

ASTAXANTHIN: SENYAWA ANTIOKSIDAN KAROTEN BERSUMBER DARI BIOTA LAUT

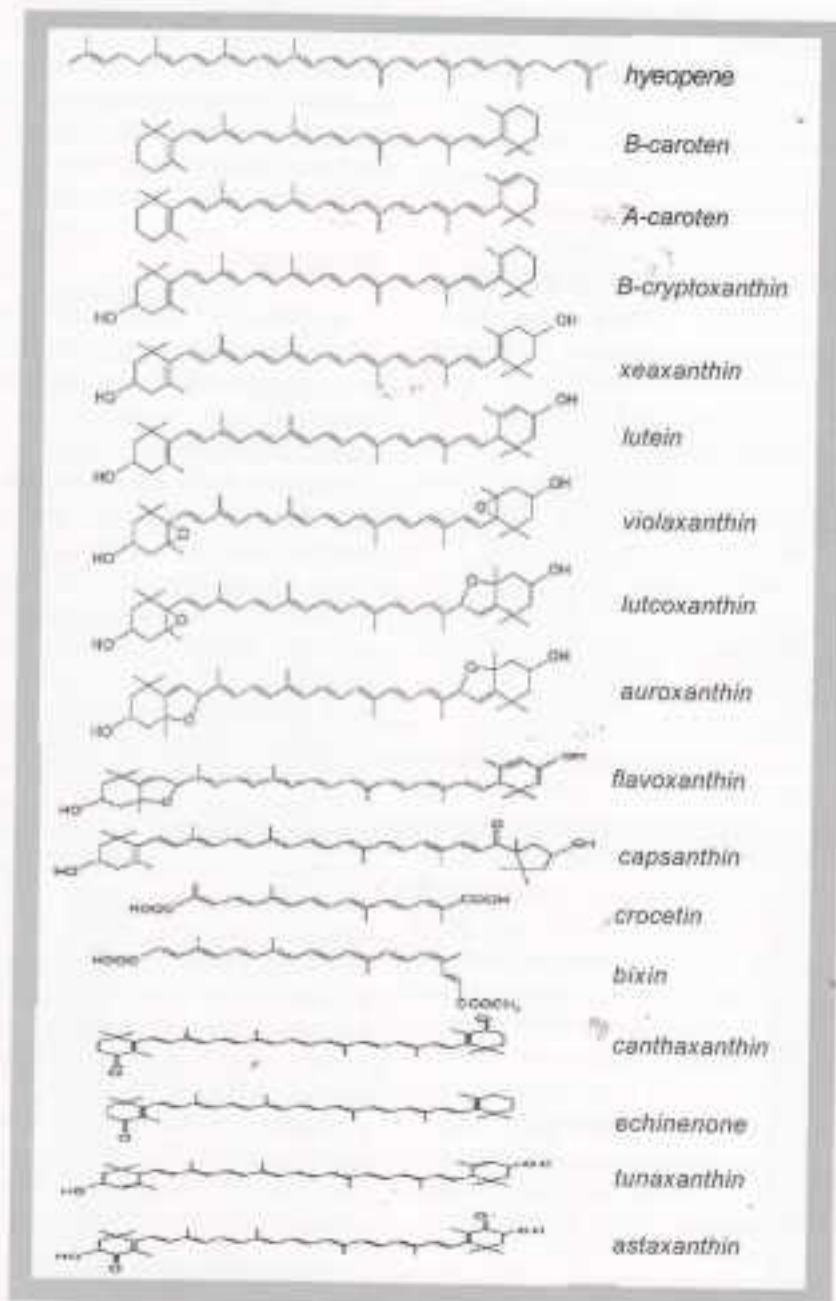
Ifah Munifah dan Thamrin Wikanta

Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi
Kelautan dan Perikanan

PENDAHULUAN

Meskipun berbagai jenis antioksidan dalam makanan telah berkontribusi dalam pencegahan penyakit, namun sejumlah riset yang telah dilakukan lebih memfokuskan pada tiga jenis antioksidan yakni vitamin E, vitamin C dan karotenoid karena berperan penting sebagai nutrisi yang diperlukan dalam metabolisme tubuh manusia.

