



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



Instituto de Conservación y Mejora  
de la Agrodiversidad Valenciana

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**

**Instituto de Conservación y Mejora de la Agrodiversidad  
Valenciana (COMAV)**

**EFFECTO DEL GENOTIPO Y PROCESADO DE LA  
MUESTRA EN EL PERFIL DE VOLÁTILES DE  
PIMIENTOS Y AJÍES (*Capsicum* spp.)**

**Trabajo Final de Máster**

**Sandy Nicole Valdiviezo Orellana**

Director académico:

**Adrián Rodríguez Burruezo**

Codirectora:

**Ana M. Fita Fernández**

Valencia, Septiembre 2019



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



Instituto de Conservación y Mejora  
de la Agrobiodiversidad Valenciana

El/los Doctor/es D./D<sup>a</sup>.Adrián Rodríguez Burruezo y Ana María Fita Fernández profesor/es del Master Oficial Interuniversitario en Mejora Genética Vegetal, en calidad de director/es del Trabajo de Fin de Máster, por la Presente,

### RECONOCE/N

Que el Trabajo Fin de Máster realizado por el/la alumno/a D./D<sup>a</sup>.: \_Sandy Nicole Valdiviezo Orellana, con el título: “Efecto del genotipo y procesado de la muestra en el perfil de volátiles de pimientos y ajíes (Capsicum spp.)”

y realizado bajo mi/nuestra dirección, reúne las condiciones necesarias para completar la formación del alumno y por tanto,

### AUTORIZA/N

La presentación del citado Trabajo Final de Máster para su defensa ante el correspondiente Tribunal.

Y para que así conste a los efectos oportunos así lo firma/n,

Fdo: Adrián Rodríguez Burruezo y Ana M<sup>a</sup> Fita Fernández  
Máster Oficial en Mejora Genética Vegetal

Valencia, 16 de Septiembre de 2019

## FORMULARIO DEPÓSITO TRABAJO FINAL DE MÁSTER

<b>AUTOR</b>	1 <sup>er</sup> APELLIDO	2 <sup>o</sup> APELLIDO	NOMBRE	DNI/NIE
	VALDIVIEZO	ORELLANA	SANDY NICOLE	Y5561423-Z
<b>DIRECTOR/ES</b>	1 <sup>er</sup> APELLIDO	2 <sup>o</sup> APELLIDO	NOMBRE	
	RODRÍGUEZ	BURRUEZO	ADRIÁN	
	FITA	FERNÁNDES	ANA M.	
<b>UNIVERSIDAD</b>	<b>MÁSTER</b>			
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA	Mejora Genética Vegetal			
<b>TÍTULO DE LA TESIS</b>				
Efecto del genotipo y procesado de la muestra en el perfil de volátiles de pimientos y ajíes ( <i>Capsicum</i> spp.)				
<b>RESUMEN</b>	<p>Los frutos del género <i>Capsicum</i> corresponden a los alimentos vegetales más populares e importantes económicamente a nivel mundial, siendo reconocidos por sus atributos sensoriales a nivel de color, aroma y pungencia. Las propiedades del aroma se encuentran relacionadas con los compuestos volátiles presentes en el fruto, los cuales pueden tener perfiles específicos según la variedad. Esta composición se podría ver afectada por el tipo de procesamiento y conservación que se aplique al material vegetal. Por lo tanto, el objetivo de este estudio se basó en examinar el perfil de volátiles de una colección de 8 accesiones de pimientos y ajíes, que incluían las especies <i>C. annuum</i>, <i>C. chinense</i>, <i>C. frutescens</i> y <i>C. baccatum</i>, para comparar el efecto de la congelación (-30°C y -80°C) y liofilización sobre sus componentes volátiles. Las evaluaciones se realizaron a las muestras en fresco y a los tres meses, luego de cada tratamiento. En el caso de la congelación a -30°C, se realizó una segunda lectura a los 6 meses. Los volátiles se aislaron con la técnica de microextracción en fase sólida en el espacio en cabeza (HS-SPME) y se analizaron mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS). Se identificaron 102 compuestos incluyendo</p>			

ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos, pirazinas, alcoholes, aldehídos, norcarotenoides, alcanos, ácidos carboxílicos y derivados fenólicos. Se encontraron diferencias cualitativas y cuantitativas entre las variedades, siendo *C. frutescens* y *C. chinense* las accesiones con mayor concentración y número de volátiles. En cuanto a los tratamientos de conservación, se determinó que el método más adecuado fue la congelación debido a que con la liofilización se tuvieron varios cambios significativos en el perfil de volátiles de las muestras. Además, se puede mantener el material vegetal por un periodo de 6 meses a -30°C sin distinguir alteraciones considerables en el perfil de volátiles, salvo ciertas excepciones.

The fruits of the *Capsicum* genus are one of the most popular plants consumed and economically important worldwide, being recognized for their sensory attributes in color, aroma and pungency. The aroma properties of spices are related to the volatile compounds present in the fruit, which may have specific profiles depending on the variety. This volatile composition can be affected by the type of processing and conservation method applied to the plant material. Therefore, the aim of this study was to examine the volatile profile of a collection of 8 accessions of peppers and chilis, which included the species *C. annuum*, *C. chinense*, *C. frutescens* and *C. baccatum*, to compare the effect of freezing (-30°C and -80°C) and freeze-drying on its volatile components. Tests were carried out on fresh samples and after three months. In the case of freezing at -30 ° C, a second reading was made at 6 months. The volatiles were isolated by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). 102 compounds were identified including esters, sesquiterpenes, monoterpenes, pyrazines, alcohols, aldehydes, norcarotenoids, alkanes, carboxylic acids and phenolic derivatives. Qualitative and quantitative differences were found among the varieties, *C. frutescens* and *C. chinense* were the accessions with the highest concentration and number of volatiles. Regarding the conservation treatments, the most suitable method was freezing instead of freeze-drying. The freeze-dried samples exhibited a huge significant change in the volatile



	<p>component profile. In addition, the plant material could be maintained for a period of 6 months at -30 ° C without distinguishing considerable changes in the volatile profile, except in some cases.</p>		
<b>PALABRAS CLAVE</b>	<b>DESCRIPTORES EN ESPAÑOL</b>		
	Pimiento, aroma, Cromatografía de gases, espectrometría masas, variabilidad genética, evolución volátiles, congelación, liofilizado		
	<b>DESCRIPTORES EN INGLÉS</b>		
	Peppers, aroma, gas chromatography, mass spectrometry, genetic diversity, volatiles evolution, freezing, freeze-drying		
<b>CLASIFICACIÓN DE LA UNESCO</b>			
	<b>CAMPO</b>	<b>DISCIPLINA</b>	<b>SUBDISCIPLINA</b>
	24	2417	2417.14
	31	3107	3107.06
	33	3309	3309.10

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 GÉNERO <i>CAPSICUM</i> .....	1
1.2 ORIGEN .....	1
1.3 DOMESTICACIÓN Y DIFUSIÓN .....	2
1.4 IMPORTANCIA ECONÓMICA .....	3
1.5 ESPECIES .....	5
1.6 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES .....	8
1.7 MÉTODOS DE CONSERVACIÓN, CONGELACIÓN Y LIOFILIZACIÓN .....	10
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
3.1 MATERIAL VEGETAL .....	14
3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	14
3.3 EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN VOLÁTIL MEDIANTE HS-SPME .....	15
3.4 ANÁLISIS DEL PERFIL DE VOLÁTILES MEDIANTE GC-MS Y TRATAMIENTO ESTADÍSTICO .....	16
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>17</b>
4.1 PERFIL DE VOLÁTILES DE FRUTOS FRESCOS .....	18
4.2 PERFIL DE VOLÁTILES EN FRUTOS SOMETIDOS A TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN .....	25
4.2.1 Conservación a -30°C .....	25
4.2.2 Conservación a -80°C .....	37
4.2.3 Conservación mediante liofilización .....	43
4.3 EFECTO DEL TRATAMIENTO DE CONSERVACIÓN SOBRE EL PERFIL DE VOLÁTILES...	49
<b>5. DISCUSIÓN</b> .....	<b>58</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>68</b>
<b>7. LITERATURA CITADA</b> .....	<b>70</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> COMPUESTOS VOLÁTILES IDENTIFICADOS POR GC-MS EN LOS FRUTOS DE LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES .....	17
<b>TABLA 2.</b> COMPOSICIÓN VOLÁTIL (CG PEAK AREA×10 <sup>6</sup> ) DE LOS FRUTOS EN FRESCO DE LAS 8 VARIEDADES ESTUDIADAS DE PIMIENTOS Y AJÍES, ANTES DE LOS DISTINTOS TRATAMIENTOS.....	21
<b>TABLA 3.</b> COMPOSICIÓN VOLÁTIL (CG PEAK AREA×10 <sup>6</sup> ) DE LOS FRUTOS CONGELADOS A - 30°C DE LAS 8 VARIEDADES ESTUDIADAS DE PIMIENTOS Y AJÍES, A LOS 3 MESES.....	28
<b>TABLA 4.</b> COMPOSICIÓN VOLÁTIL (CG PEAK AREA×10 <sup>6</sup> ) DE LOS FRUTOS CONGELADOS A - 30°C DE LAS 8 VARIEDADES ESTUDIADAS DE PIMIENTOS Y AJÍES, A LOS 6 MESES.....	34
<b>TABLA 5.</b> COMPOSICIÓN VOLÁTIL (CG PEAK AREA×10 <sup>6</sup> ) DE LOS FRUTOS CONGELADOS A - 80°C DE LAS 8 VARIEDADES ESTUDIADAS DE PIMIENTOS Y AJÍES, A LOS 3 MESES.....	40
<b>TABLA 6.</b> COMPOSICIÓN VOLÁTIL (CG PEAK AREA×10 <sup>6</sup> ) DE LOS FRUTOS LIOFILIZADOS DE LAS 8 VARIEDADES ESTUDIADAS DE PIMIENTOS Y AJÍES, A LOS 3 MESES. ....	45
<b>TABLA 7.</b> ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA EL CONTENIDO DE VOLÁTILES TOTALES Y DE LOS PRINCIPALES GRUPOS QUÍMICOS.....	49
<b>TABLA 8.</b> ANÁLISIS DE LA VARIANZA PARA EL CONTENIDO DE VOLÁTILES DE LOS PRINCIPALES GRUPOS QUÍMICOS .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> CENTRO DE ORIGEN Y DOMESTICACIÓN DE LAS ESPECIES CULTIVADAS DEL GÉNERO <i>CAPSICUM</i> . POR: HEISER, 1976. ....	2
<b>FIGURA 2.</b> <i>CAPSICUM ANNUM</i> . A: FLOR TÍPICA. B: FRUTOS. POR: RIBES, 2015. ....	5
<b>FIGURA 3.</b> <i>CAPSICUM CHINENSE</i> . A: FLOR TÍPICA. B: FRUTO. POR: WIKIPEDIA, 2019. ....	6
<b>FIGURA 4.</b> <i>CAPSICUM FRUTESCENS</i> . A: FLOR TÍPICA. B: FRUTOS. POR: WIKIPEDIA, 2019. .	6
<b>FIGURA 5.</b> <i>CAPSICUM BACCATUM</i> . A: FLOR TÍPICA. B: FRUTOS. POR: WIKIPEDIA, 2019. ...	7
<b>FIGURA 6.</b> <i>CAPSICUM PUBESCENS</i> . A: FLOR TÍPICA. B: FRUTOS. POR: WIKIPEDIA, 2019. ....	7
<b>FIGURA 7.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE ÉSTERES PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). ....	51
<b>FIGURA 8.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE LA SUMA DE ALCOHOLES Y ÁCIDOS CARBOXÍlicos PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). ....	52
<b>FIGURA 9.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE SESQUITERPENOS PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). .	53
<b>FIGURA 10.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE MONOTERPENOS PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). ....	54
<b>FIGURA 11.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE LA SUMA DE PIRAZINA, ALDEHÍDOS Y SALICILATO DE METILO PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). ....	55
<b>FIGURA 12.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE LA SUMA DE ALCANOS, NORCAROTENOIDES Y OTROS COMPUESTOS PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). ....	56
<b>FIGURA 13.</b> GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS EN EL TOTAL DE VOLÁTILES PARA LAS 8 VARIEDADES DE PIMIENTOS Y AJÍES. LAS BARRAS CON SUPERÍNDICES DIFERENTES SON SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES ( $p \leq 0.05$ ). .	57

