

**METABOLISMO DE LOS CAROTENOIDES EN  
*Aristaeomorpha foliacea* Y *Heterocarpus dorsalis*  
(CRUSTACEA DECAPODA)**

*Por Juan A. Fernández Aguado*

INTRODUCCION

Al igual que el resto de los animales (al menos los pluricelulares), los crustáceos carecen de la capacidad de sintetizar carotenoides, aunque si pueden transformar los que ingieren con la dieta.

En los crustáceos<sup>1 3 4 10 11 12 14</sup> se encuentran representantes de los tres grandes grupos de carotenoides: hidrocarburos ( $\alpha$  y  $\beta$  carotenos y mucho menos frecuente  $\gamma$  y  $\delta$  carotenos), xantofilas (corrientemente zeaxantina y luteína y menos frecuente diatoxantina, alloxantina y violaxantina) y cetocarotenoides (equinenona, cantaxantina y astaxantina y más rara vez  $\alpha$  y  $\beta$  doradecina y  $\alpha$  y  $\beta$  deradexantina), pero es muy poco lo que con respecto a sus rutas metabólicas se sabe.

Recientemente hemos realizado un amplio estudio<sup>2</sup> de los carotenoides del caparazón y músculo de las dos especies (*Aristaeomorpha foliacea* y *Heterocarpus dorsalis*) capturadas en aguas de Mozambique en el que se han aislado 53 pigmentos de *Aristaeomorpha foliacea* (37 de los cuales totalmente caracterizados) y 23 de *Heterocarpus dorsalis* (18 de los cuales también totalmente caracterizados), que nos permite formular una hipótesis de las rutas metabólicas.

MATERIAL, METODOS Y RESULTADOS

El material y los métodos utilizados para la identificación y cuantificación de los carotenoides aislados han sido ya descritos<sup>2</sup>, por lo que aquí nos limitamos a insertar una lista (Tabla I) de los hallados en las dos especies estudiadas, así como de la abundancia relativa.

---

*An. Fac. Vet. León*, 1980, 26, 165-173.

**TABLA I**  
Abundancia relativa de los diferentes pigmentos aislados del caparazón y músculo de *Aristaeomorpha foliacea* y *Heterocarpus dorsalis*

Pigmento	<i>Aristaeomorpha foliacea</i>		<i>Heterocarpus dorsalis</i>	
	Caparazón	Músculo	Caparazón	Músculo
Isomero del $\alpha$ caroteno	0,08	0,15	1,97	4,99
$\alpha$ caroteno	0,17	0,03	0,97	1,57
$\beta$ caroteno	0,12	0,01	0,13	0,50
Isomero de la equinenona	0,15			
III-la	0,12			
Ester del 6'ceto (?) hidroxí 5'hidro $\psi$ $\beta$ caroteno		2,60		
Ester de la criptoxantina		0,42		
III-lb	0,30			
III-le	0,42			
5'6'epoxi 4 ceto $\beta$ caroteno	0,63			
Ester de la iscriptoxantina		0,16		
III-lh	2,13			
4hidroxí $\gamma$ caroteno		0,08		0,21
III-lj	0,28			
III-lk	0,14			
Ester 6'ceto (?) hidroxí 5'hidro $\psi$ $\beta$ caroteno	5,21	13,87	0,52	0,88
Iscriptoxantina	0,77	0,96	0,51	0,46
III-2c	1,92	0,12	1,01	1,20
Ester 6'ceto (?) hidroxí 5'hidro $\psi$ $\beta$ caroteno	13,50	17,15		
III-3c	0,52	0,05	0,75	1,67
$\gamma$ carotene	0,73			
Hidroxí 6'ceto 5'6'dihidro $\epsilon\psi$ caroteno	5,67	11,46	47,19	51,82
III-4c	0,23			
4 3'dihidroxí $\alpha$ caroteno		0,40	0,95	1,55
Ester del hidroxí $\beta$ caroteno		0,59		
Ester del hidroxí $\beta$ caroteno		0,52		
Ester del hidroxí $\beta$ caroteno		0,68		
Cantaxantina		12,01	0,42	0,57
Foenicopteron	1,32			
$\alpha$ criptoxantina	1,42	1,93	1,48	0,47
IVg	0,45		0,46	0,32
Monohidroxí $\gamma$ caroteno	0,56			
Diester isómero 3 3'dihidroxí $\beta$ caroteno		1,43	0,47	0,60
Diester de la zeaxantina		1,12		
Diester isómero luteína	1,65	1,66		
4 hidroxí equinenona			1,11	0,52
Diester $\gamma$ caroteno epoxido	2,35	1,57		
Luteína monoéster	1,28			
Luteína		0,36	0,10	0,39
VI-lb	0,29			
VI-lc	0,92			
Celaxantina		0,19		
Isomero cis-trans de la cantaxantina		0,10		

