

## Pimientos y Pimentón

POR

J. SANCHO Y F. NAVARRO

De la Facultad de Ciencias de la Universidad  
de Murcia y del C. S. I. C.

El pimiento (*Capsicum annum*), pertenece a la familia de las Solanáceas, estando íntimamente relacionado con las plantas del tomate, tabaco y patata. Las especies cultivadas son más de cuatrocientas, pudiendo encontrarse en distintas partes del mundo en diferentes formas y tamaño. En Brasil crecen todavía variedades salvajes, no cultivadas. De todas las especies, sólo alrededor de cinco son verdaderamente útiles para moler, aunque en realidad se usan solamente dos como especies comestibles. Uno de estos tipos es el pimiento húngaro que es largo y carnoso y el otro es el pimiento español que es más corto.

Hay otro tipo de pimiento que se encuentra en los Estados Unidos y otras partes del mundo, cultivado como vegetal común y que se come asado o sirve para la conserva, pero este pimiento no tiene el aroma o contenido en esencia del tipo que se utiliza para molienda.

El pimentón, es el producto obtenido por la molienda de los frutos maduros, secos, sanos y limpios de algunas especies vegetales del género *capsicum* de la familia de las Solanáceas, desprovistos de pedúnculos y semillas (1).

Con respecto a las especies cultivadas para la fabricación de este producto, hay disparidad de criterios (2). Para la *Food and Drug Administration* norteamericana, son las especies *Capsicum frutescens* L., *Capsicum baccatum* L., o algunas otras del género *capsicum*. Entre dichas otras especies, YOUNCKEN (3) menciona ciertas variedades del *capsicum annum*, indicando la existencia de características histológicas diferenciales entre



el *capsicum annum* y el *capsicum frutescens*. En el libro *Standardized Plant Names* (4) la única especie cultivada que se reconoce es la del *capsicum frutescens*, con algunas variedades, afirmándose por los autores la carencia de características distinguibles entre el *capsicum annum* y el *capsicum frutescens*.

Para GRAU y MIGO (5), las variedades de *capsicum annum* cultivadas para la fabricación de pimentón y que se diferencian por la forma del fruto son: *Conoideo*, *abreviatum* y *cerasiforme*, entre los dulces y *acuminatum* y *longum*, entre los picantes.

G. K. JONES (6), ha realizado también un estudio interesante sobre la clasificación botánica de las diferentes variedades de *capsicum*, estructura y composición del fruto, química de los constituyentes activos, incluyendo *capsantina*, *capsorrubina* y *capsantina*.

Otros trabajos sobre la historia, botánica y procesos industriales de fabricación de los pimientos son los de WILLIAM H. HILL (7) y KARL H. LANDES (8).

El nombre *capsicum* parece derivar del griego *καπσο*, picar, aludiendo al sabor picante del fruto, o de acuerdo con otros autores, del latín *capsa*, caja, refiriéndose al fruto en forma de vaina o cápsula.

Según F. D. DODGE (9), la gran variedad de frutos en forma y tamaño, indujo a los antiguos botánicos a considerar más de treinta especies, pero actualmente sólo son reconocidas dos: *capsicum frutescens*, la especie tropical, aparentemente originaria de América, pero muy cultivada en África, India, Japón, Europa y los Estados del Sur de Norteamérica; *capsicum annum*, el pimiento común de jardín, que es también la fuente del pimentón europeo.

Los frutos del pimiento, cuando están maduros son de color rojo, olor característico, de forma redondeada o cónica, el cáliz de color verde con cinco o seis dientes y pedúnculo corto y curvado. La pared del fruto es carnosa y delgada, coriácea, roja por transparencia y con grietas transversales, fáciles de observar con pocos aumentos. La pared superior es lisa y la inferior está dividida en tres celdas por la placenta que es amarillenta. Las semillas son abundantes, de color amarillo y de tres o cinco milímetros de longitud.

Se caracteriza el pimentón en polvo, visto al microscopio, por la presencia de células epicárpicas poligonales de coloración roja debido al pigmento; células sinuosas de la epidermis externa engrosadas en los bordes y puntiformes; grandes células esclerosas de gruesas paredes sinuosas; gotitas oleosas rojas que se tiñen de azul por el ácido sulfúrico, y granos de aleurona.

El Gobierno húngaro, con gran sentido práctico y con deseos de me-

jorar y acreditar su pimentón, creó en el año 1890, bajo la dirección del Departamento de Agricultura, la Estación Experimental del Paprika Húngaro, en la cual se ha realizado cruces de varias especies de pimientos. Lográndose después de unos 25 años de experiencias, frutos de 4,4,5 pulgadas de largo y dos de diámetro y de un color rojo brillante y, lo que para ellos era más importante, con una cantidad de capsaicina lo más baja posible. Para obtener un pimentón dulce necesitan los fabricantes húngaros eliminar del fruto, a mano, la mayor cantidad posible del principio picante o capsaicina. Como ésta se encuentra principalmente en las venas que van interiormente desde el rabo hasta la punta del fruto y en las semillas, mujeres especializadas eliminan, mediante una operación realizada a mano, estas partes del fruto, cortan el rabo y la punta, arrojando estas partes a un cesto de desperdicios. Arrancan el alojamiento de las semillas, poniéndolo en otro cesto aparte, entonces, muy cuidadosamente, cortan las venas del fruto, rascando la pared interna hasta eliminar la última traza. Con frecuencia las operarias deben lavar las manos y cuchillos en agua caliente para asegurarse de que la capsaicina de sus manos no se pasa a otros frutos.

Afortunadamente, los agricultores y fabricantes murcianos de pimentón, debido a las características del suelo de la huerta de Murcia, consiguen pimientos dulces de excelente calidad, liberándose así de las tareas penosas de elaboración y selección de variedades de pimientos.

En el presente trabajo, tratamos de completar los anteriores estudios analíticos realizados por diversos investigadores. Por esta razón, no repetimos ni detallamos los métodos de análisis del pimentón efectuados por otros químicos y que han constituido los interesantes trabajos que anotamos en la bibliografía final.

El estudio realizado sobre los pimientos frescos y maduros y sobre el pimentón, podemos clasificarlo en los diversos apartados siguientes:

Estudio comparativo de los métodos de secado de pimientos.

Determinación de colorantes artificiales en el pimentón.

Variación del pH y la acidez total durante la maduración de los pimientos.

Viscosidad de la pulpa de pimiento.

Análisis de pimientos maduros y pulpas de pimientos.

Determinación de bacterias y esporas en el pimentón

Apreciación de la calidad de un pimentón por su índice de color.

Índice de color en el pimentón.

Estudio sobre el aceite de la semilla del pimiento.

La vitamina C en el pimiento y en el pimentón.

La capsaicina en el pimiento y en el pimentón.

### ESTUDIO COMPÁRATIVO DE LOS MÉTODOS EMPLEADOS PARA SECAR PIMIENTOS

El secado de los pimientos, siguiendo el método usual de los agricultores murcianos, utilizando el calor del sol o empleando secaderos de aire caliente, influye muy notablemente sobre la calidad y características del pimentón elaborado.

Consideramos que el secado de los frutos del pimiento empleando aire caliente a temperaturas de 60-70° C reúne las ventajas siguientes:

A) En el secadero, el proceso de secado se realiza en unas tres horas, con rendimientos del 17-20%. El secado al Sol se realiza en un período de cinco a seis días, con rendimientos del 15-17 %; en los dos casos los cálculos están referidos sobre frutos secados con pedúnculos.

B) Mejor color. En efecto, hemos sometido pimientos maduros a las diversas formas de secado siguientes: Secado al sol, con aire caliente, con lámparas de infrarrojo y con estufa a 100-110%. Los primeros secados al Sol dan un pimentón con 1-2 unidades Lovibond de color menos que los secados con aire caliente a temperatura entre 60-70°. El color de los pimentones fabricados a partir de frutos secados con lámparas de infrarrojo o en estufa a 100-110°, son aproximadamente iguales y sólo muy ligeramente superiores a los secados en secadero.

C) Ventajas en el aspecto higiénico y microbiológico al poderse tratar los frutos antes del secado con agentes bactericidas y detergentes que, como indicamos en otro apartado, reducen extraordinariamente el número de bacterias y esporas en el pimentón.

D) Menor contenido en cenizas, pues los frutos no están en contacto con la tierra ni expuestos al sol sobre suelos más o menos limpios; evitándose así la incorporación a las cáscaras secas del polvo o partículas de tierra por barrido o recolección de las cáscaras y semillas en los secaderos al Sol.

E) Independencia del estado climatológico y la seguridad económica que de ello deriva. El agricultor puede vender los frutos apenas recolectados, evitándose los cuidados y temores propios de las inclemencias del tiempo durante los días de secado.

F) Un mejor sabor y aroma a pimiento fresco del pimentón obtenido mediante un proceso industrial que, puede transformar en sólo unas horas los frutos maduros en un producto en polvo y seco.

G) Un mayor contenido en vitaminas, especialmente vitamina C.

H) El costo del secadero, sobre kilo de cáscara obtenido, queda compensado por el ahorro en mano de obra, ya que muchas operaciones que ordinariamente se realizan a mano por las mujeres, pueden evitarse o reducirse mediante el empleo de máquinas especialmente diseñadas para la eliminación de semillas o pedúnculos.

Un método interesante, por su gran porvenir, es el de secado de pimientos por atomización de las pulpas, que hasta el momento ha tenido dificultades muy importantes de carácter técnico en el proceso de fabricación, debido a la gran viscosidad de las pulpas, consecuencia de su contenido en pectinas. Es de esperar que, una vez vencidos estos inconvenientes se puedan obtener pimentones de gran valor alimenticio por su contenido en vitaminas, en procesos de secado rápidos.

Estas fueron las razones que nos decidieron al estudio de las pulpas de pimiento con medidas de su viscosidad a diversas concentraciones de materia seca y a distintas temperaturas.

El pimentón fabricado con una pulpa de pimiento, elaborada exclusivamente con las partes carnosas de los frutos, por eliminación previa de semillas, pedúnculos y piel, a través de un proceso industrial de atomización posee un elevado color y un excelente contenido en vitaminas dada la rapidez de la operación de secado, que no permite la destrucción de los principios vitamínicos, ni la alteración del color.

#### DETERMINACIÓN DE COLORANTES ARTIFICIALES EN EL PIMENTÓN

Los colorante naturales del pimentón, extraídos con acetona, presentan un máximo de absorción en la longitud de onda de 460-465  $m\mu$ . Como los colorantes artificiales que pudieran añadirse presentan el máximo de absorción desde 490-500  $m\mu$ , basta una adicción aproximada del 1 % del colorante rojo artificial para producir en el extracto de pimentón adulterado un desplazamiento fácilmente observable.

Así por ejemplo, el rojo Burdeos presenta el máximo de absorción en los 500  $m\mu$ , y un pimentón adulterado con un 1-2 % del mismo presenta el máximo de absorción en las 490  $m\mu$ , con una variación de color, expresada en unidades standard de 41.000 a 87.000.

