

OBTENCIÓN DE OLEORRESINA DE PIMENTÓN (*Capsicum annuum L.*)

EXTRACTION OF OLEORESIN FROM SWEET PEPPER (*Capsicum annuum L.*)

Jhon A. CARDONA. R.¹, Guillermo L. LOPERA M.¹, Alejandra M. MONTOYA R.¹, Ana M. MONTOYA V.¹,
Juan D. PEÑA A.¹, Manuela GIL M.¹, Julie F. BENAVIDES¹, María R. CAICEDO R.¹, Luis A. RÍOS^{1*}
y Gloria M. RESTREPO V.¹

Recibido: Febrero 8 de 2006 Aceptado: Marzo 23 de 2006

RESUMEN

La oleorresina de pimentón (*Capsicum annuum L.*) contiene fundamentalmente carotenoides, capsaicinoides y algunas vitaminas. Tradicionalmente se usa en la industria alimentaria. Se obtiene mediante un proceso en las siguientes etapas: a) escaldado, b) troceado, c) secado, d) molienda, y e) extracción con solventes volátiles (hexano, acetona, acetato de etilo). Los pigmentos que se extraen se analizan mediante HPLC en fase reversa y se comparan con la oleorresina de paprika comercial importada por la empresa TECNAS®. El rendimiento que se obtiene en el laboratorio está entre 3% y 6%. Los resultados muestran la importancia del escaldado y del secado: el escaldado permite alcanzar una humedad del 13,56% en 320 min (sin escaldar en el mismo tiempo se llega al 21,01%) y el secado posibilita la extracción con solventes.

Palabras clave: *capsicum annuum*, colorantes naturales, carotenoides, extracción con solventes, secado.

ABSTRACT

Oleoresin from sweet pepper (*Capsicum annuum L.*), which contains mainly carotenoids, capsacinoids and some vitamins, has been currently used in the food industry. and is obtained with the following procedure: a) scalding, b) chopping, c) drying, d) milling, and e) solvent extraction (hexane, acetone, ethyl acetate). Extracted pigments are analyzed using reverse phase HPLC and the results are compared with the oleoresin obtained from comercial paprika imported by TECNAS®. The yield achieved in the laboratory is 3-6%. The results show that scalding and drying are important: the scalding allows to reach an humidity of 13.56% in 320 min (without scalding the humidity reached is 21.01%) and the drying allows extraction with solvents.

Key words: *capsicum annuum*, natural colorants, carotenoids, solvent extraction, drying.

1 Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A.A. 1226 Medellín - Colombia

* Autor a quien se debe dirigir la correspondencia: larios@udea.edu.co

INTRODUCCIÓN

Colombia cuenta con una gran variedad de cultivos de especies hortícolas, entre las cuales merece especial mención el pimentón, hortaliza que adquiere cada día más importancia por sus múltiples usos a nivel industrial y en el mercado en fresco. De la oleorresina de paprika proveniente de pimentón (*Capsicum annuum L.*) se obtiene una de las más altas concentraciones de carotenoides derivados de fuentes vegetales. El uso de oleorresinas es prático y económico, ya que no requiere de grandes espacios para su almacenamiento y permite preservar el producto por más tiempo; además, son de interés sus propiedades nutricionales, farmacológicas y colorantes (1). La tendencia hacia alimentos cada vez más naturales restringe el uso de colorantes artificiales debido a que éstos pueden tener actividad importante en la aparición de tumores y de enfermedades cardiovasculares (2). Actualmente, la oleorresina que se consume en la industria alimentaria y farmacéutica colombiana se importa principalmente de Estados Unidos; sin embargo, es factible aprovechar recursos naturales con los que cuenta el país.

El término *paprika* se emplea para identificar el producto industrial del pimentón rojo, deshidratado y molido; la *oleorresina* es el extracto obtenido de la paprika y se compone básicamente de carotenoides, capsaicinoides y vitaminas; los carotenoides le dan el color y los capsaicinoides su carácter pungente (3). El pimentón que se usa en este trabajo es de la variedad dulce (*Capsicum annuum L.*) que se cultiva en el suroriente antioqueño y el norte del Valle del Cauca, y se caracteriza por su baja pungencia y alta capacidad colorante (4).