**TABLA I (continuación)**  
Abundancia relativa de los diferentes pigmentos aislados del caparazón y músculo de *Aristaeomorpha foliacea* y *Heterocarpus dorsalis*

Pigmento	<i>Aristaeomorpha foliacea</i>		<i>Heterocarpus dorsalis</i>	
	Caparazón	Músculo	Caparazón	Músculo
Zeaxantina		0,14	0,32	0,05
3'hidroxí 4 ceto $\alpha$ caroteno	0,56	0,36		
Astaxantina diéster	15,04	8,96	10,07	6,35
Astaxantina monoéster	4,22	8,81	7,04	7,15
Astaxantina libre	13,25	2,13	2,59	1,81
VII-d	5,97		1,43	
Astaceno	5,02	4,62	10,98	6,77
VIII-b	3,40			
Dihidroxí 4'ceto $\delta$ caroteno?	4,02			
VIII-d	3,44	1,25	2,62	1,51
VIII-e		2,79		

## DISCUSION

Las diferencias, tanto en el contenido de carotenoides totales como en la abundancia relativa de los distintos pigmentos (especialmente manifiesta en cuanto al éster del hidroxí 6'ceto 5'6'dihidro  $\epsilon\psi$  caroteno), observadas entre ambas especies deben reflejar fundamentalmente variaciones específicas en lo que al metabolismo de los carotenoides se refiere, ya que fueron capturados conjuntamente y con toda probabilidad se encontraban sometidas a las mismas condiciones ambientales, alimentación incluida y, a juzgar por su tamaño y los signos externos, presencia de huevos en las hembras, no había diferencias apreciables en la edad o el estado sexual.

En términos generales pueden distinguirse dos grupos de crustáceos<sup>5</sup>: unos acumulan cantaxantina, otros astaxantina; *Aristaeomorpha foliacea* pertenece evidentemente a este último grupo. *Heterocarpus dorsalis* no parece acomodarse, en cambio, a ninguno de ellos.

En los últimos años han sido numerosas las publicaciones de los carotenoides y sus rutas metabólicas en los crustáceos. Generalmente las reacciones esenciales implicadas parecen ser la hidroxilación inicial de los anillos, su posterior oxidación, para formar grupos ceto y la conversión del cromóforo del  $\alpha$  caroteno en el del  $\beta$  caroteno, con los anillos ya hidroxilados y provistos de grupos ceto<sup>7 8 9</sup>.

El animal en estas condiciones, no puede insertar un grupo hidroxilo en el C-3, necesario para la formación de la astaxantina, ya que un grupo hidroxilo en el C-3, como por ejemplo en la criptoxantina, impide la inserción de un grupo ceto en el C-4<sup>7</sup>.

En los organismos que producen astaxantina la ruta metabólica ( $\beta$  caroteno  $\rightarrow$  equinenona  $\rightarrow$  cantaxantina  $\rightarrow$  astaxantina<sup>6</sup>) implica que la hidroxilación

en la posición 3 3' se presenta después de la inserción de los grupos ceto en los carbonos 4 y 4'. Una diferencia entre los organismos productores de cantaxantina (*Artemia salina*) y los productores de astaxantina es que en estos la isocriptoxantina y la isozeaxantina pueden ser oxidadas a equinenona y cantaxantina respectivamente<sup>6</sup>.

Aplicando principios similares a los que se utilizan<sup>9</sup> para la ruta de transformación del  $\beta$  caroteno en la langosta japonesa, podemos sugerir como probables las siguientes rutas principales en *Aristaeomorpha foliacea* (Figs. 1 y 2).

