

EVALUACIÓN DE RESIDUOS VEGETALES DE LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS COMO FUENTE DE CARBOHIDRATOS FUCOSILADOS

EVALUATION OF PLANT RESIDUES FROM FOOD INDUSTRY AS A SOURCE OF FUCOSYLATED CARBOHYDRATES

FRANCISCO GUZMÁN-RODRÍGUEZ

ALMA CRUZ-GUERRERO

RESUMEN

La fucosa es un monosacárido presente en diversas macromoléculas: carbohidratos, glicolípidos y glicoproteínas; desempeña un papel crucial en diversos eventos de interacción celular y forma parte de la estructura de oligosacáridos de leche humana, importantes para la salud de los lactantes. Para la síntesis de estos es deseable contar con sustratos donadores de fucosa que no liberen subproductos tóxicos. Los xiloglucanos fucosilados emergen como una prometedora fuente de fucosa. Estos son polisacáridos química y estructuralmente diversos que forman parte de la pared celular primaria de muchas plantas terrestres, haciendo una red con las microfibrillas de celulosa. En muchos cultivos vegetales para consumo humano se han encontrado xiloglucanos fucosilados, por lo que la biomasa procedente de los residuos vegetales de la industria de alimentos es una fuente aprovechable de obtención de estos carbohidratos. Además, ya hay evidencia de obtención, por vía enzimática, de oligosacáridos de leche humana a partir de xiloglucano de manzana y lactosa, lo cual corrobora la utilidad de este polisacárido. El aprovechamiento de desechos agroindustriales para obtener fucosa a través del xiloglucano fucosilado abre nuevas perspectivas para la producción de compuestos bioactivos benéficos para la salud.

Palabras clave: aprovechamiento de residuos; compuestos bioactivos; fucosa; hemicelulosa; xiloglucano.

Departamento de Biotecnología,
Universidad Autónoma
Metropolitana-Iztapalapa.

Correspondencia
gec@xanum.uam.mx
ORCID: 0000-0002-9686-2267

Recepción de artículo
23 de abril de 2024.

Artículo aceptado
19 de junio de 2024.



CienciAcierta

ABSTRACT

Fucose is a monosaccharide present in several macromolecules such as carbohydrates, glycolipids and glycoproteins, playing a crucial role in several cellular interaction events, besides being part of the structure of human milk oligosaccharides, important for the health of infants. For the synthesis of these oligosaccharides, it is desirable to have fucose donor substrates that do not release toxic by-products. Fucosylated xyloglucans emerge as a promising source of fucose. These are chemically and structurally diverse polysaccharides that are part of the primary cell wall of many land plants, forming a network with cellulose microfibrils. Fucosylated xyloglucans have been found in many plant crops for human consumption, making biomass from plant waste from the food industry a suitable source of these carbohydrates. On the other hand, there is already evidence of the enzymatic production of human milk oligosaccharides from apple xyloglucan and lactose, which corroborates the usefulness of this polysaccharide. Thus, the use of agroindustrial wastes to obtain fucose through fucosylated xyloglucan opens new perspectives to produce bioactive compounds beneficial to human health.

Keywords: bioactive compounds; fucose, hemicellulose; waste utilization: xyloglucan.

INTRODUCCIÓN

La fucosa es una aldohexosa desoxigenada en su carbono 6. A diferencia de la mayoría de los monosacáridos presentes en la naturaleza, los cuales presentan una configuración D, la fucosa, es de los pocos que presentan configuración L, además de la ramnosa y la arabinosa (Meng y col., 2023).

La fucosa forma parte de diversos polisacáridos, oligosacáridos, glicoproteínas y glicolípidos encontrados en una gran variedad de organismos (Meng y col., 2023). La presencia de fucosa en estas macromoléculas está relacionada con diversos procesos biológicos



de interacción celular, por ejemplo, la comunicación entre el huésped y la microbiota, la infección vírica, la inmunidad, además se encuentra presente en los oligosacáridos (antígenos) anclados a la membrana de los eritrocitos, lo cual es un determinante de los diversos grupos sanguíneos (grupo A, B, AB, etc.) (Thomès y Borjar, 2021).

La fucosa también se encuentra presente en algunos de los oligosacáridos más importantes de leche humana, como la 2'-fucosil lactosa, 3-fucosil lactosa y otros. Estos carbohidratos son importantes en la alimentación de los lactantes, pues ejercen diversas funciones biológicas benéficas para la salud de los infantes, por ejemplo, antiinfecciosa, prebiótica, inmunomoduladora y contribuyen al desarrollo neuronal de los lactantes (Rosa y col., 2022).

Debido a la importancia que tienen los oligosacáridos fucosilados en la salud de los infantes, la tendencia en el diseño de nuevas fórmulas infantiles apunta a la inclusión de estos carbohidratos dentro de sus ingredientes, por lo cual se ha recurrido a la síntesis enzimática de estos compuestos. Estas reacciones enzimáticas requieren de una enzima (fucosidasa), un sustrato aceptor de fucosa y un sustrato donador de fucosa. El sustrato donador más estudiado en este tipo de reacciones es el 4-nitrofenil fucosa, y si bien ha sido útil para la obtención de oligosacáridos fucosilados a nivel laboratorio, una desventaja es la liberación de 4-nitrofenol, un subproducto tóxico que limita el uso de este sustrato. Una posible alternativa como fuente de fucosa libre de subproductos tóxicos son algunos polisacáridos fucosilados presentes en la pared celular de diversas plantas, muchas de las cuales son cultivadas de manera masiva y destinadas al consumo humano (Meng y col., 2023). Dichas plantas, a lo largo de su producción y procesamiento industrial, generan residuos que podrían ser aprovechados para la obtención de polisacáridos fucosilados, y al mismo tiempo permitiría agregar valor a los desechos generados por la industria agroalimentaria.