Los colorantes rojos Sudán y Sudán II presentan el máximo de absorción en las 490  $m\mu$ ; pimentones adulterados con ellos separadamente,

en la proporción del 1 %, presentan un máximo en los 480 m $\mu$ , con un aumento de color de unas 25.000 unidades standard.

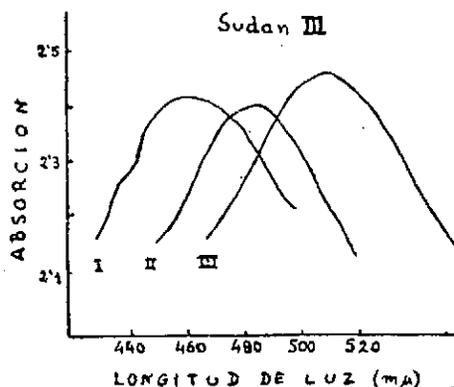
El colorante Sudán III, si se disuelve en acetona, presenta el máximo en las 510 m $\mu$ , y un pimentón adulterado con él, lo presenta en las 480 m $\mu$ , si se adiciona el colorante artificial en un 1 %, y en las 490 m $\mu$  con el 2 %, con aumento de color de 25.000 y más de 50.000 unidades standard respectivamente.

El colorante rojo Escarlata 2 R, presenta el máximo en las 510 m $\mu$ , y un pimentón adulterado con 1 % de colorante, lo tiene en las 480 m $\mu$ .

Todos estos colorantes son fácilmente detectables en pimentones adulterados, por los métodos químicos usuales. Sin embargo, creemos que la adulteración con cualquier colorante artificial producirá una anomalía en los espectros de absorción de los extractos de pimentón a estudiar, que será proporcional a la cantidad añadida. Muestras llegadas al Laboratorio, adulteradas con colorantes desconocidos, se han portado en el análisis de acuerdo con las preparadas por nosotros en el Laboratorio, motivando desplazamientos en el máximo de absorción.

Por lo tanto, la asociación de los diversos métodos químicos y el estudio del espectro de absorción del extracto de un pimentón, puede proporcionar una seguridad mayor en el resultado de análisis de una muestra.

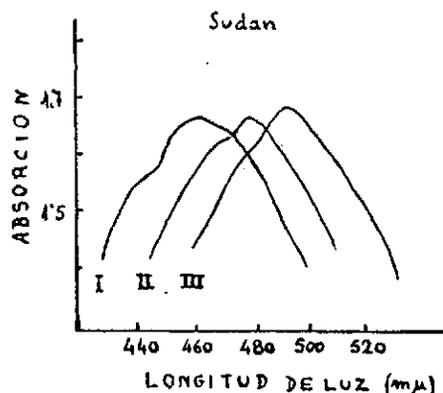
Las diversas pruebas realizadas se han verificado en el espectrofotómetro BECKMAN B, con barridos de longitudes de onda de luz entre los 450-550 m $\mu$ . Todos los extractos, tanto de los colorantes como de las muestras de pimentón se han hecho en acetona.



I.—Espectro de absorción de los colorantes del pimentón.

II.—Espectro de absorción de un pimentón adulterado con Sudán III.

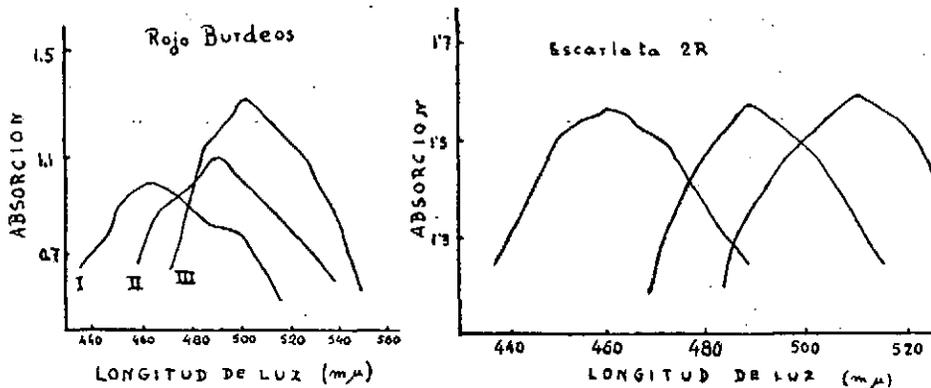
III.—Espectro de absorción del colorante Sudán III.



I.—Espectro de absorción de los colorantes del pimentón.

II.—Espectro de absorción de un pimentón adulterado con Sudán.

III.—Espectro de absorción del colorante Sudán.



I.—Espectro de absorción de los colorantes del pimentón.

II.—Espectro de absorción de un pimentón adulterado con Rojo Burdeos.

III.—Espectro de absorción del colorante Rojo Burdeos.

I.—Espectro de absorción de los colorantes del pimentón.

II.—Espectro de absorción de un pimentón adulterado con Escarlata 2 R.

III.—Espectro de absorción del colorante 2 R.

### VARIACIÓN DEL pH Y LA ACIDEZ TOTAL DE LOS PIMIENTOS

En las variedades de pimientos comestibles (verdes), durante el crecimiento de los frutos, desde el tamaño pequeño hasta el máximo del desarrollo, el pH varía desde el inicial de aproximadamente 5,3 hasta 6,3. Es decir, que el pH aumenta según maduran los pimientos.

El pH de los pimientos completamente rojos destinados a la molinenda es de 5,0-5,2. La acidez total, calculada como ácido cítrico anhidro, de los pimientos verdes y rojos es, como valor medio de 0,15 y 0,28 %, respectivamente. La capacidad reguladora de los pimientos rojos es aproximadamente el doble que la de los verdes. El coeficiente relativo entre la concentración de iones hidrógeno y la acidez total es de 0,905.

El pH de los pimientos en conserva varía de 4,6 a 5,1 y la acidez es aproximadamente 0,17 %, expresada en cítrico. El envasado produce una disminución del pH aproximadamente de 0,1 unidad.

El pH de los pimientos verdes puede ser reducido también a un valor de 4,7 a 4,5 (considerado bastante bajo para inhibir el «clostridium botulinum» y otros organismos destructores) por inmersión en una disolución diluída de ácido cítrico o vinagre. El pimiento envasado puede ser también acidificado por adición directa de estos ácidos o por pulverización de los pimientos con ácido antes de envasarlos.

Según la patente húngara número 139.500, una pulpa de pimientos tratada con ácido clorhídrico hasta que tenga una concentración del 0,6 % de este ácido, puede conservarse perfectamente durante mucho tiempo. En el momento de usarse, el ácido puede ser neutralizado por adición de la cantidad adecuada de hidróxido sódico, carbonato sódico o bicarbonato sódico (10).

Otra patente americana, la número 2.444.875, de E. A. HAYES emplea la sacarina como agente preservante de los pimientos, en la cantidad de 1 a 2 onzas por tres galones completamente llenos (11).

El trabajo de R. SANE y colaboradores (53), sobre el pH y la acidez total de los pimientos frescos y en conserva, estudia la variación del pH durante la maduración, estando sus resultados de acuerdo con los obtenidos por nosotros en los pimientos murcianos.

#### VISCOSIDAD DE LA PULPA DE PIMIENTO

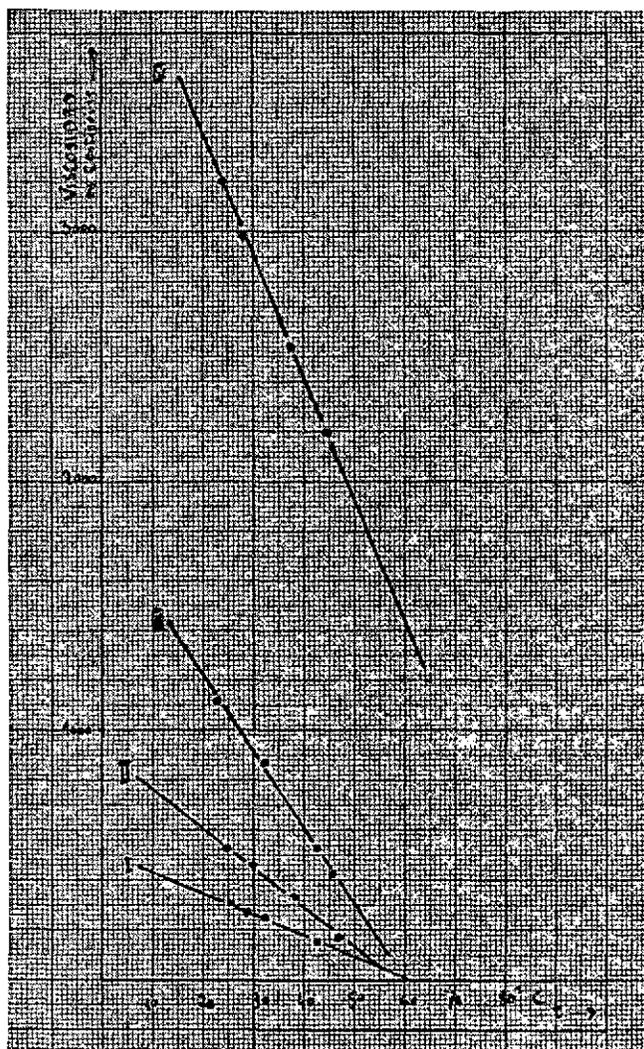
La viscosidad de la pulpa de pimiento, es un factor muy importante en las etapas de fabricación que necesitan moverla a través de tubos o desecarla rápidamente por atomizado sin peligro de anomalías que producirían un producto final defectuoso.

Al objeto de realizar las medidas de viscosidad, se ha preparado una pulpa o puré a diversos grados de humedad y distintas temperaturas, con los mesocarpios o partes carnosas de los frutos. La pulpa ha sido preparada mecánicamente hasta lograr una perfecta homogenización.

La medida de la viscosidad no ha sido posible en las pulpas de poca humedad con viscosímetro de caída de bola tipo JUNG, ni aún empleando tubos de vidrio de 30-40 cms de largo y 3-4 cms de diámetro y bolas de mucha densidad.

El empleo del viscosímetro de torsión DRACE ha hecho posible la determinación de la viscosidad de las pulpas en todas las condiciones interesantes. Con este aparato se pueden medir viscosidades desde 0,5 a 20.000 centipoises.

El pimentón murciano, por su contenido en pectinas, superior al tomate, presenta en forma de pulpa, viscosidades más elevadas que las de este fruto. Por ejemplo, una pulpa de tomate del 90 % de humedad a 25° C presenta una viscosidad de 105 centipoises; cuatro veces más pequeña que otra de pimiento en las mismas condiciones.



