

Revista de Investigación y Desarrollo Pesquero

Nº 4 - setiembre 1984

Director: Dr. Enrique E. Boschi

E R R A T A

REVISTA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO PESQUERO N° 4

PAG./COL./REGLON/FIG.			DONDE DICE	DEBE DECIR
10	2	26	pedido	podido
16	2	13	Grntved	Grøntved
16	2	34	tarcera	tercera
19	2	35	Porocentrum	Prorocentrum
20	2	30	Stuttgart	Stuttgart
20	2	32	Prorocentrum	Prorocentrum
65		1	Tn/Mn ²	t/Mn ²
69		3	Tn/Mn ²	t/Mn ²
71		5	Tn/Mn ²	t/Mn ²
109	2	1/2	9/150 = 0,06 ng/g	9/150 = 0,06 ng/mg

CONTRATAPA REGLON

"	3	Axselman	Akselman
"	17	conginaris	longinaris
"	18	Pendeidae	Penaeidae
"	20	lahille	Lahille

En el pie de página de las Págs. 21,49,63,81,93 y 103 del inicio de cada trabajo, donde dice Revista del Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero debe decir Rev.Invest.Des.Pesq. -

**Pigmentos carotenoides del camarón
Artemesia longinaris Bate
(Crustacea, Decapoda, Penaeidae)**

POR JOSÉ I. CARRETO * Y MARIO O. CARIGNAN **

SUMMARY

Carotenoids from caparace and internal organs of *Artemesia longinaris* were isolated and identified. The following carotenoid pigments were found in caparace: luteine, tunaxanthin, astaxanthin diester, astaxanthin monoester and free astaxanthin.

A much greater variety of pigments was isolated from internal organs: α -do-radexanthin, a fucoxanthin derivate, chlorophylls degradation products and various xanthophylls in trace amounts. These pigments are of dietary origin.

Astaxanthin in its forms was found to be the most important pigment both in caparace (95 %) and in internal organs.

In the natural environment, *A. longinaris* takes preformed astaxanthin from the diet and transfers it to body tissues.

* Investigador del INIDEP.

** Técnico del INIDEP.

INTRODUCCION

El estudio de la composición pigmentaria de los crustáceos ha sido objeto de un creciente interés por parte de los bioquímicos dada la atracción que ejerce la intensidad y diversidad de colores que presentan estos organismos.

En el caso de los crustáceos comerciales, esta atracción tiene además un importante significado práctico, ya que su aceptación en el mercado, es una función dependiente de la intensidad de su coloración (Ostrander y col., 1976; Meyers, 1977), siendo por lo tanto un índice de calidad, que se modifica notablemente en los procesos de manipulación y almacenamiento (Tsukuda, N., 1970).

Dado que los crustáceos, al igual que otros animales, son incapaces de sintetizar sus carotenoides "de novo", la fuente de los mismos se encuentra en la dieta, ya sea como pigmentos preformados o como precursores capaces de ser metabolizados y almacenados (Tanaka y col., 1976).

En el ambiente marino, las fuentes de pigmentos carotenoides son muy diversas, aunque sólo son sintetizados "de novo" por los vegetales. En condiciones de cultivo estos pigmentos deben administrarse suplementando o complementando la dieta con los carotenoides que almacenan o que pueden ser metabolizados. Por esta razón, el conocimiento de la composición y metabolismo de los carotenoides presentes en estos organismos, permite regular la calidad del producto obtenido en las prácticas actuales de maricultura (Spinelli y col. 1974; Johnson y col. 1977; Choubert 1979).

Una gran variedad de pigmentos carotenoides ha sido aislada en las distintas subclases de crustáceos, aunque en la mayoría de ellas el pigmento más abundante es la astaxantina, en su forma libre o esterificada (Tanaka y col. 1976). Sin embargo, en el cangrejo comensal *Pinnotheres pisum*, el pigmento principal es el β -caroteno (Campbell, 1969), mientras que algunas especies de *Brachyura* (*Sesarma intermedia* y *S. haema-*

tocheir) presentan elevados porcentajes de α -doradexantina y luteína (Matsuno y Watanabe 1974).

De la gran cantidad de carotenoides tomados en la dieta, sólo unos pocos pueden ser utilizados para la síntesis de astaxantina: β -caroteno, zeaxantina, luteína, y sus productos intermedios (Castillo y Lenel, 1978).

Thommen (1971) ha propuesto el siguiente esquema bioxidativo para la transformación del β -caroteno: β -caroteno \rightarrow equinenona \rightarrow cantaxantina \rightarrow fenicoxantina \rightarrow astaxantina.

Este esquema también propuesto por Katayama y col. (1972 a) para *Penaeus japonicus*, ha sido confirmado empleando carotenoides marcados (Katayama y col., 1972 b).

El mismo esquema pero con la inclusión de los correspondientes intermediarios hidroxilados (isocriptoxantina e hidroxiequinenona) ha sido propuesto por Gilchrist y Lee (1976) para el isópodo marino *Idotea resicata* y por Katayama y col. (1973 a, 1973 b y 1973 c) para la langosta *Panulirus japonicus* y el cangrejo *Portunus trituberculatus*.

Matsuno y col. (1974) han aislado del caparazón de algunas especies de langostas chatas (*Parribacus antarcticus* y *Scyllarides squamosus*) β -doradexantina, por lo que puede suponerse que dichas especies, al igual que el pez dorado *Carassius auratus* (Hata y Hata, 1972), presentan otra ruta alternativa para la síntesis de astaxantina: Zeaxantina \rightarrow β -doradexantina \rightarrow astaxantina.

Similarmente, puede admitirse que algunos crustáceos son capaces de convertir luteína en astaxantina a través de la síntesis de α -doradexantina (Matsuno y Watanabe, 1974; Castillo y Lenel, 1978) y su consiguiente transformación en β -doradexantina.

El camarón comercial, *Artemesia longinaris*, es un importante recurso pesquero de gran valor en el mercado interno argentino, y es objeto de importantes estudios tendientes a lograr su cultivo a escala comercial (Boschi, 1969; Boschi y Scelzo, 1977). Por esta razón y dada la inexis-

tencia de antecedentes al respecto, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la composición de los carotenoides de este organismo.