El objetivo de este trabajo es hacer una revisión sobre fuentes de fucosa en especies vegetales de consumo, principalmente el xiloglu-



cano, su estructura, así como algunas estrategias para su obtención y aprovechamiento.

XILOGLUCANOS

Mientras que la fucosa desempeña un papel importante en el cuerpo humano, es comparativamente raro en la biomasa vegetal, pero puede encontrarse en una gran variedad de plantas vasculares terrestres, específicamente en su pared celular primaria, formando parte de un grupo de hemicelulosas conocidas como xiloglucanos (Brennan y col., 2019; Zeuner y col., 2020; Vieira y col., 2021). Estos polisacáridos se encuentran fuertemente asociados a la celulosa mediante puentes de hidrógeno, por lo cual forman una intrincada red que proporciona soporte a la pared celular y sirve como barrera contra la invasión y colonización de patógenos (Pauly y Keegstra, 2016; Vieira y col., 2021). Se cree que el metabolismo del xiloglucano en la pared desempeña un papel importante en la expansión celular impulsada por la turgencia; además, los xiloglucanos también desempeñan una función reguladora en la célula vegetal como antagonista de la auxina (Günl y col., 2011; Zavyalov y col., 2018).

Los xiloglucanos se sintetizan en el aparato de Golgi mediante la acción secuencial de varias glicosiltransferasas (Park y Cosgrove, 2015) por lo que son estructural y químicamente diversos. Consisten en una cadena central de glucosa unida por enlaces $\beta 1,4$ con cadenas laterales que comienzan con una unidad de xilosa unida por enlaces $\alpha 1,6$ a la cadena principal. La xilosa, a su vez, puede presentar enlaces con galactosa, fucosa, arabinosa y ácido glucurónico en patrones diversos, dependiendo de la fuente y tejido de la planta (Vieira y col., 2021).

Estas ramificaciones pueden presentarse de manera repetida a lo largo de la cadena principal, constituyéndose en unidades estructurales de xiloglucano (Miedes Vicente, 2007; Dutta y col., 2020). En la Figura 1 se ejemplifica una unidad de xiloglucano fucosilado (nonasacárido).



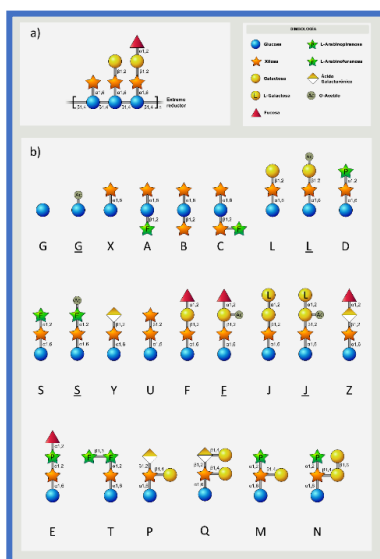


Figura 1. Adaptado de Dehors y col. 2019. Estructura del xiloglucano: a) ejemplo de una unidad estructural, b) variedad de cadenas laterales.

Las unidades estructurales se representan mediante un código de letras que simbolizan cada una de las cadenas laterales unidas a la cadena principal del xiloglucano (Figura 1b). La G corresponde a una unidad de glucosa sin ninguna ramificación, y la X, a una xilosa unida a la glucosa de la cadena principal. En el caso de F, E y Z representan cadenas que contienen fucosa (Kato y col., 2000). Por ejemplo, a la unidad de la Figura 1a le corresponde el código XLFG.

CONTENIDO DE XILOGLUCANO EN DIVERSAS ESPECIES VEGETALES

La proporción del xiloglucano en la pared celular y su estructura varía, dependiendo el grupo taxonómico al que la planta pertenezca, por ejemplo, en la división de las angiospermas (plantas florales), podemos encontrar al clado de las eudicotiledóneas, plantas cuyas semillas poseen dos cotiledones (cacahuete, café, arándanos, mora azul y girasoles, entre otros). En éstas los xiloglucanos constituyen normalmente entre el 20 y el 25% del peso seco de la pared celular primaria (Hotchkiss y col., 2021; Mikkelsen y col., 2021; Hsiung, 2022). La presencia de fucosa dentro de la estructura del xiloglucano puede variar entre táxones de este mismo clado (Tabla 1). Por ejemplo, en la familia de las fabáceas (chícharo, frijol, soya)



se ha encontrado fucosa en la estructura de sus xiloglucanos (Alonso-Simón y col., 2010; Savyalov y col., 2018), mientras que, en la de las solanáceas (tomate, tabaco), también perteneciente a las eudicotiledóneas, los xiloglucanos carecen de fucosa en su estructura (Brennan y col., 2019).

Tabla 1.
Estructura de xiloglucanos fucosilados en algunos órdenes de eudicotiledóneas (Schultink, 2014).

