

Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante I. Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones

Por J. Pablo Fernández-Trujillo

Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT).
Departamento de Ingeniería de Alimentos y Equipamiento Agrícola.
Paseo Alfonso XIII, 48. ETSIA e Inst. Biotecnología Vegetal.
30203 Cartagena, Murcia, España. E-mail: j68es@terra.es ó juanp.fdez@upct.es

RESUMEN

Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante I. Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones.

Se revisa la definición y componentes de la oleorresina de pimentón (ORP). La revisión cubre también recientes investigaciones en el proceso de obtención convencional mediante disolventes orgánicos (principalmente hexano), legislación, innovaciones, patentes, aplicaciones, y perspectivas en países en vías de desarrollo. El proceso convencional incluye una extracción habitualmente con hexano, y una posterior desolventización de la mezcla y de la harina, con una depuración de la ORP posterior. La ORP se usa como aditivo colorante y está compuesta principalmente por ácidos grasos esterificados como el linoleico o linolénico. Tanto la ORP como sus componentes (carotenoides, capsaicinoides y tocoferoles), extraídos en diferentes condiciones, son utilizados en la formulación de nutracéuticos, colorantes y farmacopea. La ORP se puede hacer hidrosoluble añadiendo tensoactivos o mediante microencapsulación con mezclas con gelatina o goma arábiga. La extracción de ORP tiene futuro tanto en África como en Iberoamérica.

PALABRAS-CLAVE: *Capsaicinoides – Carotenoides – Color – Hexano – Procesado de alimentos – Sabor picante – Tocopheroles.*

SUMMARY

Extraction of sweet and hot pepper and paprika oleoresin I. Overview, composition, process, innovations, and applications.

This paper reviews the definition and composition of paprika oleoresin. The review covers recent research concerning the conventional extraction process that uses organic solvents (mainly hexane), legislation, innovation, patents, applications, and perspectives in developing countries. The conventional process includes the extraction of the oleoresin usually with hexane as solvent, the miscella and meal desolventization, and a subsequent oleoresin degumming. The paprika oleoresin is used as additive colorant and is composed by esterified fatty acids such as the linoleic or the linolenic acids. This oleoresin and its components (carotenoids, capsaicinoids, and tocopherols), extracted under different conditions, are used in formulating nutraceutical, colorants and pharmaceuticals. The paprika oleoresin can become soluble by microencapsulation by

mixing with gelatin or arabic gum. Paprika oleoresin extraction has future in Africa and iberoamerican countries.

KEY-WORDS: *Capsaicinoids – Carotenoids – Color – Chili – Food processing – Hexane – Pungency – Tocopherols.*

1. LA OLEORRESINA DE PIMENTÓN

La oleorresina de pimentón (ORP) o extracto de «páprika» es el extracto líquido graso de frutos del género *Capsicum* (habitualmente *C. annuum* o *C. frutescens*) maduros y secos, habitualmente obtenida a partir de pimentón pelletizado, con viscosidad media, colores rojo violáceo oscuro, y con aroma típico de pimentón según calidades, orígenes, genotipo de procedencia y método de extracción. La ORP contiene más de 100 compuestos (Directiva 1999/75/CE; EU Commission, 1996; FDA, 2006; Navarro y Costa, 1993; RD 2107/1996).

El rendimiento de la ORP depende del color del pimentón original, y éste es muy variable según especies u otros factores (Fernández-Trujillo y Escarabajal, 2006), existiendo discrepancias por tanto según las casas comerciales y los orígenes de la materia prima. Un kg de ORP equivale a 10-20 kg de ORP de 100.000 unidades de color, aunque a veces se requieren hasta 30 kg (EVESA, 2006; Govindarajan, 1986 a; Hidalgo, comunicación personal; Zarc International, 2006), aunque otras empresas señalan hasta 70 kg (Essential Oil Inc., 2007). Es imprescindible para comparar rendimientos el facilitar las unidades de color de la ORP, la calidad objetiva de la materia prima de partida y su posible grado de dilución. Para pimiento picante la equivalencia puede ser 1 kg ORP de 15 000 unidades de color por 100 kg, debido a una mayor adición de aceite para diluir el picante. La ORP también se extrae a partir de *Capsicum* bien molido (no pimentón).

Dadas las elevadas exigencias de calidad y seguridad alimentaria, es preciso revisar innovaciones tecnológicas de la ORP que aporten un mayor valor añadido del producto y complementen un trabajo anterior (Fernández-Trujillo y Escarabajal, 2006).

Abreviaturas: ORP = Oleorresina de pimentón.

1.1. Materias primas

La ORP procede del fruto del pimiento, que se ubica dentro de la subclase Asteridae, Orden Solanales, Familia *Solanaceae* y género *Capsicum*. El género *Capsicum* se cultiva actualmente en muchos países de ambos hemisferios. La terminología del género *Capsicum* es confusa, usándose indistintamente pimiento, chili, chile, chilli, ají, «páprika» y *Capsicum* (Bosland, 1996). Según Bosland (1992), el pimiento nativo o ají es originario del continente americano (Bolivia, Perú, sur de México y Colombia) y cuenta con cerca de 25 especies silvestres y cinco domesticadas (*C. chinense* Jacq., *C. annuum* L., *C. pubescens* Ruiz y Pavón, *C. frutescens* L. y *C. baccatum* L.).

Los frutos de estas especies son bayas de diferentes formas y tipos de superficies. En estado inmaduro su color es verde, morado, amarillo (en varios tonos), blanco o naranja. En estado maduro y según la variedad su color es rojo (en varios tonos), púrpura oscuro, amarillo, naranja, café, negro, castaño o pardo oscuro (Bosland, 1992). Ello podría servir para obtener diferentes tipos de color en la ORP.

2. COMPOSICIÓN DE LA OLEORRESINA DE PIMENTÓN

El pimiento y sus derivados interesan por su composición, atributos sensoriales y acciones fisiológicas en humanos (Bosland, 1996; Coon, 2003; Costa, 2002; Fernández-Trujillo y Escarabajal, 2006; Hirasa y Takemasa, 2002; OECD, 2006). La composición de la ORP depende del fruto de origen, muy variable y a su vez dependiente del genotipo de la variedad, el estado de madurez del fruto, la situación del nodo que lo soporta en la planta, el ambiente de crecimiento o de selección natural de las plantas, la interacción entre genotipo \times ambiente, posibles situaciones estresantes, o las condiciones de extracción o conservación (Biacs *et al.*, 1992; Contreras-Padilla y Yahia, 1998; Coon, 2003; Harvell y Bosland, 1997; Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera, 1999; Zewdie y Bosland, 2000 y 2001a).

2.1. Generalidades sobre composición de la ORP

Presenta principalmente componentes lipofílicos como mono, di y triglicéridos; ácidos grasos libres; pigmentos (carotenos con estructura hidrocarbonada o xantofilas con oxígeno); aceites esenciales; resinas ácidas y sus ésteres; terpenos y productos de oxidación o polimerización de estos terpenos; ceras, esteroides vegetales y en mayor o menor medida capsaicinoides (Contreras-Padilla y Yahia, 1998; Ordóñez *et al.*, 2002; Reilly *et al.*, 2001; Salem y Olajos, 2001; Vesper y Nitz, 1997 a). Sus otras vitaminas liposolubles son los tocoferoles con actividad vitamina E, principalmente el α -tocoferol, y en menor medida otros isómeros como β ó

δ) (Daood *et al.*, 2002; Gnayfeed *et al.*, 2001; Viñas *et al.*, 1992).

Una parte importante de estos compuestos liposolubles de la ORP procedentes de la parte carnosa de los frutos y las semillas del pimiento, que tienen actividad antioxidante (Suhaj, 2006). A pesar de que su actividad antioxidante se ha cuantificado *in vitro*, ha de comprobarse su efectividad como protectores de la salud *in vivo* o sobre los microorganismos de los alimentos. Como antioxidantes lipofílicos en *C. frutescens* destacan los pigmentos carotenoides mayoritarios (zeaxanteno, capsanteno, capsorrubeno), y otros minoritarios con actividad provitamina A (β -caroteno, β -criptoxanteno). Otros compuestos antioxidantes son capsaicina, capsiato, dihidrocapsiato; α -tocoferoles; los ácidos palmítico, cafeico, mirístico y pentadecanoico; el campesterol y el estigmasterol, la resina del ácido láurico, el mirceno, quercetina, terpinen-4-ol, la escopoletina, etc. En *C. annuum* también existe eugenol, γ -terpineno y campfeno (Rosa *et al.*, 2002; Suhaj, 2006). Si la ORP se extrajese de pimiento o ají amarillo (ejemplo en Perú de *C. baccatum*), en ese caso tendríamos también luteína, y la proporción de carotenoides podría ser diferente. Si se extraen de pimentones o pimiento seco que conservase pigmentos clorofílicos (negrales), se obtienen clorofilas, ya que son solubles en los disolventes de extracción comerciales (Hidalgo, comunicación personal).

