

ANÁLISIS COMPARATIVO QUÍMICO Y NUTRICIONAL DE PIMENTONES DE LA REGIÓN DEL NOA

LLANOS, C.E.¹; MANFREDI A.P.¹; OVANDO J.A.¹; TERESCHUK, M.L.¹;
ALVAREZ, A.R.², ALBARRACÍN, P.M.¹

Cátedra de Química Orgánica ¹. Cátedra de Química Analítica II ². Departamento de Ingeniería de Procesos y Gestión Industrial. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología. Universidad Nacional de Tucumán. Av. Roca 1800. 4000, Tucumán, Argentina. Tel:0381-4364093. Int. 7724. E-mail: mtereschuk@herrera.unt.edu.ar

1. RESUMEN

La actividad productiva de pimentón en Argentina se concentra en los valles calchaquíes: 70% del volumen en Catamarca y el resto distribuido entre Salta y Tucumán. La importancia del pimentón y de su oleorresina se debe al gran poder colorante que posee y su sabor picante. Dado que se tratan de productos naturales atóxicos son ampliamente utilizados en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Considerando la importancia de las características organolépticas originadas en su composición química, y el valor agregado que se adquiere en el mercado comercial mediante la cuantificación de estos compuestos, se plantea un análisis comparativo químico y nutricional de diferentes muestras de pimentones de la variedad de *Capsicum annuum* (Solanacea) de Santa María (Catamarca); La Poma, Payogasta y Cachi Adentro (Salta), y de una muestra Comercial (Alicante I.A.) como referencia. La obtención de oleorresina se realizó mediante la extracción por maceración, utilizando acetona como solvente. Las oleorresinas se analizaron por cromatografía en columna (CC) y capa fina (CCF) para determinar cualitativamente su contenido de capsaicina. También se cuantificó la capsaicina de las muestras mediante espectroscopia. El color en pimentón y en oleorresina se determinó por el método ASTA 20-1 propuesto por la American Spice Trade Association. Por último se realizó el análisis nutricional según el Código Alimentario Argentino (CAA2008), evaluando humedad, cenizas, extracto etéreo y fibra bruta. Los rendimientos de extracción más altos correspondieron a Santa María, Payogasta y Comercial (16%), seguidos por Cachi Adentro (13%) y La Poma (12%). En la caracterización por Cromatografía en capa fina se determinó la presencia de capsaicina en todas las muestras, y en el análisis cuantitativo se encontraron concentraciones aceptables de los principios pungentes (capsaicina). Con las muestras de Santa María se obtuvieron los valores más altos de Color ASTA en oleorresina, y todas las muestras dieron valores aceptables dentro del rango de Color ASTA en pimentón.

2. INTRODUCCIÓN

El pimentón es el producto resultante de la molienda de pimientos rojos maduros, sanos, limpios y secos, libre de plagas o enfermedades; tiene gran importancia su oleorresina que sirve como colorante en la cocina doméstica y en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética.

Desde punto de vista alimenticio, comercial y tecnológico la coloración roja del pimentón y oleorresina es uno de los criterios de calidad fundamental y expresa el contenido total de carotenoides. El valor comercial del pimiento para pimentón y oleorresina depende únicamente del poder colorante o color por lo que la cuantificación del contenido de pigmentos carotenoides es de gran interés.

El color se puede determinar por diversos métodos, como el Standard MSD-10 propuesto por The Mayonnaise and Salad Dressin Institute, el método ASTA 20-1 propuesto por la American Spice Trade Association y el método Standard EOA de la Esencial Oils Association. A nivel internacional, el método más aceptado para determinar la calidad de pimentón y oleorresina es el método ASTA 20-1 propuesto por la American Spice Trade Association que establece los grados ASTA en base al color de la muestra o color extractable.

En Argentina el pimiento seco se comercializa sobre la base de la presencia de frutos manchados, de buen color, etc. estableciéndose categorías de uso común, como primera, segunda selección y esencia de acuerdo a la calidad del fruto. Según el Código Alimentario Argentino, en el artículo 1233 se fijan 3 categorías de pimentón de acuerdo a su composición: extra, seleccionado y común.