VARIACION DE LA VISCOSIDAD DE LA PULPA DE PIMIENTO CON LA TEMPERATURA.—  
 I. Pulpa del 80 % de humedad.—II. Pulpa del 85 % de humedad.—III. Pulpa del 82 % de  
 humedad.—IV Pulpa del 79 % de humedad.

A continuación se resumen algunas medidas de viscosidades realiza-  
 das sobre pulpas de pimiento, en las condiciones que se especifican, ex-  
 presadas en centipoises:

Humedad 89%		Humedad 85%		Humedad 82%		Humedad 79%	
Temp.	Viscos.	Temp.	Viscos.	Temp.	Viscos.	Temp.	Viscos.
43° C	176 Cp.	46°	170 Cp.	45°	450 Cp.	46°	2.100 Cp.
32° C	274 »	36°	280 »	40°	520 »	35°	2.550 »
28° C	284 »	33°	380 »	32°	875 »	26°	3.150 »
25° C	310 »	29°	470 »	22°	1.150 »	20°	3.280 »
		24°	525 »				

Humedad 71%		Pulpa Pimiento Morrón		Pulpa Tomate 64% hum.	
Temp	Viscos.	Temp.	Viscos.	Temp.	Viscos.
56°	2.000 Cp.	60° C	145 Cp.	50° C	1.004 Cp.
40°	5.000 »	27° C	321 »	30°C	4.115 »
21°	8.200 »	20° C	499 »		

#### ANÁLISIS DE PULPAS DE PIMIENTOS MADUROS

Los resultados de análisis que damos en la tabla, a continuación, corresponden a los valores medios obtenidos sobre diversas pulpas preparadas a partir de pimientos maduros cosechados en la huerta de Murcia. La pulpa de pimiento (I), ha sido preparada sólo con las partes carnosas de frutos maduros, es decir, por eliminación de piel o epicarpio, semillas, placenta y pedúnculos.

La pulpa (II), se ha preparado con los epicarpios y mesocarpios de frutos maduros, por eliminación de pedúnculos, placenta y semillas, antes de obtener la pulpa.

	Pulpa de Pimiento (I)			Pulpa de Pimiento (II)		
Humedad	78-79% sobre pulpa seca			80-81% sobre materia seca		
Substancias solubles	81,12	»	»	61,2	»	»
Substancias insolubles	18,88	»	»	38,8	»	»
Fibra bruta	6,74	»	»	23,5	»	»
Acidez en cítrico	0,80	»	»	0,72	»	»
Grasa	9,30	»	»	8,50	»	»
Pectina	6,06	»	»	5,84	»	»
Acido péctico	5,30	»	»	4,01	»	»
Cenizas totales	9,01	»	»	8,66	»	»
Cenizas insolubles	0,0	»	»	0,0	»	»
Azúcares reductores	19,40	»	»	15,35	»	»
Proteínas	13,75	»	»	13,20	»	»
Vitamina C	40 mgrs/100 g de pulpa seca			265 mgrs/100 g materia seca		

## DETERMINACIÓN DE BACTERIAS Y ESPORAS EN EL PIMENTÓN

Teniendo en cuenta la importancia que en el futuro se concederá al número de bacterias existentes en el pimentón y otros productos alimenticios, y siendo este análisis un claro exponente de la limpieza e higiene mantenida a lo largo de la elaboración del pimentón, se ha realizado el análisis en muestras de pimentón elaborado según la técnica usual, determinándose en ellas el número de bacterias y esporas.

También se ha determinado el número de bacterias y esporas en el pimentón fabricado a partir de pimientos esterilizados adecuadamente. En este caso, la técnica que se ha seguido ha sido la siguiente:

Selección de frutos.

Lavado con agua, de los frutos maduros y sanos.

Lavado con detergente no iónico.

Lavado con detergente germicida, por inmersión 1-3 minutos en disolución acuosa de 1 cc/lt. del microbicida.

Lavado con agua.

Secado.

Molienda.

*Método de análisis*

El análisis cuantitativo de las bacterias en el pimentón, requiere para su determinación, el cultivo y el recuento de las colonias que se originen. El análisis bacteriológico es sencillo, siempre que se guarde rigurosamente las condiciones asépticas de todo el material empleado. La dilución de la muestra a analizar, se mezcla en un tubo de ensayo con el medio de cultivo gelatinizado y esterilizado, calentando a una temperatura suave para que adquiriera la consistencia flúida. Después de mezclarse homogéneamente se echa en cápsulas Petri apropiadas, de fondo plano, esterilizadas de antemano. Por el enfriamiento la gelatina se solidifica; cada bacteria queda retenida en la masa, sin poder moverse del sitio en que se encuentra. Poniendo la cápsula a una temperatura conveniente, la bacteria aislada se multiplica dando origen a una colonia que forma una mancha blanca en la gelatina. Por el número de colonias se deduce el de bacterias contenido en el volumen de la muestra tomado.

No son difíciles las operaciones que el análisis bacteriológico cuanti-

tativo requiere; pero su aparente sencillez puede engañar. Todas las manipulaciones no son complicadas, pero exigen un cuidado y una pulcritud extrema, y sólo operando en condiciones bien precisas son comparables los resultados obtenidos por diversos operadores.

La práctica, en este caso del pimentón, nos ha enseñado que la dilución 1/100 puede eliminarse en aquellas muestras con elevado número de bacterias, que harían muy difícil el recuento. También la dilución 1/100.000 debe eliminarse, ya que aunque hayan pocas bacterias por gramo de pimentón, basta la aparición de alguna colonia para dar resultados poco concordantes con las diluciones óptimas para el recuento.

Lo más conveniente, es preparar de cada muestra diluciones distintas en varias cápsulas, de preferencia las diluciones 1/1.000 y 1/10.000, las cuales deben dar resultados acordes en el recuento.

La técnica empleada en el análisis ha sido la siguiente: Un gramo de la muestra de pimentón a analizar, se sitúa en 100 cc de agua destilada esterilizada; después de agitar la suspensión, se realizan diluciones 1/1.000, 1/10.000 y 1/100.000.

Un centímetro cúbico de cada dilución se coloca dentro de una cápsula Petri, esterilizada, con 10 cc del medio de cultivo previamente preparado en condiciones estériles. La fórmula del medio de cultivo es la siguiente:

Peptona . . . . .	5 grs
Dextrosa . . . . .	1 »
Agar-agar . . . . .	15 »
Agua . . . . .	1.000 c c
pH . . . . .	6,77

Las esporas se determinan por calentamiento de la dilución 1/1.000 durante cinco minutos en un tubo de ensayo sumergido en agua hirviente. Se toma 1 cc y se coloca en una cápsula Petri con el medio de cultivo. El número de esporas viene dado por los microorganismos sobrevivientes a la temperatura de ebullición durante los 5-10 minutos siendo muertas las formas vegetativas por el calor.

Después de 24-48 horas de incubación a 37° C, se cuentan el número de colonias y el número de microorganismos en la muestra viene dado por el factor de dilución.

En los pimentones fabricados a partir de frutos no tratados con agentes microbicidas, el número de bacterias es del orden de 2,5-3 millones por gramo. El tratamiento de los frutos con detergentes y bactericidas antes de proceder al secado y molienda de los frutos, elimina casi totalmente a los microorganismos que viven sobre los pimientos. El análisis bacte-

riológico de los pimentones fabricados a partir de frutos así tratados, nos dá un número de bacterias de aproximadamente 20.000 por gramo y de esporas unas 2.500. Estos microorganismos pueden proceder o bien de la multiplicación de los que resistieron el tratamiento bactericida o de la contaminación posterior de las cáscaras secas en los locales de almacenamiento o molienda no desinfectados. Calculamos que el número de bacterias que pueden sobrevivir al tratamiento bactericida es aproximadamente del 5 por mil, y como máximo 10-12 por mil.

Hay una patente americana (12), de ERIC R. WOODWARD para la esterilización de los pimientos por tratamiento con 1.000-20.000 p. p. m. de  $\text{ClO}_2$  en aire o gas inerte, seguido de calentamiento de los pimientos tratados a temperatura entre  $37^\circ$  y  $107^\circ$  C.

Pimientos con 3.250.000 bacterias por gramo, tratados 30 minutos en una atmósfera conteniendo 3.880 p. p. m. de  $\text{ClO}_2$  y calentados después diez minutos a  $107^\circ$  C quedan con sólo 750 bacterias por gramo. Es decir, sobreviven un 0,2 por mil el tratamiento microbicida.

#### Comentario sobre la Norma Española referente al pimentón

En la Norma Española, propuesta UNE 34.029, para la definición de clases, calidades y características que debe reunir el pimentón, tanto para el mercado interior como para la exportación, se resumen las clases y características de cada calidad, de la forma siguiente:

Clases	Calidad	Capsaicino %/o	Humedad		Indice iodo	EXTRACTO ETHEREO		CENIZAS		FIBRA BRUTA
			%/o máx.	Total máx.		Indice refrac.	%/o máx. Tot.	Inst.	%/o máx.	
Dulce	Extra	0-3 mgrs	8	18	125	1,46	7,0	0,4	17	
	Selecta	0-3 »	10	15	a	a	8,5	0,7	19	
	Corriente	0-3 »	12	13	137	1,47	10	1,0	21	
Agrid.	Extra	3-5 mgrs	8	18	125	1,46	7,0	0,4	17	
	Selecta	3-5 »	10	15	a	a	8,5	0,7	19	
	Corriente	3-5 »	12	13	137	1,47	10	1,0	21	
Picante	Extra	+ de 5 »	8	18	125	1,46	7,0	0,4	17	
	Selec.	» » 5 »	10	15	a	a	8,5	0,7	19	
	Corriente	» 5 »	12	13	137	1,47	10	1,0	21	

Esta Norma parece estar basada en los excelentes trabajos publicados en los *Anales de Bromatología* por L. VILLANUA y M. NÚÑEZ SAMPER. Los resultados de estos autores, inmejorables desde el punto de vista científico, adolecen, a nuestro criterio, del defecto de haber sido efectuados con

pimentones facilitados por industriales del ramo. Esto no es inconveniente para la selección y propuesta de métodos analíticos que, proponen los autores y se aceptan en las Normas, pero que conducen a resultados un tanto anómalos en la determinación de calidades de los productos.

Sorprende el observar que al efectuar las clasificaciones de calidades en «extra», «selecta» y «corriente» se dé para la primera un total máximo de extracto etéreo del 18 %, del 15 % para la segunda y del 13 % para la última (\*).

Un pimentón que se prepare a partir de cáscaras totalmente exentas de semillas, no dá nunca más de un 10 % de extracto etéreo, y esta cifra va aumentando conforme se le adiciona semillas, cuyo contenido en grasa es muy superior al del resto del fruto. El orden por tanto debería ser inverso.

El índice de refracción que se indica nos parece bajo. El índice de refracción a 20° C del aceite de la semilla del pimiento es de 1,473 a 1,478, mientras que el índice de refracción, a la misma temperatura, del extracto etéreo de un pimentón *exento de semillas* oscila entre 1,493 y 1,501 para los pimentones murcianos, habiéndose obtenido valores más elevados, hasta 1,520 en pimentones de procedencia africana. Por tanto, los índices de refracción indicados en la Norma parecen característicos de pimentones que llevan semillas.