2.2. Ácidos grasos

Los ácidos poliinsaturados de extractos con hexano contienen 50% de ácidos grasos poliinsaturados, 11% de monoinsaturados, y 37% de saturados (Véspér y Nitz, 1997 a). Las proporciones de saturación o insaturación, tipo de ácidos grasos y su proporción en la ORP varían según la proporción de pericarpio y semilla en la materia prima de partida, ya que la proporción de los ácidos grasos 18:2 es del 80% en semillas, y el pericarpio tiene en igual proporción 18:2 y 18:3 (60% en total).

La composición media de ácidos grasos en ORP depende del porcentaje de semilla añadida, con valores del 70% de linoleico para adición del 30-40% en peso (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006), e inferior (54-64%) en valores de adición menores (Fernández-Trujillo, y Escarabajal, 2006; Navarro y Costa, 1993). El resto de ácidos grasos (30-45% del total) son aproximadamente $9 \pm 8\%$ palmítico, 7% linoléico, 2,5% esteárico y 9% oleico. En menor medida están presentes el láurico (1-3%), mirístico ($4 \pm 2\%$), y ocasionalmente heptadecanoico, palmítoleico y otros en proporciones inferiores al 1,5% (Catchpole *et al.* 2003; Kinsella, 1971; Pérez-Gálvez *et al.*, 1999 y 2006; Vesper y Nitz, 1997 a). El linoleico mayoritario no esterifica las xantofilas (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). Del 82% de lípidos neutros del pimiento fresco, también presentes aquí, predominan con un 73% los triglicéridos, aunque también están presentes esteroides solos o esterificados (6,7

y 2,8%), diglicéridos y monoglicéridos (6,9 y 2,1%) o ácidos grasos libres (5%) (Kinsella, 1971). Los fosfolípidos y glicolípidos del pimiento fresco son minoritarios (2 y 16%), y del primer grupo predomina la fosfatidilcolina. Del segundo hay más diversidad, y en el se engloban pigmentos, pero también monogalactosil diglicéridos, digalactosil diglicéridos, cerebrósidos y digalactosildiglicéridos, esterol glicósidos y sulfolípidos (Kinsella, 1971).

2.3. Carotenoides

Dependiendo de variedades, el rendimiento en carotenoides ($\eta_{\text{carotenoides}}$) en las ORP comerciales es del 2,7-6,6% (se extraen alrededor del 80% de pigmentos totales), con un 57% de rojizos, un 38% de amarillos y 5% de otros (Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera, 1999). En porcentaje sobre los carotenoides totales, el capsanteno y capsorrubeno (pigmentos rojizos) constituyen entre alrededor del $60 \pm 4\%$ y 6% , respectivamente. Los carotenoides de pigmentos amarillos son, β -criptoxanteno o zeaxanteno ($5,5 \pm 1\%$ y $11 \pm 2\%$ respectivamente) y violaxanteno ($< 4\%$). El color amarillo-anaranjado lo aporta el 8% aproximadamente del carotenoide hidrocarbonado γ -caroteno (Boyadzhiev *et al.*, 1999; Govindarajan, 1986b; Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera, 1999; Mínguez-Mosquera y Hornero-Méndez, 1993; Pérez-Gálvez *et al.*, 2000 y 2003). Otros carotenoides minoritarios han sido identificados en ORP como los amarillos anteraxanteno, capsoluteína, cucurbixantina A, mutatoxanteno o neoxanteno, o los rojo claro como la criptocapsina (Govindarajan, 1986b; Mínguez-Mosquera y Hornero-Méndez, 1993; Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). Igualmente es posible encontrar fitoflueno y ζ -caroteno que no absorben en el visible y por tanto son incoloros. El capsanteno y el capsorrubeno están esterificados por ácidos grasos saturados de cadena corta como el láurico (12:0) y el mirístico (14:0), mientras que las xantofilas amarillas lo están por ácidos grasos de cadena larga como oleico (18:1) y linoleico (18:2) (Mínguez-Mosquera y Pérez-Gálvez, 1998a).

El color total de la ORP se mide al igual que del pimentón en unidades ASTA según el método de la AOAC, subdividiéndose habitualmente entre la fracción rojiza y la amarillenta (Hornero-Méndez y Mínguez-Mosquera, 2001; Mínguez-Mosquera y Pérez-Gálvez, 1998b). La estructura de los carotenoides los hace fácilmente oxidables en presencia de oxígeno, tanto bajo condiciones prooxidantes en el procesado de alimentos, como con los radicales libres derivados de la peroxidación de los ácidos grasos (Pérez-Gálvez y Mínguez-Mosquera, 2004), o en diluciones en aceites de alto contenido en oleico o linoleico (Pérez-Gálvez y Mínguez-Mosquera, 2004). De ello se deduce que una mejora de la estabilidad de la ORP puede ser la selección de variedades con perfiles de ácidos grasos que favorezcan su estabilidad, como por ejemplo mayor contenido en oleico (Pérez-Gálvez y Mínguez-Mosquera, 2004).

La mayoría de los carotenoides en estado natural están en forma de isómeros trans. Cuando la ORP se somete a tratamientos térmicos los carotenoides pueden transformarse en *cis* (Pérez-Gálvez y Mínguez-Mosquera, 2004). Sin embargo, no todos los carotenoides de la ORP son bioactivos. En un ensayo *in vitro* se ha demostrado que la lipasa pancreática humana no es capaz de hidrolizar los carotenoides mono y di-esterificados (principalmente diésteres de capsanteno). Sin embargo, si son capaces de esta hidrólisis otras lipasas porcinas como la pancreatina o la colesterol esterasa (Breithaupt *et al.*, 2002) o la lipasa del microorganismo *Candida antarctica* (Zorn *et al.*, 2003).

2.4. Fracción aromática

La alta viscosidad de la ORP hace necesario que para su análisis debamos recurrir a técnicas de arrastre de volátiles, especialmente si esta fracción es importante, como ocurre en el pimentón al humo de la denominación de origen La Vera (Cáceres) (Vidal-Aragón *et al.*, 1998). Guadayol *et al.* (1997a) identificaron doce compuestos en una ORP sudafricana de los que cuantitativamente destacan el 1,3-dimetilbenceno y el β -elemeno ($23,8$ y $7,9$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente). Con ORP de Murcia, Guadayol *et al.* (1997b) han obtenido diferentes valores cuantitativos en *m*-xileno y β -elemeno ($11,5$ y 11 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente).

En la ORP murciana parecen ser importantes las cetonas como geranilacetona o β -ionona ($7,9$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y (*E*)-6-metil-3,5-heptadien-2-ona ($5,6$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), la 2,3,5,6-tetrametilpirazina ($2,9$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), y varios aldehídos entre 1,3-1,8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (benzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 2,4-dimetilbenzaldehído, safranal y β -ciclocitral). En la ORP sudafricana existen similares resultados a la española en otros compuestos. Con concentración entre 1 y 2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ se encuentran en la ORP sudafricana cetonas (geranilacetona, β -ionona, 6-metil-3,5-heptadien-2-ona), terpenos (dihidroactinidilido), o alcoholes (2,6-dimetilciclohexanol). Se encuentran con concentración < 1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, y para esta misma ORP, el β -ciclocitral, 2,4-dimetilbenzaldehído, tetrametilpirazina, 2,2,6-trimetilciclohexanona, y con 0,6 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ la 6-metil-5-hepten-2-ona (derivado de carotenoides). Curiosamente Guadayol *et al.* (1997a) no identificaron la 2-isobutil-3-metoxipirazina, un potente odorante del pimiento (Govindarajan, 1986b), pero la pirazina descrita anteriormente ya es un potente odorante. Algunos alcoholes y aldehídos que pueden aparecer en la ORP son el (*Z*)-3-Hexen-1-ol, (*E*)-2-hexenal, hexanol, (*E*)-2-hexen-1-ol y hexanal proceden del procesado del pimiento fresco (Wu y Liou, 1986), especialmente si se utilizan para ORP estados de madurez verde-naranja frente al rojo-maduro en que predominan los ésteres (Pino *et al.*, 2006). Otros compuestos han sido revisados anteriormente para ORP versus pimiento fresco o deshidratado (Govindarajan, 1986b).

2.5. Capsaicinoides

El contenido de capsaicinoides de la ORP depende de la variedad de *Capsicum* picante (0,01-1% capsaicinoides en base seca), pero normalmente no debe superar el 0,5% para ORP dulce (FAO, 2002). En agua, la capsaicina y derivados son detectables por los humanos con sensibilidad diferencial según individuos en niveles superiores a 0,033-0,1 mg · kg⁻¹ (Krajewska, y Powers, 1988; Rodríguez *et al.*, 2002).