MATERIALES Y METODOS

Los animales analizados fueron obtenidos de la pesca diaria que realizan las lanchas de pesca costera del puerto de Mar del Plata. Antes de la extracción de los pigmentos, los animales se lavaron con agua de mar filtrada, para eliminar las partículas de algas adheridas a su superficie. Se separaron caparazones y tegumentos de órganos internos, los que se homogenizaron con acetona en un Virtis. La suspensión resultante se filtró y sobre el material remanente se realizaron nuevas extracciones, hasta decoloración del material. Los extractos acetónicos se combinaron y los pigmentos se transfirieron a éter de petróleo, se lavó con agua destilada para eliminar las trazas de acetona y fue secado sobre sulfato de sodio anhidro.

La separación de los pigmentos se realizó sobre los extractos crudos y/o saponificados por cromatografía de capa fina, empleando los siguientes sistemas: a) Gel de sílice G (Merck), 0,5 mm acetona-hexano (30:70); b) Alúmina G (Merck), benceno-éter de petróleo (10:90); c) Gel de sílice G (Merck), acetato de etilo-benceno (35:65); d) Celulosa MN 300 (Macherey-Nagel), 1 % propanol-éter de petróleo.

La saponificación del extracto y de las fracciones presentes en forma esterificada se realizó con el pigmento disuelto en etanol, al que se agregó 1:10 (v/v) de KOH acuoso al 60 %. La reacción se desarrolló en la oscuridad, a temperatura ambiente durante doce horas (Davies, 1976). Este tratamiento transforma los grupos α -hidroxicarbonilos en sus correspondientes dicetonas, por lo que la reacción permite la caracterización de estos grupos funcionales.

La identificación de los carotenoides purificados se basó en los siguientes criterios:

1. Espectros y máximos de absorción en diferentes solventes.

2. Comportamiento de los mismos en la cromatografía con carotenoides de referencia (cuando estuvieron disponibles)
3. Reducción de grupos carbonilos mediante el agregado de un cristal de borohidruro de sodio a los pigmentos disueltos en etanol 95 % (Davies, 1976).
4. Metilación de grupos alílicos con metanol acidificado (Liaaen-Jensen, 1971).
5. Deshidratación de hidroxilos alílicos conjugados, en solución clorofórmica, por adición de una gota de cloroformo saturado con ácido clorhídrico, gaseoso, seco (Davies, 1976).
6. Reordenamiento epóxido-furanoide catalizado por ácidos, por adición de ácido clorhídrico a los pigmentos disueltos en éter etílico (Liaaen-Jensen, 1971).

Todos los solventes utilizados fueron de grado analítico o espectral. Los espectros de absorción en el visible se obtuvieron empleando un espectrofotómetro de registro Beckman-DK 2A.

Los carotenoides de referencia fueron obtenidos de las siguientes fuentes: 1) β -caroteno, fucoxantina, luteína y astaxantina, fueron cedidos por Hoffman-La Roche (Basilea, Suiza); 2) Los compuestos tetrahidroxilados por reducción de astaxantina.

RESULTADOS OBTENIDOS

En la figura 1 se presenta el espectro de absorción del extracto crudo de los pigmentos extraídos del animal completo, y en la figura 2 un esquema de las fracciones inicialmente separadas de extractos saponificados y sin saponificar de las diferentes partes del organismo analizado. El análisis posterior de las mismas nos ha permitido la identificación de los siguientes pigmentos:

Astaxantina (3,3' dihidroxi - β - β - caroteno - 4,4' - diona: 3,3' dihidroxi - 4,4' - diceto - β - caroteno) y sus ésteres.

En los extractos crudos, la separación cromatográfica (sistema a), indica la existencia de

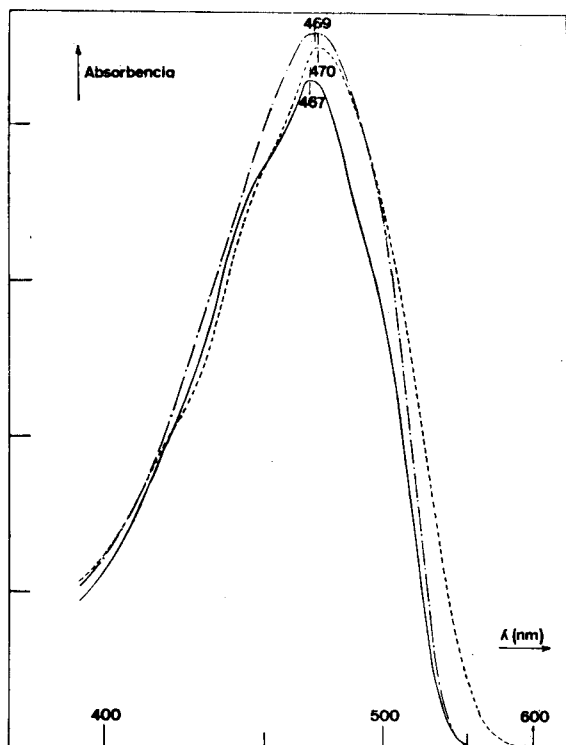


Figura 1: Espectro de absorción de luz visible del extracto crudo total de: animal entero en: (—) n-hexano, (---) etanol; y caparazón en: (-.-) n-hexano.

por lo menos tres formas diferentes de este pigmento (fracciones 2, 4 y 5; figura 2), cuya polaridad difiere marcadamente, pero que presentan idénticos espectros de absorción. El mismo es característico de los carotenoides que contienen dos o más grupos carbonilos conjugados, presentando un solo máximo simétrico a 468 nm en hexano (figura 3).