Creemos innecesarias las clasificaciones de las calidades según el contenido en fibra bruta y cenizas. Basta con dar un máximo de tolerancia y valorar la calidad por el índice de color. El comercio americano cotiza el valor del pimentón por su color. Todos los exportadores lo saben así y, por ello, al hacer sus cotizaciones no indican para nada ni fibra bruta, ni cenizas, ni grasa, sino exclusivamente el índice de color, ya que se supone que las otras características se ajustan a las permitidas por el SOIVRE.

Nos parece extraño que en la Norma se le dé tanta importancia a la determinación de capsaicina. La determinación de capsaicina en un pimentón es para clasificarlo en dulce o picante, lo cual no necesita ningún método químico. Los métodos organolépticos son insustituibles en este caso.

#### APRECIACIÓN DE LA CALIDAD DE UN PIMENTÓN POR SU ÍNDICE DE COLOR

Consideramos que el grado de color de un pimentón puede indicar, no sólo la calidad del mismo, sino también la forma de elaboración em-

(\*) En la Norma definitiva parece que se corrige esta anomalía.



pleada, las partes del fruto utilizadas en la molienda y las posibles adiciones de semillas o pedúnculos.

Con este objeto hemos realizado análisis de color en pimentones elaborados con frutos procedentes de las diversas zonas de cultivo de Murcia, siguiendo las técnicas de preparación empleadas por los fabricantes murcianos.

De esta forma hemos comprobado que el pimentón elaborado exclusivamente con las cáscaras o pericarpios seleccionados y exentos de semillas y pedúnculos puede tener índices de color muy elevados.

Industrialmente, la separación total de semillas y pedúnculos a mano de mujeres es costosa, y el empleo de máquinas no soluciona felizmente el problema. Los consumidores norteamericanos sienten una natural predilección por estas calidades selectas, hacia las cuales deben orientar su interés los exportadores murcianos.

A continuación especificamos otros resultados de análisis sobre pimentones elaborados con pimientos murcianos:

De una forma aproximada, podemos establecer la siguiente relación entre el color de un pimentón y la naturaleza de las partes del fruto utilizadas en su elaboración:

Pimentón fabricado con la parte carnosa de los frutos.

Color Standard: Más de 95.000  
Grados Lovibond: Más de 32,5

Pimentón fabricado con cáscaras desprovistas totalmente de semillas y pedúnculos.

Color Standard: 85.000-95.000  
Grados Lovibond: 31,5-32,5

Pimentón fabricado con cáscaras desprovistas de un 25% de sus semillas. Sin pedúnculos.

Color Standard: 75.000-85.000  
Grados Lovibond: 29-31

Pimentón fabricado con cáscaras desprovistas del 10-15% de sus semillas. Sin pedúnculos.

Color Standard: 55.000-75.000  
Grados Lovibond: 26-29

Pimentón fabricado por molienda de todo el fruto.

Color Standard: 45.000-55.000  
Grados Lovibond: 24-26

Pimentón fabricado con todo el fruto y una adición de semillas del 10%.

Color Standard: 35.000-45.000  
Grados Lovibond: 22-24

Pimentón fabricado por molienda de una mezcla de más del 40% de semillas, pedúnculos y cáscaras de mala calidad. Producto demasiado corriente en el mercado nacional, sobre todo en años como el presente, de precios elevados.

Color Standard: Menos de 30.000  
Grados Lovibond: Menos de 20

### EL ÍNDICE DE COLOR EN EL PIMENTÓN

La determinación de la calidad de los productos es siempre un problema de gran importancia en el comercio. Por ello se tiende a establecer los «tipos» de calidades y se dan las variaciones máximas que se pueden admitir dentro de cada tipo. En los productos agrícolas el establecimiento de tipos es mucho más difícil que en los industriales, ya que son muchos los factores que influyen en su composición la cual varía dentro de cada zona y cosecha entre límites bastante amplios. El deseo del agricultor es lograr, dentro de lo posible, una homogeneización de su producción. Para ello, lo primero que tiene que hacer es establecer las condiciones que ha de reunir el producto a obtener.

El caso del pimentón, de gran importancia dentro de nuestra Región, es típico. Durante muchos años se ha estado vendiendo el producto sin más control que el simple examen organoléptico en el destinado al consumo exterior, y los consabidos análisis de humedad, cenizas, índice de iodo, extracto, etc. Los compradores americanos comenzaron a exigir un determinado grado de color, ya que se ha demostrado que el color es un factor importante en la calidad de muchos productos agrícolas. Hoy en día se tiende a la obtención de pimentones con grado de color cada vez más elevado, en lo que se basa la competencia actual. Por ello, es de gran interés el tener un método exacto para la determinación de dicho grado de color.

La piel del fruto maduro del pimiento, contiene como constituyentes importantes, capsantino de color carmín; aparte de éste, se encuentra también en el pimiento los siguientes pigmentos: Capsorrubeno, rojo; Zeasanteno, amarillo; Luteína, amarillo; criptoxanteno, amarillo; caroteno, amarillo, e indicios de otros. Todos ellos, excepto el caroteno que es un hidrocarburo, son alcoholes poliénicos. Los colores que indicamos son los que dan sus disoluciones, que en muchas ocasiones no coinciden con los de los cristales de la sustancia pura. En 1.000 grs de pimentón se encuentra de 2 a 3 grs de capsantino, oscilando la cantidad de capsorrubeno entre 0,4 y 1 gr, siendo inferiores las proporciones de los otros colorantes. Por kilo de pimentón existen unos 4,5 a 5 grs de pigmentos.

Todos estos colorantes pierden intensidad con la luz solar, que los isomeriza al mismo tiempo que destruye la vitamina C contenida en el pimentón, cuando actúa sobre el fruto separado de la planta o sobre el pimentón o sus extractos.

La determinación del color del pimentón nos dará, por tanto, la proporción de pigmentos en el producto y la adición de sustancias extrañas, aunque sean semillas, provocará un descenso en el índice que lo mide. De aquí que sea necesario efectuar la medida en aquellas zonas del espectro que sean las más apropiadas para la distinción de los pigmentos típicos del pimentón. Cada uno de ellos tiene una banda de absorción perfectamente definida, que difiere de un disolvente a otro, por ello, para comparar medidas efectuadas con métodos diferentes hay que tener siempre en cuenta la clase de disolvente empleado. Los disolventes más comúnmente empleados son: alcohol, acetona y cloroformo.

El método clásico, ahora en desuso, utilizado para la determinación del índice de color es el que utiliza el Tintómetro Lovibond. Este procedimiento consiste, en la obtención por superposición de diversos filtros, de un color dado a la de un extracto alcohólico de pimentón de concentración dada y contenido en una cubeta de tamaño determinado, y apreciando dicha igualdad visualmente.

El método Lovibond resulta inadecuado para la determinación del grado de color, siendo su principal desventaja la subjetividad. Dos observadores distintos llegan a tener diferencias de un 15 %, lo que en Lovibond significa 5 unidades de diferencia en medidas de la misma muestra.

Por ello los métodos visuales van siendo desplazados por los fotoeléctricos. En estos se mide la transparencia, o la densidad óptica, de una disolución cuando es atravesada por un rayo luminoso de un color, longitud de onda, determinado, mediante una célula fotoeléctrica. Esta al recibir el impacto luminoso genera una débil corriente eléctrica, cuya intensidad es proporcional a la intensidad del rayo luminoso recibido, y que se mide mediante un galvanómetro sensible. Cada método relaciona de una manera diferente estos números con los índices de color, resultando así la anarquía que reina en la actualidad.

La lectura se suele hacer en la zona entre 450 y 475 m $\mu$ , en la que están comprendidas las bandas de absorción de los pigmentos del pimentón. Hay un método que hace las lecturas en una zona totalmente diferente, 569 y 577,5 y 663, m $\mu$ . dando los resultados en unidades Gentry. Este procedimiento, publicado en 1952 en la revista norteamericana *Food Technology* junto con una equivalencia en unidades rojas Lovibond, está basado en un estudio científico del problema y tiene en cuenta muchos factores, pero presenta el gravísimo inconveniente, que lo hace inválido para lecturas de índice de color elevado, de efectuar la medida en una zona en la cual la curva de absorción presenta una pendiente escarpada, por lo cual una variación pequeña en la medida de longitud de

onda trae aparejado un error considerable en la determinación del índice de color.

En los métodos fotoeléctricos se pueden utilizar los fotocolorímetros de filtro o los espectrofotómetros. En los primeros, el color de la luz se selecciona haciéndola pasar por filtros coloreados. Las medidas efectuadas con estos aparatos no son comparables entre sí, a no ser que se realicen con instrumentos de la misma casa con filtros que posean la misma curva de absorción. En los espectrofotómetros, se monocromatiza la luz, mediante un prisma o bien mediante una red de difracción, y al efectuar en todos ellos la lectura a la misma longitud de onda resultan perfectamente comparables los resultados obtenidos, empleando el mismo método con aparatos diferentes.

El ideal sería hallar un método que permitiese la determinación del índice de color frente a una muestra tipo a la que se le diese un valor determinado, y entonces cada operador podría trazar sin más la curva del aparato, como se hace en las determinaciones fotocolorimétricas cuantitativas de sustancias en los análisis. Algunos autores han intentado esto, utilizando para ello mezclas de dicromato potásico y cloruro de cobalto en diversas proporciones, sin llegar a resultados positivos.

El húngaro NOGRADY ha publicado un método interesante, en el que determina la cantidad de capsanteno mediante una valoración con ácido pícrico, utilizando como indicador la desaparición de la fluorescencia inducida por la luz ultravioleta.

Nuestros primeros intentos se dirigieron en el sentido de utilizar la mezcla dicromato potásico y cloruro de cobalto para el trazado de la curva tipo, siendo los resultados totalmente desalentadores al principio. Sin embargo, aumentando considerablemente la proporción de cloruro de cobalto en relación con las mezclas utilizadas en métodos visuales, hemos logrado obtener una curva de absorción con un máximo aplanado entre 450 y 480  $m\mu$ , lo que permite su utilización para el trazado de una curva tipo comparativa. A continuación se desarrolla el método que proponemos para la determinación del índice de color del pimentón. Este método presenta la ventaja de ser universal y podemos utilizarlo con espectrofotómetros o con fotocolorímetros, bien sean éstos de cubetas o de tubos.

*Método.*—Preparación de la disolución tipo.—Esta se prepara mezclando partes iguales, en volúmenes, de las dos disoluciones que a continuación se expresan: 1.<sup>a</sup>) Disolución M/4 de cloruro de cobalto. Se obtiene disolviendo 2,9740 g de  $Cl_2Co \cdot 6H_2O$  en agua destilada y completando hasta un volumen de 50 cc.—2.<sup>a</sup>) Disolución M/300 de dicromato potásico. Se prepara disolviendo 0,4904 g de  $Cr_2O_7K_2$  en agua destila-

da, agregando 1 cc de ácido sulfúrico concentrado y completando con agua destilada hasta 500 cc.