El rendimiento de obtención de oleorresina es un factor significativo a tener en cuenta en el aspecto agroindustrial con la finalidad de cultivar variedades de pimientos con contenidos de pigmentos que incrementen el valor agregado del producto.

Los derivados del pimiento seco integran, junto con el orégano, el coriandro y la pimienta, el grupo de especias más difundidas en nuestro país, que en conjunto totalizan el 70% del consumo del rubro.

La actividad productiva en nuestro país se concentra en los Valles Calchaquíes: 70% del volumen en Catamarca (especialmente en los Departamentos de Santa María y Belén) y el resto distribuido entre Salta (Cachi, Molinos, Cafayate y Angastaco) y Tucumán. Se calcula que existen alrededor de 10.000 productores de pequeñas dimensión, lo que contribuye a que sus productos operen dentro de la economía no formal, sin un control adecuado de calidad derivando en la comercialización de estos a un menor costo.

3. OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo realizar el análisis comparativo químico y nutricional de muestras de la variedad *Capsicum annuum* (Solanacea) procedentes de distintos departamentos de las provincias de Salta y Catamarca

4. METODOLOGÍA

4.1. *Muestras*. Se analizaron muestras de pimentón de Santa María (Catamarca); Cachi, La Poma, Payogasta (Salta); comercial (Alicante I.A.); y una muestra de pimiento seco procedente de Santa María. En las determinaciones de laboratorio se realizaron los análisis por duplicado.

4.2 *Color extractable o Contenido total de carotenoides en pimentón*

Se pesaron 100 mg. de cada pimentón y se llevaron a un matraz de 100 ml con acetona. Se agitó durante 15 minutos y se dejó en reposo durante 4 horas a temperatura ambiente y en la oscuridad

Posteriormente se llevó una alícuota de la solución a una celda fotométrica para medir la absorbancia a 460 nm, usando acetona como blanco. Las mediciones espectrofotométricas se realizaron en un equipo SP-2000 SPECTRUM, de acuerdo a las especificaciones del método ASTA 20.1 inciso C de American Spice Trade Association (ASTA)

El cálculo del color en unidades ASTA se determinó según la siguiente expresión:

$$Color_{ASTA} = \frac{Absorbancia \text{ del extracto de acetona a } 460 \text{ nm} \times 16,4 \times I f}{Peso \text{ muestra en gramos}} \quad (1)$$

I f = Factor de corrección Instrumental

I f = 0.600 / A_s

A_s = Absorbancia de la solución Standard de color

4.3. Extracción de oleorresina

El proceso de extracción de oleorresina se realizó mediante el siguiente procedimiento: Se usó como solvente de extracción acetona en una relación polvo-disolvente de 10g/100 ml. a temperatura ambiente (20° C), tiempo de digestión de 4 días y protegido de la luz. Se filtró para separar el residuo de extracción y el extracto de acetona - oleorresina. Se concentró en evaporador rotatorio al vacío (Buchi).

4.4 Color extractable o contenido total de carotenoides en oleorresina

Se pesaron 100 mg. de oleorresina, se llevaron a un matraz de 100 ml y la muestra se disolvió en acetona.. Se agitó durante 15 minutos, luego se transfirió 10 ml a otro matraz y enrasó a 100 ml con acetona. Se filtró usando Double ring N° 102, y se llevó una porción de la solución a una celda fotométrica para medición de la absorbancia a 460 nm usando acetona como blanco. Las mediciones espectrofotométricas se realizaron en un equipo SP-2000 SPECTRUM, de acuerdo a las especificaciones del método ASTA 20.1 inciso E de la American Spice Trade Association.

El cálculo del color en unidades ASTA se determinó según la siguiente expresión:

$$Color \text{ ASTA} = \frac{Absorbancia \text{ del extracto de acetona a } 460 \text{ nm} \times 164 \times I f}{\text{Peso de la muestra en gramos}} \quad (2)$$

Peso de la muestra en gramos

4.4.1. Separación de capsaicina por Cromatografía en columna

Preparación de la columna: Se utilizó una columna de 15 mm de diámetro interno y 25 cm de largo .Se preparó una suspensión con 10 g de Silicagel G Merck (35-70 mesh) con el solvente menos polar (*n*-hexano) y se procedió al relleno de la columna.