La saponificación de estas fracciones produce un solo pigmento hipofásico, ácido, que presenta un espectro de absorción simétrico alrededor de un máximo situado a 470 nm en hexano (figura 3) inseparable por cocromatografía del astaceno (β - β caroteno 3,3'; 4,4' tetrona) preparado por saponificación de astaxantina de referencia. El producto de su reducción, es idéntico al obtenido por reducción de astaxantina, presentando un espectro de absorción (figura 3) característico del β -caroteno y de la mezcla

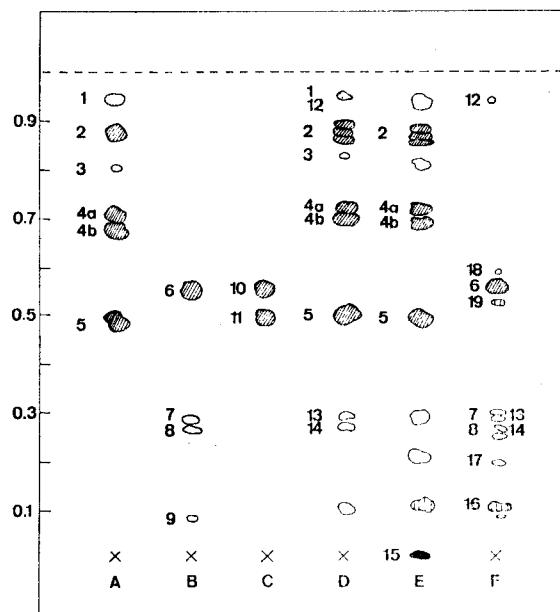


Figura 2: Separación cromatográfica inicial en capa fina (SiO_2 0,5 mm.). Acetona-Hexano (30-70). A: caparazón; B: caparazón saponificado; C: patrones de astaxantina y astaceno; D: total; E: hepatopáncreas; F: total saponificado.

isomérica de tetraoles obtenidos por reducción del astaceno (Khare y col., 1973), siendo su polaridad idéntica a la de éstos (figura 4). La metilación del producto reducido, origina una mezcla de pigmentos menos polares compatibles con los éteres monometílicos y dimetílicos de los tetraoles. En la figura 4 pueden observarse las polaridades de las fracciones separadas y también las de sus productos de transformación en relación con las de astaxantina estándar. En la tabla 1 se comparan los máximos de absorción obtenidos en los diferentes solventes empleados, en relación con los carotenoides de referencia.

Las propiedades señaladas permiten identificar a las fracciones 2, 4 y 5 como astaxantina diesterificada, astaxantina monoesterificada y astaxantina libre, respectivamente.

Es interesante señalar que en el extracto del animal completo (incluyendo órganos internos), la fracción diesterificada presenta un comportamiento cromatográfico más diverso, separándose en el sistema empleado (sistema a) tres frac-

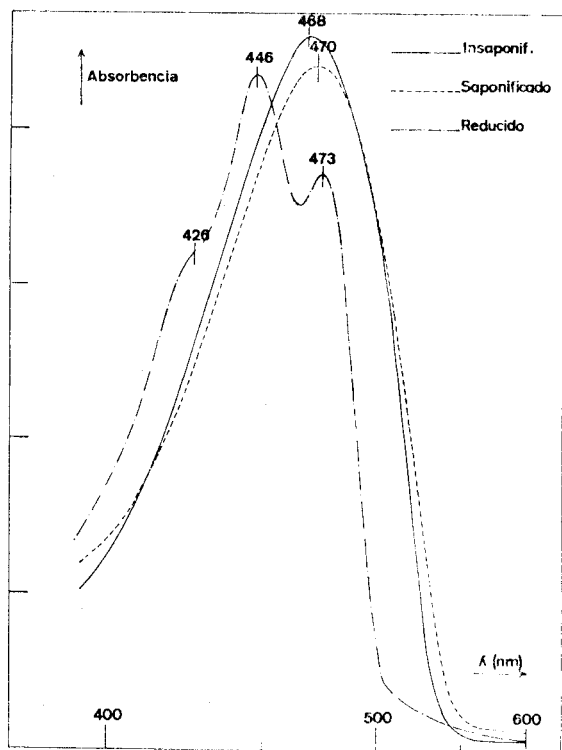


Figura 3: Espectro de absorción de luz visible de las fracciones N^o 2,4 y 5: (—) insaponificadas; (---) saponificadas; (-.-) reducidas, en n-hexano.

ciones (figura 2), que pueden relacionarse con la diversidad fisiológica de los organismos constituyentes de su dieta (Boschi, 1969).

Luteína (β - ϵ - caroteno - 3,3' diol; 3,3' dihidroxi - α - caroteno)

La cromatografía de los extractos crudos en el sistema a, muestra una banda amarilla poco polar (figura 2, fracción 1), cuyo espectro de absorción en hexano presenta sus máximos a 421, 442 y 470 nm. Por cromatografía en el sistema b, esta fracción se resuelve en dos componentes que presentan idéntico espectro de absorción (figura 5, tabla 2). La saponificación de estas fracciones produce un pigmento hipofásico amarillo ($R_f = 0,25$ en el sistema a) inseparable de luteína por cocromatografía. Sin embargo, su espectro de absorción muestra (en hexano) una estructura fina algo menor que la esperada para un sistema cromóforo similar al del α -ca-

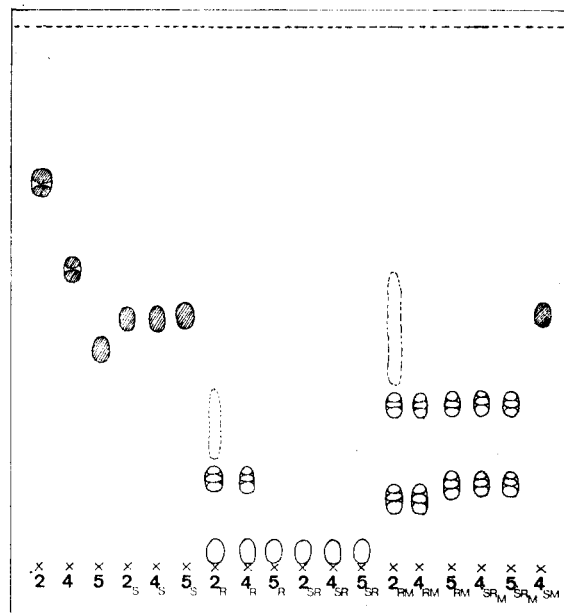


Figura 4: Cromatograma en capa fina (sistema a) de las fracciones N^o 2,4 y 5: (S): saponificadas; (R): reducidas; (SR): saponificadas reducidas; (RM): reducidas metiladas; (SR_M): saponificadas reducidas metiladas; (SM): saponificadas metiladas.

roteno y al del estándar de luteína (figura 5). Esto puede explicarse por la presencia casi constante en nuestros cromatogramas (sistema c) del isómero *cis* acompañando al isómero *trans*, lo que resulta otra característica adicional en la identificación de luteína (Björland y Aguilart Martínez, 1976).