Karotenoid merupakan sekelompok pigmen merah, oranye, dan kuning yang dapat ditemukan baik pada buah, umbi maupun daun tanaman, juga dalam daging hewan yang mengonsumsi tanaman yang mengandung karoten. Senyawa karotenoid memiliki aktivitas antioksidan, beberapa diantaranya adalah sebagai prekursor vitamin A. Sejumlah karoten yang penting yaitu berupa α -karoten, β -karoten, likopen, lutein, zeaxanthin, dan β -cryptoxanthin (Langseth, 1995; Zhao *et al.*, 2004; Schulz *et al.*, 2005). Beberapa sumber senyawa karoten yaitu: α -karoten pada wortel, β -karoten pada sayuran hijau dan buah-buahan berwarna kuning-oranye, likopen pada tomat dan sayuran hijau, lutein dan zeaxanthin pada jagung dan sayuran berwarna hijau gelap, misalnya brokoli dan bayam, β -cryptoxanthin pada buah jeruk. Lebih dari 400 jenis senyawa karoten telah ditemukan dalam tumbuhan tingkat tinggi, alga, dan juga bakteri. Karoten dari tumbuhan merupakan komponen esensial untuk proses fotosintesis



Gambar 1. Struktur kimia senyawa-senyawa karotenoid (Rodriguez, 2001; Schulz *et al.*, 2005).

dan bertanggung jawab terhadap pewarnaan merah, oranye, dan kuning pada buah, sayuran dan bunga. Selain itu karoten ini juga merupakan prekursor untuk proses pigmentasi pada hewan laut,

kuning telur, dan lemak globulin yang bertindak sebagai sumber vitamin A (Rodriguez, 2001; Park et al., 2002).

Karotenoid merupakan senyawa yang memiliki struktur kimia tetraterpen C₄₀ yang tersusun dari satuan isoprena (C₅), termasuk pada kelas hidrokarbon, dapat juga berupa turunan senyawa beroksigen seperti senyawa *xanthophylls* (Rodriguez, 2001; Masaya, 2004). Gambar 1 merupakan struktur kimia senyawa karoten.

Jenis senyawa karoten yang paling berlimpah di alam adalah β -karoten yang merupakan senyawa provitamin A, memiliki aktivitas antioksidan sangat kuat. Senyawa antioksidan akan berinteraksi dalam tubuh manusia secara sinergis dengan senyawa antioksidan lain untuk melindungi kerusakan yang diakibatkan oleh reaksi oksidasi. Sebagai contoh, vitamin E dapat memproteksi molekul β -karoten dari peristiwa oksidasi (*sparing effects*) (Paniagua & Liñan, 2000).

Proses terjadinya reaksi oksidasi oleh radikal bebas kemungkinan berkontribusi pada pembentukan kanker dan berbagai jenis penyakit lain yang bersifat non bakterial dan non viral. Studi awal telah mengindikasikan bahwa beberapa antioksidan khususnya β -karoten sangat bermanfaat bagi penderita kanker tahap awal seperti *oral-leukoplakia*, kanker paru-paru, *larynx*, kanker payudara, *esophagus* dan juga pencegah penyakit jantung (Langseth, 1995; Svilaas, et al., 2004).

Karotenoid merupakan sekelompok pigmen alami larut lemak yang dapat ditemukan dalam fitoplankton dan beberapa jenis fungi serta bakteri. Warna merah, oranye, dan kuning yang nampak pada buah dan sayuran berasal

dari karotenoid. Beberapa hewan laut seperti salmon dan udang pemakan tumbuhan yang mengandung lebih dari 700 jenis senyawa yang merupakan penyusun kelompok karotenoid, menyebabkan hewan tersebut memiliki warna yang cerah. Karotenoid bukan hanya sekedar pigmen, namun juga merupakan antioksidan. Di antara senyawa karoten tersebut yang memiliki aktivitas paling baik sebagai antioksidan adalah astaxanthin (Kurashige, 1990; Naguib, 2000).