Algunos de los capsaicinoides (vanillilamidas o alcaloides) encontrados en la ORP son la capsaicina ó E-8-metil-N-vanillil-6-nonenamida (~70%), 6,7-dihidrocapsaicina (~20%), norhidrocapsaicina (~7%), homocapsaicina (~1%), monodihidrocapsaicina y otros siete más como la nonivamida (~1%), (Boyadzhiev *et al.*, 1999; Constant y Cordell, 1996; Markai *et al.*, 2002; Salem y Olajos, 2001). En frutos maduros la monodihidrocapsaicina generalmente está ausente (Gibbs y O'Garro, 2004). Recientemente se han aislado cuatro nuevos capsianósidos de pimiento (De Marino *et al.*, 2006). En *C. frutescens* los capsaicinoides asumidos como mayoritarios son menores (60% de capsaicina y 28% de dihidrocapsaicina), con un 0,6 y 2,8% de homocapsaicina I y II, respectivamente, etc. (Markai *et al.*, 2002). Sin embargo, en algunas accesiones de *Capsicum* la capsaicina y dihidrocapsaicina no son mayoritarios (Zewdie y Bosland, 2001b). Por ejemplo en una accesión de *C. pubescens* predominó la nornornordihidrocapsaicina (3%), en otra de *C. chacoense* Hunz. la nordihidrocapsaicina (30%), y en dos de *C. pubescens* o un isómero de la dihidrocapsaicina (42%) o la homodihidrocapsaicina (23%). En algunas especies los capsaicinoides totales pueden alcanzar los 1,7 mg · g⁻¹ (Yao *et al.*, 1994). Sin embargo, el perfil de capsaicinoides no es un buen indicador químico-taxonómico, probablemente debido a su alta variabilidad por los factores señalados anteriormente (Zewdi y Bosland, 2001b).

La síntesis de los capsaicinoides en la placenta del fruto se ha propuesto que actúa como mecanismo de selección de especies depredadoras, de forma que los pájaros que son tolerantes sean capaces de dispersar sus semillas, pero no así los vertebrados (Tewksbury y Nabhan, 2001). Igualmente la capsaicina puede actuar como aleloquímico, inhibiendo la germinación de otras especies competidoras (Noguchi y Tanaka, 2003).

El sabor picante de la ORP se evalúa mediante el índice de Scoville propuesto en 1912 (Reilly *et al.*, 2001), alcanzando valores entre 0 y más de 300000 según el genotipo y el estado de madurez (Coon, 2003; Gibas y O'Garro, 2004; Zewdie y Bosland, 2000). En la ORP el sabor picante es proporcional a la concentración total de capsaicinoides con un factor de aproximadamente 15000 unidades Scoville por mg de capsaicinoides totales (Reilly *et al.*, 2001). El 25% de la población humana ingiere chiles picantes diariamente, los cuales contienen capsaicina. Por ello es importante conocer si tiene

un efecto farmacológico más allá del sabor de nuestra dieta (Appendino *et al.*, 2005).

Los ésteres de capsaicina (capsiato, nordihidrocapsiato) descubiertos en Japón (Kobata *et al.*, 1998 y 1999), mayoritarios en pimiento dulce, no producen sabores picantes debido a que el grupo vanillil y acil están unidos por un éster en vez de la amida de los capsaicinoides picantes. Algunos de sus derivados sintéticos tienen propiedades anticancerígenos y antiinflamatorias, siendo útiles para dietas y farmacopea (Macho *et al.*, 2003; Rosa *et al.*, 2002). El capsidiol ha mostrado propiedades bacteriostáticas *in vitro* contra *Helicobacter pylori* (De Marino *et al.*, 2006). No existen estudios sobre los mismos en ORP u otros extractos.

2.6. Ácidos grasos unidos a los capsaicinoides

Markai *et al.* (2002) identificaron los ácidos grasos unidos al grupo amida de los capsaicinoides de la ORP, liberando dichos ácidos grasos en la forma de ésteres metílicos. Destacaron el 8-metilnonanoato de la dihidrocapsaicina y el E-8-metilnon-6-enoato de la capsaicina. Appendino *et al.* (2005) mostraron la importancia de los dobles enlaces de las vanillamidas, ya que dependiendo del ácido graso al que se una la vanillamida, la actividad de la capsaicina podía verse reforzada. Por ejemplo la del ácido oleico (olvanil) es más potente que la capsaicina, mientras que la del esteárico es inactiva. Igualmente, la unión de grupos -OH secundarios a este doble enlace, o la sustitución del mismo por un anillo de ciclopropano, podría originar compuestos útiles para farmacopea.

3. PROCESADO CLÁSICO E INNOVACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE ORP

La peletización del pimentón con granuladoras a partir del molturado de cáscara seca para obtener pelet (Fernández-Trujillo y Escarabajal, 2006), constituye la materia prima para extraer ORP (Navarro y Costa, 1992, 1993). Las tecnologías clásicas de extracción de ORP utilizan disolventes orgánicos (Herrera, 1988), y con esta pueden formularse ORP hidrosoluble. Igualmente pueden utilizarse fluidos supercríticos con o sin combinación de coadyuvantes, o con fraccionamiento, para obtener ORP u otros extractos de pimentón o de pimiento (del Valle y Aguilera, 1999; Fernández-Trujillo, aceptado).

3.1. Procesado convencional

El proceso clásico de obtención de ORP se basa en extracción sólido-líquido (o lixiviación) del pelet de pimentón seco y molido mediante disolventes orgánicos (Herrera, 1988; Navarro y Costa, 1993; Pérez-Gálvez *et al.*, 2006; Salmerón y Romojaro, 1975). Como disolventes se han utilizado acetona, diclorometano, etanol, éter de petróleo, etil acetato, tricloroetileno, o hexano (Borges *et al.* 1997a; Go-

vindarajan, 1986a; Navarro y Costa, 1993). En la práctica predomina el hexano, pues el etanol 95% al ser polar requiere más tiempo de extracción (33-50 minutos) que el hexano (15 min) para los carotenoides (Boyadzhiev *et al.*, 1999; Pérez-Gálvez *et al.*, 2006), y extrae compuestos indeseables. Una alternativa como el propano tiene incluso mayores riesgos de incendio o explosión que el hexano. La FDA (2006) de E.E.U.U. autoriza para ORP, además del hexano, el uso sólo o combinado de acetona, alcoholes (etanol, isopropílico, metanol), e incluso mono-, di- y tricloroetileno.

La extracción de la ORP requiere la separación de las semillas del pericarpio del pimiento mediante el desbinzado (Fernández-Trujillo y Escarabajal, 2006). El peletizado del pimentón previo a la extracción con disolventes evita la formación de finos, coloides difíciles de separar en el proceso que pueden provocar la colmatación de filtros. La extracción de ORP es en la oscuridad y puede ser continua en contracorriente (lo que requiere gran producción), o semicontinua, típica en producciones bajas o medias (Salmerón y Romojaro; 1975; Navarro y Costa, 1993).

En la extracción semicontinua se utilizan típicamente cuatro extractores rotativos de 1,5-2 Tm de pelet de pimentón más la carga del disolvente. Tiene como inconveniente el excesivo uso de disolvente y el tiempo excesivo de proceso (3-4 h en la primera extracción –máximo 5 h–, y unas 16-18 h de ciclo total del proceso). Los ratios materia prima/disolvente son de $0,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. En 12 minutos puede extraerse en las condiciones industriales el 76% del color (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). La extracción en continuo tiene mayores costes de instalación y utiliza extractores tipo De Smet o los de carrusel (Navarro y Costa, 1993; Pérez-Gálvez *et al.*, 1996).

La fase extracto contendría el disolvente, la ORP bruta, y lodos (ceras y lecitinas). La fase refinado contendría residuos de disolvente, restos de ORP no extraída (habitualmente menos del 4%), e inerte. La harina se desolventiza preferentemente en varias etapas mediante un desolventizador-tostador-secador-enfriador (DTSE) o un equipo equivalente. La harina sigue un flujo en una columna de bandejas desde arriba hacia abajo. El proceso consiste en la eliminación del disolvente de extracción mediante vapor indirecto a 100°C . Este proceso también aprovecha los vapores ascendentes desprendidos en el agotamiento de la harina. Este tostado y agotamiento o «stripping» se produce mitad de columna y en el mismo se inyecta vapor recalentado de forma directa sobre la harina para eliminar los restos de disolvente de la harina, tras lo que se seca y enfría. Aproximadamente el 75% de la energía se utiliza para evaporar el disolvente y el 25% para calentar la harina. El destino final de la harina es habitualmente la alimentación animal.

