chamissoi* en dos localidades del norte de Chile. Departamento de Biología Marina. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad Católica del Norte, Coquimbo, Chile.
6. Fuertes C. (1998). Polisacáridos sulfatados de algas marinas, elucidación estructural, actividad antiviral frente al virus del VIH. (Tesis). Facultad de Farmacia y Bioquímica. UNMSM.
7. Alama Vallejos E., Aojalla R. (2003). Estudio del efecto hipolipemiante de polisacáridos sulfatados de la fase tetraspórica del alga *chondracanthus chamissoi* en conejos (Tesis). Facultad de Farmacia y Bioquímica. UNMSM.
8. Suqueyama Mihagui H. L. (1978). Extracción de carragenina a partir del alga *Gigartina chamissoi*. (Tesis) Universidad Nacional Agraria La Molina.
9. Deza Durand K. (2002). Efecto del tamaño de corte sobre la tasa de crecimiento y cobertura de la microalga *Chondracanthus chamissoi* "yuyo" en Mendieta, Paracas. (tesis) Universidad Nacional Agraria La Molina.
10. Vandermeulen H. (1988). Crude extraction and testing of carrageenan. *Huntsman Marine Laboratory*. NB, Canada.
11. Ruperez P., Saura-Calixto F. (2001). Dietary and fibre physicochemical properties of edible spanish seaweeds.