# 1. Introducción

## 1.1 Género *Capsicum*

El género *Capsicum* forma parte de la familia Solanaceae, en donde se pueden encontrar otros cultivos importantes como el tomate, patata, berenjena tabaco, entre otras. La taxonomía dentro del género es compleja debido a la gran diversidad de especies que existen y a los criterios de clasificación. Se estima que el género está conformado por aproximadamente 35 especies. Es nativo de la zonas tropicales y templadas de América, desde México a Brasil, Paraguay y Argentina. No obstante, hoy en día se encuentra distribuido por todo el mundo (Carrizo et al., 2016).

Dentro de este género, las especies se caracterizan por ser arbustos con flores estrelladas con varios patrones de pigmentación. Los frutos son bayas carnosas de diferentes tamaños y colores. Uno de los rasgos más importantes es la presencia de pungencia en los frutos debido a los capsaicinoides, grupo de alcaloides que se sintetizan en la placenta y pericarpio. La pungencia va a variar según la especie y cultivar (Carrizo et al., 2016).

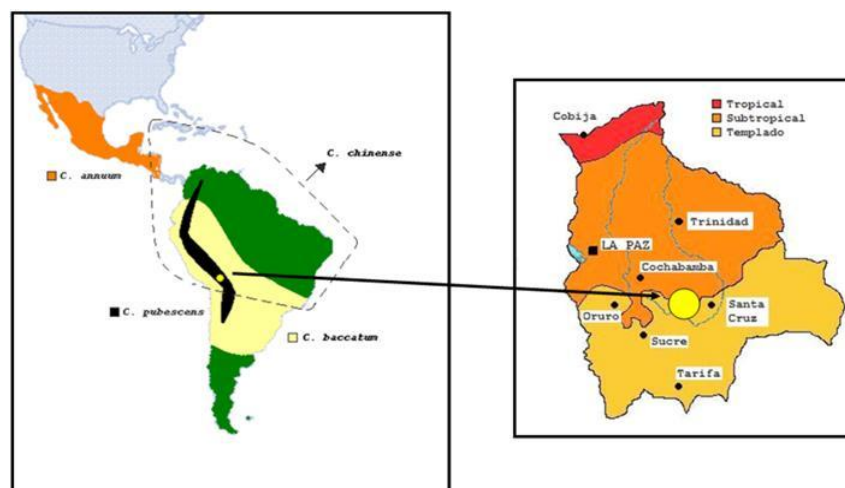
En cuanto a las especies cultivadas se encuentran *Capsicum annuum*, *Capsicum chinense*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum baccatum* y *Capsicum pubescens* (Carrizo et al., 2016), se utilizan como condimentos, vegetales y para la medicina. A estas especies se las ha agrupado en tres grupos genéticos distintos, junto a otros miembros del género, de la siguiente manera: los del clado Annuum que son *C. annuum*, *C. frutescens*, *C. chinense* y *C. galapagoense*; el clado Baccatum, conformado por *C. baccatum*, *C. chacoense* y *C. praetermissum* y finalmente, el clado Pubescens formado por *C. pubescens* (Carrizo et al., 2016).

## 1.2 Origen

El origen del género ha sido un tema muy debatido por los investigadores. Recientemente, en un estudio realizado por Carrizo (2016) de relaciones filogenéticas en base a marcadores plastidiales y nucleares se postula que su origen se encuentra entre la región de Colombia, Ecuador y Perú, teniendo este último país mayores probabilidades.

A partir de ahí hubo una dispersión hacia Argentina y Brasil y hacia el norte de Sur América y América Central. Ahora bien, en lo que respecta al origen de las especies cultivadas, existe un consenso de que se encuentra en Bolivia y desde esa región se dio el proceso migratorio y de especiación.

Se plantea que el ancestro del grupo de las flores púrpuras migró hacia los Andes dando lugar por un lado a *C. cardenassi* y por otro a *C. pubescens*, como especie domesticada entre el norte de Bolivia y sur de Perú (Carrizo et al., 2016). Luego, el grupo de flores blancas migró hacia tierras bajas de Bolivia tropical y la cuenca amazónica, dando origen a *C. baccatum*. Posteriormente, la diversificación del género terminaría con el origen del clado Annuum. En él se darían dos procesos de domesticación, en la región nororiental del Amazonas dando lugar a *C. frutescens* y *C. chinense* y en México, originando a *C. annuum* (Chiou y Hastorf, 2014).



**Figura 1.** Centro de origen y domesticación de las especies cultivadas del género *Capsicum*. Por: Heiser, 1976.

### 1.3 Domesticación y difusión

Las especies más importantes se domesticaron alrededor del año 6000 A.C. por nativos americanos que las fueron seleccionando en bases a las necesidades del entorno y las usaban como ingredientes esenciales en la preparación de sus platos. Con la llegada de Colón a América, a finales del siglo XV, se daría su dispersión a otros continentes. Así, Colón en su viaje comercial en búsqueda de especias, tratando de encontrar una ruta alternativa al Oriente, llegó a un nuevo continente. Allí, se encontró a una planta que los nativos la denominaban axí/ají, pero él la denominaría pimienta por el sabor picante que

le recordaba a la pimienta asiática (Chiou y Hastorf, 2014). Con su regreso a Europa, en 1493, el pimiento fue introducido en el viejo mundo y dispersado a otras regiones (Nicolai, et al., 2013), ya sea por académicos, científicos, tropas militares o migraciones humanas a lo largo de los siglos (Halikowski, 2015).

Cuando llegó a España decidieron cultivarlos como alternativa para sustituir las costosas importaciones de especias asiáticas como la pimienta. Probablemente debido al éxito de su producción, los consumidores europeos fueron persuadidos para introducirlos en su dieta. Se expandió a diferentes ciudades de Europa a mediados del siglo XVI. En Hungría e Italia ingresó como parte de los objetos que circulaban con los académicos. A Gran Bretaña llegó antes de 1538 y a Francia en 1550 (Halikowski, 2015). Además, con las rutas comerciales entre Europa, Oriente Medio y Asia se produjeron introducciones adicionales (Nicolai, et al., 2013). El primer registro de pimiento en China data de 1591 en un libro titulado *Tsung-sheng-pa-chien* donde fue descrito como fruto ornamental en forma de pincel de color rojo y picante. Se introdujo a través de la Ruta Marítima de la Seda, que iba desde el Golfo Pérsico hasta el sudeste asiático (Xiao, et al., 2016).

De igual manera, se produjeron diversas migraciones desde Latinoamérica hasta Europa y África en los siglos XVI y XVII y desde Perú hasta el sudeste asiático, por comerciantes portugueses, durante los siglos XVII y XVIII (Nicolai, et al., 2013). Hay que mencionar, además que de España al norte de África hubo difusión con el éxodo de los Moriscos entre 1492 y 1609 (Halikowski, 2015). Como resultado, el pimiento se dispersó a todo el mundo, logrando adaptarse a una gran variedad de condiciones ambientales e incluyéndose de forma inmediata en la cultura de los pueblos, ya sea como alimento, medicina u ornamental. La especie que tuvo más éxito fue *C. annuum*, mientras que *C. chinense* y *C. frutescens* tuvieron mayor acogida en África y Asia, donde fueron llevadas por los portugueses desde sus colonias en Brasil. En cambio, *C. baccatum* y *C. pubescens* tuvieron una mínima dispersión y solo se quedaron en América del Sur (Nicolai, et al., 2013).

#### **1.4 Importancia económica**

El cultivo de pimiento se ha extendido a casi todo el mundo, siendo reconocidos por sus atributos sensoriales a nivel de color, aroma y pungencia. Los frutos poseen

diferentes tonos ya sean verdes, amarillos o naranja según la fase de maduración y el nivel de síntesis de carotenoides o clorofilas. En lo que respecta al sabor, se tiene variedades dulces como la paprika, hasta variedades picantes, como los chiles. Se los puede consumir crudos, en forma de especie en polvo o como colorante. En la industria alimenticia se lo utiliza como agente colorante y saborizante para snacks, carnes, sopas, bebidas alcohólicas, entre otros pudiendo también ser utilizados como ingredientes con actividades antioxidantes y antimicrobianas (Baenas et al., 2019).

Otro aspecto importante en los pimientos son los nutrientes que posee como vitamina C y E, provitamina A, calcio, carotenoides y compuestos fenólicos. Todos estos ofrecen beneficios en la salud de los consumidores. La ingesta de 50-100 g de pimiento puede aportar entre el 60% y 100% de la dosis diaria recomendada de vitamina A y C, respectivamente (Padilha, 2015). Además de ser usado como alimento, por estos compuestos bioactivos son empleados en la industria farmacéutica para tratar inflamaciones y dolores y en la industria cosmética (Baenas et al., 2019).

Con todos estos atributos, el pimiento es uno de los cultivos vegetales más importante económicamente. Su producción ha incrementado en un 25% en una década (2006 al 2016). Este incremento en la demanda puede darse a diferentes factores como el aumento de la población, migración y con esto, cambios en las preferencias de la dieta, apoyados a un mejor acceso de las personas a la información de calidad para conocer sobre los productos que consumen. Según los últimos datos de la FAO, en el 2017 se tuvo una producción de 36.09 millones de toneladas (Mt) de chiles y pimientos fresco y 4.62 Mt de chiles y pimientos secos. Así, el principal productor de chiles y pimientos frescos fue China con 17,79 Mt, seguido por México con 3,29 Mt. En el caso de España, se encontró en el quinto lugar con una producción de 1,27 Mt. En cuanto a pimiento seco, el principal productor fue la India con 2.09 MT (FAOSTAT, 2019).

Ahora bien, profundizándose en el España los registros de los datos estadísticos del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 2018) se dividen en pimiento para consumo en fresco, pimiento para pimentón y guindilla. En el año 2017, la principal productora de pimiento fue Andalucía con 795.335 toneladas (t), seguida de la Región de Murcia (176.440 t), Galicia (72.551 t), Castilla-La Mancha (62.540 t) y Comunidad Valenciana (59.786 t). En lo que respecta a pimiento para pimentón las que lideraron fueron Extremadura con 4.776 t, seguida por la Región de Murcia (1.235 t). En



las demás comunidades autónomas, la producción fue mucho menor. Finalmente, en guindillas la mayor producción se dio en Navarra con 1.883 t, seguida por Andalucía (691 t), País Vasco (423 t), Canarias (265 t) y Cataluña (142 t). Con esto, España lidera la producción de pimientos en Europa (FAOSTAT, 2019) y se constituye como parte de los cultivos hortícolas económicamente más importantes en el país.