Astaxanthin

Astaxanthin adalah senyawa pigmen dari laut dengan struktur molekul sedemikian rupa sehingga membuatnya menjadi aktif sebagai antioksidan. Antioksidan merupakan suatu agen yang bisa menghambat terjadinya proses oksidasi. Sejumlah produk nutrisi alami dapat menetralkan efek oksidasi dari radikal bebas dan senyawa beracun lainnya. Studi banding antara astaxanthin dan jenis karoten lainnya telah memperlihatkan bahwa astaxanthin memiliki aktivitas antioksidan 10 kali lebih kuat dari kelompok karoten berupa β -karoten, canthaxanthin, lutein, dan zeaxanthin (Naguib, 2000). Studi banding lainnya juga telah dilakukan yakni antara senyawa astaxanthin dan vitamin E sebagai pencegah oksidasi pada lemak, hasilnya menunjukkan bahwa astaxanthin memiliki efektivitas 100-500 kali lebih baik dari vitamin E dalam hal pencegahan peroksidasi lemak secara *in vivo* (Kurashige, 1990).

Kandungan astaxanthin dalam rumput laut memiliki aktivitas menghambat paparan sinar UV dan juga memiliki efek protektif terhadap terbentuknya radikal bebas yang diproduksi oleh foto-oksidasi akibat paparan sinar UV. Stahl et al. (2000) dan Hawkins

(2003) telah mempelajari efek protektif dari astaxanthin, β -karoten dan retinol dalam melawan foto-oksidasi akibat paparan sinar UV. Hasilnya memperlihatkan bahwa astaxanthin lebih efektif dalam hal mengurangi terbentuknya senyawa polyamine, yaitu suatu senyawa yang dapat menyebabkan kerusakan kulit. Pada suatu kelompok percobaan (*treatment group*) yang telah mengkonsumsi astaxanthin, terbentuk jenis senyawa polyamine lebih sedikit dari kelompok kontrol, sedangkan kelompok yang tidak mengkonsumsi astaxanthin (*control group*) akan tidak terlindungi dari paparan UV sehingga mengalami kerusakan kulit akibat dari terbentuknya senyawa polyamine sebesar 4,1 kali lipat lebih besar dari kelompok percobaan yang telah mengkonsumsi astaxanthin. Studi ini menyimpulkan bahwa astaxanthin bekerja dengan cara menghasilkan enzim yang menguraikan senyawa polyamine akibat dari proses radiasi UV (Stahl et al., 2000).

Penelitian juga menunjukkan bahwa astaxanthin memiliki aktivitas *cardioprotective* melalui kemampuannya menurunkan oksidasi HDL (kolesterol baik) yang merupakan agen pentransfer kolesterol dalam darah. Untuk membentuk fungsi jantung yang sehat maka diperlukan kandungan HDL yang tinggi dan kandungan LDL (kolesterol jahat) yang rendah dalam aliran darah. Asupan astaxanthin selama 30 hari akan meningkatkan kandungan kolesterol HDL menjadi 57mg/dL, sedangkan kandungan LDL menurun dari 12,5 mg/dL menjadi 9,6 mg/dL (Munifo dalam Hawkins, 2003). Persyaratan untuk jantung yang sehat adalah kandungan HDL minimal 42,4 mg/dL.

Astaxanthin dapat ditemukan pada biota laut diantaranya pada alga hijau *Haematococcus pluvialis*, pada beberapa jenis

ikan seperti ikan salmon, tuna dan trout, juga terdapat pada kelompok krustasea (misal udang, lobster, dan kepiting/rajungan) serta ragi *Phaffia rhodozyma*. Penelitian terhadap ekstrak lobster *Homarus astacus* menghasilkan suatu senyawa aktif yang terkarakterisasi sebagai astaxanthin (Naguib, 2000; Paniagua & Liñan, 2000). Hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa keberadaan astaxanthin berlimpah di alam ini, namun hampir semuanya terdapat dalam konsentrasi yang rendah. Biota laut yang paling memungkinkan sebagai sumber astaxanthin adalah alga hijau *Haematococcus pluvialis* yang juga mengandung jenis senyawa karoten lainnya berupa lutein, likopen dan β -karoten. Keberadaan astaxanthin dalam mikroalga ini biasanya berupa ester dari berbagai macam asam lemak. Senyawa perantara dalam pembentukan karoten pada biota laut yaitu berupa echinenone dan canthaxanthin yang sering terdeteksi sebagai senyawa karoten minor. Senyawa karoten mayor pada jenis ikan tuna yaitu tunaxanthin (Rodriguez, 2001).