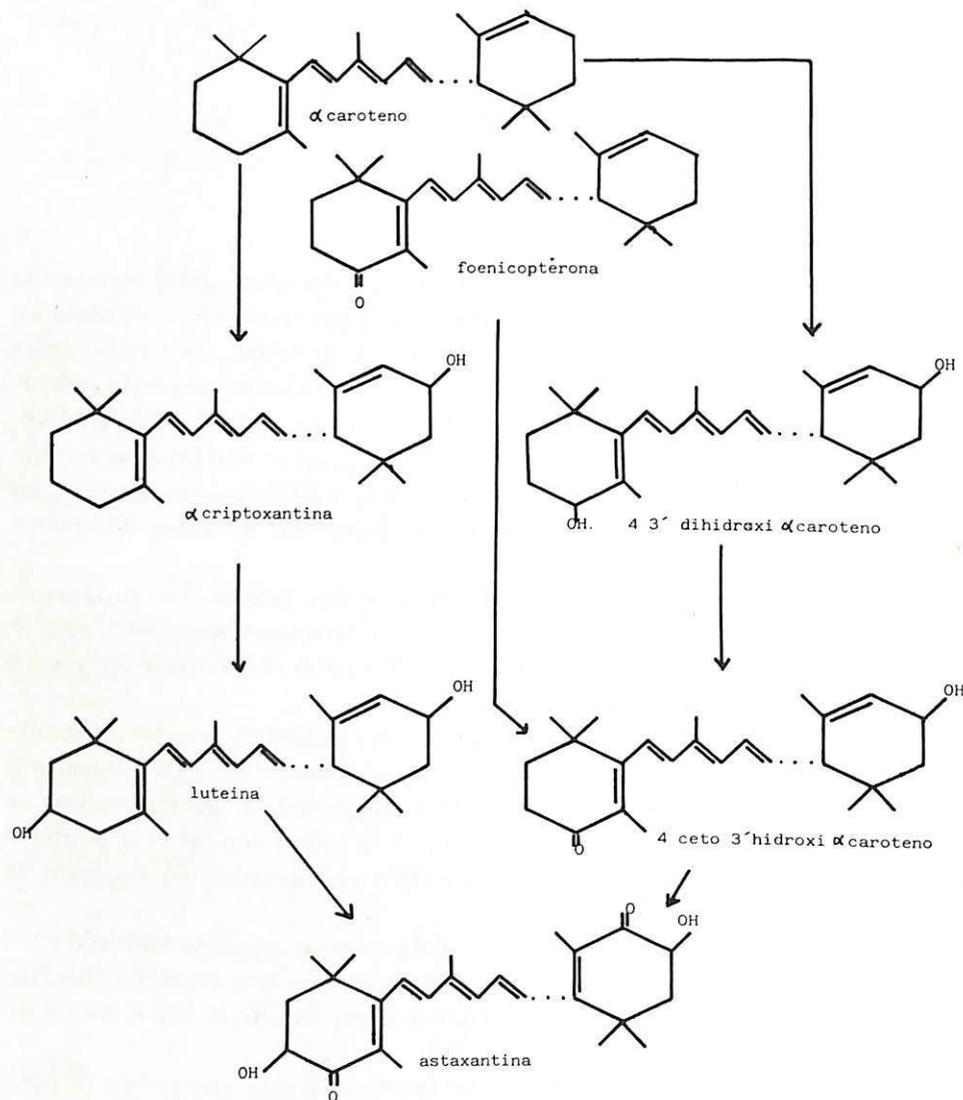


Figura 1.-Ruta del  $\alpha$  caroteno en la especie *Aristaeomorpha foliacea*.