### 1.5 Especies

- *Capsicum annuum*

Es la especie económicamente más importante a nivel mundial y la que tiene mayor distribución geográfica. Se cultiva en Asia, Norte y Sur América, sur y centro de Europa y África tropical y subtropical (Baenas et al., 2019). Es una planta anual, pero en zonas tropicales puede crecer como perenne. Las flores son solitarias, la corola es de tonalidad blanco lechoso y el cáliz dentado. Las anteras son azules o moradas. En cuanto al fruto, la forma y el tamaño son variables y sus colores van de verde o amarillo cuando está inmaduro a rojo, amarillo o café cuando ha alcanzado la madurez. Las formas de las semillas son redondeadas y su color va de crema a amarillo (Long-Solís, 2013).



**Figura 2.** *Capsicum annuum*. A: Flor típica. B: Frutos. Por: Ribes, 2015.

- *Capsicum chinense*

La mayor diversidad de la especie se encuentra en la Amazonía. Se lo cultiva en México, el Caribe y América del Sur. Es conocida por los chiles tipo Habanero. Posee de dos o más flores por nudo. La corola es de tonalidad blanca mate y el cáliz carece de dientes. Las anteras son azules o moradas. En cuanto al fruto, la forma es esférica o alargada con un pericarpio que puede ser liso o arrugado. Sus colores varían entre anaranjado, amarillo, rojo o café (Long-Solís, 2013). Esta especie es muy aromática y se considera la más picante de todas (Sosa et al., 2017).



**Figura 3.** *Capsicum chinense*. A: Flor típica. B: Fruto. Por: Wikipedia, 2019

- ***Capsicum frutescens***

Se la utiliza comercialmente en la elaboración de la salsa Tabasco. Comúnmente se lo denomina chile de rata, uvilla, piquinata, y chile corriente. Se lo puede encontrar desde Estados Unidos hasta Argentina como planta espontánea o semidomesticada (Long-Solís, 2013). También crece en Asia y África (Rodríguez-Burruezo et al., 2010). Las flores son solitarias en cada nudo. La corola es de tonalidad amarilla o blanca verdosa y el cáliz es truncado o levemente dentado. Las anteras son azules o moradas. En cuanto al fruto posee una gran variedad de formas y sus colores van de verde o amarillo cuando está inmaduro a rojo vivo cuando ha alcanzado la madurez. Es un chile muy picante (Long-Solís, 2013).



**Figura 4.** *Capsicum frutescens*. A: Flor típica. B: Frutos. Por: Wikipedia, 2019.

- ***Capsicum baccatum***

Se encuentra en el occidente del América del Sur, pero también está presente en pequeñas escalas en Estados Unidos, Costa Rica e India (Kollmannsberger et al., 2011). Se conoce principalmente el tipo varietal Guindilla. Presenta una sola flor por nudo. La

corola es de tonalidad blanca con manchas amarillentas, verdosas o cafés y el cáliz es dentado. Las anteras son amarillas con filamentos largos. En cuanto al fruto, la forma es variada pero principalmente son alargados y sus colores, cuando están maduros, pueden ser café, rojo, anaranjado y amarillo-limón (Long-Solís, 2013).



• **Figura 5.** *Capsicum baccatum*. A: Flor típica. B: Frutos. Por: Wikipedia, 2019.

Se lo produce principalmente en las zonas andinas de Perú y Bolivia, pero también se ha reportado su cultivo en las zonas altas de México y Colombia (Caballero et al., 2017). Se lo conoce comúnmente con el nombre de ají rocoto. Esta es la única especie cultivada que presenta flores moradas. Se caracteriza por presentar semillas negras y rugosas y tolerar bajas temperaturas. Las flores son solitarias. La corola es de tonalidad violeta con centro blanco y el cáliz es dentado. En cuanto al fruto, la forma es globular y su tonalidad puede ser roja, anaranjada, amarillo-limón o café (Long-Solís, 2013).



**Figura 6.** *Capsicum pubescens*. A: Flor típica. B: Frutos. Por: Wikipedia, 2019.

## 1.6 Compuestos orgánicos volátiles

El aroma es un parámetro importante en la calidad de las frutas y vegetales frescos. Depende de la combinación de compuestos volátiles que son percibidos vía nasal directa o reconocidos de manera retronasal al ser liberados en la boca durante la masticación (Kollmannsberger et al., 2011). Estos compuestos tienen que estar en el umbral de detección para poder identificarlos y su combinación puede cambiar por factores como pH, temperatura, maduración, reacciones enzimáticas, procesamiento, entre otras. Por lo general, la fracción volátil se encuentra conformada por moléculas de bajo peso molecular y metabolitos secundarios lipófilos. Se ha demostrado que estos compuestos presentan actividad antimicrobiana y antioxidante (Sosa et al., 2017).

Dentro de *Capsicum* esta fracción es muy diversa y se han identificado más de 300 compuestos volátiles en sus frutos agrupándose en alcoholes, aldehídos, ácidos, cetonas, lactonas, ésteres, fenoles, hidrocarburos y terpenoides (Antonio et al., 2018; Rodríguez-Burruezo et al., 2010). De manera general, los más abundantes son los ésteres y terpenoides (Sosa et al., 2017; Patel et al., 2016; Rodríguez-Burruezo et al., 2010). Algunos de estos compuestos son característicos de *Capsicum*, pero no son comunes en otras plantas. Estos son las alquil-metoxi-pirazinas que se encuentran asociadas a un aroma distintivo. Así, las principales pirazinas que se han reportado han sido tetrametil-pirazina (oleorresina y paprika), 3-isobutil-2-metoxipirazina en bajas concentraciones, 2-isobutil-3-metoxipirazina, relacionada con la maduración en *C. annum* y *C. chinense* (Antonio et al., 2018). También se tiene al 2,3-butanediona, 1-penten-3-ona, hexanal, 3-careen, ocimeno, octanal, (E)-2-hexenal y (E)-3-hexenol (Bogusz et al., 2012).

De todos los volátiles que se han identificado son pocos los que se conocen su verdadera contribución en el aroma. Para un aroma en específico es necesario que se encuentren sus componentes indicados y en las concentraciones adecuadas; va a ser solo una pequeña fracción de todos los volátiles presentes en la muestra, la que contribuye en el aroma (Ruth et al., 2003). Por ejemplo, se ha visto que de los 300 componentes identificados en *C. annum*, *C. chinense* y *C. frutescens*, la diferencia entre el aroma de estas especies se debe al menos a 23 compuestos orgánicos volátiles (Rodríguez-Burruezo et al., 2010) y al comparar especies tan dispares como *C. baccatum*, *C. chinense* y *C. pubescens*, la diferencia es asociada a la suma de 28 volátiles (Kollmannsberger et al., 2011).

Para caracterizar los compuestos volátiles de una muestra se han desarrollado diferentes técnicas. De manera general, en el análisis del perfil volátil de un pimiento se debe realizar un aislamiento, separación e identificación y cuantificación por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Para la extracción se encuentran disponibles diferentes metodologías como la destilación y extracción simultánea (SDE) y microextracción en fase sólida en el espacio en cabeza (HS-SPME), las cuales se han usado con éxito (Cuevas et al., 2015).

Dependiendo del método de extracción, se van a tener desviaciones en cuanto al perfil cuantitativo y cualitativo de volátiles. Con la técnica SDE por lo general es necesario el uso de altas temperaturas y muestras grandes. Esto podría causar la presencia de artefactos y la sobreestimación de la contribución de los volátiles (Rodríguez-Burruezo et al., 2010). Con el método HS-SPME se tiene la ventaja que no se utilizan disolventes, (sino altas temperaturas); por lo tanto, se puede alcanzar una fracción más realista de la fracción volátil. Además de ser un método más simple, rápido y que utiliza menos equipos instrumentales (Bogusz et al., 2012).

En la actualidad existe un incremento en la conciencia del consumidor por obtener productos de calidad, no solo organoléptica, sino también funcional. Al pimiento se lo utiliza principalmente por su color y sabor; por lo tanto, la mayor parte de las investigaciones se tornan a ese campo. El estudio del aroma es un tema que poco a poco va tomando más importancia y se va obteniendo más información. Así, se analiza la fracción volátil del pimiento porque estos compuestos están relacionados directamente con el aroma y a su vez, al "sabor" (i.e en un sentido estricto, flavor). Su percepción es un criterio importante del consumidor al momento de elegir un producto.

Se tiene que tener en consideración que en los pimientos existe una gran variabilidad de aromas y volátiles debido a la gran diversidad genética dentro del género *Capsicum* y a los efectos edafoclimáticos del lugar de producción. Por lo tanto, seguir realizando estudios sobre la composición de volátiles es importante para seguir identificando los compuestos presentes y su contribución, diferenciar entre las distintas variedades de pimientos que existen y entender qué es lo que las caracteriza, para poder llevar a cabo programas de mejora y plantear parámetros de autenticidad.



## 1.7 Métodos de conservación, congelación y liofilización

Dependiendo del tipo de muestra con las que se trabaje y sus características existen diferentes métodos de conservación de productos vegetales, tanto para industria alimentaria como muestras experimentales, ya sea modificando la temperatura o el contenido en agua del producto.

La congelación es uno de los métodos más antiguos y mayormente usados para la conservación de alimentos a largo plazo. Esta técnica consiste en la reducción de la temperatura a niveles por debajo del punto de congelación del producto, generalmente a  $-20^{\circ}\text{C}$  o menos, haciendo que una parte del agua contenida en él cambie de estado y forme cristales de hielo. Aún a esas temperaturas existe una fracción de agua (agua ligada) que permanece en estado líquido, por lo cual es necesario descender aún más la temperatura. A  $-30^{\circ}\text{C}$ , alrededor del 5 al 10% del agua total del sistema es no congelable (Fellows, 2009).

Si se emplea esta técnica de manera correcta, los cambios producidos en la calidad organoléptica y sensorial serán mínimos, detectándose únicamente diferencias en la textura en comparación al producto fresco (Fellows, 2009). La conservación se da debido a que se reduce la actividad del agua (se transforma a hielo y aumenta la concentración de solutos) dificultando la actividad enzimática y la capacidad de los microorganismos para desarrollarse en el alimento. Los factores que van a influir en la calidad son: calidad original del producto, procedimiento de congelación, temperatura y tiempo de almacenamiento (Orrego, 2008).

Otro método de conservación es la liofilización. Con esta técnica se pueden mantener los alimentos por más tiempo y reducir el espacio de almacenamiento. En la liofilización se dan principalmente dos pasos: congelación y secado por sublimación directa a presión reducida. En la primera fase, se realiza la congelación del producto a bajas temperaturas, de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Se tiene que tener en consideración que el tamaño de los cristales que se van a formar depende de la velocidad de congelación, a menor velocidad los cristales son de mayor tamaño y se ven afectadas las membranas celulares; en cambio, a mayor velocidad se forman microcristales, el impacto en la membrana es menor, pero aumenta el agua no congelada en la zona vítrea, la cual es más difícil de retirar en la etapa de secado (Orrego, 2008).