*Trazado de la curva tipo.*—A partir de la disolución tipo obtenida como arriba se indica, se preparan disoluciones más diluídas, por ejemplo, al 75 %, 50 %, 35 %, 25 %, etc., tomando como 100 la disolución tipo indicada. Cada una de estas disoluciones se lleva al espectrofotómetro o colorímetro a emplear y se determina su transmisión por ciento para la longitud de onda de 460 m $\mu$ , o frente al filtro azul más aproximado a dicha longitud de onda. Los resultados obtenidos se llevan a papel semilogarítmico, llevando los tantos por cientos de las disoluciones, a la escala decimal y los correspondientes porcentajes de transmisión a la escala logarítmica. Si el aparato es bueno se debe obtener, al unir los puntos hallados, una línea recta de pendiente próxima a los 45°. En los aparatos con filtro no adecuado la línea resultante tiene una pendiente muy pequeña y no es apta para la medición de precisión.

*Determinación del índice de color.*—Se pesan 0,5 g de pimentón y se colocan en alcohol de 95°, completando con éste hasta 100 cc. Se deja estar durante 24 horas, agitando de vez en cuando. Al cabo de este tiempo se filtra, se toma 1 cc y se diluye con alcohol de 95° hasta 10 cc. Esta disolución es la que se lleva al aparato de lectura, en las mismas condiciones de longitud de onda o filtro o de cubeta o tubo que se empleó para el trazado de la curva tipo, y se determina su porcentaje de transmisión. La única diferencia con la lectura de la disolución tipo radica en que en ésta la determinación del 100 en la escala se hace con agua y en la del pimentón con alcohol. La lectura obtenida se lleva al eje de escala logarítmica de la curva tipo y llevándola sobre ésta se vé a que tanto por ciento corresponde de las disoluciones tipo. Multiplicando este número por 1.000 nos dá el índice de color del pimentón.

Este método lo hemos comprobado en los siguientes aparatos: Espectrofotómetro Beckman, modelo B, Fotocolorímetros Kipp, Leitz, Arrosu, Cenco, etc., obteniéndose en todo momento medidas concordantes. Dentro de lo aleatorio que son las medidas en el Tintómetro Lovibond hemos efectuado una serie de determinaciones con este aparato para intentar hallar una equivalencia entre las unidades rojas Lovibond y nuestros índices de color. Una relación aproximada, dentro de la inexactitud del método Lovibond, es la siguiente:

<i>Indice de color</i>	<i>Unidades rojas Livibond</i>
20.000 a 30.000	13 a 20
30.000 a 40.000	20 a 25
40.000 a 50.000	25 a 29
50.000 a 60.000	29 a 31
60.000 a 70.000	31 a 33
70.000 a 80.000	33 a 35
más de 80.000	más de 35

### CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE DE SEMILLAS DEL PIMIENTO

Son escasos e incompletos los estudios realizados sobre las propiedades físicas y químicas del aceite de la semilla del pimiento; por ello, y dentro del estudio total que se está realizando sobre el pimiento murciano y el pimentón, su producto elaborado, hemos tratado de estudiar lo más ampliamente posible este aceite logrando valores de sus características físico-químicas y sus posibles aplicaciones.

Este aceite, como todas las grasas de la familia de las Solanáceas contiene una alta proporción de glicéridos del ácido linoléico, una relativa pequeña proporción de ácidos saturados y una ausencia de ácido linolénico completa o en tan pequeña proporción que es difícilmente detectable con certeza. En efecto, se ha realizado varias veces la reacción del exabromuro siguiendo la técnica para caracterizar a los aceites secantes y semisecantes, en los cuales está presente el ácido linolénico. En ningún caso ha aparecido el precipitado característico de este ácido con el bromo.

### CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE:

Indice de acidez . . . . .	4,18-4,24
Indice de saponificación . . . . .	181-185
Indice de iodo . . . . .	133
Indice de sulfocianógeno . . . . .	73-74
«acid value» . . . . .	3,08
Indice de Reichst-Méssl. . . . .	0,3-0,5
Indice de Polenske. . . . .	0,1-0,2
Grado de acidez Kolstoffer . . . . .	9,13
Indice de éster . . . . .	178-180
Insaponificable . . . . .	4,08-5,81 %
Densidad . . . . .	0,9190 a 15°
Indice de refracción a 22° . . . . .	1,4756
Punto de solidificación . . . . .	-15° a -20°

## COMPOSICIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS:

Expresado en tanto por ciento del total

*Ácidos saturados*

Palmítico . . . . .	8,0
Estearico . . . . .	1,2
Mirístico . . . . .	0,6

*Ácidos no saturados*

Oleico . . . . .	17,0
Linoleico . . . . .	73,2

## VISCOSIDAD DEL ACEITE

Con viscosímetro de caída de bola JUNG

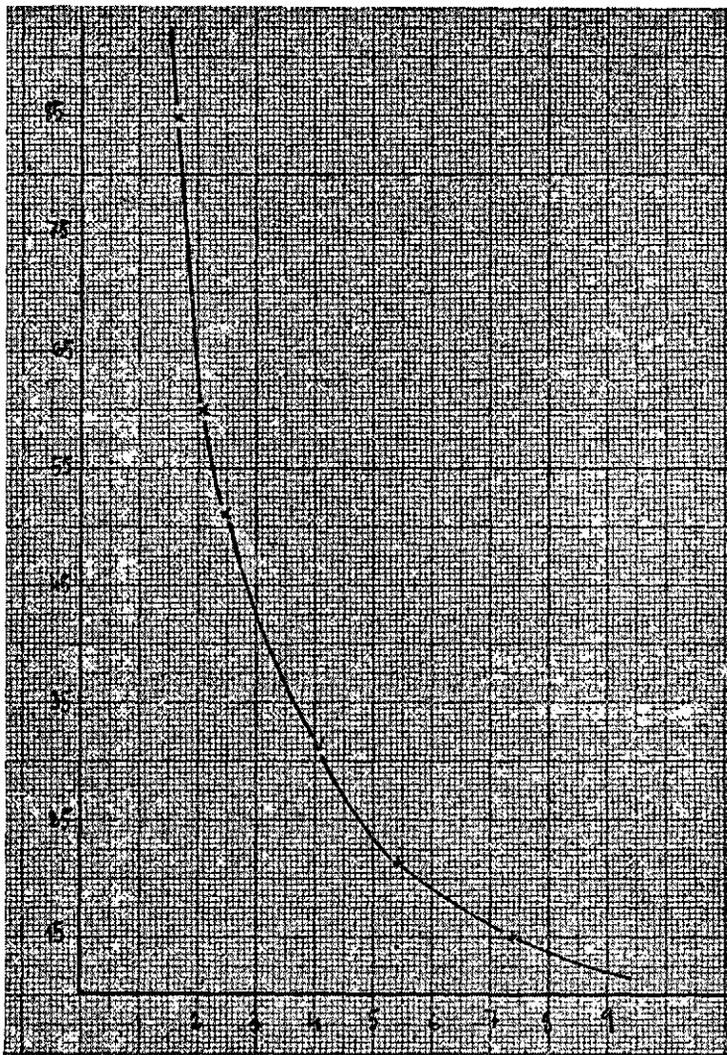
44,68 Centipoiss	a	20° C
41,70 »	a	22° C
37,83 »	a	27° C
26,24 »	a	33° C

Con viscosímetro ENGLER

7,33°	a	15° C
5,40°	a	20° C
4,05°	a	32° C
2,46°	a	52° C
2,11°	a	60° C

W. A. BUSH (14), ha estudiado el aceite de la semilla de pimiento en la variedad *capsicum annum* llamada *chili pepper*; los valores de análisis dados por este autor son los siguientes:

Índice de acidez . . . . .	7
Índice de saponificación . . . . .	192
Índice de iodo . . . . .	133,5
Insaponificable . . . . .	1,7 %
Densidad a 24,5° C . . . . .	0,9180
Índice de refracción a 25° C . . . . .	1,4738



VARIACION DE LA VISCOSIDAD DEL ACEITE DE SEMILLA DEL PIMIENTO CON LA TEMPERATURA.—En abscisas Grados Fagler; en ordenadas temperaturas.

Los valores dados por IREN VASS (15), son los siguientes:

Indice de saponificación . . . . .	185
Indice de iodo. . . . .	133
Indice de Reichert-Meissl . . . . .	0,66

En el libro *Vegetable fats and oils* (16), aparecen anónimamente los resultados siguientes:

Indice de saponificación . . . . .	185-195
Indice de iodo . . . . .	133-144
Densidad . . . . .	0,9138 a 15° C
Indice de refracción a 22° C . . . . .	1,4732-1,4784

El contenido en grasa de las semillas del pimiento, según W. A. BUSH es el 26,1 %.

En el libro *Vegetable fats and oils*, el valor que se dá es el de 28-30 %.

En la semilla de los pimientos murcianos el contenido graso es más bajo que los valores dados por los autores mencionados; los resultados obtenidos por extracción de distintas muestras, en aparato Soxhlet, con diversos disolventes, son las siguientes:

Con éter de petróleo . . . . .	12,49-12,51 %
Con éter sulfúrico . . . . .	13,96-14,11 %
Con éter sulfúrico + alcohol (1:3). . . . .	20,62-21,15 %
Con tricloroet'leno . . . . .	13,15-14,26 %

La humedad de estas semillas, separadas del fruto y secadas al aire, y posteriormente molidas en «turmix», es del 7,60-7,81 %, medida en aparato Dean Star por arrastre con tolueno.

El aceite extraído con éter de petróleo tiene un color amarillo claro, perfectamente transparente. La decoloración de los aceites con una tonalidad roja no muy intensa, es posible con carbón activo o kiesselgur.

#### *Residuo de la semilla después de la extracción del aceite*

El residuo que queda de la semilla después de la extracción del aceite con el disolvente adecuado, constituye un buen alimento para las aves y el ganado, por su contenido en proteínas y lípidos. El análisis nos ha dado los siguientes valores:

Fibra bruta. . . . .	21,31-31,36 %
Cenizas . . . . .	3,68- 3,80 %
Proteínas. . . . .	22,51-24,16 %

Si el aceite se extrae industrialmente con tricloroetileno, como la molienda de la semilla no conviene hacerla muy intensa, para facilitar el paso del disolvente; el contenido graso residual es del 2,56-2,75 % como valor máximo.

IREN VASS, dice que el aceite extraído por presión de la semilla del pimiento húngaro puede servir como un buen aceite de ensalada. El resi-

duo graso que les queda en la torta prensada es del 14,60-16,10 %. La humedad es del 8,1 %; el nitrógeno libre extraíble 18,5 % y las proteínas digeribles el 13,9 %.