En la actualidad se utilizan diversas técnicas para la extracción de oleorresinas; la más reciente es la extracción con fluidos supercríticos, pero la más común es la extracción con solventes, tradicionalmente con hexano. Sin embargo, el calor y la luz favorecen la degradación de los carotenoides por isomerización o rompimiento de las moléculas que hace que se pierdan las propiedades nutricionales, farmacológicas y colorantes (1). En esta investigación se disminuye el tiempo de exposición de la oleorresina al calor mediante el escaldado del pimentón fresco, además se procura que la manipulación y el almacenamiento de la paprika se lleven a cabo con baja luminosidad.

Para la obtención de la oleorresina del pimentón, el material fresco se somete a escaldado, troceado,

secado, molienda y extracción con solvente. La oleorresina finalmente se analiza mediante HPLC en fase reversa y espectroscopía, y se compara con la oleorresina extraída de una paprika comercial (importada por TECNAS[®]). El principal parámetro que se usa para la evaluación comercial de la paprika es la calidad del color, que normalmente se determina por el método ASTA (American Spice Trade Association)-20 (5), el cual mide el contenido de pigmento en unidades de color. Los principales carotenoides presentes en la oleorresina del pimentón son: β -caroteno, zeaxantina, anteraxantina, violaxantina, capsantina y capsorubina (1).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y solventes

Como sustancia de referencia (no se cuenta con estándares) se usa una muestra comercial de paprika TECNAS[®], con un tamaño de partícula de 60 mallas (serie Taylor). Los solventes que se emplean para la extracción de oleorresina de pimentón son: hexano, acetona y acetato de etilo, todos de grado comercial, los cuales están regulados por los organismos gubernamentales de la Unión Europea (6); el hexano también está sujeto a la legislación colombiana (7).

Material vegetal

El pimentón que se usa en esta investigación proviene del norte del Valle del Cauca y del suroriente antioqueño, es fresco y maduro (color rojo intenso).

PROCEDIMIENTO

Escaldado

Es un procedimiento que inactiva la lipoxigenasa, enzima catalizadora de la descomposición oxidativa de los carotenoides, además mejora color, textura, sabor, y provoca un reblandecimiento de los tejidos lo que permite disminuir el tiempo de secado y de extracción (8). El pimentón fresco se escalda durante cinco minutos a 60C. Los resultados de pruebas a otras temperaturas y a otros tiempos no son buenos; el pimentón se decolora a altas temperaturas y se reblandece y se vuelve inmanejable con más de cinco minutos de escaldado a temperaturas menores a 60C.

Troceado

Al pimentón escaldado se le retira la semilla y se lo corta en tirillas de aproximadamente 0.5 x 3 cm.

Secado

Las tirillas se secan en un secador de tunel, con intercambiador de aletas y sin recirculación de aire. El tiempo de secado es de 5 h, a una temperatura de bulbo seco de 58°C y una temperatura de bulbo húmedo de 34°C; la velocidad del aire es 0,2 m³/h; se cubren las ventanas para proteger el material de la luz.

Molienda

Se usa un molino de cuchillas para obtener un tamaño de partícula 6 mallas.

Extracción con solventes

La extracción se realiza en un equipo soxhlet con hexano, acetona y acetato de etilo, usando un baño de aceite a 20°C por encima de la temperatura de ebullición de cada solvente; la relación muestra/solvente es 20 g/150 mL, el tiempo de extracción es 1 h, contada a partir de la condensación del solvente en la muestra; la muestra se protege de la luz cubriendo los equipos con papel aluminio. El extracto obtenido se pasa a través de un filtro de 0,45 μm y se le retira el solvente usando un rotavaporador R-205 marca Büchi, acoplado con una bomba de vacío. Los análisis posteriores de cromatografía no detectan solvente residual. Finalmente, la oleorresina se almacena durante 24 h en un desecador con sílica gel, lista para el análisis con HPLC. El rendimiento de la extracción de oleorresina se calcula con el peso de oleorresina sobre el peso del pimentón fresco.