Berdasarkan pemaparan di atas, maka akan sangat bermanfaat jika dilakukan penelitian mengenai isolasi senyawa astaxanthin dalam upaya pemanfaatan biota laut untuk menggali potensi organisme laut.

Beberapa Sifat Fisika dan Kimia dari Senyawa Karoten

Pemahaman yang baik mengenai sifat fisika dan kimia pada senyawa karoten akan memudahkan analisis untuk menentukan karotenoid dengan hasil reliabilitas yang lebih baik.

Sifat Solubilitas

Karotenoid bersifat lipofilik, artinya tidak larut dalam air tetapi

larut dalam pelarut organik berupa aseton, alkohol, etil eter, petroleum eter, heksan, toluena, kloroform, dan etil asetat. Senyawa karoten berupa xantophyll akan larut lebih baik dalam metanol dan etanol, sedangkan karotenoid berbentuk kristal akan sulit untuk dilarutkan dalam pelarut di atas tetapi akan lebih mudah larut dalam pelarut benzena dan diklorometan. Kelarutan β -karoten, xantophyll, dan lutein dalam pelarut THF (tetra hidro furan) akan lebih baik (Rodriguez, 2001; Schutz *et al.*, 2005).

Absorpsi Cahaya

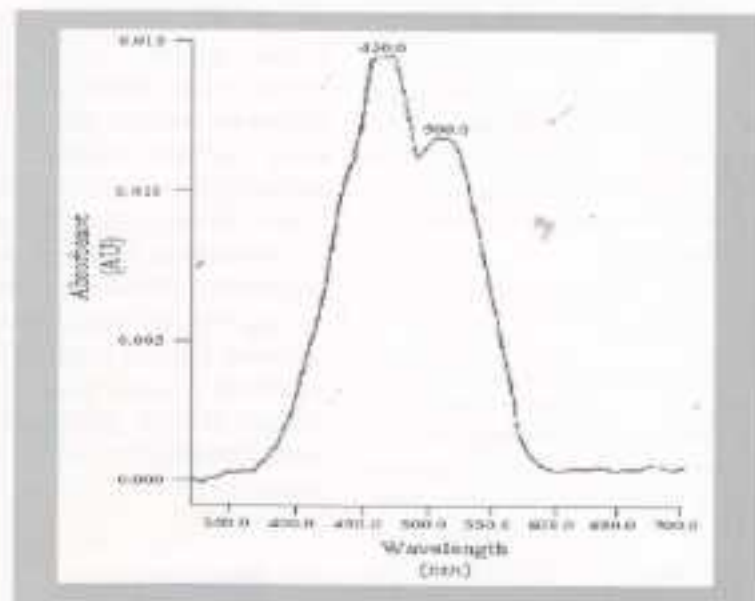
Struktur kimia dengan ikatan rangkap terkonjugasi yang merupakan gugus kromopor menyebabkan karotenoid memiliki spektrum absorpsi *visible* yang bermanfaat sebagai dasar identifikasi dan analisa kuantitatif. Warna yang dimilikinya memungkinkan analisis untuk memonitor langkah-langkah dalam menganalisa senyawa karoten. Perubahan warna karoten selama analisa memberikan indikasi pada

pendegradasian dan modifikasi struktur (Rodriguez, 2001; Isaacson *et al.*, 2004).