La metilación de este pigmento produce otro pigmento menos polar, inseparable del 3'-metiléter preparado a partir de luteína en un experimento paralelo.

El test de epóxidos negativo y la reacción de deshidratación negativa, nos indican la ausencia de grupos epóxidos y la posición 3' del hidroxilo alílico.

Tunaxantina (ϵ - ϵ - caroteno - 3,3' diol; 3,3' dihidroxi - ϵ - caroteno)

La fracción 3 (figura 2), inicialmente separada en el sistema a (SiO_2 ; 30-70 Ac-Hex), fue recromatografiada en el sistema: SiO_2 ; éter de petróleo-benceno-etanol 10:2:2 v/v) separándose

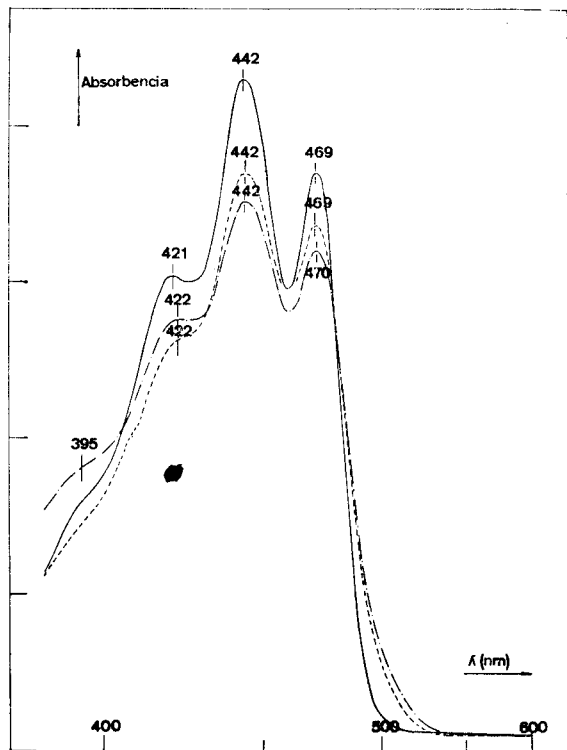


Figura 5: Espectro de absorción de luz visible de: (—) luteína estándar; (---) fracción 1a (sistema b); (-.-) fracción 1b (sistema b); en n-hexano.

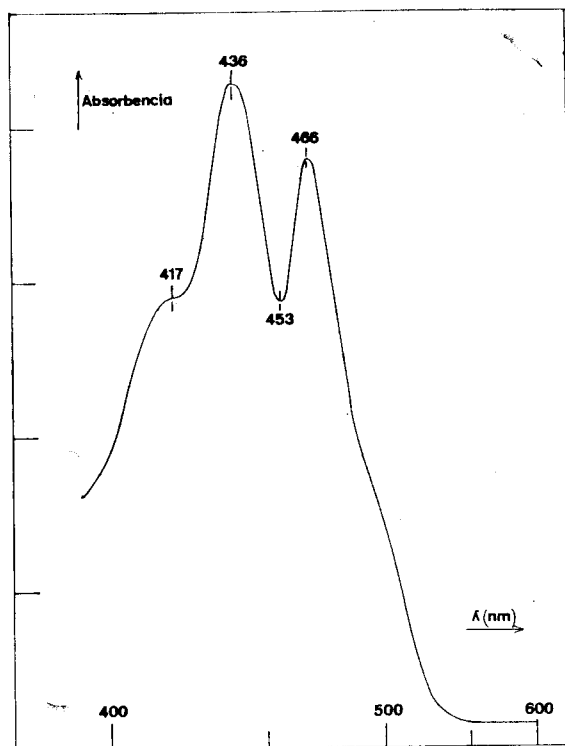


Figura 6: Espectro de absorción de luz visible de la fracción N° 3 (sistema a) en n-hexano.

en dos componentes con idéntico espectro de absorción (417, 436, 466 nm, en hexano) (figura 6). Por saponificación del mismo se obtiene un producto hipofásico que se resuelve en el sistema e (SiO_2 ; acetato de etilo-benceno 35-65) en dos fracciones.

Sus espectros son idénticos entre sí, con máximos en hexano a 414, 436 y 466 nm y una estructura fina ($\text{III/II} = 90\%$) compatible con un cromóforo $\epsilon-\epsilon$ -caroteno. Su polaridad indica la presencia de dos grupos hidroxilos y el test de epóxido la ausencia de este grupo funcional.

La resolución en dos fracciones idénticas en el sistema c (SiO_2 ; acetato de etilo-benceno 35-65) indicaría la presencia de al menos dos estereoisómeros (Bingham y Mosher, 1976; Ronnemberg y col., 1978; Matsuno y col., 1979).

α -doradexantina (3,3' dihidroxi β - ϵ -caroteno-4-ona; 3,3' dihidroxi 4-ceto- α caroteno)

Este pigmento, presente en escasa proporción en los extractos realizados con el camarón entero y con sus órganos internos, sólo pudo identificarse luego de la saponificación de los mismos: α -doradecina (fracción 19, figura 2).

Posiblemente se presente en forma de diéster, por lo que su separación de los diésteres de astaxantina resulta muy dificultosa. Su presencia en la fracción 2 explicaría, en parte, los bajos valores de los máximos de absorción del producto resultante de reducir dicha fracción (tabla 1).