## VITAMINA C

La vitamina C o ácido ascórbico corresponde a una lactona del ácido 2-ceto-1-gulónico o a su forma cetónica. Se encuentra muy repartida en la Naturaleza (pimientos, col, naranja, limones, etc.), de donde se aisló en un principio. Más tarde se sintetizó, primero parcialmente y después completamente a partir de la levoxilosa, con lo que se obtuvo un producto de actividad óptica levógira, semejante al natural.

La vitamina C aparece como un polvo blanco, cristalino, muy soluble en agua, a la que comunica sabor y reacción fuertemente ácida.

El ácido ascórbico se oxida fácilmente a ácido dehidroascórbico en presencia de oxidantes, y esta reacción es reversible con lo que ambas formas resultan vitamínicamente activas. Su actividad reductora, es decir, su oxidabilidad, aumenta a medida que el pH del medio pasa de ácido a alcalino. También queda favorecida por la presencia de transportadores de oxígeno, como son las sales de los metales pesados y las oxidasas. En los medios naturales, el ácido ascórbico se halla más protegido por dos razones: una, por la presencia de antioxidantes naturales, y la otra, porque casi toda se encuentra en forma combinada más estable (ascorbígeno).

Una disolución de ácido ascórbico en agua destilada se descompone en dos días a temperatura ambiente. La adición de indicios de cobre reduce el tiempo de descomposición a menos de una o dos horas. El efecto catalítico del cobre puede eliminarse completamente por la adición de disolución de metafosfato 0,2 N.

Los investigadores húngaros B. GYORFFY y E. PATKA (17), del Instituto de Trabajos Biológicos dicen que la vitamina C que se destruye en una disolución del producto puro o de pimentón es menor en una solución de ácido metafosfórico preparada con agua destilada en aparato de vidrio Jena que con una solución similar preparada con agua destilada en alambique de cobre.

En tales disoluciones de ácido metafosfórico y vitamina C tiene lugar una oxidación lenta irreversible simultáneamente con una oxidación reversible.

Determinaciones enzimáticas realizadas por los mismos científicos,

ponen de manifiesto que la reducción del 2,6-diclorofenolindofenol observada en las disoluciones de vitamina C procedente de los frutos maduros del pimiento es casi exclusivamente producida por el ácido ascórbico.

Las disoluciones de ácido puro contienen un 50 % menos, después de veinte días en agua destilada en alambique de cobre, y en 45 días con agua destilada en aparato de vidrio; la extracción de la vitamina C de los frutos del pimiento con estas aguas destiladas dan el mismo descenso en cinco y en quince días respectivamente.

Muy interesantes han sido los trabajos comparativos de los efectos biológicos del ácido ascórbico natural y artificial, realizados por el investigador húngaro BELA JAMBOR (18). Los experimentos se han efectuado sobre cerdos, en grupos de diez animales, demostrando que el crecimiento de los alimentados con ácido ascórbico natural en forma de un puré de pimentón especial fué un veinticinco por ciento más alto en un período de siete semanas que los que recibieron ácido ascórbico sintético. En cada caso, la dosis diaria fué de 0,5 mg por animal.

#### *Variación del contenido en vitamina C con la madurez*

En los frutos del pimiento, el contenido en vitamina C aumenta lentamente durante la maduración de los frutos, alcanzando su más alto valor durante la etapa que precede a la madurez total. En los pimientos rojos completamente maduros, el ácido ascórbico es mucho más estable que en los frutos maduros. Los frutos verdes-rojos y verdes amarillentos no muestran diferencias en el contenido de vitamina C en partes del fruto pigmentadas diferentemente.

Los frutos no dañados parecen conservar la cantidad original igual durante cinco meses. La pérdida en vitamina C es pequeña por almacenamiento ordinario en lugar fresco, pero es considerable por almacenamiento en lugar helado. Una ligera congelación no tiene apenas efecto, pero después del deshielo comienza la formación del ácido dehidroascórbico.

El contenido en ácido dehidroascórbico en los frutos no maduros y maduros es generalmente alrededor del 10-12 % del contenido total en vitamina C.

BARNA GYORFFY (19), indica que el contenido total en ácido ascórbico es desigual en años sucesivos, pero se puede pensar en un factor característico de variación. Sin embargo, la cantidad relativa de vitamina C está, relacionada en algunos frutos con el tamaño. Las variedades con frutos pequeños, generalmente muestran un alto contenido. Como las variedades con frutos pequeños generalmente tienen las paredes del fruto más

delgadas, parece posible que exista una relación inversa entre el grosor de las paredes y el contenido en vitamina C.

En general, el contenido en vitamina C de los frutos varía no sólo de acuerdo con la variedad sino también en cada variedad, de acuerdo con las diferentes localidades de cultivo.

Los investigadores chinos TENG-YI y SHAN-MING CHEN (20), señalan que los compuestos de zinc, níquel y magnesio, así como los fertilizantes completos producen un aumento de vitamina C en los pimientos.

### *Variación del contenido en vitamina C con el secado del fruto*

Los diversos factores: temperatura, tiempo, aire, etc., que ejercen una influencia muy importante en el secado, determinan una variación en el contenido final de vitamina C.

Un secado rápido a temperatura relativamente baja y a ser posible a vacío determinaría la conservación casi total de la vitamina C en los frutos.

El secado es una de las etapas más importantes en el proceso de fabricación del pimentón. Un secado defectuoso influye en el color del producto acabado, en la cantidad de cenizas insolubles en ácido e incluso en el rendimiento en calidad y cantidad de la molienda. Un sobrecalentamiento en el secado produce una pérdida del aceite volátil del fruto. Si no hay suficiente calor, los frutos se humedecen nuevamente y pueden llegar a enmohecerse. Si se secan los frutos demasiado, las células microscópicas se apelmazan aprisionando partículas de polvo y suciedad adheridas a la superficie. El calor en el local de secado debe ser, por todas estas razones, cuidadosamente controlado.

Desde un punto de vista químico, los pimientos deben ser secados a temperatura entre 50 y 55° C. Si el secado se realiza a temperatura superior, los azúcares contenidos en el fruto cristalizan, se destruyen los pigmentos coloreados y se obtienen productos finales pardos y amargos.

Las muestras que hemos analizado, procedentes de atomizador, secadero con aire caliente y cáscaras secadas al Sol, han confirmado la importancia de esta etapa de elaboración del pimentón sobre las características finales de este producto. Los contenidos en vitamina C son los siguientes:

Pimentón de atomizador. . . . .	210 mg/ %
Pimentón de La Vera . . . . .	168 » »
Pimentón procedente de secadero . . . . .	178 » »
Pimentón secado al Sol . . . . .	103 » »

Los trabajos experimentales de BELA JAMBOR (21), confirman el interés de realizar el secado en las condiciones más favorables para la conservación de la vitamina C. El mencionado investigador encontró que un secado durante un período de veintitrés semanas en el cual la materia seca de los frutos aumentaba del 20,3 % al 68 % producía una disminución en vitamina C de 225 a 48 mgrs por ciento.

Si el secado se realiza en un tiempo de cinco a ocho semanas, el contenido en ácido ascórbico varía de 369-350 ó 416-374 mgs por ciento.

Cuando los pericarpios de los pimientos rojos, frescos, son desintegrados a trozos pequeños y secados por una lámpara de infrarrojo de 500 watios a la distancia de 20 cms hasta que el contenido de humedad sea inferior al 20 %—generalmente durante unas diez horas—, las sustancias reductoras parecen mostrar un decrecimiento paralelo a la humedad, la pérdida total en estas sustancias es del 40-50 % del contenido original, determinando por el método TILLMANS.

La pérdida en ácido ascórbico alcanza el 80 %, si se emplea para el secado una estufa ordinaria de laboratorio, secando a 80°, durante siete horas sin renovación de aire.

Otro factor muy importante para la conservación de la vitamina C es la forma y tipos de aparatos empleados para la trituración y molido de las pulpas o de las cáscaras secas. Los molinos laminadores ejercen un deterioro menor que los machadores. La refrigeración de las piedras durante el molido, para evitar su calentamiento, sería también muy conveniente.

### *Obtención de pimentón rico en vitaminas*

Se han estudiado experimentalmente procesos de elaboración de pimentón con un elevado contenido en vitamina C.

K. EREKY y B. DORNER (22), han realizado una patente húngara que aporta la originalidad de trabajar el material crudo en una atmósfera pobre en oxígeno. Las semillas no son mezcladas con los pericarpios, pero el aceite extraído de las semillas lo incorporan a los pericarpios molidos.

B. SZABO (23), somete los frutos maduros de las variedades de pimientos «bogyiszloi» y «tomate» a un secado durante unas 38 horas a 50-55° C en un aparato tipo Casenille, después somete el material seco a un molido y tamizado hasta polvo fino—rendimiento 76,2 %—, y con 0,6 % de ácido ascórbico.

De estos experimentos deduce la conveniencia de no separar las semillas y ovarios en el caso de las variedades antes mencionadas y así el ren-

dimiento en pimentón puede ser incrementado en aproximadamente un 25 %.

R. VEGYESZETI (24), también ha patentado un método según el cual a los frutos maduros de los pimientos se les elimina las semillas. Los pericarpios son desintegrados groseramente, molidos en molino coloidal y secados en vacío a temperatura inferior a la de descomposición del ácido ascórbico.

De los 100 kgrs de frutos obtiene aproximadamente de 6-12 kgrs de pimentón con un contenido en vitamina C de 50 unidades internacionales por gramo, es decir, 2,5 mgrs/gramo.

### *Distribución de la vitamina C en las diversas partes del fruto*

Aproximadamente, el 90 % del ácido ascórbico está contenido en el pericarpio, el 10 % en la placenta y el 0,4 % en las semillas. Por esta razón, mientras en los pericarpios la vitamina C tiene 250 a 316 mg/100 gramos, en las otras partes del fruto sólo hay 80-100 mg.

B. GYORFFY (25), indica que la concentración más alta de vitamina C en los frutos del pimiento se encuentra en las capas exteriores y por tanto la razón área superficial/peso, es responsable de los valores altos de vitamina C en los frutos pequeños.

Cuando la planta del pimiento se desarrolla en condiciones desfavorables, los frutos son de tamaño pequeño pero con un contenido más elevado de ácido ascórbico, alcanzando en algunos casos valores elevados.

Según los estudios realizados por V. MASSA (26) sobre los pimientos dulces de tamaño grande y el tomate, la distribución de ácido ascórbico, oxidasas y peroxidasas es, en general, paralela. El epicarpio y endocarpio contienen más que el mesocarpio y la concentración en el epicarpio y endocarpio tiende a incrementarse durante la maduración del fruto. Las semillas secas de los frutos maduros contienen menos de los tres constituyentes que las semillas de los pimientos verdes.