Las operaciones posteriores consisten en filtrar la miscela (20-30 min) y destilarla. La concentración de la miscela se realiza en evaporadores a vacío ($50\text{-}60^\circ\text{C}$) con el fin de dejar 1-4% de residuo de disolvente. Posteriormente se eliminan estos re-

siduos de disolvente con vapor a 100°C (*stripping*, de 15-30 min en condiciones óptimas), dejando la ORP lista para su depuración química (Navarro y Costa, 1993). Los gases conteniendo disolvente se pueden recoger con enfriamiento de los mismos, duchas de disolvente frío, y adsorción con aceite mineral. En el caso de usar cloruro de metileno como disolvente puede utilizarse para desolventizar vapor a 16 MPa durante 15-30 min (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). Por último se realiza una depuración de la ORP que puede constar de:

- Adición de ácido acético al 1% (volúmenes 1:3) con agitación mecánica 0,5 h más reposo 2 h, y eliminación del residuo mediante lavado con agua.
- Adición de mezclas de ácido fosfórico, cítrico y trifosfato de sodio en soluciones al 10%, añadidas a la miscela en dosis de 1-2% v/v.
- Inyección de vapor de agua para hinchado y coagulación de mucílagos (fosfátidos y esteroides).

Tras la depuración química se procede a una centrifugación para separar las impurezas, y a una dilución al color estándar de la ORP con aceite de girasol o soja (Navarro y Costa, 1993).

3.2. Rendimiento total de extracción (η_T) convencional

El η_T del proceso semicontinuo es del 96%. Con 3.600 a 4.500 kg gránulo (equivalente a 6.000-7.500 $\text{Kg} \cdot \text{d}^{-1}$ de pimiento deshidratado), se obtienen 250-300 $\text{kg ORP} \cdot \text{d}^{-1}$ (Navarro y Costa, 1993). El η_T en peso de ORP respecto al peso fresco es variable según cultivares, regiones e incluso estaciones (8 a 17,4% de ORP y 0,7 – 8,6% p/p de capsaicinoides) (Govindarajan, 1986a). Cardona *et al.* (2006) citan un rendimiento de pigmentos del 3-6% de ORP al extraer en laboratorio con acetona, etil acetato o hexano como disolventes.

Daood *et al.* (2002), Gnayfeed *et al.* (2001) e Illés *et al.* (1999) utilizaron propano subcrítico (99,95% pureza) en diferentes condiciones de presión 3-8 MPa, recomendando 5 MPa y 25°C con pimentón húngaro dulce. Los ratios de extracción disolvente/materia prima y η_T propuestos han sido del 1:1 y 8,6-8,8% p/p para propano subcrítico, siendo la extracción de tocoferoles del 100%. Para pimiento picante en las mismas condiciones el η_T es del 7,9%, y el rendimiento de extracción de tocoferoles y capsaicinoides es del 75 y 17% (Gnayfeed *et al.*, 2001). Los ratios de disolvente/materia prima para extracción completa de ORP picante y dulce con propano subcrítico han de ser 1:1,2 y 1:1,5, respectivamente.

3.3. Modificaciones e innovaciones al procesado convencional

Una modificación patentada (Todd, 1998) utiliza un disolvente comestible (e.g. aceites vegetales co-

mo el de salvado de arroz, o manteca) y series de mezclado en continuo de pimentón con extractos parciales del proceso y etapas de prensado de esta mezcla (hasta tres). Al extracto concentrado se le puede desgomar y eliminar los finos añadiendo agua y luego filtrando y centrifugando. Como subproducto quedan gomas (hidratadas o no) y una harina más o menos estandarizada que puede enfriarse e hidratarse tras el último prensado. Lemos *et al.* (1993) describen un mayor η_T y coloración (idénticos a ORP comerciales) cuando se utiliza la mezcla hexano/acetona/alcohol isopropílico (3:2:1).

En el caso de extraer ORP de pimiento seco cortado, es muy importante el corte transversal de las vainas ya que, al menos con etanol como disolvente, aumenta el flujo de soluto (Boyadzhiev *et al.*, 1999). La laminación del pimentón en partículas de 0,38 mm de diámetro mejora el η_T con etanol respecto al control. La concentración de ORP en el extracto respecto al tiempo sigue una cinética de Arrhenius con una $K_{\text{activación}} = 6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Aguilera *et al.*, 1987). Estos autores utilizaron agitación (400 rpm) y temperatura de 50 °C y 78 °C, con un tiempo para máxima extracción de 30 a 60 minutos por etapa, y una relación soluto/etanol de 1:2 a 1:4 (para mayores recuperaciones de ORP en 1:4).

La cinética de degradación de carotenoides amarillos y rojos ha sido modelizada por Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera (1999). Se ha descrito que el uso de temperaturas superiores a 60°C provoca una mayor labilidad de los carotenoides, especialmente de los rojos (Govindarajan, 1986a; Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera, 1999). Y que sin embargo por debajo de 60 °C los más afectados son los amarillos. No obstante Pérez-Gálvez *et al.* (2000) encontraron que esta temperatura es variable, existiendo diferentes valores de una temperatura isocinética (igual cinética de degradación de pigmentos rojos y amarillos) de entre 53 y 96 °C según las condiciones de proceso y los carotenoides a extraer. Esto implica que variando las condiciones de proceso puede variarse así mismo el efecto sobre estos grupos de carotenoides.

3.4. Extracción de capsaicina y dihidrocapsaicina

Govindarajan (1986a) recomiendan para extraer las capsaicinoides de la ORP picante la utilización como disolvente de una mezcla de etanol/agua de 4:1 v/v. Al extraer capsaicinoides del pimiento cv. Scotch Bonnet con una mezcla cloroformo/hexano/metanol se obtuvo un $\eta_T = 26,7\%$. De este extracto en base seca sólo 0,5% es capsaicina y 0,09% dihidrocapsaicina, rendimientos 6,5 veces inferiores a los obtenidos con extracción con CO₂ en condiciones supercríticas (Yao *et al.*, 1994). Este resultado no pudo ser confirmado por Peusch *et al.* (1997), que ensayaron diferentes disolventes (30 mL, otras condiciones no definidas) en reflujo durante 5 h para 1 ó 70 g de pimentón o polvo de pimiento picante, respectivamente. Se obtuvo el

mejor rendimiento de extracción de capsaicinoides de pimiento dulce o picante con metanol (12 y 890 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente), y el menor con n-hexano (8 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, sólo ensayado para pimiento dulce). Con etil acetato se han obtenido 12 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ para pimiento dulce (sin datos en picante).

Catchpole *et al.* (2003) utilizaron CO₂ próximo al punto crítico, acetona, y propano o dimetil éter (ambos a 4 MPa) para extractos de pimiento picante pretriturado, describiendo el ratio disolvente/materia prima para cada uno de ellos. El rendimiento total para la acetona es alto (16%, próximo al máximo del rango descrito de 8,7%-16,5%). Con dimetil éter y propano el rendimiento es entre 35 y 60 °C del 15,4-18,9% y el 12,1-13,8%, respectivamente. Los óptimos de rendimiento para dimetil éter y propano son 35 °C y 40 °C, respectivamente. Con relación al rendimiento en capsaicinoides, el dimetil éter (1,87% p/p a 50 °C) contenía más agua que con extracción supercrítica o con acetona (1,9 a 40 °C y 40 MPa; 2% a 35 °C, respectivamente), aunque es más eficiente que el propano (de 1,1% p/p a 40 °C). Duarte *et al.* (2004) han obtenido un rendimiento del 10,1% (p/p) de ORP picante utilizando n-hexano durante 8 h.

3.4. Extracción de carotenoides

En Cuba, Borges *et al.* (1997a) han obtenido mayor coloración al extraer ORP dulce con 4 ciclos de 1 hora utilizando acetona en vez de etanol 95% a temperatura ambiente (relación 1/3 peso de pelet/volumen de disolvente), pero el rendimiento es menor con acetona (20,8 frente al 27%). Curiosamente, los rendimientos con acetona no se incrementan excesivamente al pasar de 2 a 4 ciclos (19,1 y 20,8%), por lo que recomiendan incrementar de dos a cuatro ciclos con etanol (21,5 y 27,7%). En un experimento posterior con etanol se ha obtenido un rendimiento del 33%, buena calidad sensorial y color de 9.176 unidades ASTA, por lo que este es el procedimiento recomendado. Adicionalmente, las mezclas se pueden concentrar a presión reducida de -73,5 kPa en la unidad de destilación a 38-44 °C (32-40 °C si se utilizase acetona) para eliminar el disolvente (Borges *et al.*, 1997a y b). En cambio, para ORP picante de *C. frutescens* extraída con agitación y etanol 95% en ebullición (3 ciclos de 1 h, relación pelet/disolvente 1:2) los rendimientos son inferiores (16,5%), la coloración menor (319,5 unidades ASTA) y el sabor picante es de 130000 unidades Scoville (Borges *et al.*, 2001).