El pigmento saponificado tiene carácter hipofásico y presenta una polaridad en el sistema a, algo mayor que el astaceno (fracción 19, figura 2). Su purificación indicó la existencia de una fracción que presenta un espectro de

TABLA 1

Máximos de absorción de las fracciones Nº 2, 4 y 5 (Astaxantina y sus ésteres)

	Hexano	Cloroformo	Benceno	Etolol
Fracción Nº 2				
Antes	467	481	480	472
Saponificada	470	488	486	476-8
Reducida	(422) 443 470	(431) 455 480	(432) 456 482	(426) 446 471
Saponif. reducida .	(426) 445 472	(436) 458 486	(438) 459 488	(428) 449 476
Fracción Nº 4				
Antes	468	486	484	476
Saponificada	470	488	485	476-8
Reducida	(426) 446 473	(434) 458 484	(437) 459 486	(428) 448 474
Saponif. reducida .	(426) 447 473	(436) 458 484	(438) 459 485	(428) 448 474
Fracción Nº 5				
Antes	468	486	484	476
Saponificada	470	488	486	476
Reducida	(426) 447 474	(436) 458 487	(438) 459 488	(428) 449 476
Saponif. reducida .	(426) 446 473	(436) 458 484	(438) 459 486	(428) 449 476
β - Caroteno Patrón	426 449 475	439 461 488	439 461 488	428 450 476
Astaxantina Patrón				
Antes	468-9	487	485	476
Reducida	426 450 476 (515)	436 458 487	438 459 487	428 450 476

TABLA 2

Máximos de absorción de las fracciones Nº 1 (Luteína) y Nº 3 (Tumaxantina)

	Hexano	Cloroformo	Benceno	Etolol
Fracción 1a	421 442 470	430 454 481	431 456 482	422 444 472
Fracción 1b	421 442 470	430 454 481	431 456 482	422 444 472
Fracción 3	417 436 466	426 447 476	428 448 478	—

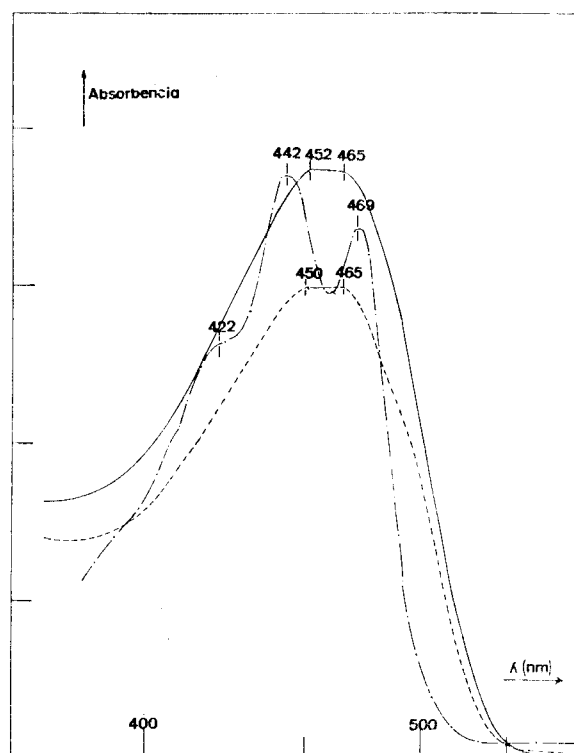


Figura 7: Espectro de absorción de luz visible de la fracción N° 19 (sistema a) en: (—) éter etílico; (---) n-hexano; (-.-) reducida en n-hexano.

absorción característico (figura 7) con simetría alrededor de un amplio achatamiento en el máximo de absorción, situado entre 450 y 465 nm. El máximo de absorción de dicha banda coincide con el señalado para el isómero *cis* de α -doradecina (Katayama y col., 1970).

La reducción de dicha banda origina un pigmento amarillo, cuyo espectro de absorción presenta tres máximos (422, 442 y 469 nm en hexano), siendo típico de un cromóforo con estructura como la del α -caroteno. Su polaridad es intermedia entre la que presentan los dioles (por ejemplo, luteína) y los tetraoles obtenidos por reducción de astaxantina.

Fracciones no identificadas; derivado de fucoxantina.

Esta fracción sólo fue aislada en los extractos totales del camarón (figura 2, fracción 16). Di-

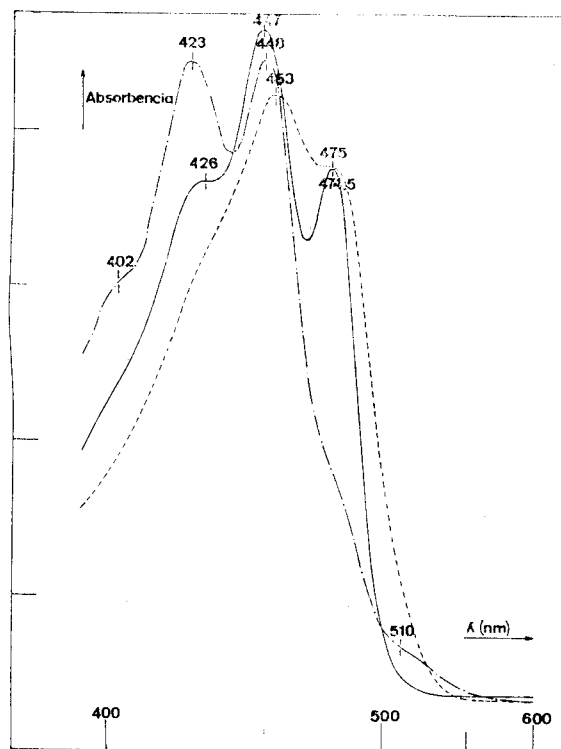


Figura 8: Espectro de absorción de luz visible de la fracción N° 16: (---) n-hexano; (-.-) reducida en n-hexano; y de fucoxantina estándar: (—) n-hexano.

cha banda presenta un espectro de absorción en hexano con máximos a (430), 453 y 475 nm y poca estructura fina (figura 8), la cual se pierde totalmente en solventes polares. Esta es una característica de los carotenoides que presentan un grupo carbonilo conjugado en la cadena poliénica (Liaaen-Jensen, 1971; Davies, 1975). Por reducción se obtienen dos productos isoméricos menos polares ($R_f = 0,21$ y $0,17$ en el sistema a), que presentan idéntico espectro de absorción y cuyos máximos se encuentran desplazados hacia menores longitudes de onda (402, 423 y 448 nm en hexano) en aproximadamente 30 nm, incrementándose además la estructura fina del espectro. Este comportamiento revela la presencia de un cromóforo octadiénico conjugado con un grupo carbonilo situado en la cadena poliénica similar al de fucoxantina y sus derivados (Bonnett, 1969; Galasko y col., 1969; Hallenstvet y col., 1977). El resultado negativo del test para

grupos epóxidos, sugiere que el mismo puede tratarse de isofucoxantanol. Sin embargo, su presencia en la fracción saponificada y el máximo de absorción en etanol (462 nm) no son coincidentes con lo señalado para este pigmento. Intentos posteriores de obtener mayor cantidad de pigmento del hepatopáncreas del camarón dieron resultados negativos, evidenciándose al mismo tiempo la ausencia de productos de degradación de las clorofilas, anteriormente presentes (figura 2, fracción 15), lo que indica su probable origen vegetal.