Los trabajos de TH. JACHIMOWICZ (39), (38) y (40), BECKELEY, y V. NOTLEY (41), CH. WU y HSIANG-CHUAN HON (42), BELA JAMBOR (43), BO-DIDAR VAJIC (44), PAVEL POPOFF (45), CRUZ MERINO (46), L. FEDERICO y T. VALLE (47), TH. IVANOFF (48), RENZIY HISAR (49), CECILE SOSA (50), KARL HALACHA (51), BARNA FYORFFY (52), estudian los pimientos desde el punto de vista vitamínico y son todos ellos de gran interés.

Debido a la desigual distribución del ácido ascórbico en las diversas partes del fruto, no creemos convenientes las técnicas de fabricación de pimentón empleando exclusivamente el mesocarpio o parte carnosa de los frutos, pues aunque daría un pimentón comercialmente excelente

por su elevado índice de color, desde el punto de vista alimenticio su valor sería inferior por su contenido bajo en vitamina C.

### *Conservación de los pimientos*

Muy interesante es el estudio experimental realizado por L. BANADEK y B. JAMBOR (27), para la inhibición de la descomposición del ácido ascórbico por el cloruro sódico. Los frutos maduros son molidos a pulpa después de la separación de semillas y pedúnculos; se añade un 20 % de  $\text{ClNa}$  y la mezcla se almacena durante seis meses. Periódicamente se realizan comprobaciones del contenido en vitamina C por valoración según el método TILLMANS. La pulpa mezclada con cloruro sódico muestra un contenido original en ácido ascórbico de 143-253 mgrs/100.

Los valores medios de muestras almacenadas durante 2, 4, 6 meses, fueron respectivamente 90, 83 y 73 % del contenido original. Según los mencionados investigadores el mecanismo del efecto inhibiente del cloruro sódico es todavía desconocido.

### *Contenido de vitamina E o tocoferol en los frutos del pimiento*

El contenido en tocoferol, en miligramos por ciento de fruto en el pimiento es de 2,4 (28).

### *Contenido en nicotinamida en los pimientos verdes*

Los pimientos verdes contienen de 640-2.280 gammas en 100 g de pulpa. El método más indicado para la valoración es el del  $\text{CNBr}$ -metol (p-metil-aminofenol). La reacción con metol es 30-40% más sensible que con la anilina y el producto de reacción es estable durante varias horas (29).

### *Valoración de la vitamina C en el pimentón*

Preparación del reactivo.—Se miden exactamente 50 cc de agua destilada y se ponen en un frasco oscuro, añadiendo una pastilla de 2-6-diclorofenolindofenol B. D. H. disolviéndola completamente. Este reactivo una vez preparado se conserva en la oscuridad y en cámara frigorífica durante una semana.

Preparación de la muestra.—Se pesa un gramo de pimentón o de pulpa de pimentón y se enrasa en una probeta graduada con tapón a 100 cc con una disolución de ácido acético en agua destilada al 20 % o con di-

solución de ácido metafosfórico al 2 %. Agitando para darle uniformidad a la mezcla y dejando en extracción durante unas cuatro horas como mínimo.

Valoración.—En un vaso pequeño se ponen 5 cc de disolución de 2-6-diclorofenolindofenol y se le agrega 2 cc de ácido acético glacial. Al añadirle el ácido, el color azul de la disolución del reactivo pasa a rojo púrpura. Con la solución de la muestra filtrada tres veces, hasta que el líquido salga amarillo, se llena la bureta y se procede a valorar el reactivo contenido en el vaso. La valoración se dá por terminada cuando desaparece el tono purpura del líquido del vaso y adquiere éste un color anaranjado.

Cálculo.—La cantidad de ácido ascórbico contenida en la solución de pimentón se obtiene dividiendo 10 por el número de centímetros cúbicos de solución consumidos en la valoración volumétrica. De esta forma obtendremos el contenido de ácido ascórbico en miligramos contenido en 100 cc de solución, o sea el contenido en un gramo de pimentón.

Este método tiene el inconveniente de que no siempre se precisa con toda exactitud el punto final del viraje en el color.

La valoración con ácido selenioso es selectiva para el ácido ascórbico, puesto que no tiene lugar para la mayor parte de las sustancias con las que se suele asociar la vitamina C en los preparados farmacéuticos corrientes o en los productos naturales (vitaminas B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, PP, P, sales ferrosas, ácido pantoténico, sales de quinina, ácido acetil-salicílico y azúcares corrientes).

Este método se realiza en la práctica, añadiendo a la muestra a analizar un exceso conocido de solución de ácido selenioso M/40; se agita y una vez precipitado el selenio, se filtra. Entonces en una parte alícuota de este líquido filtrado, previamente diluído a un volumen conocido, se adiciona IK y ácido sulfúrico y el yodo que queda en libertad se valora con tiosulfato sódico, empleando como indicador el engrudo de almidón. Se determina así la cantidad de ácido selenioso que no ha reaccionado, y por diferencia tendremos la cantidad que ha sido reducida por el ácido ascórbico.

Hemos realizado determinaciones de vitamina C en el pimentón y en los pimientos, empleando como medio extractor el ácido metafosfórico y el ácido acético; observando que es más conveniente el empleo del metafosfórico por extraer mejor el ácido ascórbico y por conservarlo más tiempo en la disolución. Sirvan de ejemplo los resultados siguientes:

N.º	Medio extract.	cc B.D.H.	mg /% Vit. C	cc B.D.H.	mg /% Vit C
1	Acido acético al 20%	5	200	6	166
1	Acido metafosf. al 2%	4,7	212	5,4	185
2	Acido acético al 20%	6,9	144	7,9	126
2	Acido metafosf. al 2%	5,5	181	6,1	163

### CAPSAICINA EN EL PIMENTÓN

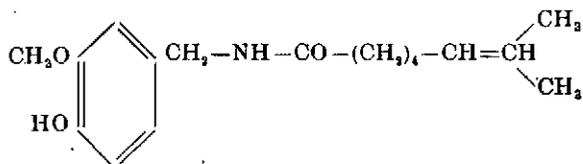
Las semillas de pimiento que se siembran en cualquier otro lugar que no sea esta zona de Murcia dan rápidamente frutos con el gusto picante, como ocurre con el que hoy se produce en la zona californiana e incluso en otros lugares de España.

MAESTRE IBÁÑEZ (30), tratando de explicar esta diferencia realizó un estudio analítico comparativo de las tierras y pericarpios de los pimientos de Murcia y Cáceres, observando que las tierras de Cáceres son apenas calizas y los pimientos procedentes de esta región tienen sabor picante. Por el contrario, las tierras de Murcia contienen una fuerte proporción de carbonato cálcico y los pimientos son dulces. Observó, además, que unas semillas de pimientos murcianos cultivadas en tierra de Cáceres, daban frutos que tienen sabor picante.

El principio picante del pimiento, es la capsaicina, descubierta por THRESH en 1876. El primer avance sobre la Naturaleza de la capsaicina fué obtenido por MICKO en 1898 a través de un proceso complicado. Obtuvo cristales blancos, con un punto de fusión de 63-63,5° C, mostrando las propiedades de un fenol débil y proporcionando un benzoil-derivado que funde a 74°. La presencia de un grupo metoxilo se pone de manifiesto con el método ZEISEL, notándose un olor a vainillina por tratamiento con soluciones alcohólicas de cloruro de platino.

A partir del *Capsicum fastigiatum* (*c. frutescens*), MICKO obtenía veinte veces más cantidad de capsaicina que del *Capsicum annum* (*paprika*).

E. K. NELSON estableció la estructura de la capsaicina como fruto de un admirable trabajo. Una síntesis parcial de la capsaicina fué efectuada por combinación de la vainillilamina sintética con el ácido decenoico. Posteriormente, la síntesis completa se realizó con el ácido decenoico sintético y no con el procedente de la capsaicina. La capsaicina puede considerarse como la vainillilamina del ácido iso-decenoico:



Esta fórmula fué posteriormente confirmada por SPÁTH, obteniendo el ácido iso-decenoico necesario, por síntesis distinta. SPÁTH también indicó los desagradables efectos de manejar la capsaicina, especialmente por la extraordinaria picantez cuando estaba en forma de polvo seco.

MILLER y RAY han indicado que, también otras amidas de ácidos no saturados tienen propiedades picantes, por ejemplo, la isobutil amida de los ácidos heptenoico y nonenoico.

El aislamiento de la capsaicina por MICKO, o el realizado por NELSON fué conseguido a través de un proceso complicado. El método sugerido por TICE (*Am. J. Pharm.*, 1933), es en muchos aspectos más perfecto. La oleoresina se disuelve en un aceite mineral y la capsaicina se extrae con alcohol del 57 %. La capsaicina impura se disuelve en solución de un hidróxido alcalino y se precipita con anhídrido carbónico y finalmente cristaliza en éter de petróleo.

El contenido de capsaicina de los pimientos rojos del comercio puede variar desde 0,1 al 1 %. Los métodos de análisis son muy variados. TICE (42), indica un método colorimétrico basado en el hecho de que la capsaicina dá un color azul intenso con el oxiclورو de vanadio. El método es de valor dudoso, pues la reacción no es específica ya que se verifica con muchos fenoles. Un estudio de este método por HAYDEN y JORDAN (*J. Am. Pharm. Ann.*, 107, 1941), pone de manifiesto la poca seguridad de los resultados.

Sin embargo, el proceso TICE para el aislamiento de la capsaicina, con algunas modificaciones, puede ser básico para el desarrollo de un método más útil.

El método de FOLIN y DENIS (33) utiliza la coloración producida por el grupo fenólico de la capsaicina con la solución del ácido fosfomolibdico-fosfowolfrámico.

Con objeto de evitar el empleo de capsaicina para la preparación de la disolución «standard», ya que este producto es difícil de encontrar en estado de pureza y su aislamiento a partir del pimentón es engorroso, NORTH usa como solución standard una solución patrón de vainillina, cuyo peso molecular es 152, mientras que el de la capsaicina es 305, por lo que prepara la solución de modo que contenga 0,5 mgrs de vainillina, equivalente a 1 mgr de capsaicina.

El método de valoración propuesto por M. NÚÑEZ SAMPER (34), para la capsaicina en el pimentón no reúne las características de sencillez y rapidez requeridas para estos análisis comerciales.

Es muy interesante y práctico el método de PETER VASS e IREN BOS-SANYI VASSUE (35), para la clasificación de los pimentones húngaros por su contenido en capsaicina. 0,4 de pimentón con 25 cc de acetona se agitan durante 10 minutos, se centrifuga a 1.200 r. p. m. durante 10 minutos, se toman exactamente 15 cc del líquido claro y se sitúan en una cubeta de 10 mm de diámetro; el líquido claro remanente se echa en un tubo de 25-30 cc con tapón de vidrio. Se determina el color del líquido de la cubeta con un fotocolorímetro LANGE-ROTH y se añade el líquido de la cubeta al tubo de ensayo. Entonces se adicionan ocho gotas de ácido clorhídrico concentrado y 0,1 g de vanadato amónico y se agita fuertemente durante 10 segundos; después de 50 segundos se determina el color. La diferencia entre los dos colores nos proporciona el «capsaicín color n.<sup>o</sup>». Este es de 17-22 para los pimentones de primera calidad; 22-26 para pimentones muy buenos; 26-30 para pimentones medio dulces; 30-36 para pimentón «rose» y superior a 36 para pimentón picante.