En la segunda fase, se produce el secado primario en donde se retira el agua por sublimación al producirse un calentamiento bajo en condiciones de vacío. Por último, se da el secado secundario en donde se evapora el agua que se encuentra adsorbida en el producto. Las características físico-químicas del producto final van a estar influenciadas por estas velocidades de secado (Ochoa et al., 2012).

Esta técnica permite una mejor conservación de atributos de calidad en los productos deshidratados de frutas y hortalizas en comparación al secado por convención forzada. Debido a que el agua se encuentra en estado sólido durante la liofilización, la estructura primaria y la forma de la muestra se ve protegida existiendo pocos cambios después del proceso (Ochoa et al., 2012; Ayala *et*, 2010). Además, los colores se tornan más brillantes (Toontom et al., 2012). Por otro lado, se tiene un aumento de la porosidad, lo que influye en la capacidad de rehidratación. Se puede reconstruir el producto de manera rápida y fácil con la adición de agua, lo que hace que esta técnica sea más atractiva entre los métodos de secado (Orrego, 2008; Ayala et al., 2010).

Otro aspecto importante y crucial de la conservación de los alimentos es el almacenamiento. Una vez que ha sido sometido el pimiento a cualquier tratamiento, se debe almacenar bajo condiciones adecuadas. De no ser así, se producirán cambios en las propiedades organolépticas, nutricionales y en la estabilidad microbiológica, al haber variaciones en la actividad del agua. Factores como humedad, luz, temperatura y agentes químicos se deben controlar para mantener la calidad del producto (Ayala *et*, 2010).

Debido a que las técnicas de conservación por lo general producen algunos cambios en las características sensoriales de los alimentos, es importante realizar estudios comparativos entre los diferentes métodos. Así, se puede establecer el método más indicado que permita preservar al máximo las características del producto original, según el material con el que se trabaje, ya se con fines industriales o de investigación. En base a esto, se han realizado estudios en diferentes tipos de pimientos, encontrándose lo siguiente: en el tipo Padrón se notó que en el proceso de congelación existe un aumento del contenido de pirazinas, terpenos y fenoles, al conservarlo a -22 °C por un mes. En cambio, al liofilizarlo hubo una disminución de aldehídos, ésteres, pirazinas y fenoles e incrementos de pirroles (Oruña et al., 1998). En el caso del pimiento jalapeño, almacenado a -15°C por 9 meses, se encontró que a lo largo del tiempo existía una disminución gradual de (Z) -3-hexenal, (E) -2-hexenal, hexanal, hexenol y hexanol

(Azcarate y Barringer, 2010). Teniendo en cuenta estas investigaciones, es importante ampliar el material de estudio para conocer cuál es el efecto de estas técnicas de conservación en las distintas variedades de pimiento, no solo considerando el factor genotipo, sino también el tiempo, pudiendo así tener un mejor control de los procesos.



## 2. Objetivos

Los objetivos de este trabajo responden a las necesidades a nivel de la investigación, en miras de establecer qué forma de conservación es más estable para mantener la calidad la fracción volátil del fruto y que permita llevar acabo experimentos que sean fieles al producto original y a nivel de la industria, al comparar la conservación del fruto congelado o en polvo liofilizado.

Como objetivo general se plantea evaluar el efecto del genotipo, el sistema de conservación y su interacción con la evolución de la fracción volátil, total y de volátiles individuales.

Por lo cual se abordan los siguientes objetivos específicos:

- Determinar el perfil de volátiles y comparar el efecto de genotipo en los volátiles de las distintas accesiones de trabajo.
- Analizar los efectos de los tratamientos de conservación (congelación y liofilización) sobre el perfil de volátiles en 8 variedades de pimientos y ajíes.
- Comparar el efecto del tiempo de conservación en congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  sobre el perfil de volátiles en 8 variedades de pimientos y ajíes.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Material vegetal

En este trabajo se evaluaron 8 variedades de pimientos y ajíes pertenecientes a las especies *C. annuum*, *C. baccatum*, *C. chinense* y *C. frutescens*. Las variedades fueron las siguientes: Bola, Topepo Rosso, Largo de Reus, Pasilla y Serrano (accesiones de la especie *C. annuum*), Bol-144 (*C. frutescens*), Bol-58 (*C. baccatum*) y Ecu-994 (*C. chinense*). El lugar de procedencia de cada una se describe a continuación:

- Bola: consejo regulador PDO Pimiento Murcia, Totana, Murcia, España.
- Topepo Rosso: Franchi, Sementi, Italia.
- Largo de Reus: Semillas Batlle, S.A, Barcelona, España.
- Pasilla: Reimer's Seeds Co, México.
- Serrano: Reimer's Seeds Co, México.
- Bol-144 Yapacani, Santa Cruz, Bolivia.
- Bol-58 Cochabamba, Cochabamba, Bolivia.
- Ecu-944 Archidona, Napo, Ecuador.

Se cultivaron las plantas al aire libre en Puerto Sagunto durante los meses de abril a octubre de 2018, mes en que se realizó la cosecha y se inició el experimento de conservación de frutos.

#### 3.2 Preparación de muestras

Se colectaron de 5 a 15 frutos dependiendo de la variedad. A cada uno de ellos se les extrajo las semillas y se los cortó en trozos pequeños de 2x2 cm. Una vez procesadas las muestras, se separó el material vegetal según el tratamiento que se iba a emplear. Estos fueron: análisis en fresco, congelación a -30°C, congelación a -80°C y liofilizado.

Para el análisis en fresco se tomaron 3 gramos de muestra y se introdujeron en los viales de 20 mL de extracción *Head Space* (HS). Acto seguido, se cerró herméticamente el vial con un diafragma (Butyl/PTFE gray, AChroma, Müllheim, Alemania) y un tapón de aluminio. Se realizaron tres réplicas por variedad. Este mismo procedimiento se

empleó en las muestras que fueron puestas en congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $-80^{\circ}\text{C}$ , luego de haber cumplido el tiempo de conservación estipulado.

Para el proceso de liofilización se colocaron 30 gramos de las muestras cortadas para cada variedad, en las bandejas del liofilizador con papel filtro. El equipo que se utilizó fue Wizard 2.0 de VirTris programado de la siguiente manera: primera fase a  $-30^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos, segunda fase a  $-65^{\circ}\text{C}$  vacío a 300 Torr, tercera fase (secado primario) a  $-30^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos y posteriormente a  $-10^{\circ}\text{C}$  a por 500 minutos, cuarta fase (secado secundario) a  $25^{\circ}\text{C}$  por 1100 minutos y finalmente, se mantuvieron las muestras a  $25^{\circ}\text{C}$  por 1000 minutos a una presión de 100 Torr, antes de eliminar el vacío. Las muestras liofilizadas pasaron por un proceso de molienda, con el fin de obtener un polvo fino y se almacenaron hasta su posterior uso.

Para el análisis de las muestras liofilizadas, se tomaron 0.5 g del polvo liofilizado, se los colocaron en los viales y según el porcentaje de humedad y materia seca, se calculó la cantidad necesaria de agua destilada para emular la humedad del fruto es estado fresco. Se los selló herméticamente y se pasó a la siguiente fase.

### **3.3 Extracción de la fracción volátil mediante HS-SPME**

Para la extracción de la fracción volátil se empleó la técnica de microextracción en fase sólida en el espacio en cabeza (head-space solid phase micro-extraction, HS-SPME), mediante un dispositivo automático autosampler. Primero, se acondicionó la fibra durante 1 hora a  $270^{\circ}\text{C}$  en el puerto inyector del cromatógrafo de gases. Luego, se calentó el vial por 30 minutos a  $40^{\circ}\text{C}$  para alcanzar el equilibrio. Para la adsorción de los volátiles, la fibra se disponía en el espacio de cabeza de cada vial por un tiempo de 40 minutos a  $40^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, en la desorción térmica se introdujo la aguja en el puerto de inyección ( $250^{\circ}\text{C}$ ) del sistema GC-MS durante 30 segundos (splitless mode). Para los análisis de los siguientes viales, la fibra se reacondicionó por 15 minutos a  $250^{\circ}\text{C}$  en el puerto inyector.

### 3.4 Análisis del perfil de volátiles mediante GC-MS y tratamiento estadístico

Para el análisis del perfil de volátiles se utilizó el cromatógrafo de gases 6890 N Neetwork GC System, el cual estaba acoplado por un conector Life-T-effluente (1:1) a un espectrofotómetro de masas 5973 Inert Mass Selective Detector (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Se empleó una columna capilar de sílice (5% fenyl-95% metilpolisiloxano como fase estacionaria, 30 m × 0.251 mm × 0.25 mm) y como gas portador, helio a un flujo de 1 µL/min a 250°C (ratio de división 1:8). La programación de la columna fue la siguiente: temperatura inicial a 40°C con un hold time de 1 minutos. Primera rampa hasta 200°C con un ratio de 5 0C/min y un hold time de 1 minuto. Segunda rampa hasta 250 °C con un ratio de 15 °C/min y un hold time de 3 minutos. El flujo de transferencia se mantuvo a 220°C. La detección por el espectrofotómetro de masas se realizó en el modo impacto de electrones (EI) (70 eV ionization energy). La adquisición se llevó a cabo en el scanning mode (mass range m/z 35-350 amu).

Para la identificación de los volátiles, se compararon los espectros de masas y los Índices de Retención (RI) con datos bibliográficos y la librería NIST (MS Search 2.0.). Con esto se obtuvo la matriz de datos que se empleó para realizar los análisis comparativos según variedades y tratamientos. La cuantificación de los volátiles estuvo basada en las unidades de área de pico del cromatograma correspondientes a cada compuesto.

Con el programa estadístico Statgraphics Centurion XVII se realizó el análisis de la varianza (ANOVA) de varios factores (variedad y método de conservación), junto con su interacción para los datos. Además, se utilizó el test de rango múltiple de Duncan en la concentración media, expresada en GC peak area units ×10<sup>6</sup>, de los totales y principales grupos químicos de volátiles analizados

## 4. Resultados

Todos los compuestos volátiles que se lograron identificar, junto al índice de retención se encuentran detallados en la Tabla 1. En total se cuantificaron (GC peak-area-based) y clasificaron 102 volátiles en: ésteres (16), sesquiterpenos (20), compuestos nitrogenados y de azufre (1), monoterpenos (9), alcoholes (6), aldehídos (9), norcarotenoides (5), alcanos (27), ácidos carboxílicos (3), derivados fenólicos (1) y otros (5).