Orden	Unidad estructural	Cadenas laterales sustituyentes
Mapighiales	XXXG	L, F
Fabales	XXXG, XXXXG	L, F
Rosales	XXXG	L, F, <u>L</u> , <u>E</u>
Sapindales	XXXG	L, F, <u>L</u> , <u>E</u> , A, B, C
Brassicales	XXXG	L, F, <u>L</u> , <u>E</u> , Y, Z
Malvales	XXXG	L, F
Caryophyllales	XXXG	L, F, <u>L</u> , <u>E</u> , J, <u>J</u>
Ericales	XXGG, XXXG	L, F, <u>L</u> , <u>E</u> , <u>G</u> , U
Gentianales	XXXG	L, F, S
Solanales	XXGGn XXXG	G, L, L, S, S, T, L, F, L, F
Lamiales	XXGGn, XXXG	L, S
Asterales	XXXG	L, F
Apiales	XXXG	L, F

Hayashi y col. (1980) encontraron que el 50% de la hemicelulosa de un cultivo celular de soya corresponde a xiloglucano, el cual a su vez contiene un 6% de fucosa. Mientras que, la harina de girasol (*Helianthus annuus*) presenta un 4.5% de xiloglucanos fucosilados (Düsterhöft y col., 1992). La cereza ácida y el arándano son ricos en xiloglucano y contienen una gran cantidad de fucosa (Kosmala y col., 2009; Lin y col., 2019). En otras frutas se han encontrado cantidades menores de fucosa en sus xiloglucanos, tal es el caso de la grosella negra (*Ribes nigrum*), mora azul europea (*Vaccinium sp.*), y la baya de *Celtis australis* (Hilz y col., 2005; Cascales y col., 2021).



A diferencia de las eudicotiledóneas, las monocotiledóneas, plantas cuyas semillas tienen un solo cotiledón, presentan una menor proporción de xiloglucano en su pared celular, entre 2 y 10% en peso seco. Dentro de este taxon se encuentra la familia *Poaceae*, a la cual corresponden las gramíneas (Mikkelsen y col., 2021; Hsiung, 2022). Se ha encontrado xiloglucano en gramíneas como maíz, caña de azúcar, bambú, centeno, alpiste, avena y arroz (Hsiung, 2023). Brennan y col. (2019) estudiaron la presencia de fucosa en el xiloglucano de diversas monocotiledóneas empleando el anticuerpo monoclonal LM15 y microscopía de inmunofluorescencia. Este análisis es semicuantitativo y la intensidad del etiquetado con el anticuerpo LM15 es proporcional a la abundancia de fucosa en las muestras. Dentro de las especies estudiadas se encuentran algunas comestibles como el plátano (*Musa sp.*) y la piña (*Ananas comosus*), las cuales presentaron xiloglucano fucosilado en mayor proporción que el maíz (*Zea mays*) (Tabla 2). Lo anterior es un reflejo de la distribución del xiloglucano fucosilado dentro de las monocotiledóneas.

Tabla 2.

Distribución de xiloglucano fucosilado en diferentes monocotiledóneas de consumo determinada por el etiquetado con el anticuerpo monoclonal ML15 (Brennan y col., 2019).

Especie	Familia	Intensidad del etiquetado con el anticuerpo monoclonal LM15*
Plátano (<i>Musa sp.</i>)	Musaceae	+++
Piña (<i>Ananas comosus</i>)	Bromeliaceae	++
Maíz (<i>Zea mays</i>)	Poaceae	+

* +=Etiquetado débil, ++=etiquetado moderado, +++=etiquetado fuerte.



UNIDADES ESTRUCTURALES DE XILOGLUCANO FUCOSILADO EN ALGUNAS ESPECIES

Los xiloglucanos fucosilados con unidades estructurales XXXG son los más comunes en plantas terrestres, tal como puede observarse en la Tabla 1 (Abdelkader Attia, 2018). La cáscara de cacahuete tiene xiloglucano fucosilado, en su estructura se han encontrado diversas unidades como XXXG, XXLG, XLXG, XLLG, y las unidades fucosiladas XXFG y XLFG. Estas dos unidades, representan el 52% de la estructura de este xiloglucano, lo cual se traduce en 1.5% de fucosa con respecto al total de la cáscara (Kato y col., 2000; Li, 2022). El xiloglucano fucosilado también se encuentra presente en especies vegetales del orden Sapindales, en donde se encuentran los cítricos, como el limón, la naranja y el hallabong (*Citrus sphaerocarpa*) (Miedes Vicente, 2007; Park y col., 2016; Biel-Nielsen y col., 2022).

Los xiloglucanos fucosilados también pueden encontrarse en los frutos del arándano europeo (*Vaccinium myrtillus*) y del caqui oriental (*Diospyros kaki*), ambas del orden de las Ericales, donde se reportan que están constituidos por unidades XXXG, XXUG, XXLG, XXFG y XLFG. El grosellero negro (*Ribes nigrum*) del orden de las Saxifragales, contiene xiloglucanos compuestos por las unidades XXXG, XXFG, XLFG, XLXG, XXLG y XLLG. El xiloglucano de los cítricos presenta las unidades estructurales XXXG, XXLG, XXFG, y XLFG, mientras que en la uva se ha encontrado la secuencia XLFGXLFG (Li, 2022).

REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS VEGETALES COMO FUENTES DE FUCOSA

La industria de alimentos de origen vegetal está en constante expansión y genera grandes cantidades de residuos, la mayoría de los cuales terminan en basureros (Sabater y col., 2020).