Sin embargo nosotros seguimos creyendo que todos estos métodos de determinación de capsaicina, de gran utilidad en el caso de pimentones húngaros y de otras procedencias por sus especiales características, no son necesarios en el de los pimentones españoles, especialmente los murcia-nos, para cuya clasificación en picantes, dulces y agriculces basta con el método organoléptico.



## BIBLIOGRAFIA

- (1) *Una norma española.*—Propuesta UNE 34.029
- (2) MORRIS, B. JACOBS.—*The Chemistry and technology of food and food products.*—*Inter-science*, vol. 1, 891 (1944).
- (3) H. W. YOUNGREN.—*Textbook of Pharmacognony*, Blakiston, 1943.
- (4) *Standardized Plant Names*, 177 (1942), *Am. Joint Com. on Horticultural Nomenclature*.
- (5) C. A. GRAU y J. A. MIGO.—*Consideraciones sobre el pimentón que circula en el comercio, y sobre su industria.*—*Rev. Farm. Buenos Aires*, 91, 5-14 (1949).
- (6) G. K. JONES.—*Chemistry and Pharmacy of Capsicum.*—*Mfg. Chemist*, 27, 342-4 (1946).
- (7) WILLIAM H. HILL.—*Am. Perfumer Essent Oil Rev.*, 61, 43-4 (1953).
- (8) KARL H. LANDES.—*Spice Mill*, 69, núm. 12, 61-2 (1946); 70, núm. 3, 53-41, núm. 4, 49-51 (1947).
- (9) FRANCIS D. DODGR.—*La Química del Capsicum.*—*The Drug and Cosmetic Industry*, 49, 516-518 (1941).
- (10) GYORGY.—*Preservación y concentración del jugo de tomate y del pimiento en conserva.*—*Bot. Hungría*, 139, 500, junio 15 (1949).
- (11) ELSIE A. HAYES.—*La sacarina como preservativo para los pimientos.*—U. S. 2.444, 875, julio 6 (1948).
- (12) ERIC R. WOODWARD.—*Esterilización de los pimientos.*—(to Mathieson Chemical Corp.). U. S. 2.482, 958, septiembre 27 (1949).
- (13) JUAN SANCHO GÓMEZ.—*El índice de color en el pimentón.*—*Industria y Comercio.*—(Boletín informativo del pimentón español). núm. 28 (1955), y núm. 4 (1955).
- (14) W. A. BUSH.—*J. Am. Chem Soc.*, 58, 1821 (1936).
- (15) IREN VASS.—*Chem. Z.*, 2546, II (1942).
- (16) G. S. JAMENSON.—*Vegetable fats and oils.*—2.ª edic. 313 (1943).
- (17) BARNÁ GYORFFY y EVA PATKA.—*Determinación del ácido ascórbico en el pimentón.*—(Hungarian Biol. Research Inst. Tihary, Hungría).—*Magyar Biol. Kutatóintezet Munkai*, 14, 276-96 (1942).
- (18) BÉLA JAMBOR.—*Efectos biológicos del ácido ascórbico natural y artificial.*—(Hungarian Chem. Inst. y Central Export. Sla., Budapest).—*Keszletügyi Közlemenyek*, 46, 143-6, (1943).
- (19) B. GYÖRFY.—*Contenido de ácido ascórbico en el pimiento y tomate.*—*Biol. Genet. Lab. Magyarowar, Hungría.*—*Proc. 8th Intern. Congr. Genetics, Stockholm (1948). Suppl. to Hereditas*, 585-6 (1949).
- (20) TENG-YI LO y SHAN-MING CHEN.—*Efectos producidos por algunos elementos químicos sobre la formación de vitamina C en los vegetales.*—*Science Record, China*, 2, 84-7 (1947).
- (21) BÉLA JAMBOR.—*Variación en el contenido de ácido ascórbico y sustancias reductoras en el pimiento durante el secado.*—*Agrartudomány*, 1, 144-6 (1949).
- (22) KAROLY EREKY y BÉLA DORNER.—*Preparación de un pimentón rico en vitaminas.*—*Hungría* 134, 877, agosto 2 (1948).
- (23) BÉLA SZABO.—*Secado experimental de pimientos.*—*Bull. Faculty Hort. Viticul.*—*Univ. Agr. Sci., Budapest*, 10, 185-7 (1944).
- (24) RICHTER GEBEON VEGYESZETI GIAR R. T.—*Pimientos secos y desintegrados, con elevado contenido en vitamina C.*—*Hungría* 139, 958, septiembre 24 (1949).
- (25) BARNÁ GYORFFY.—*Contenido en ácido ascórbico de varios tipos de pimientos.*—*Magyar Biol. Kutatóintezet Munkai*, 297-313 (1942).



- (26)—V. MASSA.—Localización microquímica del ácido ascórbico, oxidasas y peroxidasas en los frutos de las *Solanaceae* (Sfax. Central Dispensary, Tunisia).—*Trav. soc. pharm. Montpellier*, 5, 17-20 (1946).
- (27) LAZLO BENEDEK y BÉLA JAMBOR.—Inhibición de la descomposición del ácido ascórbico por el cloruro sódico.—*Agrartudomány*, 1, 35-7 (1949).
- (28) CUR. ENGEL y A. M. DE VRIES.—Contenido de vitamina E o tocoferol en algunos frutos (Duch Red Cross Hyg. Inst. Balavia.—*Z. Vitaminforsch.*, 18, 89-90 (1946).
- (29) B. BENCZE.—Nicotinamida en los pimientos verdes (Hung. Chem. Inst. Budapest).—*Z. Vitamin Hormon-u Farm.*, 3, 429-37 (1950).
- (30) MOHANTY, RAO y KANNAN.—Valoración iodométrica del ácido ascórbico con el sistema de electrodos Platino-Wolframio.—*Analytica Chimica Acta*,
- (31) MODESTO MAESTRE IBÁÑEZ.—Estudios acerca del pimentón.—*Anales de la Soc. Española de Física y Química*, 117-137 (1922).
- (32) *Am. J. Pharm.*, 105, 320 (1933).
- (33) FOLIN y DENIS.—*J. Biol. Chem.*, 12, 239 (1912).
- (34) M. NÚÑEZ SAMPUR.—La capsaicina. Su contenido y valoración colorimétrica en el pimentón.—*Anales de Bromatología*, III, 322 (1951).
- (35) PETER VASS e IREN BOSSANYI VASSUE (Hungarian Agr. Exper. and Paprika Investig. Sta. Szeged, Hungría).—*Kiserletügyi Közlemenyek*, 46, 155-9 (1943).
- (36) GYORGY NOGRADY.—Determinación de la picantez del pimentón por medida de la fluorescencia de la capsaicina. (Pazmany Univ. Budapest, Hungría).—*Kiserletügyi Közlemenyek*, 46, 160-4 (1943).
- (37) K. E. GULTE y H. M. KRUGER.—Determinación colorimétrica de la capsaicina. (Univ. Libre de Berlín).—*Z. and Chem.*, 147, 266-270 (1955).
- (38) TH. JACHIMOWICZ.—Estudio sobre el contenido de vitamina C en los pimientos.—*Biochem. Z.*, 306, 434-6 (1940).
- (39) TH. JACHIMOWICZ.—Vitamina C en los pimientos.—*Biochem. Z.*, 307, 387-99 (1941).
- (40) TH. JACHIMOWICZ.—Relación recíproca entre el grado de madurez y la estabilidad del ácido ascórbico en el pimiento.—*Biochem. Z.*, 313, 101-6 (1942).
- (41) BERCKLEY y VIOLET E. NOTLEY.—Contenido de ácido ascórbico en los pimientos verdes.—*J. Soc. Chem. Ind.*, 62, 14-16 (1943).
- (42) C. H. WU y HSIANG-CHUAN HON.—Contenido de vitamina C en algunos vegetales y frutos. (Natl. Inst. Health Nankin).—*J. Chinese Chem Soc.*, 17, 36-48 (1950).
- (43) BÉLA JAMBOR.—Determinación del ácido ascórbico en presencia de sulfuroso.—*Magyar Kem. Bepja*, 4, 665-6 (1949).
- (44) ROZIBAR VAJIC.—Contenido de vitamina C en el pimentón y su importancia como alimento protector en la dieta popular.—*Ünscham*, 43, 675 (1939).
- (45) PAVEL POPOFF.—Influencia de algunos factores genéticos y ecológicos sobre el rendimiento y valor biológico del pimiento (*Capsicum annum*) con relación específica sobre el contenido en ácido ascórbico.—*Gartenbauwiss.*, 17, 446-92 (1943), *Chem. Z. H.*, 1661 (1943).
- (46) MIGUEL CRUZ MERINO y CARLOS CASTAÑEDA CABADA.—Contenido de vitamina C en los frutos y vegetales del Perú.—*Bol. Soc. Quím. Perú*, 7, 213-20 (1941).
- (47) L. FEDERICO y T. VALLE.—Vitamina C en algunos frutos. (Stazione sper. freddo, Milán, Italia).—*Ann. Sper. Agr. Roma*, 4, 219-22 (1950).
- (48) TH. IWANOFF.—Contenido de vitamina C en algunos frutos y vegetales de origen búlgaro. (Chem. Mikroskopischen Lab. staalt. versich., Sofía).—*Z. Leberm Unters. Forsch.*, 88, 435 (1948).
- (49) RENZIYE HISAR.—Determinación de vitamina C en vegetales y frutos.—*Türk Ijien Terubin Biol. Dergesi*, 6, 5-80 (1946).
- (50) CECILE SOSA-BOUR-LEONIL.—Contenido de ácido ascórbico en algunas variedades de pimientos.—*Comp. Rend.*, 211, 485-7 (1940).
- (51) KARL HALACHA.—Valoración del ácido ascórbico en las plantas.—*Časopis Českoslov. Lekarnictva*, 20, 69-78 (1940).—*Chem. Z.*, I, 1102 (1941).
- (52) BARNA GYORFFY.—Relación entre el contenido de vitamina C y el número de cromosomas en algunas variedades de pimientos húngaros. (Hung. Biol. Research. Inst., Tylani, Hungría).—*Marth. natural anz. ungar. akad. Wiss.*, 61, 329-36 (1942).
- (53) RUTH H. SANE, JOHN J. POWERS, R. E. MORSE y W. C. MILLS.—El pH y la acidez total de los pimientos crudos y en conserva. (Univ. of Georgia, Athens).—*Food Technol.*, 4, 279-82 (1952).