3.5. Conservación

La ORP se envasa en línea en contenedores de polietileno de alta densidad o metálicos (acero inoxidable, aluminio), estos últimos habitualmente recubiertos internamente de resina epoxi-fenólica u otras (EVESA, 2006). Las capacidades son variables (5, 10, 20, 25, 50, 200, 220 kg, etc.) La ORP se conserva en un ambiente fresco, seco, y con au-

sencia de luz, reduciendo de ese modo la oxidación de los carotenoides. Sin aditivos, la ORP de $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ tiene una vida comercial de 12 meses.

4. OTRAS TECNOLOGÍAS Y DERIVADOS DE ORP

4.1. ORP hidrosoluble

Es aquella ORP pura a la que se adicionan agentes emulsionantes autorizados (tenso-activos usualmente no iónicos) para facilitar su disolución en agua u otros disolventes. Estos aditivos están regulados por la Directiva 89/107/CE ó la 2003/114/CE, ambas a derogar por la nueva directiva de aditivos en preparación (Unión Europea, 2006). Para elaborar la ORP hidrosoluble existen patentes de secado por atomización previa adición de otros componentes a la ORP. Esta formulación tiene uso farmacéutico o nutracéutico en tabletas o grageas (Govindarajan, 1986a). Por ejemplo, puede obtenerse ORP hidrosoluble mediante adición a la misma de sacarosa diacetato hexaisobutirato en una solución acuosa conteniendo un emulgente (Tetsuya *et al.*, 2001). Otra opción es añadir otros hidrocoloides con 5% de agua en la dispersión y $10 \mu\text{m}$ de diámetro del cuerpo del pigmento encapsulado (Winning e Isager, 1997). Esta tecnología permite su uso para jugos y bebidas, productos farmacéuticos y de cosmética, encapsulación con gelatina o preparación de carotenoides micronizados.

La ORP se ha propuesto también para su uso como agente hidrófobo en algunas patentes al ser generalmente reconocida como segura (GRAS), estar exenta de certificación en E.E.U.U., y poder hacerse hidrosoluble y mantenerse estable con un material cristalino y líquido con una nanoestructura no lamelar (Anderson, 2003).

4.2. Aditivos para la ORP y utilización de la misma como aditivo

Se han desarrollado materias colorantes para alimentos a partir de ORP (Daisuke *et al.*, 1993).

Para evitar la pérdida de color por radiación UV en ORP son efectivas las mezclas de α -tocoferol con extracto de romero (que contiene ácido rosmarínico). También son efectivos el extracto de té u otros flavonoides antioxidantes como la quercetina o la epigallocatequina-galato (Cuvelier y Berset, 2005). Otros antioxidantes como etoxiquina no se utilizan al no estar autorizados en la UE.

4.3. ORP microencapsulada

Esta tecnología protege la ORP de la luz, oxígeno y humedad que contribuyen a su oxidación (Krishnan *et al.*, 2005). La tecnología ha sido ensayada cronológicamente por Beatus *et al.*, (1985), Zilberboim *et al.* (1986), Xiang *et al.* (1997) y Jung y Sung (2000). El primero utilizó una dispersión de la ORP en una disolución de maltosa-dextrina DE-15, gela-

tina, goma arábica y caseinato de sodio, y posterior secado por atomización, resultando microcápsulas de $10\text{-}50 \mu\text{m}$ de diámetro. Estos mismos autores estudiaron pérdidas de color bajo diferentes condiciones de luz, temperatura y humedad. Zilberboim *et al.* (1986) inyectaron la solución de recubrimiento en la de ORP, utilizando ORP de alto nivel de sólidos y en alta proporción respecto a la solución de recubrimiento, alta viscosidad de la emulsión y adición a la misma de etanol absoluto como desecante. Jung y Sung (2000) utilizaron como recubrimiento de ORP una mezcla de almidón modificado y goma arábica. Un secado por atomización en atmósfera de nitrógeno u otros gases inertes no ha sido todavía ensayado, lo que podría evitar oxidaciones.

Rosenberg y Lee (2004) utilizaron para micro esferas de ORP (15 al 50% en peso, insolubles en agua), un recubrimiento de alginato cálcico (al 1%) y una barrera intermedia antioxidante compuesta de aislado de suero proteico al 20 ó 25%. La retención de proteínas y ORP descrita es del 84,9 al 95,6% y del 91,4% al 95,7%, respectivamente. El tamaño de microcápsulas depende del tipo de emulsión preparada ($< 0,5 \mu\text{m}$ para combinaciones barrera/ORP de 20/15, 20/25, y 25/15; entre 0,6 y $0,9 \mu\text{m}$ para resto de combinaciones).

Santos *et al.* (2005) microencapsularon ORP con dispersiones del 30% de goma arábica no porosa de $16 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula, con un 15% de ORP sobre la goma arábica utilizada. Las microcápsulas se obtienen con secado por atomizador de boca de 1 mm de diámetro, presión de 0,49 MPa, flujo de $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y temperatura de entrada y salida de 150 y $88 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La mezcla almidón de arroz/gelatina de tamaño de partícula $20,3 \mu\text{m}$ y obtenida en condiciones diferentes de atomización no es adecuada por su porosidad (Santos *et al.*, 2005). La apariencia y menor color de la ORP indica menor calidad que con goma arábica (Santos, *et al.*, 2006).

4.4. ORP enriquecida en capsaicinoides y recuperación de la capsaicina

Se destina a la industria farmacéutica mediante separación de los capsaicinoides de los pigmentos colorantes de la ORP mediante partición entre disolventes hidrocarbonados y etanol o metanol (Peusch *et al.*, 1997).

4.5. ORP con modificaciones en el perfil de carotenoides

En pimentón, Benedikt y Clifford (2000) han desarrollado una patente para convertir las xantofilas esterificadas (acil-xantofilas) en libres mediante transesterificación, que también podría utilizarse en ORP. También mediante hidrólisis enzimática con esterases es posible aumentar la proporción de carotenoides libres (Kanner *et al.*, 2002 y 2005).

Pérez-Gálvez *et al.* (2003) estudiaron la absorción de los carotenoides de la ORP mediante la extracción

de suero sanguíneo y la fabricación de quilomicrones humanos. Esta tecnología permite estudiar la bioactividad de estos compuestos y validar posibles procesos que alteren el perfil de carotenoides.

4.6. ORP a partir de cultivos con producción ecológica

UNCTAD/WTO (2004) da algunas referencias sobre los peligros y puntos de control crítico de las especias en fresco que pueden servir de materia prima para la obtención de ORP orgánica.

4.7. ORP a partir de pimentón secado con deshidratación osmótica

Todavía no se ha estudiado el impacto de la deshidratación osmótica con impregnación a vacío mediante cloruro sódico (Chenlo *et al.*, 2006) sobre la calidad de la ORP. El problema puede derivar del uso de disolventes en que la solubilidad de sales, o azúcares, sea importante.

5. APLICACIONES DE LA ORP U OTROS EXTRACTOS DEL PROCESO

La ORP encuentra aplicación en alimentos como productos cárnicos (embutidos fundamentalmente a dosis tan bajas como 0,06 a 0,08% para el caso de ORP picante), aperitivos, sopas, salsas, bebidas, productos de panadería o platos preparados precocinados. Con ORP se formulan comercialmente cervezas especiadas para restaurantes mejicanos en E.E.U.U. (Bosland, 1996).

En Leticia (Amazonas, Colombia), se ha iniciado la implementación de tecnologías para la elaboración a escala semi-industrial de derivados de ají cultivado por indígenas y colonos (15 accesiones de tres especies diferentes), tales como las salsas picantes, encurtidos de ají, o deshidratados en polvo (Melgarejo *et al.*, 2004).

Existen varias patentes recientes en las cuales aparece el uso de ORP como aditivo en la formulación de alimentos funcionales o similares como:

- a) Colorante para formular alimentos enriquecidos en ácidos grasos omega-3 en dosis de 0,01 a 2% (Karwe *et al.*, 2006). También existen patentes en que la ORP se utiliza, para obtener colorantes junto con carotenoides, cúrcuma, extracto de remolacha, bixina, norbixina, azafrán, etc., así como con pectinas de diferentes fuentes y alto grado de acetilación (Koehler *et al.*, 2000).
- b) Aditivo en caramelos masticables con un suplemento de calcio en forma de sal de fosfato (McVeigh, 2005).
- c) Componente de bebidas que pueden cambiar de color (Thurman *et al.*, 2004) o en mezclas de microemulsiones aromatizadas de aceite en vinagre concentradas (Logan *et al.*, 1999).

- d) Componente de una mezcla (ORP con 100.000 unidades de color al 0,35%) utilizada para prevenir o reducir la formación de acrilamida o sus precursores durante la cocción, procesado, calentamiento o almacenamiento de los alimentos (Kurppa, 2004).

Las ORP picante se han utilizado para formular aerosoles para detenciones y de defensa personal, repelentes y gases lacrimógenos que están sustituyendo al uso de porras u otros instrumentos (Addang *et al.*, 2006; Morabito y Doerner, 1997). En estos aerosoles la composición de capsaicinoides es variable y no parece estar estandarizada lo que puede originar efectos secundarios o falta de efecto en algunos sujetos (Reilly *et al.*, 2001).