Los residuos agroindustriales poseen el potencial de generar diversos productos de interés, por ejemplo, biocombustibles, biomateriales y compuestos bioactivos. Una mejora de la gestión integral de residuos es un paso esencial para mitigar el impacto medioambiental negativo de las industrias de transformación de frutas y hortalizas y



además recuperar materiales derivados de estos desperdicios, otorgándoles un valor agregado (Beltrán-Ramírez y col., 2019).

Muchos de estos desechos pueden ser fuente de xiloglucano fucosilado. Un ejemplo son los frutos cítricos, los cuales son masivamente producidos en el mundo. Entre el 40 y 50% va destinado a la industria para su procesamiento, en donde del 50 al 60% se convierte en un desecho (Satari y Karimi, 2018). Uno de los subproductos más importantes obtenidos a partir de la piel de cítricos, es la pectina, empleada como agente gelificante en la industria de alimentos. Sin embargo, esta sólo representa una fracción del residuo, por lo que la cantidad de desechos después de la extracción de pectina sigue siendo considerable y contiene materiales de la pared celular como celulosa, hemicelulosa, pectina residual y proteína (Putri y col., 2022).

Los primeros estudios de extracción de xiloglucano se remontan a finales de los años 80, como el caso del xiloglucano de chícharo, el cual se obtuvo mediante una extracción alcalina (McDougall y Fry, 1989). Posteriormente Kato y col. (2000) reportaron la extracción de xiloglucano de la cáscara de cacahuate empleando una preparación industrial de hemicelulasa (cellulosin T2).

De acuerdo con el estudio de Miedes Vicente (2007), se obtuvo xiloglucano a partir de la hemicelulosa del bagazo de manzana. Para ello se mezcló la hemicelulosa de la manzana en una solución de CaCl_2 al 15% (p/v), posteriormente se centrifugó a 15000 x g durante 30 minutos. El sobrenadante se mezcló con I_2 al 3% y KI al 4%, y se mantuvo en reposo a 4 °C durante 2 horas. Se centrifugó a 15000 x g durante 30 minutos y el precipitado se disolvió en agua caliente. Se neutralizó con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Al final de este proceso, se obtuvo una mezcla de azúcares y xiloglucano. Como un paso adicional para aumentar la pureza del compuesto, se recurrió a diálisis.

Minjares y col. (2015) realizaron la extracción del xiloglucano a partir del orujo de uva, mediante una extracción alcalina con KOH a 20 °C. Posteriormente se filtró y ajustó a pH 5.5 con ácido acético



al 80% (v/v). Y se precipitó con etanol al 95% (v/v). Es importante mencionar que los mayores rendimientos en la extracción alcalina de xiloglucanos se favorecen con tiempos de extracción largos (16 h) y alta concentración de KOH (4 M). Además, también reportaron que la extracción asistida con ultrasonido incrementa el contenido xiloglucano en el extracto de 2.4 a 3.4%.

Biel-Nielsen y col. (2022) obtuvieron xiloglucano a partir de los residuos depectinizados de la cáscara de naranja y limón mediante extracción alcalina y enzimática (celulasa Cellic CTec3). De la cantidad de fucosa original presente en estos residuos de cítricos, 35–36% y 48–51% fueron extraídos como xiloglucano fucosilado mediante tratamiento enzimático o alcalino respectivamente.

OTROS POLISACÁRIDOS FUCOSILADOS

Además del xiloglucano, existen otros carbohidratos fucosilados que pueden encontrarse en la materia vegetal. Por ejemplo, en el ramnogalacturonano, donde la fucosa se ubica en posición terminal formando enlaces tipo $\alpha 1,2$ con galactosa, o formando enlaces $\alpha 1,4$ con ramnosa (Garber y cols., 2021). También puede encontrarse fucosa en los fucogalactanos de hongos como *Agaricus bisporus* y *A. brasiliensis* (Smiderle y cols., 2011).

ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE COMPUESTOS FUCOSILADOS

Debido al papel biológico de la fucosa en el organismo del ser humano, diversos carbohidratos fucosilados extraídos de frutas y hortalizas han sido estudiados para evaluar sus propiedades funcionales. Entre otros hallazgos, se ha encontrado que el xiloglucano y los ramnogalacturonanos de diversos vegetales han manifestado un efecto prebiótico *in-vitro* al estimular el crecimiento de especies probióticas (Louis y col., 2021).

Li (2022), hidrolizó el xiloglucano fucosilado de naranja con una xiloglucanasa recombinante de *Aspergillus nidulans*. Los fragmentos obtenidos inhibieron el crecimiento de patógenos como *Clostridium perfringens*. Por su parte, el xiloglucano fucosilado de la cáscara de



la naranja coreana “hallabong” (*Citrus sphaerocarpa*), ha mostrado efectos contra metástasis de cáncer (Park y col., 2016).

Los arabinoxiloglucanos fucosilados de mora azul y arándano poseen actividad prebiótica y producción de ácidos grasos de cadena corta (Hotchkiss y col., 2022).

El arabinoxiloglucano fucosilado y el ramnogalacturonano de la zanahoria tienen propiedades prebióticas. Además, este último también es inmunomodulador, anticancerígeno, previene enfermedades cardiovasculares y fibrosis, inhibe la adhesión de patógenos como *Campylobacter*, *Shigella* y *Escherichia coli*, con una actividad similar al oligosacárido de leche humana 2-fucosil lactosa (Biel-Nielsen, 2021).