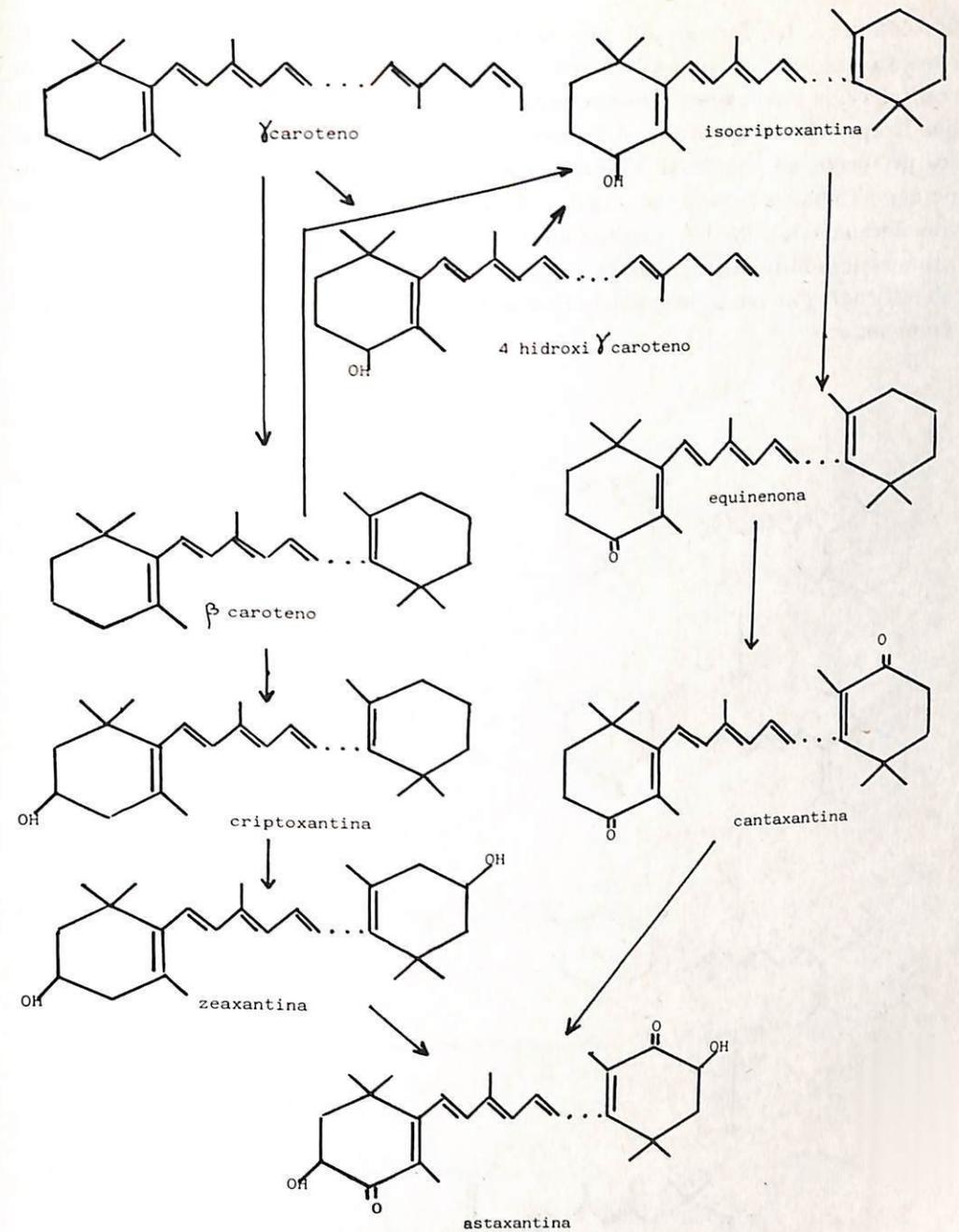


Figura 2.-Ruta del  $\beta$  caroteno en la especie *Aristaeomorpha foliacea*.

Similarmente en *Heterocarpus dorsalis* parecen probables las siguientes rutas metabólicas (Figs. 3 y 4).

Tanto en las levaduras rojas como en las algas y como en las bacterias no

fotosintéticas, las formas abiertas son precursoras de los carotenoides cíclicos<sup>5</sup>. Los peces<sup>13</sup>, y probablemente los crustáceos, son también capaces de realizar estas ciclaciones. Desconocemos en cambio cualquier ruta que implique la apertura de un anillo. *Aristaeomorpha foliacea* contiene tasas abundantes de 6'ceto monohidroxi 5'hidro  $\psi$   $\beta$  caroteno cuyo precursor más probable parece el 5'hidro  $\gamma$  caroteno. Aplicando los principios generales que rigen las transformaciones de los carotenoides sugerimos que este compuesto sufre primero una hidroxilación en la posición 6' y una segunda en un carbono no identificado y se oxida luego más profundamente en posición 6' para formar el grupo ceto:

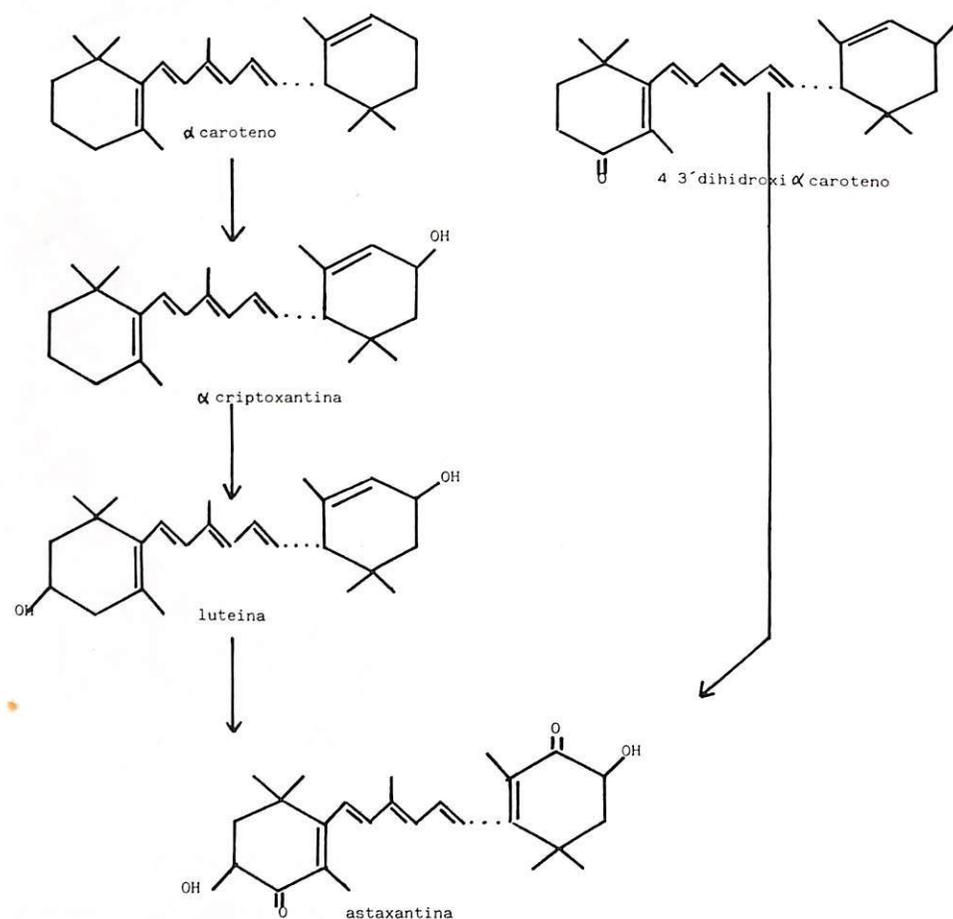


Figura 3.-Ruta del  $\alpha$  caroteno en la especie *Heterocarpus dorsalis*.