Fracciones menores

En las diversas separaciones realizadas sobre el extracto total y órganos internos y en las conducentes a la purificación de los pigmentos identificados, invariablemente se presentan otras fracciones cuya naturaleza e identidad no ha sido establecida, dada su presencia en cantidades traza.

De ellas únicamente, la fracción 9 se presenta en el caparazón. El origen de las fracciones restantes debe relacionarse con los pigmentos tomados en la dieta y contenidos en el hepatopáncreas del animal, de manera similar al derivado de fucoxantina detectado.

Las características de algunas de dichas fracciones se presentan en la tabla 3.

DISCUSION

El estudio realizado nos indica que la composición en carotenoides del camarón *Artemesia longinaris*, es relativamente simple, si se la compara con la de otras especies de crustáceos (Fernández y Burgos, 1981). El principal carotenoide del caparazón es astaxantina ($\cong 95\%$), que se encuentra presente en sus formas libre, monoesterificada y diesterificada. En proporciones mucho menores, se presentan luteína y tunaxantina, ambos en forma esterificada. Es interesante notar el predominio de las formas esterificadas sobre las libres, ya que aquellas han sido consideradas como las más activas en el metabolismo de los carotenoides (Hata y Hata, 1976). Además de los pigmentos mencionados, se ha observado la presencia en cantidades traza de un pigmento que por su espectro de absorción y polaridad parece tratarse de un triol derivado del α -caroteno.

El neto predominio de astaxantina, así como la ausencia de diversos carotenoides intermedios de la síntesis de astaxantina (Thommen, 1971; Katayama y col., 1972 b; Matsuno y Watanabe, 1974; Gilchrist y Lee, 1976; Castillo y Lenel, 1978), parece ser una característica de los Peneidos, ya que en la mayoría de las espe-

TABLA 3
Algunas características de las fracciones, no identificadas, presentes en el animal entero.

Fracción N° (Fig. N° 1)	Máximos de absorción						Test de epóxidos	Reducción Na BH ₄	Rf (SiO ₂ ; Ac-Hex.; 30:70)
	Hexano			Etanol					
9	420	441	472	—			(—)	(—)	0.09
12	416	439	468	420	440	470	(—)	(—)	0.92
18	419	438	468	420	440	470	(—)	(—)	0.60
13	418	440	470	420	442	468	(—)	(+)	0.30
17	416	440	468	416	440	468	(+)	(—)	0.25

cias analizadas la astaxantina representa más del 90 % del total de los carotenoides, siendo mucho menores (y no constantes) los porcentajes de tunaxantina, dihidroxi-*pirardixantina* y fenicoxantina. En *Penaeus japonicus*, por el contrario, se ha detectado un mayor número de intermediarios, aunque en cantidades traza (Tanaka y col., 1976).

Ciertas especies de *Macrura*, *Brachyura* y *Anomura*, presentan una mayor diversidad pigmentaria, siendo mucho menor la importancia relativa de la astaxantina. Algunas especies de langostas (*Scyllarides squamosus*, *Panulirus japonicus*) contienen elevadas proporciones de β -doradexantina (Matsuno y col., 1973; 1974), mientras que α -doradexantina es el principal pigmento de ciertas especies de *Brachyura* (*Sesarma haematocheir*, *S. intermedia*) (Matsuno y Watanabe, 1974), siendo el β -caroteno el pigmento mayor del cangrejo comensal *Pinnotheres pisum* (Campbell, 1969). Sin embargo, no puede establecerse ninguna generalización que involucre un criterio taxonómico, ya que especies de un mismo orden presentan entre sí marcadas diferencias en la naturaleza y composición de sus principales carotenoides. Además, la misma especie parece presentar marcadas variaciones de composición, como en el caso de la langosta *Panulirus japonicus* (Matsuno y col., 1973; Tanaka y col., 1976) y del cangrejo *Carcinus maenas* (Czeczuga, 1975).

Katayama y col. (1973 c) han sugerido una clasificación de los animales acuáticos, basada en las características de los mismos, para sintetizar astaxantina. Entre los crustáceos, distinguen un grupo de especies que transforman β -caroteno en astaxantina en sus órganos internos, de otro formado por aquellas especies que en sus órganos internos los mismos sólo producen intermediarios (por ejemplo equinenona) que son transferidos y luego metabolizados en las células de otras partes del cuerpo.

La ausencia de esos productos intermediarios al menos en cantidades detectables, y de los correspondientes a la bioxidación de zeaxantina

y luteína (Castillo y Lenel, 1978) en el caparazón de *A. longinaris*, sugiere su inclusión en el primero de los grupos señalados.

Aunque se observa una mayor variedad de pigmentos en sus órganos internos, tampoco hemos detectado en el camarón los diversos intermediarios que nos indicarían una elevada actividad bioxidativa. En ellos también predomina astaxantina, en sus formas libre y esterificada presentándose además de luteína y tunaxantina, α -doradexantina y un derivado de fucoxantina. También en dichos extractos se observa la presencia de productos de degradación de clorofilas (no feofitinas) y varias xantofilas en muy escasa proporción, que no han sido identificadas.

Puede por lo tanto admitirse que la presencia de estos pigmentos en el camarón tiene su origen en la dieta. Boschi (1969; com. personal) ha señalado que la dieta del camarón *A. longinaris* presenta un espectro muy diversificado, en el que predominan restos de algas pardas, restos de crustáceos, diatomeas y espículas de esponja, además de la presencia siempre constante de partículas irreconocibles de detrito, que lo caracterizan como organismo excavador-detritívoro.