El ramnogalacturonano estimula el crecimiento de *Prevotella*, *Bifidobacterium* y *Lactobacillus*. Por su parte los oligosacáridos fucosilados de manzana y de cítricos estimulan el crecimiento de *Bacteroides*, *Prevotella* y *Faecalibacterium* (Louis y col., 2021). También se ha encontrado ramnogalacturonano en la ciruela, y estimula el sistema inmunológico, tiene actividad antiulcerativa, antitumoral e hipolipidémica (Cantu-Jungles y col., 2017).

USO DE XILOGLUCANO FUCOSILADO EN LA SÍNTESIS DE OLIGOSACÁRIDOS DE LECHE HUMANA

Además de su actividad biológica intrínseca, los polisacáridos fucosilados pueden emplearse para sintetizar oligosacáridos de leche humana, los cuales poseen actividades biológicas benéficas para la salud de recién nacidos, por ejemplo, ejercer una función prebiótica que estimula el desarrollo de la microbiota benéfica del intestino (por ejemplo, bifidobacterias). También contribuyen a prevenir infecciones bacterianas, ya que actúan como receptores señuelo para diversos microorganismos patógenos, inhibiendo su adherencia a la mucosa intestinal, entre otras funciones. (Madrado de la Garza, 2017; Moya-González y col., 2022).

Se han reportado más de 200 estructuras diferentes y dentro de este amplio grupo destacan los oligosacáridos fucosilados (por ejemplo,



2'-fucosil lactosa), los cuales constituyen más del 50% de los oligosacáridos de leche humana (Sabater, 2015).

Una vía para la obtención *in vitro* de oligosacáridos fucosilados de leche humana es mediante reacciones de transfucosilación. En dicha reacción se emplea una enzima llamada fucosidasa, para llevar a cabo la transferencia de una unidad de fucosa desde un sustrato donador (fucosilado), a un sustrato aceptor (no fucosilado), obteniendo como producto un nuevo compuesto fucosilado (Figura 2).

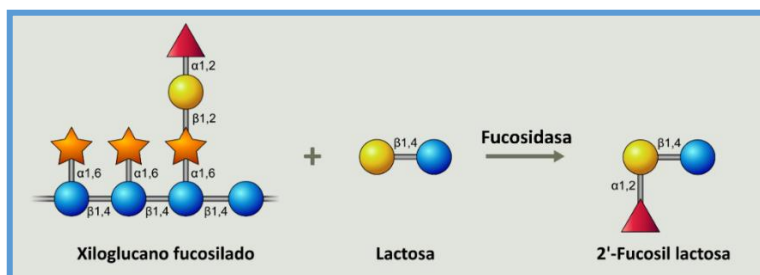


Figura 2. Adaptado de Zeuner y col., 2018. Reacción de transfucosilación para la síntesis de 2'-fucosil lactosa empleando xiloglucano fucosilado como sustrato donador

El uso de xiloglucano fucosilado como sustrato donador, para la síntesis de oligosacáridos de leche humana mediante transfucosilación, ha sido documentado por diversos autores.

Lezyk y col. (2016) utilizaron el xiloglucano de la cáscara de cítricos como sustrato donador en reacciones de transfucosilación empleando α -L-fucosidasa (tipo salvaje) de *Thermotoga maritima* y lactosa como sustrato aceptor; y obtuvieron compuestos fucosilados con un rendimiento del 6.4%. Por su parte, Zeuner y col. (2018), utilizaron la α -L-fucosidasa recombinante FgFCO1 del hongo *Fusarium graminearum* y una fucosidasa del metagenoma (Mfuc5) para catalizar la transfucosilación de lactosa utilizando xiloglucano de cítricos como donador de fucosa. En el caso de la fucosidasa de *F. graminearum*, se obtuvo 2'-fucosil lactosa con un rendimiento del 14% después de 24 h de reacción. Por su parte la fucosidasa Mfuc5 produjo principalmente una fucosil lactosa no identificada, alcanzando un rendimiento del 18% en 2 h de reacción.



Biel-Nielsen y col. (2022) obtuvieron xiloglucano fucosilado de frutos cítricos mediante extracciones enzimáticas y alcalinas, y posteriormente utilizaron los extractos en reacciones de transfucosilación como sustratos donadores de fucosa, además de lactosa como sustrato aceptor y como enzima, la fucosidasa recombinante de *F. graminearum*, obteniendo oligosacáridos fucosilados de leche humana, con rendimientos de síntesis de 10.2–11.4% para los extractos enzimáticos, y 6.5–7.4% para los extractos alcalinos (de naranja y limón respectivamente).obteniendo oligosacáridos fucosilados de leche humana, con rendimientos de síntesis de 10.2–11.4% para los extractos enzimáticos, y 6.5–7.4% para los extractos alcalinos (de naranja y limón respectivamente).

La fucosidasa FgFCO1 de *F. graminearum* parece ser la única fucosidasa de origen fúngico capaz de liberar la fucosa directamente del xiloglucano fucosilado, por lo que se ha realizado la hidrólisis de algunos xiloglucanos fucosilados a fragmentos de menor grado de polimerización con la finalidad de incrementar la accesibilidad de las fucosidasas a la fucosa del sustrato donador. Shi y col. (2023) utilizaron la cáscara de manzana para producir oligosacáridos de xiloglucano mediante la xiloglucanasa recombinante de *Rhizomucor miehei* (RmXEG12A). Posteriormente, una fucosidasa (PbFucB) de *Pedobacter* sp. CAU209 expresada en *Escherichia coli*, fue empleada para la reacción de transfucosilación, usando los oligosacáridos procedentes de la hidrólisis del xiloglucano como sustrato donador y lactosa como sustrato aceptor, con un rendimiento del 31%.