**Tabla 1.** Compuestos volátiles identificados por GC-MS en los frutos de las 8 variedades de pimientos y ajíes

Volátil	RI	Volátil	RI
<b>Ésteres</b>		$\beta$ -cubebene	1339
<b>Saturados</b>		$\beta$ -elemene	1398
Methyl hexanoate	884	$\alpha$ -cedrene	1403
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	1054	$\alpha$ -bergamotene	1430
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	1054	$\gamma$ -cadinene	1435
Pentyl, 2-methylbutanoate	1118	$\beta$ -farnesene	1440
Pentyl, 3-methylbutanoate	1118	$\alpha$ -murolene	1440
Hexyl, 2-methylpropanoate	1118	$\beta$ -selinene	1469
Hexyl, 2-methylbutanoate	1218	$\delta$ -cadinene	1469
Hexyl, 3-methylbutanoate	1218	Eremophilene	1474
Heptyl, 2-methylpropanoate	1218	$\alpha$ -selinene	1474
Hexyl pentanoate	1282	$\beta$ -caryophyllene	1494
Heptyl 2,2-methylpropanoate	1297	$\alpha$ -himachalene	1494
Heptyl, 2-methylbutanoate	1317	$\gamma$ -selinene	1502
Heptyl, 3-methylbutanoate	1317	$\beta$ -himachalene	1528
Heptyl pentanoate	1381	<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>	
Ethyl dodecanoate	1580	3-isobutyl-2-methoxypyrazine	1204
Hexyl decanoate	1779	<b>Monoterpenos</b>	
<b>Otros ésteres</b>		Tricyclene	729
Hexyl acetate	984	$\alpha$ -thujene	902
<b>Sesquiterpenos</b>		Camphene	943
<b>Oxigenados</b>		$\beta$ -ocimene	958
Dendrolasin	1607	(E)- $\beta$ -ocimene	976
<b>No oxigenados</b>		Limonene	1018
(+)-cyclosativene	1125	1,8-cineole	1059
$\alpha$ -ylangene	1221	Linalool	1082
$\alpha$ -copaene	1222	Perillene	1125

**Tabla 1.** Continuación

<b>Volátil</b>	<b>RI</b>	<b>Volátil</b>	<b>RI</b>
<b>Alcoholes</b>		Decane, 4-methyl	1051
1-pentanol, 4-methyl-	796	Undecane	1115
1-hexanol	860	Undecane, 2-methyl-	1150
(E)-2-hexen-1-ol	868	Dodecane	1214
1-hexanol, 2-ethyl-	995	Dodecane, 4-methyl	1249
1-dodecanol	1457	Tridecane	1313
1-tetradecanol	1656	Tridecane, 2-methyl	1349
<b>Aldehídos</b>		Tridecane, 3-methyl	1349
Hexanal	806	Tetradecane	1413
2-hexenal	814	Tetradecane, 2-methyl-	1448
(E)-2-hexenal	867	Pentadecane	1512
Heptanal	905	Pentadecane, 2-methyl	1548
(Z)-2-heptenal	913	Pentadecane, 3-methyl	1548
(E,E)-2,4-heptadienal	921	Hexadecane	1612
Benzaldehyde	982	Hexadecane, 2-methyl	1647
Benzeneacetaldehyde	1081	Heptadecane	1711
Nonanal	1104	Heptadecane, 2-methyl	1746
<b>Norcarotenoides</b>		Octadecane	1810
6-methyl-5-hepten-2-one	938	Nonadecane	1910
$\beta$ -cyclocitral	1204	<b>Ácidos carboxílicos</b>	
Geranylacetone	1420	Hexanoic acid	974
$\alpha$ -ionone	1429	Nonanoic acid	1272
$\beta$ -ionone	1457	Dodecanoic acid	1570
<b>Alcanos</b>		<b>Derivados fenólicos</b>	
Heptane, 2-methyl-	752	Methyl salicylate	1281
Heptane, 4-methyl-	752	<b>Otros</b>	
Heptane, 2,4-dimethyl-	788	1-methylpyrrole	677
Octane, 4-methyl	852	1-heptanethiol	1021
Nonane	916	2-pentylfuran	1040
Nonane, 4-methyl	951	4-oxoisophorone	1268
Nonane, 2-methyl	951	2-methyl-1-tetradecene	1479
Decane	1015		

RI: Índice de retención

#### 4.1 Perfil de volátiles de frutos frescos

La composición y concentración de los compuestos volátiles de las muestras en fresco se presentan en la tabla 2. Se encontraron diferencias dependiendo de la variedad, el total de contenido volátil va de  $19,96 \times 10^6$  a  $1654,59 \times 10^6$ . Los grupos predominantes

fueron ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos y alcanos. Se encontró que Bol-144 (*C. frutescens*) y Ecu-994 (*C. chinense*) presentaron el mayor número de volátiles, 48 y 41 respectivamente y en el caso de Ecu-994, mayor concentración total de volátiles entre todas las variedades.

#### *Ésteres*

Se encontraron 17 ésteres en la fracción volátil de las muestras en fresco. Ecu-994 fue la variedad con mayor número (14) y niveles de ésteres ( $790,65 \times 10^6$ ), seguido por Bol-144 ( $13, 297,04 \times 10^6$ ); al contrario de Largo de Reus, que fue la accesión que registró menores niveles. Los compuestos más abundantes y comunes fueron hexyl, 2-methylbutanoate y hexyl, 3-methylbutanoate, mientras que hexyl acetate, methyl hexanoate y ethyl dodecanoate fueron exclusivos de Bol-58.

#### *Sesquiterpenos*

Se detectaron 19 sesquiterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas en fresco. No se encontraron diferencias notorias en cuanto al número de volátiles, pero sí en la abundancia total. Ecu-994 difirió significativamente de las demás variedades al tener mayor cantidad total de sesquiterpenos. Dentro de los sesquiterpenos oxigenados solo se detectó dendrosalín en Largo Reus, Topepo Rosso y en Ecu-994. En los no oxigenados,  $\alpha$ -copaene fue el más abundante de Bola, Largo Reus y Topepo Rosso,  $\beta$ -cubebene de Ecu-994;  $\beta$ -elemene, de Pasilla y Bol-58 y  $\alpha$ -himachalene, de Serrano y Bol-144. Tanto  $\alpha$ -copaene y  $\beta$ -elemene fueron los sesquiterpenos más comunes, ya que se pudieron encontrar en 7 de las 8 variedades estudiadas. Al contrario de  $\beta$ -cubebene y  $\gamma$ -cadinene que fueron exclusivos de Ecu-994;  $\alpha$ -cedrene, de Bol-144 y  $\alpha$ -selinene, de Largo Reus.

#### *Compuestos nitrogenados y de azufre*

Solo se logró identificar 3-isobutyl-2-methoxypyrazine en Bola, Largo Reus, Serrano y Bol-58. En Topepo Rosso y Bol-144 se detectaron trazas, mientras que en Ecu-994 no se registró este compuesto. La variedad con mayor abundancia fue Bol-58 y la de menor, Largo Reus. Bol-58 difirió significativamente de las demás.

#### *Monoterpenos*

Se encontraron 9 monoterpenos en la fracción volátil de las muestras en fresco. La variedad que registró mayor número de monoterpenos fue Bola, mientras que en Ecu-

994 solo se detectó un compuesto ( $\beta$ -ocimene). En cuanto a la abundancia, Pasilla presentó mayores niveles de monoterpenos, al contrario de las demás accesiones.  $\beta$ -ocimene fue el monoterpeno más abundante en la mayoría de las variedades en donde estaba presente, solo en el caso de Bola fue linalool y en Serrano, limonene. Los compuestos  $\alpha$ -thujene y camphene fueron exclusivos de Bola.

#### *Alcoholes*

Se detectaron 3 alcoholes en la fracción volátil de las muestras analizadas en fresco, estos fueron: 1-pentanol, 4-methyl-, 1-hexanol y (E)-2-hexen-1-ol. Estos compuestos solo se registraron en Bol-144, Ecu-994 y Bol-58, presentando esta última variedad mayores niveles. El compuesto 1-pentanol, 4-methyl fue el más abundante de Bol-144 y Ecu-994, mientras que 1-hexanol lo fue de Bol-58.

#### *Aldehídos*

Se encontraron 6 aldehídos en la fracción volátil de las Bola, Pasilla, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144 y Bol-58, estos fueron: hexanal, 2-hexenal, (E)-2-hexenal, heptanal, benzeneacetaldehyde y nonanal. Bol-58 difirió significativamente de las demás, fue la variedad con mayor número y niveles de aldehídos, siendo el más abundante 2-hexenal. En Topepo Rosso solo se lograron identificar trazas de dos de estos volátiles, mientras que en Bola, Pasilla y Serrano solo se identificó un compuesto y en bajos niveles. Los aldehídos (E)-2-hexenal y heptanal fueron exclusivos de Bol-58

#### *Norcarotenoides*

Se detectaron 5 norcarotenoides en la fracción volátil de Bol-144, Bol-58 y Ecu-994. Estos fueron 6-methyl-5-hepten-2-one,  $\beta$ -cyclocitral, geranylacetone,  $\alpha$ -ionone y  $\beta$ -ionone y su presencia difirió según la accesión. La variedad con mayores niveles de norcarotenoides fue Ecu-994, en contraste con Bol-58 y Bol-144 que tenían niveles fueron considerablemente menores. El compuesto  $\beta$ -ionone fue el más abundante en Ecu-994;  $\alpha$ -ionone, en Bol-144 y geranylacetone y 6-methyl-5-hepten-2-one, se encontraron en cantidades iguales en Bol-58.

#### *Alcanos*

Se detectaron 15 alcanos en la fracción volátil de las muestras analizadas en fresco. Se pudo ver que las variedades con mayores abundancias y perfiles similares fueron Bol-144 y Ecu-994, seguido de Serrano. Mientras que las que presentaron menores



niveles fueron Bola y Bol-58, sin diferir significativamente de Topepo Rosso, Largo Reus y Pasilla. Los compuestos tetradecane, tetradecane, 2-methyl- y Hexadecane fueron comunes en todas las variedades, al contrario de dodecane que fue exclusivo de Bol-58.

#### *Ácidos carboxílicos*

Se detectaron 3 ácidos carboxílicos en Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-58, estos fueron: hexanoic acid, nonanoic acid y dodecanoic acid. No existieron diferencias significativas entre el total de las concentraciones de ácidos carboxílicos en las variedades Bol-58 y Largo Reus, pero sí con Topepo Rosso. El compuesto en mayor abundancia fue dodecanoic acid en Largo Reus y Topepo Rosso y hexanoic acid en Bol-58.

#### *Derivados fenólicos*

Se detectó Methyl salicylate en diferentes concentraciones en todas las variedades a excepción de Largo Reus, en donde solo se obtuvieron trazas. Tanto Bol-58 como Ecu-994 fueron las variedades con mayor abundancia del compuesto.

#### *Otros*

Se detectaron bajos niveles de 1-methylpyrrole y 1-heptanethiol en Bola, Largo Reus y Topepo Rosso; 2-pentylfuran en Serrano y Bol-58 y altos niveles de 2-methyl-1-tetradecene en Pasilla, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144, Bol-58 y Ecu-994.

**Tabla 2.** Composición volátil (CG peak area×10<sup>6</sup>) de los frutos en fresco de las 8 variedades estudiadas de pimientos y ajíes, antes de los distintos tratamientos.