La ORP también se aplica en droguería y cosmética, y hasta en zoos y acuarios para mejorar el color de flamencos y de peces de colores «koi» (López-Meneses y Hillbur, 2002). La mejora de coloración en yema de huevo de gallinas ponedoras no depende del grado de esterificación de los carotenoides de la ORP. Añadiendo ORP en dosis de 4 mg · kg⁻¹ de pienso se obtuvo el mismo color de los huevos de supermercado, aumentando su efecto colorante linealmente al ingerir hasta 16 mg · kg⁻¹ (Lai *et al.*, 1996).

En el proceso de extracción de ORP se pueden extraer productos útiles para control biológico o farmacopea como la capsaicina u otros (Appendino *et al.*, 2005; Dallel, 2001). La capsaicina de la ORP para farmacopea es inodora (Olajos y Salem, 2001), y los compuestos fenólicos o ácidos de la misma pueden tener propiedades irritantes. Debido a los capsaicinoides, los extractos de ORP son típicos agentes de control *Riot*, ya que producen toxicidad aguda muy localizada cuando ocurre la irritación sensorial típica (Olamos y Salem., 2001). El riesgo de efectos adversos de estos agentes aumenta a niveles altos y tiempos mayores de exposición, por lo que su uso requiere de un seguimiento médico. Según la dosis aplicada, los capsaicinoides puede tener efectos mutagénicos con activación metabólica, incluyendo la inhibición de la síntesis de ADN, tal y como se ha demostrado con el extracto de chili o la capsaicina aplicada en algunos sistemas modelo de mamíferos (Nagabhushan y Bhide, 1985).

AGRADECIMIENTOS

A Colciencias (Colombia) por el proyecto sobre ají amazónico 242/2001 en el que el autor participó como colaborador. A Luis Hernández y Venancio Hidalgo (Chr. Hansen) por sus sugerencias a este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Addang OMJ, Kaminski RJ, Howell MQ y Mensink J. 2006. Assessing the performance of pepper spray in use-of force encounters: the Dutch experience. *Policing Int. J. Police Strat. Manag.* **29**, 282-305.

- Aguilera JM, Escobar GA, del Valle JM y San Martín R. 1987. Ethanol extraction of red peppers: Kinetic studies and microstructure. *Intl. J. Food Sci. Technol.* **22**, 225-232.
- Anderson DM. 2003. Particles with improved solubilization capacity. Lyotropic therapeutics, Inc. Patent WO03000236. (3.01.2003).
- Appendino G, Minassi A y Daddario N. 2005. Hot cuisine as a source of anti-inflammatory drugs. *Phytochem. Rev.* **4**, 3-10.
- Beatus Y, Raziell A, Rosemberg MY y Kopelman IJ. 1985. Spray-drying microencapsulation of paprika oleoresin. *Leb. Wiss. Technol.* **18**, 28-34.
- Benedikt S y Clifford A. 2000. Method for the conversion of xanthophylls in plant material. PCT WO0007458. Kevin Ind. Inc. (E.E.U.U.). (17.02.2000).
- Biacs PA, Czinkotai B y Hoschke A. 1992. Factors affecting stability of colored substances in paprika powders. *J. Agric. Food Chem.* **40**, 363-367.
- Borges P, Pino JA y Fernández N. 1997. Obtención de oleoresina de pimentón dulce. I. Evaluación de solventes de extracción. *Alimentaria* **286**, 59-60.
- Borges P, Fernández N y Pino JA. 1997. Obtención de oleoresina de pimentón dulce. II. Rendimiento y caracterización de la oleoresina. *Alimentaria* **286**, 61-62.
- Borges P, Mirabal E, Fernández N y Roncal E. 2001. Obtención y caracterización a escala piloto de la oleoresina de pimentón picante. *Alimentaria* **321**, 51-54.
- Bosland PW. 1992. Chiles: a diverse crop. *HortTechnol.* **2**, 6-10.
- Bosland PW. 1996. *Capsicums*: Innovative uses of an ancient crop en J. Janick, (Ed.) *Progress in new crops*, 479-487. Ed. ASHS Press, Arlington, VA, E.E.U.U. <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/proceedings1996/V3-479.html>.
- Boyadzhiev L, Kancheva D, Guiraud P y Gourdon C. 1999. On carotenoids and capsaicin extraction from red paprika (*Capsicum annum* L.) fruits. *Hung. J. Ind. Chem.* **27**, 37-41.
- Breithaupt DE, Bamedi A y Wirt U. 2002. Carotenol fatty acid esters: easy substrates for digestive enzymes? *Comp. Biochem. Physiol. Part B* **132**, 721-728.
- Cardona JA, Gil M, Benavides JF, Caicedo MR, Ríos LA y Restrepo GM. 2006. Extraction of oleoresin from sweet pepper (*Capsicum annum* L.). *Vitae* (Medellín, Colombia), **13**, 5-9.
- Catchpole OJ, Grez JB, Perry NB, Burgess EJ, Redmond WA y Porter NG. 2003. Extraction of chilli, black pepper, and ginger with near-critical CO₂, propane, and di-methyl ether: analysis of the extracts by quantitative nuclear magnetic resonance. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4853-4860.
- Chenlo F, Chaguri L, Santos F y Moreira R. 2006. Osmotic dehydration/impregnation kinetics of Padrón pepper (*Capsicum annum* L. *Longum*) with sodium chloride solutions: Process modelling and colour analysis. *Food Sci. Technol. Intl.* **12**, 221-227.
- Constant HL y Cordell GA. 1996. Nonivamide, a constituent of *Capsicum* oleoresin. *J. Nat. Prod.* **59**, 425-426.
- Contreras-Padilla M y Yahia EM. 1998. Changes in capsaicinoids during development, maturation, and senescence of Chile peppers and relation with peroxidase activity. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 2075-2079.
- Coon D. 2003. Chile peppers: Heating up hispanic foods. *Food Technol. Chicago*, **57**(1), 39-42.
- Costa J. 2002. El pimiento con destino a la industria en España. *Hortic. Intern.* Reus, **163**, 24-38.
- Cuvelier ME y Berset C. 2005. Phenolic compounds and plant extracts protect paprika against UV-induced discoloration. *Intl. J. Food Sci. Technol.* **40**, 67-73.
- Daisuke Y, Yukio S y Fureebaa FKK. 1993. Paprika coloring matter preparation for coloring food. Patente JP05316995. (3.12.1993).
- Dallel J. 2001. Capsaicina: Propiedades farmacológicas y terapéuticas. *El Dolor*. **35**, 7-15.
- Daood HG, Illés V, Gnyayfeed MH, Mészáros B, Horváth G y Biacs PA. 2002. Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane. *J. Superc. Fluids* **23**, 143-152.
- Directiva 88/344/CEE del Consejo de 13 de junio de 1988 relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros sobre los disolventes de extracción utilizados en la fabricación de productos alimenticios y de sus ingredientes. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31988L0344:ES:HTML>
- Directiva 89/107/CE, del Consejo, de 21 de diciembre de 1988, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros sobre aditivos alimentarios autorizados en los productos alimenticios destinados al consumo humano. *Diario Oficial L*, **40**, (11.2.1989), 27-36.
- Directiva 1999/75/CE de la Comisión, de 22 de julio de 1999, que modifica la Directiva 95/45/CE por la que se establecen criterios específicos de pureza en relación con los colorantes utilizados en los productos alimenticios. *Diario Oficial L*, **206**, (05.08.1999), 19-21.
- Directiva 2003/114/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 22 de diciembre de 2003 por la que se modifica la Directiva 95/2/CE, relativa a aditivos alimentarios distintos de los colorantes y edulcorantes. *Diario Oficial L*, **24**, (29.01.2004), 58-64.
- De Marino S, Borbone N, Gala F, Zollo F, Fico G, Pagiotti R e Iorizzi, M. 2006. New constituents of sweet *Capsicum annum* L. fruits and evaluation of their biological activity. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 7508-7516.
- Del Valle JM y Aguilera JM. 1999. Revisión: Extracción con CO₂ a alta presión. Fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos. *Food Sci. Tech. Intl.* **5**, 1-24.
- Duarte C, Moldão-Martins M, Gouveia AF, Beirão da Costa S, Leitão AE y Bernardo-Gil MG. 2004. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). *J. Superc. Fluids* **30**, 155-161
- Essential Oil Inc. (2007). Paprika oleoresin. Acceso 19.03.2007. http://www.essentialoil.in/paprika_oleoresin.html
- European Commission. 1996. Reports of the Scientific Committee for Food en *Food science and techniques series*, 35-37. Office for Official Publications of the European Countries, Luxemburgo.
- EVESA. 2006. Paprika oleoresin oil soluble. <http://www.evesa.com/product/paoil.html> Acceso 03.09.2006.
- FAO. 2002. Paprika oleoresin. Acceso 16.08.2006. www.fao.org/ag/agn/jecfa-additives/specs/Monograph1/Additive-303.pdf.
- FDA. 2006. Listing of color additives exempt from certification. Subpart A. Foods. Paprika oleoresin. Code of federal regulation (CFR) 73.345. Title 21, Volume 1. USA. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/cfr73345.html>
- Fernández-Trujillo JP. 2008. Extracción con CO₂ supercrítico de oleoresina y otras fracciones de pimentón dulce y picante. *Grasas y Aceites*, aceptado.
- Fernández-Trujillo JP y Escarabajal D. (2006). El proceso tradicional de elaboración del pimentón de Murcia y sus posibles innovaciones. *Grasas y Aceites* **57**, 433-442.

