

IDENTIFICACIÓN DE METABOLITOS RELACIONADOS CON EL CARÁCTER PICANTE EN VARIEDADES ESPAÑOLAS DE PIMIENTO (*CAPSICUM ANNUUM L.*) DE 'RECONOCIDA CALIDAD DIFERENCIADA'

O. Fayos¹, A. Galán¹, J. Orduna², M. Savirón², A. Garcés-Claver¹.

¹ Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria de Aragón. 50059, Zaragoza, España.

² Centro de Química y Materiales de Aragón. 50009, Zaragoza, España.

Palabras clave: capsicina, dihidrocapsicina, espectrometría de masas, HPLC, perfil.

INTRODUCCIÓN

Los metabolitos secundarios responsables del picor de los frutos de pimiento (*Capsicum* spp.) son los capsicinoides, los cuales, además exhiben diversos efectos farmacológicos, como el analgésico, el antioxidante y el anticancerígeno, entre otros. En la actualidad se han descrito 18 capsicinoides diferentes (Schweigert et al., 2006), entre los cuales capsicina (CAP) y dihidrocapsicina (DHC) son los mayoritarios (aproximadamente el 90% del contenido total de capsicinoides). La cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem (HPLC-MS/MS) es una herramienta útil para la detección e identificación de estos compuestos.

El picante, es uno de los caracteres de calidad más importantes del pimiento y se tiene muy en cuenta a la hora de comercializar este producto. El objetivo del presente trabajo fue la obtención de un perfil de capsicinoides para 14 variedades de pimiento de reconocida calidad diferenciada (Denominación de Origen Protegida e Indicación Geográfica Protegida). Además, se cuantificó el nivel de picante de estas variedades.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se han utilizado un total de 14 variedades de pimiento (*C. annuum L.*) ('Pimiento del Couto', 'Entenza', 'Luzea', 'Pimiento de Oímbra', 'Pimiento de Herbón', 'Pimiento Piquillo de Lodosa', 'Pimentón de la Vera', 'Pimiento Asado del Bierzo', 'Guindilla de Ibarra', 'Pimiento de Arnoia', 'Pimentón de Murcia', 'Pimiento de Gernika' y 'Pimiento Riojano'). Se analizaron cuatro frutos de cada variedad en su estado maduro, suministrados por las diferentes asociaciones o empresas adscritas con a su figura de calidad diferenciada. Una vez recibidos los frutos se procedió a la extracción de los capsicinoides (Garcés-Claver et al., 2006). A partir del extracto, la separación e identificación de los capsicinoides se realizó mediante un método de HPLC-MS/MS (QTOF), usando como fuente de ionización ESI y operando en modo positivo. Una vez detectados e identificados los compuestos, se les asignó la codificación 1/0 según presencia/ausencia para obtener el perfil de capsicinoides. Las diferencias del contenido de CAP y de DHC entre variedades se estudiaron mediante el análisis de la varianza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método HPLC-ESI-MS/MS(QTOF) permitió la separación y detección, con exactitud y precisión, de 16 capsicinoides en los extractos de frutos analizados. La identificación de los capsicinoides se realizó por el valor de la relación masa-carga (m/z) exacta de los iones padre, la asignación de la fórmula empírica, y el patrón de fragmentación de estos compuestos. Además, para CAP y DHC, la identidad de los dos compuestos fue confirmada por comparación del tiempo de retención y de los espectros de fragmentación obtenidos para los compuestos con los de los estándares.

Para la mayoría de las variedades, los resultados obtenidos de la detección de capsicinoides coincidieron con la información disponible, tanto en las variedades no picantes ('Pimiento del Couto', 'Entenza', 'Luzea' y 'Pimiento de Oímbra'), en las que no se detectaron capsicinoides, como en las variedades picantes ('Pimiento de Herbón', 'Pimiento Piquillo de Lodosa', 'Pimentón de la Vera', 'Pimiento Asado del Bierzo' y 'Guindilla de Ibarra'), en las que se detectó al menos un capsicinoide. Sin embargo, en las variedades 'Pimiento de Arnoia', 'Pimentón de Murcia', 'Pimiento de Gernika' y 'Pimiento Riojano', consideradas no picantes, se detectó al menos un capsicinoide. La discrepancia de resultados podría deberse, o bien a que en algunas variedades únicamente se enmarcan en la figura de calidad los frutos inmaduros, en los que podría no haberse iniciado la biosíntesis de capsicinoides, o bien a que la acumulación de estos metabolitos no es suficiente para superar el umbral de percepción sensorial. La variedad que presentó un perfil más amplio de capsicinoides fue 'Guindilla de Ibarra', con 13 capsicinoides. El análisis de la varianza realizado para las concentraciones medias de CAP y DHC de los frutos analizados reveló diferencias significativas tanto entre las distintas variedades como dentro de los frutos de una misma variedad. Las variedades que mostraron un mayor contenido medio en ambos capsicinoides fueron 'Pimiento de Herbón' y 'Guindilla de Ibarra', presentando valores medios de 228,25 y 273,61 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de materia seca (ms) para CAP y 146,21 y 207,11 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms para DHC. Las variedades con menor contenido fueron 'Pimiento de Gernika', 'Pimentón de Murcia' y 'Pimiento Riojano', presentando valores de 0,03, 0,13 y 0,32 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ms, respectivamente, para CAP y nulos para DHC.

Con estos resultados se puede concluir que el método analítico HPLC-ESI-MS/MS(QTOF) fue capaz de identificar 16 capsicinoides a partir de extractos de frutos de pimiento de variedades comerciales de reconocida calidad diferenciada, permitiendo, por primera vez, presentar un perfil detallado de capsicinoides de cada fruto y de las variedades estudiadas. Además, la cuantificación de CAP y DHC permitió asignar un valor cuantitativo de picor para estas variedades. El análisis de estos valores reveló variabilidad entre y dentro de variedades así como una correlación positiva ($R^2 = 96.59\%$) entre el contenido de CAP y el de DHC.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el proyecto INIA-FEDER (RTA2011-00118-C02-01) y por el Grupo de Investigación A16 del Gobierno de Aragón.

REFERENCIAS

- Garcés-Claver, A., Arnedo-Andrés, M.S., Gil-Ortega, R., Abadía, J., Álvarez-Fernández, A. 2006. Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruits by liquid chromatography-electrospray/time of flight mass spectrometry. *J. Agric Food Chem*, 54:9303-9311.
- Schweiggert U, Carle R, Schieber A. 2006. Characterization of major and minor capsaicinoids and related compounds in chili pods (*Capsicum frutescens* L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 557:236-244.