Nuestros resultados coinciden con lo señalado, ya que aunque en el hepatopáncreas predominan los pigmentos de origen animal (astaxantina) también se presentan los de origen vegetal, entre los que se destacan el derivado de fucoxantina—principal carotenoide de algas pardas y diatomeas— y algunos productos de degradación de las clorofilas (clorofilidas y/o feofórbidos). La presencia de alloxantina en el cangrejo comensal *Pinnotheres pisum* (Campbell, 1969), de fucoxantina en los cirripedios *Lepas fascicularis* y *L. anacles* (Herring, 1971) y de peridinina—principal pigmento de los dinoflagelados— en *L. fascicularis* (Fox y col., 1967) ha sido interpretada de igual manera, habiéndose señalado que dichos pigmentos, a pesar de su abundancia, no pueden ser metabolizados a astaxantina (Fox y col., 1978) en virtud de su compleja estructura (Bonnett y col., 1969; Strain y col., 1971).

Debe destacarse que dado su origen y la diversidad del régimen dietético del camarón (Boschi, 1969), la presencia de esos pigmentos en el hepatopáncreas es muy variable. En algunas ocasiones sólo pudimos detectar astaxantina, en sus diversas formas.

Se puede concluir por lo tanto que en la naturaleza, *A. longinaris* adquiere de la dieta su pigmento principal preformado (como astaxantina libre o esterificada), el que es luego transferido a las diversas partes de su cuerpo. Esto, sin embargo, no significa que no posea la capacidad de transformar β -caroteno, y/o zeaxantina y luteína en astaxantina —lo que solamente puede comprobarse administrando al mismo carotenoides específicos en dietas controladas—, sino que en condiciones naturales dichos mecanismos no son cuantitativamente importantes.

BIBLIOGRAFIA

- BINGHAM, A.; MOSHER, H. S. y ANDREWES, A. G. (1977). Epimeric 3,3'-dihydroxi- ϵ - ϵ . Carotenes from the skin of the yellow Costa Rica frog, *Atelopus chiriquiensis*. Chem. Commun. 96-97.
- BJÖRLAND, T. y AGUILAR MARTÍNEZ, M. (1976). Carotenoids in red algae. Phytochemistry, 15, 291-296.
- BONNETT, R.; MALLAMS, A. K.; SPARK, A. A.; TEE, J. L.; WEEDON, B.C.L., y MC CORMICK, A. (1969). Carotenoids and related compounds. Part XX. Structure and reactions of fucoxanthin. J. Chem. Soc. (1969 c.), 429-454.
- BOSCHI, E. (1969). Estudio biológico pesquero del camarón *Artemesia longinaris* Bate de Mar del Plata. Bol. Inst. Biol. Marina, Mar del Plata, 18, 1-47.
- BOSCHI, E. y SCELZO, M. (1977). Desarrollo larval y cultivo del camarón comercial de Argentina *Artemesia longinaris* Bate (Crustacea, Decapoda, Penaeidae), F.A.O., Informes de Pesca Nº 159, 1, 287-327.
- CAMPBELL, S. A. (1969). Carotenoid metabolism in the commensal crab (*Pinnotheres pisum*). Comp. Biochem. Physiol., 30, 803-812.
- CASTILLO, R. y LENEL, R. (1978). Determination and metabolism of carotenoid pigments in the hermit crab *Clibanarius erythropus* Latreille (1818). Syn. Cl. *Misanthropus* Heller (1863). Comp. Biochem. Physiol., 59 B, 67-73.
- CHOUBERT, G. (Jr.), (1979). Tentative utilization of spirulin algae as a source of carotenoid pigments for rainbow trout. Aquaculture, 18, 135-143.
- CZECZUGA, B. (1975). Carotenoids in the crab, *Carcinus maenas* L. of Ofotfjord (Nortland, Norway). Comp. Biochem. Physiol., 51 B, 309-311.
- DAVIES, B. H. (1976). En: "The Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" (ed. by T. W. Goodwin). Vol. 2, Academic Press, New York, p. 38-155.
- FERNÁNDEZ, J. A. y BURCOS, J. (1981). Carotenoid pigments in the fles and caparace of *Aristaeomorpha foliacea* and *Heterocarpus dorsalis* (Crustacea, Decapoda). Comp. Biochem. Physiol., 69 B, 559-575.
- FOX, D. L.; SMITH, V. E., y WOLFSON, A. (1967). Disposition of carotenoids in the blue goose barnacle, *Lepas fascicularis*. Experientia, 23, 965-967.
- FOX, D. L.; WILKIE, D. W., y HAXO, F. T. (1978). Carotenoid fractionation in the plumose anemone *Metridinium* II. Search for dietary sources of ovarian astaxantina. Comp. Biochem. Physiol., 59 B, 289-294.
- GILCHRIST, B. M. y LEE, W. L. (1976). The incorporation of ^{14}C β -carotene into the marine isopod *Idotea resicata* (Stimpson, 1857) and the biosynthesis of canthaxanthin. Comp. Biochem. Physiol., 54 B, 343-346.
- HALLENSTVET, M.; RYBERG, E., y LIAAEN-JENSEN, S. (1978). Animal carotenoids. XIV. Carotenoids of *Psammechinus miliaris* (Sea urchin). Comp. Biochem. Physiol., 60 B, 173-175.
- HATA, M. y HATA, M. (1972). Carotenoid pigments in gold fish - IV. Carotenoid metabolism. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 38, 331-338.
- HATA, M. y HATA, M. (1976). Carotenoid metabolism in fancy red carp *Cyprinus carpio* II. Metabolism of ^{14}C -Zeaxanthin. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 42, 203-205.
- HERRING, P. J. (1971). The major carotenoid pigments of six species of barnacle. Experientia 27, 1027-1028.
- JOHNSON, E. A.; CONKLIN, D. E., y LEWIS, M. J. (1977). The yeast *Phaffia rhodozyma* as a directory pigment source for salmonids and crustaceans. J. Fish. Res. Board. Can., 34 (12): 2417-2421.
- KATAYAMA, T.; KAMATA, T., y CHISCHESTER, C. O. (1972 a). The biosynthesis of a staxanthin. VI. The carotenoids in the prawn, *Penaeus japonicus* Bate. Part II. Int. J. Biochem., 3, 363.
- KATAYAMA, T.; KAMATA, T.; SHIMAYA, M.; DESHIMARU, O., y CHISCHESTER, C. O. (1972 b). The biosynthesis of astaxanthin. VIII. The conversion of labelled β -carotene 15-15'- 3H_2 into astaxanthin in prawn *Penaeus japonicus* Bate. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 38, 1171-1175.