Siembra: se disolvieron 100 mg de la oleorresina en la mínima cantidad de solvente de elución, *n*-hexano. Se sembró en la columna la solución preparada.

Elución: Se realizó una desarrollo en gradiente. Se comenzó con *n*-hexano (100%) y luego con mezclas *n*-hexano-acetato de etilo (70:30), (50:50), (70:30) y acetato de etilo 100%. Se recogieron fracciones de 3 ml.

Análisis de las fracciones: Las fracciones recogidas se analizaron mediante CCD para observar los distintos componentes del extracto de *Capsicum* sp., entre ellos la capsaicina y seguir el curso de la separación. El desarrollo *n*-hexano-acetato de etilo

(2:1) y se revela la placa con luz UV a 259 nm o con solución alcohólica de ácido fosfomolibdico y posterior calentamiento a 110° C.

Las fracciones que tienen el mismo contenido se unen en el mismo balón y se concentran en evaporador rotatorio (Buchi).

4.4.2. Determinación cuantitativa de capsaicina

Se realizó la determinación cuantitativa de capsaicina según la NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-119-SSA1-1994. Brevemente: Se pesaron 5 g de muestra de pimentón en un matraz. Se agregaron 100 ml de metanol al 70%, agitando por 30 minutos. Se dejó reposar la solución por 5 minutos y se filtró. Se distribuyó esta solución en matraces de 100 ml y se los preparó de la siguiente manera:

	Matraz 1	Matraz 2	Matraz 3	Matraz 4
Solución filtrada	4,00 ml	4,00 ml	-	-
Agua destilada	17.8 ml	16.8 ml	19 ml	18 ml
HCl 1 N	1 ml	-	1 ml	-
NaOH 1 N	-	2 ml	-	2 ml
Valor Determinado	A1	A2	A3	A4

Las soluciones se mezclaron en los matraces y se enrasaron a 100 ml con metanol. se evaluaron las absorbancias de las 4 soluciones a 248 y 296 nm (lámpara de deuterio, cubeta de cuarzo). Los cálculos se realizaron según (3) y (4).

Cálculos:

$$\text{a) a } 248 \text{ nm} \frac{[(A2 - A1) - (A4 - A2)] \times 2500}{314 \times W} = \% \text{ de capsaicina} \quad (3)$$

$$\text{a) a } 296 \text{ nm} \frac{[(A2 - A1) - (A4 - A3)] \times 2500}{127 \times W} = \% \text{ de capsaicina} \quad (4)$$

Donde:

2500 = dilución.

314 y 127 = factores de corrección.

W = Peso de la muestra en g.

4.5 Análisis Nutricional

Se realizaron las determinaciones establecidas por el Código Alimentario Argentino, artículo 1233, según AOAC Official Methods of Analysis (1995) y modificatoria 2008:

- agua a 50° C y al vacío
- Cenizas a 550°C s/subs. seca
- Cenizas Insoluble en HCl al 10%
- Extracto etereo s/subs. seca
- Fibra bruta, s/subs.
- Color ASTA (modificatoria 2008 CAA)

5. RESULTADOS

La determinación cuantitativa del alcaloide responsable de la pungencia del pimentón, el rendimiento en la extracción de oleorresina y la determinación del color mediante los grados ASTA, se muestran en la Tabla 1.

Los rendimientos de extracción más altos correspondieron a Santa María, Payogasta y Comercial (16%), Cachi Adentro (13%) y La Poma (12%).

Se separó por columna la capsaicina y se detectó que en las fracciones intermedias aparecía el compuesto en todas las muestras.

El análisis cuantitativo arrojó resultados aceptables dentro de los límites conocidos.

Las muestras de Santa María, de donde proviene el 70% de la producción de pimentones, dieron los valores más altos de Color ASTA en oleorresina, un factor a tener en cuenta desde el punto de vista agroindustrial.

Tabla 1. Determinación cuantitativa de capsaicina, color ASTA y rendimiento de extracción en oleorresina.