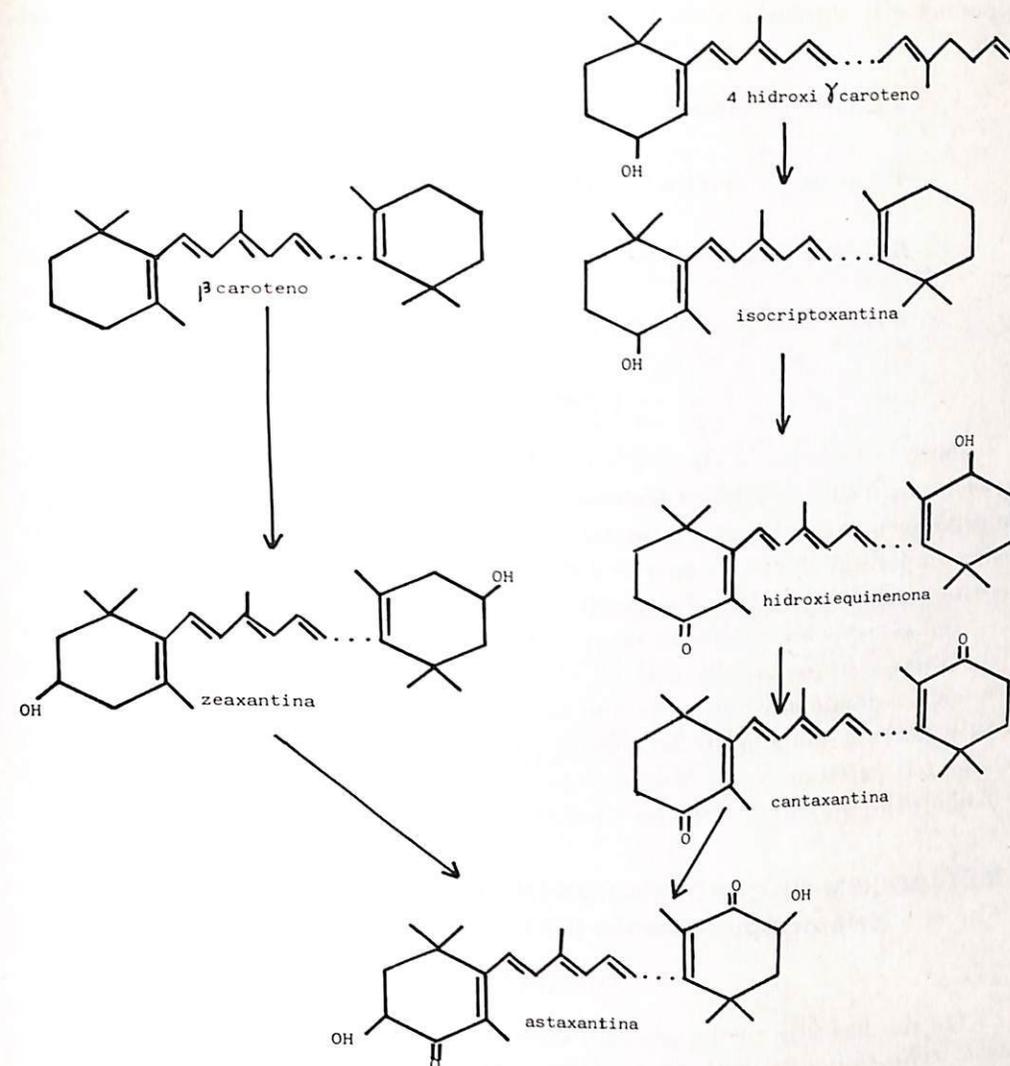
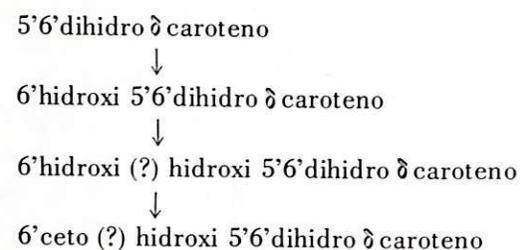


Figura 4.-Ruta del  $\beta$  caroteno en la especie *Heterocarpus dorsalis*.

5'hidro  $\gamma$  caroteno  
 $\downarrow$   
 6'hidroxi 5'hidro  $\gamma$  caroteno  
 $\downarrow$   
 6'hidroxi (?) hidroxi 5'hidro  $\gamma$  caroteno  
 $\downarrow$   
 6'ceto (?) hidroxi 5'hidro  $\gamma$  caroteno

En *Heterocarpus dorsalis* el carotenoide más abundante es el 6'ceto (?) hidroxi 5'6' dihidro  $\epsilon \psi$  caroteno para el que aplicando los mismos principios

proponemos la siguiente ruta de transformación a partir del 5'6'dihidro  $\delta$  caroteno.



### RESUMEN

Sobre la base de la identificación de 37 pigmentos carotenoides en *Aristaeomorpha foliacea* y 18 en *Heterocarpus dorsalis*, su abundancia relativa y los principios generales que parecen regir las transformaciones de los carotenoides en los animales se sugieren 2 rutas metabólicas principales en cada uno de estos crustáceos decápodos conducentes a la formación de astaxantina.

Ambas especies contienen tasas anormalmente altas de  $\phi$  carotenos, especialmente *Heterocarpus dorsalis* en el que el 6'ceto 5'6'dihidro (?) hidroxi  $\epsilon\phi$  caroteno es dominante. Se sugiere el funcionamiento en *Aristaeomorpha foliacea* de una ruta que a partir del 5'hidro  $\gamma$  caroteno termina en 6'ceto (?) hidroxi 5'hidro  $\phi\beta$  caroteno y en *Heterocarpus dorsalis* de otra que partiendo del 5'6'dihidro  $\delta$  caroteno termina en 6'ceto (?) hidroxi 5'6'dihidro  $\epsilon\phi$  caroteno.