CONCLUSIONES

Como puede verse, la distribución de fucosa en el reino vegetal es extensa. Muchos de los residuos generados en la cadena productiva de alimentos de origen vegetal son potenciales fuentes de fucosa. Las propiedades funcionales de estos carbohidratos y sus hidrolizados los hacen compuestos valiosos, por lo cual su extracción les confiere valor adicional a los desechos agroindustriales antes de ser



desechados al ambiente, sometidos a compostaje u otros destinos. México es un país productor de alimentos, y anualmente se generan 76 millones de toneladas de desechos alimenticios de frutas (limón, manzanas, pina, plátano, naranja) y vegetales (maíz, caña de azúcar, frijol, zanahoria, lechuga) (González-Sánchez y col., 2015), por lo que el escalar a nivel industrial los procesos de extracción de compuestos fucosilados puede ayudar en la disminución de desechos sólidos generados por la industria al tiempo que se obtienen compuestos de alto valor biológico.

Además de su valor biológico intrínseco, la importancia de estos compuestos se extiende a su uso como precursores de otros compuestos funcionales, incrementando la variedad de compuestos de interés, tal es el caso del uso del xiloglucano fucosilado de cítricos en la síntesis de oligosacáridos de leche humana, cuya aplicación pueden incrementar los beneficios de nuevas fórmulas infantiles.

REFERENCIAS

- Abdelkader Attia, M.A. (2018). *Enzymology of the xyloglucan utilization system in the soil saprophyte cell Vibrio japonicus* [Tesis de doctorado, The University of British Columbia]. <http://hdl.handle.net/2429/64723>
- Alonso-Simón, A., Neumetzler, L., García-Angulo, P., Encina, A.E., Acebes, J.L., Álvarez, J.M. & Hayashi, T. (2010). Plasticity of xyloglucan composition in bean, (*Phaseolus vulgaris*)-cultured cells during habituation and dehabituation to lethal concentrations of dichlobenil. *Molecular Plant*. 3:603–609. DOI: 10.1093/mp/ssq011
- Beltrán-Ramírez, F., Orona-Tamayo, D., Cornejo-Corona, I., González-Cervantes, J.L.N., Esparza-Claudio, J.J. & Quintana-Rodríguez, E. (2019). Agro-industrial waste revalorization: The growing biorefinery. In: Abomohra, A. (Ed.), *Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges*, ItechOpen. Australia, pp. 1-20.
- Biel-Nielsen, T.L. (2021). *New process for production of high-value cell wall derived products from citrus peel* [Tesis de doctorado, Denmark Technical University]. <https://findit.dtu.dk/en/catalog/62a75f15cf4b841a6a3a3cc5>



- Biel-Nielsen, T.L., Li, K., Sørensen, S.O., Sejberg, J.J.P., Meyer, A.S. & Holck, J. (2022). Utilization of industrial citrus pectin side streams for enzymatic production of human milk oligosaccharides. *Carbohydrate Research*. 519:108627. DOI: 10.1016/j.carres.2022.108627
- Brennan, M., Fakharuzi, D. & Harris, P.J. (2019). Occurrence of fucosylated and non-fucosylated xyloglucans in the cell walls of monocotyledons: An immunofluorescence study. *Plant Physiology and Biochemistry*. 139:428-434. DOI: 10.1016/j.plaphy.2019.04.005
- Cantu-Jungles, T.M., Cipriani, T.R., Iacomini, M., Hamaker, B.R. & Cordeiro, L. M. (2017). A pectic polysaccharide from peach palm fruits (*Bactris gasipaes*) and its fermentation profile by the human gut microbiota *in vitro*. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 9:1-6. DOI: 10.1016/j.bcdf.2016.11.005
- Cascales, E.V., Prencipe, D., Nocentini, C., Sánchez, R.L. & García, J.M.R. (2021). Characteristics and composition of hackberries (*Celtis australis* L.) from mediterranean forests. *Emirates Journal of Food Agriculture*. 33:37-44. DOI: 10.9755/ejfa.2021.v33.i1.2375
- Dehors, J., Mareck, A., Kiefer-Meyer, M.C., Menu-Bouaouiche, L., Lehner, A. & Mollet, J.C. (2019). Evolution of cell wall polymers in tip-growing land plant gametophytes: composition, distribution, functional aspects and their remodeling. *Frontiers in Plant Science*. 10:441. DOI: 10.3389/fpls.2019.00441
- Düsterhöft, E.M., Posthumus, M.A. & Voragen, A.G.J.J. (1992). Non-starch polysaccharides from sunflower (*Helianthus annuus*) meal and palm-kernel (*Elaeis guineensis*) meal—investigation of the structure of major polysaccharides. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 59(2):151–160. DOI: 10.1002/jsfa.2740590204
- Dutta, P., Giri, S. & Kumar, G. (2020). Xyloglucan as green renewable biopolymer used in drug delivery and tissue engineering. *International Journal of Biological Macro-molecules*. 160:55-68. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.148
- Garber, J.M., Henet, T. & Szymanski, C.M. (2021). Significance of fucose in intestinal health and disease. *Molecular Micro-biology*. 115(6):1086-1093. DOI: 10.1111/mmi.14681
- González-Sánchez, M.E., Pérez-Fabiel, S., Wong-Villarreal, A., Bello-Mendoza, R. & Yañez-Ocampo, G. (2015). Residuos agro-industriales con potencial



para la producción de metano mediante la digestión anaerobia. *Revista Argentina de Micro-biología*. 47:229-235. DOI: 10.1016/j.ram.2015.05.003