Muestra	Color ASTA en oleorresina (° ASTA)	% Capsaicina (248 nm)	Rendimiento de oleorresina (%)
Santa María	988	1.92	16
Payogasta	471	1.67	16
Comercial	960	0.85	16
Cachi Adentro	509	2.14	13
La Poma	351	2.28	12

En cuanto al análisis nutricional según el Código Alimentario Argentino (CAA2008), evaluando humedad, cenizas, extracto etéreo y fibra bruta y color ASTA, los valores pueden verse en la Tabla 2, en comparación con los porcentajes límites para las distintas clases de pimentones. Los valores más cercanos a los correspondientes al pimentón “extra” fueron alcanzados por Santa María y Comercial, mientras que Payogasta se acercó a los porcentajes correspondientes a pimentones “seleccionados” seguidos por Cachi Adentro y La Poma que cumplieron los límites fijados para pimentones “comunes”.

Tabla 2. Análisis nutricional de pimentones y porcentajes establecidos por norma vigente (CAA, 2008).

Muestra	% Humedad	% Cenizas	% Cenizas Insolubles	% Extracto Etéreo	Color ASTA (° ASTA)	% Fibra
Santa María	8,3	7,95	0,90	16	301	11,4
Payogasta	6,6	6,23	2,4	16	157	10,5
Comercial	6,6	7,5	0,8	16	226	19,7
Cachi Adentro	8	6	2,3	13	171	10,1
La Poma	8,9	8,18	1,5	12	121	13,4
Pimentón Extra *	12,0	8,0	1,0	15	120	23
Pimentón Seleccionado*	12,0	8,5	1,0	18	90	26
Pimentón Común*	12,0	9,0	1,0	20	70	31

* Porcentajes máximos aceptados (CAA, CapXVI)

6. . CONCLUSIONES

Todos los pimentones analizados contenían capsaicina, siendo Cachi y la Poma, los pimentones que mayor porcentaje poseían del alcaloide.

De acuerdo de acuerdo al Código Alimentario Argentino (CAA2008), evaluando humedad, cenizas, extracto etéreo y fibra bruta y color ASTA en el análisis nutricional, podemos decir que el pimentón de Santa María podría clasificarse como “Extra”; el que proviene de Payogasta como “Seleccionado” y los pimentones de Cachi adentro y la Poma como “comunes”,

7. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración de los Sres. Ricardo Llanos y Federico Maza por la provisión de las muestras.

8. BIBLIOGRAFÍA

Belitz, H. D.; Grosch, W. (1985) Química de los alimentos. Ed. 1era. España, Acribia S.A.

Cardona. R., Lopera M., Montoya R., et al. (2006) OBTENCIÓN DE OLEORRESINA DE PIMENTÓN (*Capsicum annum* L.). vol.13, no.1, p.05-09. ISSN 0121-4004

Código Alimentario Argentino (2008). Capítulo XVI Correctivos y Coadyuvantes. Art 1233. Pp 6. (www.anmat.gov.ar/CODIGO/CAA)

Esti, M.; Panfili, G.; Marconi, E.; Trivisonno, M. (1997) Valorization of the honey from the Molise region trough physicochemical, organoleptic and nutritional assesement. Food Chemistry, 58 (1-2), 125-128.

Fernández-Trujillo P (2007) Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante I.Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones GRASAS Y ACEITES, 58 (3), 252-263

Pérez-Gálvez A, Mínguez-Mosquera MI, Garrido-Fernández J, Lozano-Ruiz MM y Montero-de-Espinosa V. (2004) Correlación entre unidades asta-concentración carotenoide en pimentones.Predicción de la estabilidad del color durante el almacenamiento. Grasas y Aceites Vol. 55. Fasc. 3: 213-218 213

Wagner, H., Blatt, S., y Zgainski, E. M. (1984). Plant Drug Analysis-a Thin-layer Chromatography Atlas (170 fotos coloreadas), (trad. T. A. Scott). New York: Springer-Verlag.

Otras fuentes consultadas

www.sagpya.gov.ar. Dirección de Agricultura, SAGPyA - INDEC - Universidad Nacional de Salta -Coordinación de Delegaciones, SAGPyA – CLAVES

www.inta.gov.ar/region/catla . INTA Catamarca