### METABOLISM OF CAROTENOIDS IN *Aristaeomorpha foliacea* AND *Heterocarpus dorsalis* (CRUSTACEA DECAPODA)

#### SUMMARY

On the bases of a) the identification of 37 carotenoid pigments in *Aristaeomorpha foliacea* and 18 in *Heterocarpus dorsalis* and their relative abundance and b) the general principles of carotenoids transformations in animals, two different metabolic routes leading to astaxanthin are proposed in each of the above named decapoda. It is proposed as well a pathway, operative in *Aristaeomorpha foliacea* which starts from 5'hydro  $\gamma$  carotene and leads to 6'keto (?) hydroxy 5'hydro  $\phi\beta$  carotene and another one, operating in *Heterocarpus dorsalis*, leading from 5'6'dihydro  $\delta$  carotene to 6'keto (?) hydroxy 5'6'dihydro  $\epsilon\phi$  carotene.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) CAMPBELL, S. A. (1969).—Carotenoid metabolism in the commensal crab *Pinnotheres pisum*. *Comp. Biochem. Physiol.*, **30**: 803-812.

- 2) FERNÁNDEZ AGUADO, J. A., BURGOS GONZÁLEZ, J. (1980).—Carotenoid pigments in the flesh and carapace of *Aristaeomorpha foliacea* and *Heterocarpus dorsalis* (Crustacea: Decapoda). *Comp. Biochem. Physiol.* En prensa.
- 3) GILCHRIST, B. M., LEE, W. L. (1967).—Carotenoids and carotenoid metabolism in *Carcinus meanas* (Crustacea: Decapoda). *J. Zool. Lond.*, **151**: 171-180.
- 4) GILCHRIST, B. M., LEE, W. L. (1972).—Carotenoid pigments and their possible role in reproduction in the sand crab, *Emerita analoga* (Stimpson, 1857). *Comp. Biochem. Physiol.*, **42B**: 263-294.
- 5) GOODWIN, T. W. (1971).—En FLORKIN, M. & SCHEER, B. T.: *Chemical Zoology*. Academic Press. New York, **6B**: 279.
- 6) HERRING, P. J. (1968).—The carotenoid pigments of *Daphnia magna* Straus. I. The pigments of animals fed *Chlorella pyrenoidosa* and pure carotenoids. *Comp. Biochem. Physiol.*, **24**: 187-203.
- 7) HSU, W. J., CHICHESTER, C. O., DAVIES, B. H. (1970).—The metabolism of  $\beta$  carotene and other carotenoids in the brine shrimp *Artemia salina* L. *Comp. Biochem. Physiol.*, **32**: 69-79.
- 8) KATAYAMA, T., YOKOYAMA, H., CHICHESTER, C. O. (1970).—The biosynthesis of astaxanthin. I. The structure of  $\alpha$  doradexanthin and  $\beta$  doradexanthin. *Int. J. Biochem.*, **1**: 438-444.
- 9) KATAYAMA, T., KUNJAKI, Y., SHIMAYA, M., SAMESHIMA, M., CHICHESTER, C. O. (1973).—The biosynthesis of astaxanthin. XIII. The carotenoids in the crab, *Portunus trituberculatus*. *Bull. Jap. Soc. Sc. Fish.*, **39** (3): 283-287.
- 10) LENEL, R. (1961).—Sur les métabolisme des pigments carotenoids du crabe *Carcinus meanas* Linné. *Bull. Soc. Lorr. Sci.*, **1**: 1-134.
- 11) LENEL, R. (1965).—Nature et métabolisme des pigments caroténoides des téguments de *Pachygrapsus mermoratus* (Décapode Brachyoure). *C. R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **261**: 1.112-1.122.
- 12) LENEL, R. (1967).—Etude de la nature et du métabolisme des pigments caroténoides tégumentaires de *Potamon edulis* (Décapode Brachyoure). *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **92**: 109-113.
- 13) SAVOLAINEN, J. E. T., GYLLERNBERG, H. G. (1970).—Feeding of rainbow trouts with *Rhodotula sanneii* preparations. III. Amounts and qualities of carotenoids. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **3** (1): 18-20.
- 14) WOLFE, D. A., CORNWELL, D. G. (1965).—Composition and tissue distribution of carotenoids in crayfish. *Comp. Biochem. Physiol.*, **16**: 205-213.