Günl, M., Neumetzler, L., Kraemer, F., de Souza, A., Schultink, A., Pena, M., York, W.S. & Pauly, M. (2011). AXY8 encodes an L-fucosidase, underscoring the importance of apoplastic metabolism on the fine structure of *Arabidopsis* cell wall polysaccharides. *The Plant Cell*. 23:4025-4040. DOI: 10.1105/tpc.111.089193

Hayashi, T., Kato, Y. & Matsuda, K. (1980). Xyloglucan from suspension-cultured soybean cells. *Plant Cell Physiology*. 21:1405–1418. DOI: 10.1093/pcp/21.8.1405

Hilz, H., Bakx, E.J., Schols, H.A. & Voragen, A.G.J. (2005). Cell wall polysaccharides in black currants and bilberries—characterisation in berries, juice, and press cake. *Carbo-hydrate Polymers*. 59:477–488. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.002

Hotchkiss, A.T., Chau, H.K., Strahan, G.D., Nuñez, A., Simon, S., White, A.K., Dieng, S., Heuberger, E.R., Yadav, M.P. & Hirsch, J. (2021). Structure and composition of blueberry fiber pectin and xyloglucan that bind anthocyanins during fruit puree processing. *Food Hydrocolloids*. 116:106572.

Hsiung, SY., Li, J., Imre, B., Kao, M.R., Liao, H.C., Wang, D., Chen, C.H., Liang, P.H., Harris, P.J. & Hsieh, Y.S.Y. (2013). Structures of the xyloglucans in the monocotyledon family Araceae (aroids). *Planta*. 257:39. DOI: 10.1007/s00425-023-04071-w

Kato, Y., Noro, O. & Azuma, Y. (2000). Analysis of the oligosaccharides of xyloglucan in peanut hulls. (Studies on production of fucose-containing xyloglucan oligosaccharide Part II). *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*. 47(7):560-563. DOI: 10.3136/nskkk.47.560

Kosmala, M., Milala, J., Kołodziejczyk, K., Markowski, J., Mieszczakowska, M., Ginies, C. & Renard, C.M.G.C. (2009). Characterization of cell wall polysaccharides of cherry (*Prunus cerasus* var. *Schattenmorelle*) fruit and pomace. *Plant Foods Human Nutrition*. 64:279–285. DOI: 10.1007/s11130-009-0134-z

Lezyk, M., Jers, C., Kjaerulff, L., Gottfredsen, C.H., Mikkelsen, M.D. & Mikkelsen, J.D. (2016). Novel α -L-fucosidases from a soil metagenome for production



- of fucosylated human milk oligosaccharides. *PLOS ONE*. 11(1):e0147438. DOI: 10.1371/journal.pone.0147438
- Li, K., (2022). *Discovery and characterization of fungal xyloglucanases for citrus peel valorization* [Tesis de doctorado, Denmark Technical University]. <https://findit.dtu.dk/en/catalog/63f61ff529d79f917fcf9136>
- Lin, Z., Pattathil, S., Hahn, M.G. & Wicker, L. (2019). Blueberry cell wall fractionation, characterization and glycome profiling. *Food Hydrocolloids*. 90:385–393. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.051
- Louis, P., Solvang, M., Duncan, S., Walker, A. & Mukhopadhyay, I. (2021). Dietary fibre complexity and its influence on functional groups of the human gut microbiota. *Proceedings of the Nutrition Society*. 80:386-397. doi:10.1017/S0029665121003694
- Madrazo de la Garza, J.A. (2017). Oligosacáridos de la leche humana: crecimiento y desarrollo. *Acta Pediátrica Mexicana*. 5:295-298. DOI: 10.18233/apm38no5pp295-2981468
- McDougall, G.J. & Fry, S.C. (1989). Structure-activity relationships for xyloglucan oligosaccharides with anti-oxidant activity. *Plant Physiology*. 89:883–887. DOI: 10.1104/pp.89.3.883
- Meng, J., Zhu, Y., Wang, N., Zhang, W. & Mu, W. (2023). Recent advances in a functional deoxy hexose L-fucose: Occurrence, physiological effects, and preparation. *Trends in Food Science and Technology*. 138:16-26. DOI: 10.1016/j.tifs.2023.05.011
- Miedes Vicente, E. (2007). *Caracterización funcional de la enzima de la pared celular xiloglucano, endotransglucosidasa* [Tesis de doctorado, Universitat de Valencia]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=76142>
- Mikkelsen, M.D., Harholt, J., Westereng, B., Domozych, D., Fry, S.C., Johansen, I.E., Fangel, J.U., Łężyk, M., Feng, T., Nancke, L., Mikkelsen, J.D., Willats, W. G.T. & Ulvskov, P. (2021). Ancient origin of fucosylated xyloglucan in charophycean green algae. *Communications Biology*. 4:754. DOI: 10.1038/s42003-021-02277-w
- Minjares, F.R., Feminia, A., Garau, M.C., Candelas, M.G., Simal, S. & Rosselló, C. (2016). Ultrasound-assisted extraction of hemicelluloses from grape pomace using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*. 138:180-191. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.11.045