Análisis de las muestras

Para la *cuantificación del color* se utiliza un Thermospectronic Unicomp UV-VIS Heλios, la detección se realiza a 460 nm usando el método ASTA-20. Se toma 0.1 g de oleorresina y se afora en un balón de 100 mL con acetona. Después de 15 minutos se toma una alícuota de 10 mL y se afora nuevamente a 100 mL con acetona. Luego se filtra la solución y se mide la absorbancia a una longitud de onda de 460 nm. El cálculo de las unidades ASTA se hace con la siguiente ecuación:

$$\text{Unidades ASTA-20} = \frac{\text{Absorción del extracto} \times 16.4 \times I_f}{g \text{ muestra}}$$

I_f es el factor de correlación instrumental calculado a partir de una solución patrón de dicromato de potasio (9).

El *análisis de cromatografía* se hace en un equipo de HPLC en fase reversa, el cual consta de una bomba cuaternaria, un detector con arreglo de diodos, un inyector con Loop de 20 μL de marca AGILENT 1100, y un muestreador manual RHEODYNE. La columna es una ZORBAX C18, Stable Bond Analytical con 4,6 mm DI, 150 mm de longitud y 5 μm de tamaño de partícula. El sistema de eluentes lo conforman: A, 75:25 (v/v) acetona-agua; B, 75:25 (v/v) acetona-metanol; gradiente de elución: 0% B hasta 65% B en 20 minutos, al 80% en 35 minutos y al 100% en 60 minutos, con un flujo de 1 mL/min. La fase estacionaria C18 generalmente es la mejor opción en la mayoría de las separaciones de carotenoides; esta fase incrementa selectivamente la separación y es capaz de diferenciar isómeros de carotenoides (9).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de la muestra

El contenido de humedad del pimentón fresco, que se determina en el laboratorio, es aproximadamente 95% (p/p). Ensayos de extracción con pimentón sin secar no dan ningún resultado. Es posible que la presencia de agua en los tejidos dificulte la entrada de los solventes, por lo tanto al secar el material se posibilita la extracción. El pretratamiento de escaldado de la muestra mejora el proceso de secado, ya que al reblandecer los tejidos se facilita la salida del agua no ligada, lo que permite realizar un secado en menor tiempo y alcanzar un menor contenido de humedad final; si el pimentón no se escalda, la humedad final es superior al 20%; con el escaldado, la humedad es inferior al 14% (véase figura 1) en un tiempo de secado de 320 min. En experimentos exploratorios, se observó que el proceso de escaldado y secado que se realiza a temperaturas mayores a 60°C degrada el color del pimentón.

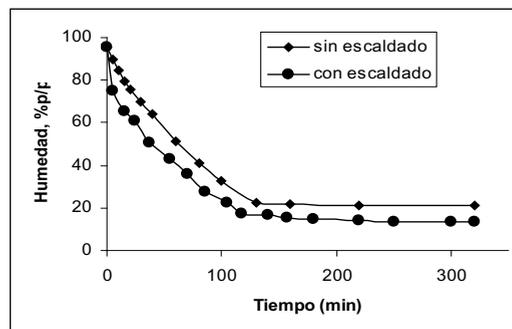


Figura 1. Curvas de secado del pimentón.

Extracción y rendimiento

La oleorresina que se obtiene de la paprika de laboratorio, con todos los solventes evaluados, es viscosa, de color rojo intenso, aroma característico de pimentón, homogénea y de sabor dulce. La oleorresina de la paprika comercial que se obtiene por extracción con acetona presenta un color rojo intenso pero un aroma diferente al del pimentón. La extracción de la paprika comercial se realiza en cuatro ciclos, mientras que la muestra de laboratorio necesita diez ciclos. Los rendimientos que se alcanzan con los diferentes solventes en la extracción de la oleorresina a partir de la paprika de laboratorio son: acetona 6,1%, acetato de etilo 4,2%, y hexano 2,9%; la paprika comercial se extrae con acetona y se obtiene un rendimiento del 15,1%. Este resultado demuestra la naturaleza diferente de las dos paprikas (las dos tienen un contenido de humedad de aproximadamente 14%). No se evaluaron los otros solventes para la extracción de

la paprika comercial. Se realizaron ensayos de extracción con agua pero no se obtuvo ningún rendimiento, hecho que verifica que los carotenoides del pimentón no son hidrosolubles.