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Ésteres</b>								
<b>Saturados</b>								
Methyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	0,26	-
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,43	-	2,41
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,76	-	7,51
Pentyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,67	-	9,31
Pentyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,38	-	36,54
Hexyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	2,91	-	18,23
Hexyl, 2-methylbutanoate	0,23	0,19	1,34	3,82	1,91	139,40	-	227,04
Hexyl, 3-methylbutanoate	0,26	0,10	3,30	1,56	0,36	131,83	0,16	336,33
Heptyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	1,09	-	95,05

**Tabla 2.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Hexyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,31	-	3,20
Heptyl 2,2-methylpropanoate	-	-	-	0,18	-	-	-	10,48
Heptyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,10	-	10,80
Heptyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,07	-	20,79
Heptyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,62	-	5,22
Ethyl dodecanoate	-	-	-	-	-	-	0,05	-
Hexyl decanoate	-	-	0,59	0,23	-	3,47	-	7,73
<b>Otros Ésteres</b>								
Hexyl acetate	-	-	-	-	-	-	0,15	-
<b>Total fracción ésteres</b>	<b>0,48a</b>	<b>0,28a</b>	<b>5,24a</b>	<b>5,78a</b>	<b>2,27a</b>	<b>297,04b</b>	<b>0,62a</b>	<b>790,65c</b>
<b>Sesquiterpenos</b>								
<b>Oxigenados</b>								
Dendrolasin	-	3,74	-	-	1,65	-	-	13,13
<b>No oxigenados</b>								
(+)-cyclosativene	1,47	0,42	0,34	-	-	1,34	-	-
$\alpha$ -ylangene	0,14	-	0,07	1,92	-	1,21	-	2,41
$\alpha$ -copaene	12,68	4,71	5,00	-	2,06	4,39	0,42	44,60
$\beta$ -cubebene	-	-	-	-	-	-	-	89,70
$\beta$ -elemene	0,67	4,48	21,86	0,21	0,70	2,86	3,81	-
$\alpha$ -cedrene	-	-	-	-	-	2,59	-	-
$\alpha$ -bergamotene	0,41	0,12	-	0,53	0,28	-	-	-
$\gamma$ -cadinene	-	-	-	-	-	-	-	12,04
$\beta$ -farnesene	-	-	-	0,33	-	4,24	-	-
$\alpha$ -murolene	-	3,77	13,26	-	0,32	-	1,21	-
$\beta$ -selinene	-	0,97	4,90	-	0,06	-	0,66	-
$\delta$ -cadinene	0,02	0,03	0,37	-	-	4,15	-	72,46
Eremophilene	-	1,83	6,83	-	0,16	-	0,39	-
$\alpha$ -selinene	-	1,70	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -caryophyllene	-	-	1,05	-	-	0,65	-	13,89
$\alpha$ -himachalene	-	-	4,22	8,86	-	12,35	-	23,25
$\gamma$ -selinene	-	1,21	5,42	-	-	-	0,24	-
$\beta$ -himachalene	-	-	-	5,18	-	3,66	-	-
<b>Total fracción sesquiterpenos</b>	<b>15,39a</b>	<b>23,00a</b>	<b>63,32a</b>	<b>17,03a</b>	<b>5,24a</b>	<b>37,43a</b>	<b>6,73a</b>	<b>271,48b</b>
<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>								
3-isobutyl-2-methoxy pyrazine	0,15	0,05	-	0,12	tr	tr	1,11	-
<b>Total fracción compuestos nitrogenados</b>	<b>0,15a</b>	<b>0,05a</b>	<b>-</b>	<b>0,12a</b>	<b>tr</b>	<b>tr</b>	<b>1,11b</b>	<b>-</b>

**Tabla 2.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Monoterpenos</b>								
Tricyclene	0,97	0,21	-	-	-	-	0,37	-
$\alpha$ -thujene	0,11	-	-	-	-	-	-	-
Camphene	0,19	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -ocimene	0,20	2,17	109,42	-	40,67	3,77	1,52	5,31
(E)- $\beta$ -ocimene	-	-	2,63	-	0,29	0,24	-	-
Limonene	0,28	0,11	0,15	0,66	0,04	tr	0,85	-
1,8-cineole	0,04	-	0,01	0,05	tr	-	-	-
Linalool	1,09	0,30	-	-	0,17	-	-	-
Perillene	-	0,18	-	-	-	-	0,66	-
<b>Total fracción monoterpenos</b>	<b>2,88a</b>	<b>2,96a</b>	<b>112,21b</b>	<b>0,71a</b>	<b>41,18a</b>	<b>4,02a</b>	<b>3,40a</b>	<b>5,31a</b>
<b>Alcoholes</b>								
1-pentanol, 4-methyl-	-	-	-	-	-	2,82	-	7,87
1-hexanol	-	-	-	-	-	0,39	21,14	1,29
(E)-2-hexen-1-ol	-	-	-	-	-	tr	3,02	-
1-hexanol, 2-ethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-dodecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
1-tetradecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción alcoholes</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>3,21a</b>	<b>24,17b</b>	<b>9,17a</b>
<b>Aldehídos</b>								
Hexanal	-	-	-	0,06	-	-	9,13	-
2-hexenal	-	-	-	-	-	0,26	10,34	-
(E)-2-hexenal	-	-	-	-	-	-	0,35	-
Heptanal	-	-	-	-	-	-	0,08	-
(Z)-2-heptenal	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)-2,4-heptadienal	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeneacetaldehyde	0,03	-	0,06	-	tr	tr	0,38	-
Nonanal	-	-	-	-	tr	-	0,69	-
<b>Total fracción aldehídos</b>	<b>0,03a</b>	<b>-</b>	<b>0,06a</b>	<b>0,06a</b>	<b>tr</b>	<b>0,27a</b>	<b>20,97b</b>	<b>-</b>
<b>Norcarotenoides</b>								
6-methyl-5-hepten-2-one	-	-	-	-	-	-	0,31	-
$\beta$ -cyclocitral	-	-	-	-	-	0,13	-	-
Geranylacetone	-	-	-	-	-	-	0,31	-
$\alpha$ -ionone	-	-	-	-	-	1,57	-	4,34
$\beta$ -ionone	-	-	-	-	-	-	-	23,80
<b>Total fracción norcarotenoides</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>1,70a</b>	<b>0,62a</b>	<b>28,14b</b>
<b>Alcanos</b>								
Heptane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabla 2.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Heptane, 4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 2,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 2-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecane	-	-	-	-	-	-	0,29	-
Dodecane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecane	-	-	tr	0,12	-	-	-	-
Tridecane, 2-methyl	-	0,88	5,06	17,42	0,15	47,22	-	26,95
Tridecane, 3-methyl	-	-	-	0,03	-	-	-	0,30
Tetradecane	0,11	0,38	0,91	3,02	0,19	5,55	0,17	15,09
Tetradecane, 2-methyl-	0,06	0,64	4,03	17,60	1,47	52,61	0,03	110,46
Pentadecane	-	-	0,74	24,08	-	18,45	-	56,15
Pentadecane, 2-methyl	-	-	1,03	27,37	-	16,41	-	13,36
Pentadecane, 3-methyl	-	-	0,07	1,28	-	1,49	-	3,47
Hexadecane	0,09	0,10	1,20	17,73	0,16	22,32	0,04	43,23
Hexadecane, 2-methyl	0,09	-	0,61	6,15	-	11,11	-	33,95
Heptadecane	0,11	-	0,85	25,65	-	9,32	-	20,18
Heptadecane, 2-methyl	-	-	-	1,25	-	1,26	-	-
Octadecane	-	-	-	0,46	-	0,56	-	0,64
Nonadecane	-	-	-	1,74	-	0,38	-	0,94
<b>Total fracción alcanos</b>	<b>0,46a</b>	<b>2,01a</b>	<b>14,51a</b>	<b>143,89b</b>	<b>1,98a</b>	<b>186,69b</b>	<b>0,54a</b>	<b>324,70c</b>
<b><u>Ácidos carboxílicos</u></b>								
Hexanoic acid	-	-	-	-	-	-	1,19	-
Nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	0,06	-
Dodecanoic acid	-	2,23	-	-	5,18	-	0,90	-
<b>Total fracción ácidos carboxílicos</b>	<b>-</b>	<b>2,23a</b>	<b>-</b>	<b>.</b>	<b>5,18b</b>	<b>-</b>	<b>2,15a</b>	<b>-</b>
<b><u>Derivados fenólicos</u></b>								
Methyl salicylate	0,22	tr	0,10	1,67	0,01	0,29	5,22	7,37
<b>Total fracción derivados fenólicos</b>	<b>0,22a</b>	<b>tr</b>	<b>0,10a</b>	<b>1,67a</b>	<b>0,01a</b>	<b>0,29a</b>	<b>5,22b</b>	<b>7,37b</b>
<b><u>Otros</u></b>								
1-methylpyrrole	0,13	0,09	-	-	0,15	-	-	-
1-heptanethiol	0,22	2,33	-	-	0,75	-	0,82	-
2-pentylfuran	-	-	-	0,23	-	-	1,02	-

**Tabla 2.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
4-oxoisophorone	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methyl-1-tetradecene	-	-	4,68	10,50	0,17	74,43	-	217,79
<b>Total fracción otros</b>	0,35a	2,43a	4,68a	10,73a	1,08a	74,43b	1,85a	217,79c
<b>Total fracción volátiles</b>	19,96a	32,98a	200,11ab	179,98ab	56,96a	605,10b	67,35a	1654,59c
<b>Total volátiles</b>	25	27	31	31	26	48	35	41

Las medias de los totales seguidas de letras diferentes en la misma fila son significativamente diferentes según el test de rango múltiple de Duncan ( $P < 0.05$ ). Tr: trazas

## 4.2 Perfil de volátiles en frutos sometidos a tratamientos de conservación

### 4.2.1 Conservación a -30°C

#### 3 meses tras inicio de congelación

La composición y concentración de los compuestos volátiles de las muestras conservadas a -30°C se presentan en la tabla 3. Se pudieron encontrar diferencias en el contenido total de la fracción volátil dependiendo de la variedad, siendo Ecu-944 la de mayor abundancia. De manera general los grupos predominantes fueron ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos y alcanos.

#### *Ésteres*

Se encontraron 16 ésteres en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 y Bol-144 fueron las variedades con mayor número y niveles de ésteres. Los compuestos más abundantes y comunes fueron hexyl, 2-methylbutanoate y hexyl, 3-methylbutanoate; mientras que hexyl acetate y methyl hexanoate fueron exclusivos de Bol-58.

#### *Sesquiterpenos*

Se detectaron 19 sesquiterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 difirió significativamente de las demás variedades al tener mayor cantidad total de sesquiterpenos. Dentro de los sesquiterpenos oxigenados solo se encontró dendrosalin en Largo Reus, Topepo Rosso y en Ecu-994. En los no oxigenados,  $\alpha$ -copaene fue el más abundante de Bola y Largo Reus;  $\beta$ -elemene, de Pasilla y Topepo Rosso;  $\alpha$ -himachalene,

de Serrano y Bol-144;  $\alpha$ -murolene, de Bol-58 y  $\delta$ -cadinene, de Ecu-994. Tanto  $\alpha$ -copaene y  $\beta$ -elemene fueron los sesquiterpenos más comunes, ya que se pudieron encontrar en 7 de las 8 variedades estudiadas. Al contrario de  $\beta$ -cubebene y  $\gamma$ -cadinene que fueron exclusivos de Ecu-994;  $\alpha$ -cedrene, de Bol-144 y  $\alpha$ -selinene, de Largo Reus.

#### *Compuestos nitrogenados y de azufre*

El compuesto 3-isobutyl-2-methoxypyrazine se encontró en todas las variedades, exceptuando Ecu-994. Bola presentó mayor abundancia en comparación a Topepo Rosso, Pasilla, Bol-144 y Bol-58.