Debe destacarse que dado su origen y la diversidad del régimen dietético del camarón (Boschi, 1969), la presencia de esos pigmentos en el hepatopáncreas es muy variable. En algunas ocasiones sólo pudimos detectar astaxantina, en sus diversas formas.

Se puede concluir por lo tanto que en la naturaleza, *A. longinaris* adquiere de la dieta su pigmento principal preformado (como astaxantina libre o esterificada), el que es luego transferido a las diversas partes de su cuerpo. Esto, sin embargo, no significa que no posea la capacidad de transformar β -caroteno, y/o zeaxantina y luteína en astaxantina —lo que solamente puede comprobarse administrando al mismo carotenoides específicos en dietas controladas—, sino que en condiciones naturales dichos mecanismos no son cuantitativamente importantes.

BIBLIOGRAFIA

- BINGHAM, A.; MOSHER, H. S. y ANDREWES, A. G. (1977). Epimeric 3,3'-dihydroxi- ϵ - ϵ . Carotenes from the skin of the yellow Costa Rica frog, *Atelopus chiriquiensis*. Chem. Commun. 96-97.
- BJÖRLAND, T. y AGUILAR MARTÍNEZ, M. (1976). Carotenoids in red algae. Phytochemistry, 15, 291-296.
- BONNETT, R.; MALLAMS, A. K.; SPARK, A. A.; TEE, J. L.; WEEDON, B.C.L., y MC CORMICK, A. (1969). Carotenoids and related compounds. Part XX. Structure and reactions of fucoxanthin. J. Chem. Soc. (1969 c.), 429-454.
- BOSCHI, E. (1969). Estudio biológico pesquero del camarón *Artemesia longinaris* Bate de Mar del Plata. Bol. Inst. Biol. Marina, Mar del Plata, 18, 1-47.
- BOSCHI, E. y SCELZO, M. (1977). Desarrollo larval y cultivo del camarón comercial de Argentina *Artemesia longinaris* Bate (Crustacea, Decapoda, Penaeidae), F.A.O., Informes de Pesca N° 159, 1, 287-327.
- CAMPBELL, S. A. (1969). Carotenoid metabolism in the commensal crab (*Pinnotheres pisum*). Comp. Biochem. Physiol., 30, 803-812.
- CASTILLO, R. y LENEL, R. (1978). Determination and metabolism of carotenoid pigments in the hermit crab *Clibanarius erythropus* Latreille (1818). Syn. Cl. *Misanthropus* Heller (1863). Comp. Biochem. Physiol., 59 B, 67-73.
- CHOUBERT, G. (Jr.), (1979). Tentative utilization of spirulin algae as a source of carotenoid pigments for rainbow trout. Aquaculture, 18, 135-143.
- CZECZUGA, B. (1975). Carotenoids in the crab, *Carcinus maenas* L. of Ofotfjord (Nortland, Norway). Comp. Biochem. Physiol., 51 B, 309-311.
- DAVIES, B. H. (1976). En: "The Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments" (ed. by T. W. Goodwin). Vol. 2, Academic Press, New York, p. 38-155.
- FERNÁNDEZ, J. A. y BURGOS, J. (1981). Carotenoid pigments in the fles and caparace of *Aristaeomorpha foliacea* and *Heterocarpus dorsalis* (Crustacea, Decapoda). Comp. Biochem. Physiol., 69 B, 559-575.
- FOX, D. L.; SMITH, V. E., y WOLFSON, A. (1967). Disposition of carotenoids in the blue goose barnacle, *Lepas fascicularis*. Experientia, 23, 965-967.
- FOX, D. L.; WILKIE, D. W., y HAXO, F. T. (1978). Carotenoid fractionation in the plumose anemone *Metridinium* II. Search for dietary sources of ovarian astaxantina. Comp. Biochem. Physiol., 59 B, 289-294.
- GILCHRIST, B. M. y LEE, W. L. (1976). The incorporation of ^{14}C β -carotene into the marine isopod *Idotea resecata* (Stimpson, 1857) and the biosynthesis of canthaxanthin. Comp. Biochem. Physiol., 54 B, 343-346.
- HALLENSTVET, M.; RYBERG, E., y LIAAEN-JENSEN, S. (1978). Animal carotenoids. XIV. Carotenoids of *Psammechinus miliaris* (Sea urchin). Comp. Biochem. Physiol., 60 B, 173-175.
- HATA, M. y HATA, M. (1972). Carotenoid pigments in gold fish - IV. Carotenoid metabolism. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 38, 331-338.
- HATA, M. y HATA, M. (1976). Carotenoid metabolism in fancy red carp *Cyprinus carpio* II. Metabolism of ^{14}C -Zeaxanthin. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 42, 203-205.
- HERRING, P. J. (1971). The major carotenoid pigments of six species of barnacle. Experientia 27, 1027-1028.
- JOHNSON, E. A.; CONKLIN, D. E., y LEWIS, M. J. (1977). The yeast *Phaffia rhodozyma* as a dietary pigment source for salmonids and crustaceans. J. Fish. Res. Board. Can., 34 (12): 2417-2421.
- KATAYAMA, T.; KAMATA, T., y CHISCHESTER, C. O. (1972 a). The biosynthesis of a staxanthin. VI. The carotenoids in the prawn, *Penaeus japonicus* Bate. Part II. Int. J. Biochem., 3, 363.
- KATAYAMA, T.; KAMATA, T.; SHIMAYA, M.; DESHIMARU, O., y CHISCHESTER, C. O. (1972 b). The biosynthesis of astaxanthin. VIII. The conversion of labelled β -carotene 15-15'- $^3\text{H}_2$ into astaxanthin in prawn *Penaeus japonicus* Bate. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 38, 1171-1175.