Análisis cromatográfico

En las figuras 2, 3, 4 y 5 se comparan los cromatogramas-HPLC de las oleorresinas que se obtienen tanto de la paprika comercial como de las de laboratorio. De acuerdo con los espectros correspondientes a las oleorresinas de paprika de laboratorio, extraídas con los diferentes solventes, se observa que entre estas muestras existen grandes similitudes en cuanto a la naturaleza de las sustancias que las conforman, pero presentan apreciables diferencias con la muestra comercial. Este estudio es *cualitativo-comparativo*; no se hizo una identificación de las sustancias por cuanto no se tienen los estándares correspondientes.

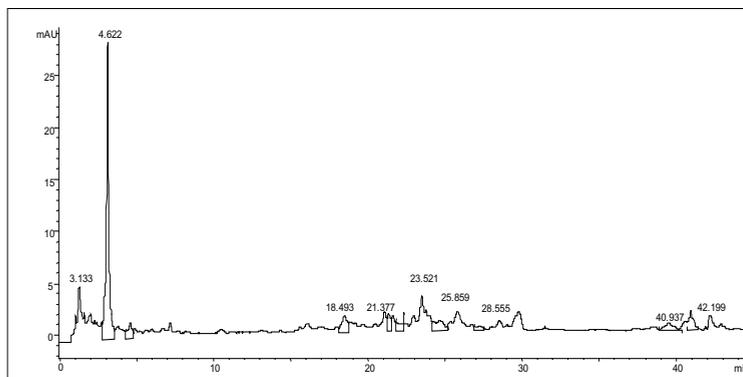


Figura 2. Oleorresina de paprika comercial extraída con acetona.

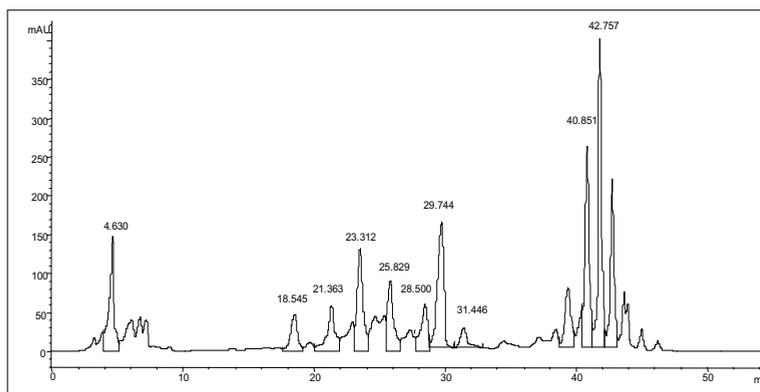


Figura 3. Oleorresina de paprika de laboratorio extraída con acetona.

Análisis espectroscópico

La muestra comercial presenta un mayor valor de unidades de color (ASTA = 52,64) que la muestra que se obtiene en el laboratorio (ASTA = 31,27); sin embargo, estos valores entran en el rango de unidades de color alcanzados en otros estudios similares: humedad de la muestra, temperatura, tiempo de extracción, solvente. Es posible que la diferencia se deba a la naturaleza de cada una de las muestras; desafortunadamente, la información que se tiene sobre la paprika comercial es escasa, sólo se le pudo determinar la humedad (similar a la de las muestras de laboratorio).

CONCLUSIONES

- El proceso de escaldado mejora el secado del pimentón: en 320 minutos el pimentón sin escaldar alcanza una humedad del 21,01% y con escaldado llega hasta 13,56%.
- El secado posibilita la extracción de la oleorresina; probablemente el agua presente en los tejidos evi-

te el contacto entre el solvente y los carotenoides.

- Considerando los rendimientos obtenidos con cada uno de los solventes evaluados en este estudio (acetona 6,1%, acetato de etilo 4,2%, y hexano 2,9%), se plantea usar acetato de etilo para la extracción de oleorresina para la aplicación en alimentos, puesto que este solvente es aceptado por las normas internacionales que regulan los solventes para productos alimenticios.
- La rotavaporación acoplada con vacío es adecuada para la remoción de solvente residual; esto es importante considerando el uso en la industria alimentaria y farmacéutica.