#### *Monoterpenos*

Se encontraron 9 monoterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. La variedad que registró mayor número de monoterpenos fue Bola. En cuanto a la abundancia, Pasilla presentó mayores niveles de monoterpenos, al contrario de las demás accesiones.  $\beta$ -ocimene fue el compuesto más abundante en la mayoría de las variedades en donde estaba presente, solo en el caso de Bola fue linalool y en Bol-58, limonene. Los compuestos  $\alpha$ -thujene y camphene fueron exclusivos de Bola.

#### *Alcoholes*

Se detectaron 4 alcoholes en la fracción volátil de las muestras analizadas. Estos compuestos solo se registraron en Largo Reus, Bol-144, Ecu-994 y Bol-58. La variedad Bol-144 presentó mayores niveles de alcoholes en comparación a Ecu-994 y Largo Reus. El compuesto 1-pentanol, 4-methyl fue el más abundante de Bol-144 y Ecu-994, mientras que 1-hexanol lo fue de Bol-58 y 1-hexanol, 2-ethyl- fue exclusivo y el único volátil de Largo Reus.

#### *Aldehídos*

Se encontraron 6 aldehídos en la fracción volátil de Bola, Pasilla, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144 y Bol-58. Bol-58 difirió significativamente de las demás, fue la variedad con mayor número y niveles de aldehídos, siendo el más abundante 2-hexanal. Benzeneacetaldehyde fue el volátil más común y abundante en Bola, Serrano y Topepo Rosso, en comparación a heptanal que fue exclusivo de Bol-58

### *Norcarotenoides*

Se detectaron 5 norcarotenoides en la fracción volátil de Bol-144, Bol-58 y Ecu-994. La variedad con mayores niveles de norcarotenoides fue Ecu-994, en contraste a Bol-58 y Bol-144, en donde sus niveles fueron considerablemente menores. El compuesto  $\beta$ -ionone fue el más abundante en Ecu-994;  $\alpha$ -ionone, en Bol-144 y 6-methyl-5-hepten-2-one, en Bol-58.

### *Alcanos*

Se detectaron 15 alcanos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Se pudo ver que las variedades con mayores abundancias fueron Ecu-994 y Serrano. Hexadecane fue el más abundante de Bola; Tetradecane, de Largo Reus y Topepo Rosso; Tridecane, 2-methyl, de Pasilla y Bol-144; Pentadecane, de Serrano; Dodecane, de Bol-58 y Tetradecane, 2-methyl-, de Ecu-994. El compuesto tetradecane fue el más común en todas las variedades, al contrario de dodecane que fue exclusivo de Bol-58.

### *Ácidos carboxílicos*

Se detectaron 3 ácidos carboxílicos en Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-58. Largo Reus presentó mayores niveles de volátiles en comparación a Topepo Rosso. El compuesto en mayor abundancia fue dodecanoic acid en Largo Reus y Topepo Rosso y hexanoic acid en Bol-58.

### *Derivados fenólicos*

Se detectó Methyl salicylate en diferentes concentraciones en todas las variedades, siendo Ecu-994 fueron la accesión con mayor abundancia del compuesto.

### *Otros*

Se detectaron mayores niveles de abundancia de 1-methylpyrrole en Largo Reus y Topepo Rosso; 1-heptanethiol, en Largo Reus; 2-pentylfuran, en Bol-58 y 2-methyl-1, en Ecu-994.

**Tabla 3.** Composición volátil (CG peak area×10<sup>6</sup>) de los frutos congelados a -30°C de las 8 variedades estudiadas de pimientos y ajíes, a los 3 meses.

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Ésteres</b>								
<b>Saturados</b>								
Methyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	0,24	-
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	6,39	-	5,69
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	6,37	-	17,23
Pentyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,41	-	20,40
Pentyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,97	-	79,76
Hexyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	4,40	-	26,63
Hexyl, 2-methylbutanoate	3,51	0,55	2,15	11,22	0,17	173,78	-	313,67
Hexyl, 3-methylbutanoate	3,19	1,58	3,60	7,33	0,15	154,98	0,56	255,07
Heptyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	1,11	-	190,20
Hexyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,51	-	8,39
Heptyl 2,2-methylpropanoate	-	-	-	0,36	-	-	-	9,57
Heptyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,49	-	16,07
Heptyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	1,47	-	36,14
Heptyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,45	-	1,17
Ethyl dodecanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl decanoate	-	-	0,36	0,26	-	0,97	-	9,49
<b>Otros esterés</b>								
Hexyl acetate	-	-	-	-	-	-	0,09	-
<b>Total fracción ésteres</b>	<b>6,70a</b>	<b>2,13a</b>	<b>6,11a</b>	<b>19,17a</b>	<b>0,31a</b>	<b>360,31b</b>	<b>0,89a</b>	<b>989,49c</b>
<b>Sesquiterpenos</b>								
<b>Oxigenados</b>								
Dendrolasin	-	1,88	-	-	0,88	-	-	38,17
<b>No oxigenados</b>								
(+)-cyclosativene	0,28	0,25	0,37	-	-	1,52	-	-
α-ylangene	0,25	-	0,21	3,61	-	0,96	-	4,79
α-copaene	8,07	4,52	3,61	-	0,34	5,58	0,19	95,51
β-cubebene	-	-	-	-	-	-	-	15,44
β-elemene	3,11	0,35	4,02	0,38	0,44	1,70	0,30	-
α-cedrene	-	-	-	-	-	2,94	-	-
α-bergamotene	0,23	0,06	-	1,05	0,09	-	-	-
γ-cadinene	-	-	-	-	-	-	-	23,81
β-farnesene	-	-	-	0,80	-	2,57	-	-
α-murolene	-	0,53	1,25	-	0,19	-	0,56	-



**Tabla 3.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
β-selinene	-	0,08	1,15	-	0,09	-	-	-
δ-cadinene	0,08	-	0,02	-	-	3,56	-	132,22
Eremophilene	-	0,24	0,50	-	0,08	-	-	-
α-selinene	-	0,15	-	-	-	-	-	-
β-caryophyllene	-	-	tr	-	-	0,64	-	25,53
α-himachalene	-	-	0,51	9,33	-	8,31	-	34,59
γ-selinene	-	0,17	0,81	-	-	-	0,03	-
β-himachalene	-	-	-	9,32	-	2,52	-	-
<b>Total fracción sesquiterpenos</b>	12,02ab	8,24a	12,48ab	24,49bc	2,11a	30,30c	1,09a	370,05d
<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>								
3-isobutyl-2-methoxypyrazine	5,46	2,97	0,07	3,84	0,06	0,78	2,63	-
<b>Total fracción compuestos nitrogenados</b>	5,46d	2,97bcd	0,07a	3,84cd	0,06a	0,78ab	2,63abc	-
<b>Monoterpenos</b>								
Tricyclene	0,46	0,09	-	1,02	-	-	0,21	-
α-thujene	0,12	-	-	-	-	-	-	-
Camphene	0,15	-	-	-	-	-	-	-
β-ocimene	0,36	7,95	104,68	-	3,65	5,51	0,68	6,67
(E)-β-ocimene	-	-	1,69	-	0,05	0,56	-	-
Limonene	1,81	-	0,99	1,16	2,30	0,33	1,03	-
1,8-cineole	1,46	0,57	0,22	0,83	0,36	-	-	-
Linalool	2,09	0,36	-	-	0,14	-	-	-
Perillene	-	0,30	-	-	0,17	-	0,64	-
<b>Total fracción monoterpenos</b>	6,45a	9,29a	107,58b	3,01a	6,67a	6,40a	2,55a	6,67a
<b>Alcoholes</b>								
1-pentanol, 4-methyl-	-	-	-	-	-	10,37	-	6,77
1-hexanol	-	-	-	-	-	1,75	9,08	tr
(E)-2-hexen-1-ol	-	-	-	-	-	0,86	2,06	-
1-hexanol, 2-ethyl-	-	4,60	-	-	-	-	-	-
1-dodecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
1-tetradecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción alcoholes</b>	-	4,60a	-	-	-	12,97c	11,14bc	6,78ab
<b>Aldehídos</b>								
Hexanal	-	-	0,26	0,04	-	1,08	34,84	-
2-hexenal	-	-	1,52	1,04	-	18,86	58,27	1,14
(E)-2-hexenal	-	-	-	-	-	0,97	2,20	-
Heptanal	-	-	-	-	-	-	0,22	-

**Tabla 3.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
(Z)-2-heptenal	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)-2,4-heptadienal	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeneacetaldehyde	0,16	-	0,76	1,55	0,10	0,61	0,58	-
Nonanal	1,01	-	0,94	-	0,25	-	2,50	-
<b>Total fracción aldehídos</b>	<b>1,17a</b>	<b>-</b>	<b>3,49a</b>	<b>2,62a</b>	<b>0,35a</b>	<b>21,53a</b>	<b>98,62b</b>	<b>1,14a</b>
<b>Norcarotenoides</b>								
6-methyl-5-hepten-2-one	-	-	-	-	-	-	1,12	-
$\beta$ -cyclocitral	-	-	-	-	-	tr	-	-
Geranylacetone	-	-	-	-	-	-	0,28	-
$\alpha$ -ionone	-	-	-	-	-	0,99	-	12,02
$\beta$ -ionone	-	-	-	-	-	-	-	40,77
<b>Total fracción norcarotenoides</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>1,00a</b>	<b>1,39a</b>	<b>52,79b</b>
<b>Alcanos</b>								
Heptane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 2,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 2-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecane	-	-	-	-	-	-	0,68	-
Dodecane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecane	-	-	0,08	0,19	-	-	-	-
Tridecane, 2-methyl	1,35	0,33	14,75	54,90	0,30	40,29	-	65,84
Tridecane, 3-methyl	-	-	-	0,10	-	-	0,04	0,37
Tetradecane	0,43	0,39	2,69	9,48	0,32	4,40	0,64	43,50
Tetradecane, 2-methyl-	2,28	0,23	9,69	40,64	0,20	36,29	-	203,81
Pentadecane	-	-	4,03	55,72	-	11,46	-	104,39
Pentadecane, 2-methyl	-	-	0,95	54,80	-	9,25	-	24,43
Pentadecane, 3-methyl	-	-	0,04	2,11	-	0,70	-	7,38
Hexadecane	1,92	0,10	0,55	34,01	0,10	11,71	-	84,92
Hexadecane, 2-methyl	1,64	-	0,19	9,33	-	5,05	-	56,02
Heptadecane	1,58	-	0,15	31,86	-	3,54	-	31,12
Heptadecane, 2-methyl	-	-	-	1,36	-	0,31	-	-

**Tabla 3.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Octadecane	-	-	-	0,39	-	-	-	1,11
Nonadecane	-	-	-	1,02	-	-	-	0,83
<b>Total fracción alcanos</b>	9,21a	1,05a	33,13ab	295,91c	0,92a	122,98b	1,37a	623,72d
<b>Ácidos carboxílicos</b>								
Hexanoic acid	-	-	-	-	-	-	1,07	-
Nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	0,13	-
Dodecanoic acid	-	1,63	-	-	0,57	-	0,10	-
<b>Total fracción ácidos carboxílicos</b>	-	1,63b	-	-	0,57a	-	1,30ab	-
<b>Derivados fenólicos</b>								
Methyl salicylate	10,75	0,58	0,48	24,49	3,98	6,26	25,62	36,37
<b>Total fracción derivados fenólicos</b>	10,75a	0,58a	0,48a	24,49b	3,98a	6,26a	25,62b	36,37c
<b>Otros</b>								
1-methylpyrrole	0,15	0,19	-	-	0,19	-	-	-
1-heptanethiol	0,66	4,80	-	-	0,59	-	0,49	-
2-pentylfuran	-	-	-	-	-	-	0,73	-
4-oxoisophorone	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methyl-1-tetradecene	-	-	5,62	24,23	0,12	52,77	-	407,56
<b>Total fracción otros</b>	0,81a	4,99a	5,62a	24,23a	0,90a	52,77b	1,23a	407,56c
<b>Total fracción volátiles</b>	52,57a	35,48a	168,96ab	397,76bc	15,85a	615,30c	147,82ab	2494,58d
<b>Total volátiles</b>	27	27	35	33	27	48	31	42

Las medias de los totales seguidas de letras diferentes en la misma fila son significativamente diferentes según el test de rango múltiple de Duncan ( $P < 0.05$ ). Tr: trazas

### 6 meses tras inicio de congelación

La composición y concentración de los compuestos volátiles de las muestras congeladas a  $-30^{\circ}\text{C}$  por 6 meses se presentan en la tabla 4. Se encontraron diferencias en el contenido total de la fracción volátil dependiendo de la variedad, siendo Ecu-994 y Bol-144 las accesiones con mayor concentración total de volátiles y mayor número de volátiles, 41 y 47 respectivamente. De manera general, los grupos predominantes fueron ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos y alcanos.