- Gibbs HAA y O'Garro LW. 2004. Capsaicin content of West Indies hot pepper cultivars using colorimetric and chromatographic techniques. *HortScience* **39**, 132-135.
- Gnayfeed MH, Daood HG, Illés V. y Biacs PA. 2001. Supercritical CO₂ and subcritical propane extraction of paprika and quantification of carotenoids, tocopherols, and capsaicinoids. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2761-2766.
- Govindarajan VS. 1986a. Capsicum production. technology. Chemistry and Quality II: Processed products. Standard. World production and trade. *CRC Rev. Food Sci. Nutr.* **23**, 207-288.
- Govindarajan VS. 1986b. Capsicum production. technology. Chemistry and Quality III: Chemistry of the color, aroma and pungency stimuli. *CRC Rev. Food Sci. Nutr.* **24**, 245-355.
- Guadayol JM, Baquero T y Caixach J. 1997a. Aplicación de las técnicas de espacio de cabeza a la extracción de los compuestos orgánicos volátiles de la oleorresina de pimentón. *Grasas y Aceites* **48**, 1-5.
- Guadayol J M, Caixach J, Ribe J, Cabanas J y Rivera J. 1997b. Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from paprika oleoresin (Spanish type). *J. Agric. Food Chem.* **45**, 1868-1872.
- Harvell K y Bosland PW. 1997. The environment produces a significant effect on pungency of chiles. *Hort Science* **32**, 1292.
- Herrera J. 1988. Extracción continua de oleorresina de pimentón. *Alim. Equip. Tecnol.* **VII**, 199-204.
- Hidalgo V. 2007. Comunicación personal sobre el proceso de extracción de oleorresina de pimentón. Chris Hansen. Santa Ana, Cartagena, Murcia.
- Hirasa K y Takemasa M. 2002. Ciencia y tecnología de las especias. Ed. Acribia, Zaragoza.
- Hornero-Méndez D y Mínguez-Mosquera MI. 2001. Rapid spectrophotometric determination of red and yellow isochromic carotenoid fractions in paprika and red pepper oleoresins. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3584-3588.
- Illés V, Daood HD, Biacs PA, Gnayfeed MH y Meszaros B. 1999. Supercritical CO₂ and subcritical propane extraction of spice red pepper oil with special regard to carotenoid and tocopherol content. *J. Chromat. Sci.* **37**, 345-352.
- Jarén-Galán M y Mínguez-Mosquera MI. 1999. Quantitative and qualitative changes associated with heat treatments in the carotenoid content of paprika oleoresins. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4379-4383.
- Jung JM y Sung TK. 2000. A new method for analysis of capsaicinoids content in microcapsule. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **32**, 42-49.
- Kanner J, Granit R y Levy A. 2002 y 2005. Increasing the bioavailability of carotenoids by enzymatic hydrolysis of the corresponding fatty acid esters. The State of Israel Min. Agric. and Rural Dev. PCT WO02094982 (28.11.2002) y PCT WO2005026739 (24.03.2005).
- Karwe MV, Borneo R, Ghai G, Tepper B y Kocer D. 2006. Omega fatty acid fortified food products and methods for preparing same. Rutgers. The State Univ. NJ. PCT. WO2006017324. (16.02.2006).
- Kato-Noguchi H y Tanaka Y. 2003. Effects of capsaicin on plant growth. *Biol. Plant.*, **47**, 157-159.
- Kinsella JE. 1971. Composition of the lipids of cucumbers and peppers. *J. Food Sci.* **36**, 865-866.
- Kobata K, Todo T, Yazawa S, Iwai K y Watanabe T. 1998. Novel capsaicinoids-like substances, capsiate and dihydrocapsiate, from the fruits of a nonpungent cultivar, CH-19 sweet, of pepper (*Capsicum annuum* L.). *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1695-1697.
- Kobata K, Sutoh K, Todo T, Yazawa S, Iwai K y Watanabe T. 1999. Nordihydrocapsiate, a new capsinoid from the fruits of a nonpungent pepper, *Capsicum annuum*. *J. Nat. Prod.* **62**, 335-336.
- Koehler K, Jacobsen SJ, Soendergaard C y Kensoe M. 2000. A colouring substance composition and a method of manufacturing same. Chr. Hansen. PCT WO0070967. (30.11.2000).
- Krajewska AM y Powers JJ. 1988. Sensory properties of naturally occurring capsaicinoids. *J. Food Sci.* **53**, 902-905.
- Krishnan S, Kshirsagar AC y Singhal RS. 2005. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carboh. Polym.* **62**, 309-315.
- Kurppa L. 2004. A process and composition for preventing or reduction the formation of acrylamide in foods. SLK Found. PCT WO2004032647. (22.04.2004).
- Lai SM, Gray JI, Flegal CJ y Cooper T. 1996. Deposition of carotenoids in eggs from hens fed diets containing saponified and unsaponified oleoresin paprika. *J. Sci. Food Agric.* **72**, 166-170.
- Lemos ALDC, Rusig O y Carvalho PRN. 1993. Evaluation of different solvent on paprika oleoresin extraction. *Arquiv. Biol. Tecnol.* **36**, 659-667.
- Logan SS y Porzio MA. 1999. Flavored oil-in-vinegar microemulsion concentrates, method for preparing the same. PCT WO9955172. (4.11.1999).
- López Meneses VH y Hillbur P. 2002. Could locoto be an alternative product to substitute coca growing? A case study of Chapare-Cochabamba-Bolivia. Master's Thesis. Univ. Lund, Suecia. www.lumes.lu.se/database/alumni/01.02/theses/lopez_hugo.pdf
- Macho A, Lucena C, Sancho R, Daddario N, Minassi A, Muñoz E y Appendino G. 2003. Non-pungent capsaicinoids from sweet pepper. Synthesis and evaluation of the chemopreventive. and anticancer potential. *Eur. J. Nutr.* **42**, 2-9.
- Markai S, Marchand PA, Mabon F, Baguet E, Billault I y Robins RJ. 2002. Natural deuterium distribution in branched-chain medium-length fatty acids is nonstatistical: A site-specific study by quantitative ²H NMR spectroscopy of the fatty acids of capsaicinoids. *Chembiochem.* **3**, 212-218.
- McVeigh KE. 2005. Calcium dietary supplement. PCT WO2005030146. (7.04.2005).
- Melgarejo LM, Hernández MS, Barrera JA y Bardales X. Eds. 2004. Caracterización y usos potenciales del banco de germoplasma de ají amazónico. Ed. Inst. Amazon Inv. Cient.-Sinchí y Univ. Nac. Colombia, Bogotá, Colombia. www.fao.org/inpho/content/documents/vlibrary/ad419s/ad419s00.pdf
- Mínguez-Mosquera MI y Hornero-Méndez D. 1993. Separation and quantification of the carotenoid pigments in red peppers (*Capsicum annuum* L.), paprika, and oleoresin by reversed-phase HPLC. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 1616-1620.
- Mínguez-Mosquera MI y Pérez-Gálvez A. 1998a. Study of lability and kinetics of the main carotenoid pigments of red pepper in the de-esterification reaction. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 566-569.
- Mínguez-Mosquera MI y Pérez-Gálvez A. 1998b. Color quality in paprika oleoresins. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 5124-5127.
- Morabito E y Doerner W. 1997. Police use of less-than-lethal force: Oleoresin *Capsicum* (OC) spray. *J. Police Strat. Manag.* **20**, 680-697.
- Nagabhushan M y Bhide SV. 2006. Mutagenicity of chili extract and capsaicin in short-term tests. *Environmental Mutagenesis* **7**, 881-888.