AGRADECIMIENTOS

El equipo de trabajo agradece a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Antioquia, a través del CODI (Comité para el Desarrollo de la Investigación de la Facultad de Ingeniería), por el

apoyo financiero prestado al proyecto “Obtención de oleorresina a partir de pimentón” que se inició en marzo de 2005 y se terminó en marzo de 2006.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Jarén-Galán, M., Mínguez-Mosquera, M.I. (1999) Quantitative and qualitative changes associated with heat treatments in the carotenoid content of paprika oleoresins. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4379-4383.
- Maoka, T., Mochidaa, K., Kozukaa, M., Itoa Y., Fujiwarab, Y., Hashimoto, K., Enjoc, F., Ogata, M. C., Nobukunic, Y., Tokudac, H., Nishinoc, H. (2001) Cancer chemopreventive activity of carotenoids in the fruits of red paprika *Capsicum annum L.* *Cancer Letters*, 172: 103-109.
- Smith, P.G., Villalón, B., Villa, P.L. (1987) Horticultural classification of peppers grown in the United States. *HortScience*, 22: 11-13.
- Pimentón – Bellpepper En: <http://www.cci.org.co> [Consulta Octubre 18 de 2005]
- Official Analytical Method of the American Spice Trade Association, 3a ed. (1986).
- Csiktsunádi Kiss G. A., Forgács, E., Cserhátia, T., Mota, T., Morais, H., Ramos, A. (2000) Optimisation of the microwave-assisted extraction of pigments from paprika (*Capsicum annum L.*) powders. *J. Chrom. A.* 889: 41-49.
- Ministerio de Salud Pública, Resolución No. 4241 de 1991. En <http://www.invima.gov.-co/version1/normatividad/alimentos/Resolucion%204241.htm> [Consulta Abril de 2005]
- Owen, R. (2000) *Química de los Alimentos*. Acirbia S.A. (Ed) Zaragoza 2a ed. pp 684-692.
- Mínguez-Mosquera, M.I., Jaren-Galán, M., Garrido-Fernández, J. (1992) Color quality in paprika. *J. Agric. Food Chem.* 40: 2384-2388.
- Bell C. (1996) Temperature dependence of carotenoids on C18, C30 and C34 bonded stationary phases. *J. Chrom. A.* 757: 29-39.

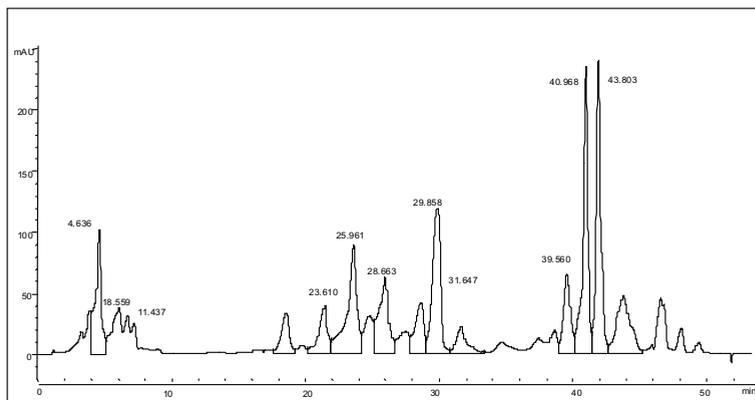


Figura 4. Oleorresina de paprika de laboratorio extraída con hexano.

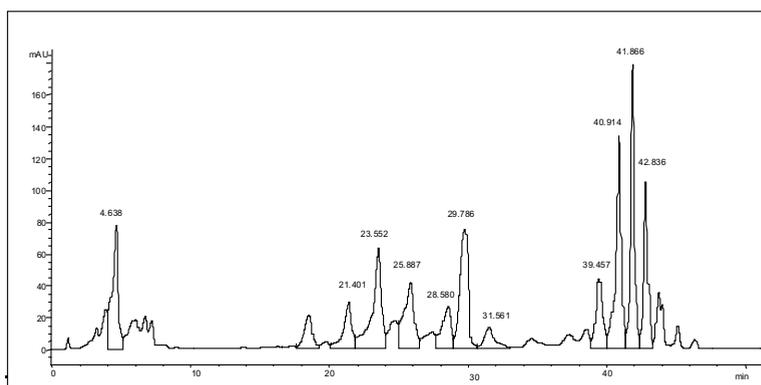


Figura 5. Oleorresina de paprika de laboratorio extraída con acetato de etilo.