- Moya-González, E.M., Peña-Gil, N., Rubio-del-Campo, A., Coll-Marqués, J.M., Gozalbo-Rovira, R., Monedero, V., Rodríguez-Díaz, J. & Yebra, M.J. (2022). Infant gut microbial metagenome mining of α -L-fucosidases with activity on fucosylated human milk oligosaccharides and glycolconjugates. *Microbiology Spectrum*. 10:e0177522. DOI: 10.1128/spectrum.01775-22
- Park, J.Y., Shin, M.S., Kim, S.N., Kim, H.Y., Kim, K.H., Shin, K.S. & Kang, K.S. (2016). Polysaccharides from korean citrus hallabong peels inhibit angiogenesis and breast cancer cell migration. *International Journal of Biological Macromolecules*. 85:522-529. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.015.
- Park, Y.B. & Cosgrove, D.J. (2015). Xyloglucan and its interactions with other components of the growing cell wall. *Plant Cell Physiology*. 56:180–194. DOI: 10.1093/pcp/pcu204
- Pauly, M. & Keegstra, K. (2016). Biosynthesis of the plant cell wall matrix polysaccharide xyloglucan. *Annual Review of Plant Biology*. 67:235–259. DOI: 10.1146/annurevplant-043015-112222.
- Putri, N.I., Celus, M., Van Audenhove, J., Nanseera, R.P., Van Loey, A. & Hendrickx, M. (2022). Functionalization of pectin-depleted residue from different citrus by-products by high pressure homogenization. *Food Hydrocolloids*. 129:107638. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107638
- Rosa, F., Sharma, A.K., Gurung, M., Casero, D., Matazel K., Bode, L., Simecka, C., Elolimy, A.A., Tripp, P., Randolph, C., Hand, T.W., Williams, K.D., LeRoith, T. & Yeruva, L. (2022). Human milk oligosaccharides impact cellular and inflammatory gene expression and immune response. *Frontiers in Immunology*. 13. DOI: 10.3389/fimmu.2022.907529
- Sabater, C. (2015). Síntesis e identificación de oligosacáridos derivados de lactosa y lactulosa a partir de permeado de suero de quesería. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Satari, B. & Karimi, K. (2018). Citrus processing wastes: environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resources, Conservation and Recycling*. 29:53-167. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.10.032
- Schultink, A., Liu, L., Zhu, L. & Pauly, M. (2014). Structural diversity and function of xyloglucan sidechain substituents. *Plants (Basel)*. 3:526–542. DOI: 10.3390/plants3040526



- Shi, R., Yang, S., Wang, N., Yan, Q.J., Yan, X.M. & Jiang, Z.Q. (2022). Synthesis of 2'-fucosyllactose from apple pomace-derived xyloglucan oligosaccharides by an α -L-fucosidase from *Pedobacter* sp. CAU209. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 107:3579–3591. DOI: 10.1007/s00253-023-12533-0
- Smiderle, F.R., Ruthes, A.C., van Arkel, J., Chanput, W., Iacomini, M., Wichers, H. J. & Van Griensven L.J.L.D. (2011). Polysaccharides from *Agaricus bisporus* and *Agaricus brasiliensis* show similarities in their structures and their immunomodulatory effects on human monocytic THP-1 cells. *BMC Complementary and Alternative Medicine*. 11:58. DOI: 10.1186/1472-6882-11-58
- Thomès, L. & Bojar, D. (2021). The role of fucose-containing glycan motifs across taxonomic kingdoms. *Frontiers in Molecular Biosciences*. 8. DOI: 10.3389/fmolb.2021.755577
- Vieira, P.S., Bonfim, I.M., Araujo, E.A., Melo, R.R., Lima, A.R., Fessel, M.R., Paixão, D.A.A., Persinoti, G.F., Rocco, S.A., Lima, T.B., Pirolla, R.A.S., Morais, M.A.B., Correa, J.B.L., Zanphorlin, L.M., Diogo, J.A., Lima, E.A., Grandis, A., Buckeridge, M.S., Gozzo, F.C., Benedetti, C.E., Polikarpov, I., Giuseppe, P.O. & Murakami, M.T. (2021). Xyloglucan processing machinery in *Xanthomonas* pathogens and its role in the transcriptional activation of virulence factors. *Nature Communications*. 12:4049. DOI: 10.1038/s41467-021-24277-4
- Zavyalov, A.V., Rykova, S.V., Luninab, N.A., Sushkovaa, V.I., Yarotskya, S.V. & Berezinaa, O.V. (2019). Plant polysaccharide xyloglucan and enzymes that hydrolyze it (Review). *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 45:845-859. DOI: 10.1134/S1068162019070148
- Zeuner, B., Muschiol, J., Holck, J., Lezyk, M., Gedde, M.R., Jers, C., Mikkelsen, J.D. & Meyer, A.S. (2018). Substrate specificity and transfucosylation activity of GH29 α -L-fucosidases for enzymatic production of human milk oligosaccharides. *New Biotechnology*. 41:34-45. DOI: 10.1016/j.nbt.2017.12.002
- Zeuner, B., Vuillemin, M, Holck, J., Muschiol, J. & Meyer, A.S. (2020). Improved transglycosylation by a xyloglucan-active α -L-fucosidase from *Fusarium graminearum*. *Journal of Fungi (Basel)*. 6:295. DOI: 10.3390/jof6040295
- .