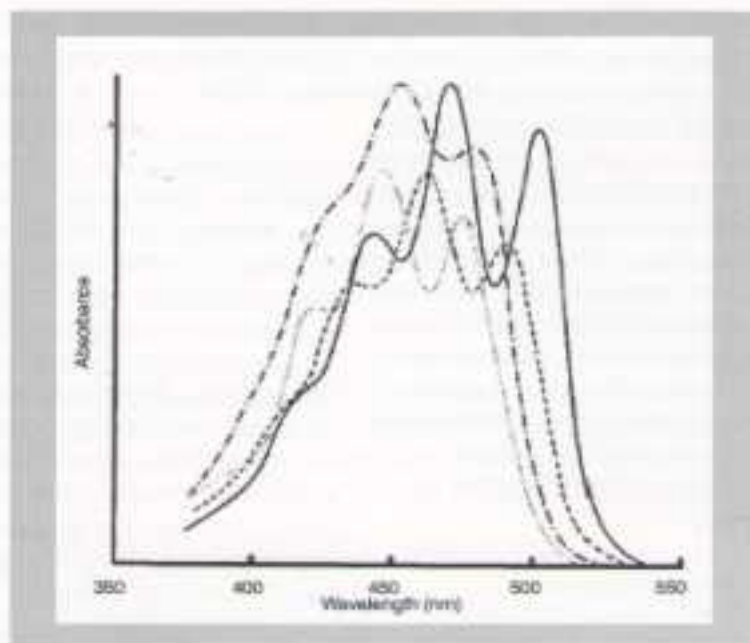
Spektroskopi *UV-Visible* merupakan instrumen yang paling sering digunakan untuk menganalisa senyawa karoten (Rodriguez, 2001; Zhao *et al.*, 2004). Sebagian besar senyawa karoten akan mengabsorpsi pada 3 panjang gelombang yang berbeda, sehingga menghasilkan 3 spektra. Semakin besar bilangan konjugasi pada ikatan rangkap, maka akan semakin besar nilai λ max. Gambar 2 dan 3 memperlihatkan spektra *UV-Visible* dari beberapa senyawa karoten.

Sifat Adsorpsi dan Partisi

Terdapatnya substituen oksigen akan meningkatkan sifat adsorpsi, sifat ini akan tergantung pada tipe, jumlah, dan lokasi dari gugus fungsi yang mengikat oksigen pada senyawa karoten. Hal ini diperlihatkan pada kromatografi lapisan tipis plat silika dengan menggunakan pelarut 3% metanol dalam benzena atau 5% metanol dalam toluena, semua karoten



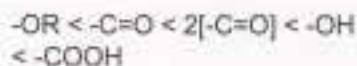
Gambar 2. Spektra *UV-Visible* dari β -karoten standar (Zhao *et al.*, 2004; Schulz *et al.*, 2005).



Gambar 3. Spektra UV-Visible dari Likopen (—), γ -karoten (---), β -karoten (-.-.-) dan α -karoten (-.-.-) dalam pelarut petroleum eter (Rodriguez, 2001).

dalam sampel akan terelusi bersamaan dengan Bergeraknya pelarut pada plat silika, sedangkan xantophyll akan terdistribusi dalam plat tergantung pada jumlah dan jenis substituen yang ada di dalamnya (Zhao *et al.*, 2004).

Gugus hidroksil banyak mempengaruhi proses adsorpsi akan tetapi pada reaksi metilasi, asetilasi, dan silisasi akan mengurangi efek ini. Afinitas gugus karbonil lebih kecil daripada gugus hidroksil. Kontribusi gugus fungsional pada afinitas adsorpsi akan meningkat sesuai dengan urutan berikut:



Berdasarkan sifat kimia dan fisika yang telah dipaparkan tersebut, maka diharapkan terdapat beberapa pilihan metode analisa yang dapat memberikan hasil dengan presisi dan akurasi tinggi sehingga mendekati yang sebenarnya (*precise and accurate*).

Karena senyawa karotenoid dianalisa menggunakan cahaya

absorpsi pada daerah *visible*, maka akan sangat memungkinkan terjadi interferensi dari senyawa non karoten. Untuk mengurangi kesalahan tersebut, maka diperlukan teknik analisa tersendiri. Misal, untuk antosianin bersifat larut dalam air. Senyawa ini tidak akan terekstraksi dengan karoten dan akan terpisahkan selama proses partisi. Untuk pigmen klorofil, dapat dieliminasi melalui proses saponifikasi, jika proses ini tidak berhasil maka langkah selanjutnya adalah kromatografi kolom. Melalui kromatografi kolom ini, klorofil harus dapat terpisahkan dari karoten. Masalah umum yang sering muncul dalam analisa senyawa karoten adalah adanya interferensi suatu jenis karoten dengan karoten lainnya selama pengukuran dan kesalahan dalam mengidentifikasi jenis suatu karotenoid.

KESIMPULAN

Karotenoid merupakan sekelompok pigmen alami larut lipid

berwarna merah, oranye, dan kuning yang dapat ditemukan pada buah, umbi, maupun daun tanaman, juga dalam daging hewan yang mengkonsumsi tanaman yang mengandung karoten.