- Navarro F y Costa J. 1993. La oleoresina de pimentón. Ed. Univ. Murcia, Murcia, España.
- Navarro F y Costa J. 1992. La oleoresina de pimentón en la región de Murcia. *Agrícola Vergel* **11(124)**, 255-261.
- OECD Environment Directorate. 2006. Consensus document on the biology of the *Capsicum annuum* complex (chili peppers, hot peppers and wweet peppers). OECD Environ. Health Saf. Pub. Ser. Harmon. Reg. Oversight Biotechnol. N° 36, París. [http://appl1.oecd.org/olis/2006doc.nsf/43bb6130e5e86e5fc12569fa005d004c/6c67ee39637d5e9cc125715d002ea901/\\$FILE/JT03211659.DOC](http://appl1.oecd.org/olis/2006doc.nsf/43bb6130e5e86e5fc12569fa005d004c/6c67ee39637d5e9cc125715d002ea901/$FILE/JT03211659.DOC)
- Olajos EJ y Salem H. 2001. Riot control agents: pharmacology, toxicology, biochemistry and chemistry. *J. Appl. Toxicol.* **21**, 355-391.
- Ordóñez AI, Ibáñez FC y Torre P. 2002. Estudio preliminar sobre la sensibilidad humana a la capsicina como responsable de la percepción del picante. *Alimentaria* **335**, 123-126.
- Pérez-Gálvez A, Garrido-Fernández J, Mínguez-Mosquera MI, Lozano-Ruiz M y Montero-de-Espinosa V. 1999. Fatty acid composition of two new pepper varieties (*Capsicum annuum* L.). Jaranda and Jariza. Effect of drying process and nutritional aspects. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 205-208.
- Pérez-Gálvez A, Jarén-Galán M y Mínguez-Mosquera MI. 2000. Effect of high-temperature degradative processes on ketocarotenoids present in paprika oleoresins. *J. Agric. Food Chem.* **48**, 2966-2971.
- Pérez-Gálvez A, Jarén-Galán M y Mínguez-Mosquera I. 2006. Processing of red pepper fruits (*Capsicum annuum* L.) for production of paprika and paprika oleoresin in Hui YH, Barta J, Cano MP, Gusek TW, Sidhu J y Sinha N (Eds.) *Handbook of fruits and fruit processing* **30**, 565-579. Blackwell Pub., Oxford, UK.
- Pérez-Gálvez A, Martin HD, Sies H y Stahl W. 2003. Incorporation of carotenoids from paprika oleoresin into human chylomicrons. *Br. J. Nutr.* **89**, 787-793.
- Pérez-Gálvez A y Mínguez-Mosquera MI. 2004. Degradation, under non-oxygen-mediated autooxidation, of carotenoid profile present in paprika oleoresins with lipid substrates of different fatty acid composition. *J. Agric. Food Chem.* **52**, 632-637.
- Perva-Uzunalic A, Skerget M, Weinreich B y Knez Z. 2004. Extraction of chilli pepper (var. Byedige) with supercritical CO₂: Effect of pressure and temperature on capsaicinoid and colour extraction efficiency. *Food Chem.* **87**, 51-58.
- Peusch M, Muller-Seitz E, Petz M, Muller A y Anklam E. 1997. Extraction of capsaicinoids from chillies (*Capsicum frutescens* L) and paprika (*Capsicum annuum* L) using supercritical fluids and organic solvents. *Z. Lebensmittel. Unters. Forsch. A* **204**, 351-355.
- Pino J, Sauri-Duch E y Marbot R. 2006. Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. *Food Chem.* **94**, 394-398.
- Real Decreto 2107/1996 de 20 de septiembre. Se establecen las normas de identidad y pureza de los colorantes utilizados en los productos alimenticios. Ministerio de Sanidad y Consumo (España). *BOE* 16.10.1996, 399-400.
- Reilly CA, Crouch DJ y Post GS. 2001. Quantitative analysis of capsaicinoids in fresh peppers, oleoresin *Capsicum* and pepper spray products. *J. Forens. Sci.* **46**, 502-509.
- Rosa A, Delana M, Casu V, Paccagnini S, Appendino G, Ballero M y Dessia MA. 2002. Antioxidant activity of capsinoids. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 7396-7401.
- Rosenberg M. y Lee SJ. 2004. Water-insoluble, whey protein-based microspheres prepared by an all-aqueous process. *J. Food Sci.*, **69**, FEP50-FEP58.
- Salmerón P y Romojaro F. 1975. Estudio sobre la obtención de oleoresina de pimentón. *Rev. Agroq. Tecnol. Alim.* **15**, 560-572.
- Santos AB, Favaro-Trinidad CS y Grosso CRF. 2005. Preparation and characterization of paprika oleoresin microcapsules obtained by spray drying. *Ciênc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Brasil)* **25**, 322-326.
- Santos AB, Favaro-Trinidad CS y Grosso CRF. 2006. Functionality of microencapsulated paprika oleoresin in arabic gum and rice starch/gelatin. *Pesquisa Agropec. Brasileira* **41**, 351-354.
- Suhaj M. 2006. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review. *J. Food Comp. Anal.* **19**, 531-537.
- Tadanori A, Isao Y, Tetsuya M e Ito H. 1988. Method of concentrating natural pigment. Patente. JP63112659. Mitsubishi Kakoki KK y Yasuma Koshinryo. (17.05.1988).
- Tetsuya N, Mitsuhide Y y Hayato H. 2001. Paprika coloring matter preparation. Patente JP2001252043. Hasegawa Co. Ltd. Publ. (18.09.2001).
- Tewksbury JJ y Nabhan GP. 2001. Seed dispersal. Directed deterrence by capsaicin in chilies. *Nature* **412**, 403-404.
- Thurman T, Lohmeyer DL y Olds DF. 2004. Color-changing beverage compositions. Mattel, Inc. PCT WO2004019704. (11.03.2004).
- Todd P. 1998. High temperature countercurrent solvent extraction of *Capsicum* solids. Kalamazoo Holdings, Inc. PCT WO9825483. (18.06.1998).
- Union Europea. 2006. Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo sobre aditivos alimentarios. COM(2006) 428 final. 2006/0145 (COD). Bruselas, 28.7.2006.
- UNCTAD/WTO. International Trade Center. 2004. Marketing manual and web directory for organic spices, herbs and essential oils. www.intracen.org/mds/sectors/spices/manual_2.pdf
- Vesper H y Nitz S. 1997 a. Composition of extracts from paprika (*Capsicum annuum* L.) obtained by conventional and supercritical fluid extraction. *Adv. Food Sci.* **19**, 172-177.
- Vesper H y Nitz S. 1997 b. Changes of SFE and hexane extracts from paprika (*Capsicum annuum* L.) during storage. *Adv. Food Sci.* **19**, 178-183.
- Vidal-Aragón MC, Sabio E, Lozano M y Montero de Espinosa V. 1998. Identificación de la fracción volátil del pimentón de La Vera mediante espacio de cabeza dinámico y CG/EM. *Alimentaria* **293**, 27-32.
- Viñas P, Campillo N y Hernández-Córdoba M. 1992. Direct determination of tocopherols in paprika and paprika oleoresin by liquid chromatography. *Mikrochim. Acta* **106**, 293-302.
- Winning M. e Isager PP. 1997. Water dispersible compositions containing natural hydrophobic pigment, method of preparing same and their use. Chris Hansen A/S. WO9726802. (31.07.1997).
- Wu CM y Liou SE. 1986. Effect of tissue disruption on volatile constituents of bell peppers. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 770-772.
- Xiang YF, Yang JZ, Li PF, Wang LQ y Cheng M. 1997. Microencapsulation of *Capsicum* oleoresin. *Food Sci. China*, **18** (11), 27-30. Citado por FSTA 1998-09-T0626.
- Yao J, Nair MG y Chandra A. 1994. Supercritical carbon dioxide extraction of Scotch Bonnet (*Capsicum an-*

- num*) and quantification of capsaicin and dihydrocapsaicin. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 1303-1305.
- Zarc International. 2006. Información técnica de oleoresina de pimiento. http://www.zarc.com/espanol/capstun/tech_info/oc_index.html Acceso 30.08.2006.
- Zewdie Y y Bosland PW. 2000. Evaluation of genotype, environment, and genotype-by-environment interaction for capsaicinoids in *Capsicum annuum* L. *Euphytica* **111**, 185-190.
- Zewdie Y y Bosland PW. 2001 a. Pungency of Chile (*Capsicum annuum* L.) fruit is affected by node position. *HortScience* **35**, 137-139.
- Zewdie Y y Bosland PW. 2001 b. Capsaicinoids profiles are not good chemotaxonomic indicators for *Capsicum* species. *Biochem Syst Ecol.* **29**, 161-169.
- Zilberboim R, Kopelman I y Talmon Y. 1986. Microencapsulation by a dehydrating liquid: Retention of paprika oleoresin and aromatic esters. *J. Food Sci.* **51**, 1301-1306.
- Zorn H, Breithaupt DE, Takenberg M, Schwack W y Berger RG. 2003. Enzymatic hydrolysis of carotenoid esters of marigold flowers (*Tagetes erecta* L.) and red paprika (*Capsicum annuum* L.). *Enzyme Microb. Technol.* **32**, 623-628.

Recibido: 17/10/06

Aceptado: 3/4/07