Beberapa jenis karoten yang telah dikenal antara lain β -karoten, lutein, lycopen, dan astaxanthin. Diantara senyawa karoten tersebut yang memiliki aktivitas paling baik sebagai antioksidan adalah astaxanthin. Senyawa astaxanthin memiliki aktivitas antioksidan 10 kali lebih kuat dari kelompok karoten berupa β -karoten, canthaxanthin, lutein, dan zeaxanthin, juga berpotensi sebagai *cardioprotective*. Astaxanthin dapat ditemukan pada biota laut di antaranya pada alga hijau *Haematococcus pluvialis*, pada beberapa jenis ikan seperti ikan salmon, tuna dan *trout*, juga terdapat pada kelompok krustasea (udang, lobster, dan kepiting/rajungan) serta ragi *Phaffia rhodozyma*. Sebagai upaya menggali potensi organisme laut, maka akan sangat bermanfaat jika dilakukan penelitian mengenai isolasi senyawa astaxanthin dari biota laut mengingat potensinya sebagai antioksidan, bersifat *cardioprotective* dan sebagai *UV-protector*.

DAFTAR PUSTAKA

- Hawkins, E.B. 2003. Astaxanthin and oxidative stress. *Journal of Natural Pharmacy*, October, p. 20-21
- Isaacson, T., Ohad, I., Beyer, P. and Hirschberg, J. 2004. Analysis in vitro of the enzyme CRTISO establishes a poly-cis-carotenoid biosynthesis pathway in plants. *J. Am.Soc.Plant Physiology*, December (136), p. 4246-4255.
- Kurashige, M. 1990. Inhibition of oxidative injury of biological membranes by astaxanthin. *Physiological Chemistry and Medical NMR*, 22 (1):27-38
- Langseth, L. 1995. *Oxidants, Antioxi-*

- dants, and Disease Prevention. International Life Science Institute Press, Belgium
- Masaya, K. 2004. Accumulation of carotenoids and expression of carotenoid biosynthetic genes during maturation in citrus fruit. *J. American Society of Plant Biologists*. 2(134): 824-837.
- Naguib, Y.M.A. 2000. Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids. *Journal of Agricultural Chemicals*. 48:1150-1154
- Paniagua-Michael, J. and Liñan-Cabello, M. 2000. Carotenoids and retinoids metabolites as precursors of receptors-specific bioactive compounds. *Avances en nutrición acuícola V. Memorias del V Simposium Internacional de Nutrición Acuicola*. 19-22 Noviembre, 2000. Mérida, Yucatán, Mexico.
- Park, H., Kreunen, S.S., Cuttriss, A.J., Della, P.D. and Pogson, B.J. 2002. Identification of the carotenoid isomerase provides insight into carotenoid biosynthesis, prolamellar body formation, and photomorphogenesis. *J. American Society of Plant Biologists*. 14 (2): 321-332.
- Rodriguez, D. B. 2001. *A Guide to Carotenoid Analysis in Food*. ILSI Press, International Life Sciences Institute, Washington.
- Schulz, M., Baranska, R. and Baranski. 2005. *Potential of NIR-FT-Raman Spectroscopy in Natural Carotenoid Analysis*. Published online 26 January 2005 in Wiley Inter Science (www.interscience.wiley.com).
- Stahl, W., Heinrich, U., Jungmann, H., Sies, H. and Tronnier, H. 2000. Carotenoids and carotenoids plus vitamin e protect against ultraviolet light induced erythema in humans. *Journal of American Society for Clinical Nutrition*. 71: 795-798.
- Svilaas, A., Sakhi, A.K., Andersen, L.F., Svilaas, T., Strøm, E.C., David, R., Jacobs, Jr., Ose, L. and Blomhoff, R. 2004. Intakes of total antioxidants in coffee, wine, and vegetables are correlated with plasma carotenoids in humans. *Journal of American Society for Nutritional Sciences*. 22: 562-567.
- Zhao, B., Tham, S.Y., Lu, J., Lai, M.H., Lee, L.K.H. and Mochala, S.M. 2004. Simultaneous determination of vitamin C, E, and β -carotene in human plasma by HPLC with photodiode-array detection. *J. Pharm Pharmacol Sci*. 7 (2): 200-2004.