#### Ésteres

Se encontraron 15 ésteres en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 fue la variedad con mayores niveles de ésteres seguido por Bol-144. Los compuestos

más abundantes y comunes fueron hexyl, 2-methylbutanoate y hexyl, 3-methylbutanoate, mientras que methyl hexanoate fue exclusivo de Bol-58.

#### *Sesquiterpenos*

Se detectaron 18 sesquiterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 difirió significativamente de las demás variedades al tener mayor cantidad total de sesquiterpenos. Dentro de los sesquiterpenos oxigenados solo se detectó dendrosalin en Largo Reus, Topepo Rosso y en Ecu-994. En los no oxigenados,  $\alpha$ -copaene fue el más abundante de Bola y Largo Reus;  $\beta$ -elemene, de Pasilla y Bol-58;  $\beta$ -himachalene, de Serrano;  $\alpha$ -murolene, de Topepo Rosso;  $\alpha$ -himachalene, de Bol-144 y  $\delta$ -cadinene, de Ecu-994. Tanto  $\alpha$ -copaene y  $\beta$ -elemene fueron los sesquiterpenos más comunes, ya que se pudieron encontrar en 7 de las 8 variedades estudiadas. Al contrario de  $\beta$ -cubebene y  $\gamma$ -cadinene que fueron exclusivos de Ecu-994 y  $\alpha$ -cedrene, de Bol-144.

#### *Compuestos nitrogenados y de azufre*

Se identificó 3-isobutyl-2-methoxypyrazine en todas las variedades excepto Ecu-944. Bola presentó mayor abundancia que Pasilla, Bol-144, Topepo Rosso y Serrano.

#### *Monoterpenos*

Se encontraron 8 monoterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Pasilla presentó mayores niveles de estos volátiles, al contrario de las demás accesiones.  $\beta$ -ocimene fue el monoterpeno más común y abundante en la mayoría de las variedades en donde estaba presente, solo en el caso de Bola fue linalool. El compuesto camphene fue exclusivos de Bola.

#### *Alcoholes*

Se detectaron 4 alcoholes en la fracción volátil de las muestras analizadas. Estos compuestos solo se registraron en Largo Reus, Bol-144, Ecu-994 y Bol-58. La variedad Largo Reus mostró menores niveles de alcoholes en comparación a Bol-144. El compuesto 1-pentanol, 4-methyl fue el más abundante de Bol-144 y Ecu-994; mientras que 1-hexanol, de Bol-58. Por otro lado, 1-hexanol, 2-ethyl- solo se encontró en Largo Reus.

#### *Aldehídos*

Se encontraron 6 aldehídos en la fracción las muestras analizadas. Bol-58 difirió significativamente de las demás, fue la variedad con mayor número y niveles de

aldehídos, siendo el más abundante 2-hexanal. El compuesto más común fue Benzeneacetaldehyde, al contrario de los compuestos (E)-2-hexenal y heptanal, que fueron exclusivos de Bol-58.

#### *Norcarotenoides*

Se detectaron 5 norcarotenoides en la fracción volátil de Bol-144, Bol-58 y Ecu-994. La variedad con mayores niveles de norcarotenoides fue Ecu-994, en contraste con Bol-58 y Bol-144, en donde sus niveles fueron considerablemente menores. El compuesto  $\beta$ -ionone fue el más abundante en Ecu-994;  $\alpha$ -ionone, en Bol-144 y 6-methyl-5-hepten-2-one, en Bol-58.

#### *Alcanos*

Se detectaron 15 alcanos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Se pudo ver que las variedades con mayores concentraciones fueron Bol-144, Serrano y Ecu-994. Heptadecane fue el más abundante de Bola; Tetradecane, de Largo Reus y Bol-58; Tridecane, 2-methyl, de Pasilla y Bol-144 y Tetradecane, 2-methyl-, de Topepo Rosso y Ecu-994. El compuesto tetradecane fue común en todas las variedades, al contrario de dodecane que fue exclusivo de Bol-58.

#### *Ácidos carboxílicos*

Se detectaron 2 ácidos carboxílicos en Topepo Rosso y Bol-58, siendo la segunda variedad la que mayores niveles registró. Los compuestos detectados fueron dodecanoic acid en Topepo Rosso y hexanoic acid en Bol-58.

#### *Derivados fenólicos*

Se detectó Methyl salicylate en diferentes concentraciones en todas las variedades. Ecu-994 presentó mayor abundancia del compuesto en comparación al resto de accesiones, exceptuando Bol-58.

#### *Otros*

Se detectaron bajos niveles de 1-methylpyrrole Bola, Largo Reus y Topepo Rosso; 1-heptanethiol en Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-58, 2-pentylfuran en Serrano y Bol-58 y altos niveles de 2-methyl-1-tetradecene en Pasilla, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144 y Ecu-994.

**Tabla 4.** Composición volátil (CG peak area×10<sup>6</sup>) de los frutos congelados a -30°C de las 8 variedades estudiadas de pimientos y ajíes, a los 6 meses.

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Ésteres</b>								
<b>Saturados</b>								
Methyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	0,07	-
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	5,21	-	2,16
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	5,03	-	5,96
Pentyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,93	-	6,61
Pentyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,12	-	27,21
Hexyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	3,31	-	6,86
Hexyl, 2-methylbutanoate	0,12	0,24	9,27	4,06	6,00	152,36	-	246,33
Hexyl, 3-methylbutanoate	0,20	0,79	10,56	1,27	21,32	137,46	0,81	407,16
Heptyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	0,74	-	6,93
Hexyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,24	-	1,33
Heptyl 2,2-methylpropanoate	-	-	-	0,15	-	-	-	4,02
Heptyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	1,83	-	3,55
Heptyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	1,08	-	10,50
Heptyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,31	-	0,74
Ethyl dodecanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl decanoate	-	-	0,31	-	-	1,13	-	4,80
<b>Otros esterés</b>								
Hexyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción ésteres</b>	<b>0,32a</b>	<b>1,02a</b>	<b>20,14a</b>	<b>5,48a</b>	<b>27,32a</b>	<b>314,76b</b>	<b>0,88a</b>	<b>734,14c</b>
<b>Sesquiterpenos</b>								
<b>Oxigenados</b>								
Dendrolasin	-	0,92	-	-	0,34	-	-	7,51
<b>No oxigenados</b>								
(+)-cyclosativene	0,16	0,10	0,29	-	-	0,75	-	-
$\alpha$ -ylangene	0,19	-	0,11	1,60	-	0,54	-	2,76
$\alpha$ -copaene	5,88	1,90	3,06	-	0,49	2,77	0,18	22,54
$\beta$ -cubebene	-	-	-	-	-	-	-	17,40
$\beta$ -elemene	0,45	0,10	15,64	0,30	0,67	0,82	2,11	-
$\alpha$ -cedrene	-	-	-	-	-	1,42	-	-
$\alpha$ -bergamotene	0,25	-	-	0,37	0,07	-	-	-
$\gamma$ -cadinene	-	-	-	-	-	-	-	8,76
$\beta$ -farnesene	-	-	-	0,34	-	1,65	-	-
$\alpha$ -murolene	-	0,28	9,05	-	0,79	-	1,20	-
$\beta$ -selinene	-	0,03	6,39	-	0,28	-	-	-
$\delta$ -cadinene	0,05	-	0,44	-	-	1,83	-	54,02

**Tabla 4.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Eremophilene	-	0,09	3,96	-	0,46	-	-	-
$\alpha$ -selinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -caryophyllene	-	-	0,35	-	-	tr	-	7,60
$\alpha$ -himachalene	-	-	2,38	9,27	-	6,20	-	12,26
$\gamma$ -selinene	-	0,10	4,15	-	-	-	0,31	-
$\beta$ -himachalene	-	-	-	9,41	-	2,77	-	-
<b>Total fracción sesquiterpenos</b>	6,98a	3,52a	45,82a	21,29a	3,10a	18,76a	3,80a	132,85b
<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>								
3-isobutyl-2-methoxypyrazine	2,67	1,83	0,01	1,27	0,02	tr	1,69	-
<b>Total fracción compuestos nitrogenados</b>	2,67c	1,83bc	0,01a	1,27ab	0,02a	tr	1,69bc	-
<b>Monoterpenos</b>								
Tricyclene	0,17	-	-	0,18	-	-	0,09	-
$\alpha$ -thujene	-	-	-	-	-	-	-	-
Camphene	0,05	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -ocimene	0,10	2,23	104,92	-	6,46	7,47	0,56	1,32
(E)- $\beta$ -ocimene	-	-	2,32	-	0,06	0,68	-	-
Limonene	0,48	-	0,93	-	0,67	tr	1,15	-
1,8-cineole	0,50	0,14	0,15	0,24	0,06	-	-	-
Linalool	1,07	0,02	-	-	0,06	-	-	-
Perillene	-	0,01	-	-	0,13	-	0,44	-
<b>Total fracción monoterpenos</b>	2,36a	2,40a	108,31b	0,42a	7,43a	8,16a	2,24a	1,32a
<b>Alcoholes</b>								
1-pentanol, 4-methyl-	-	-	-	-	-	13,50	-	8,77
1-hexanol	-	-	-	-	-	1,74	7,47	0,89
(E)-2-hexen-1-ol	-	-	-	-	-	0,31	0,68	-
1-hexanol, 2-ethyl-	-	0,44	-	-	-	-	-	-
1-dodecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
1-tetradecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción alcoholes</b>	-	0,44a	-	-	-	15,55b	8,15ab	9,65ab
<b>Aldehídos</b>								
Hexanal	-	-	0,20	0,04	-	0,55	22,33	-
2-hexenal	-	-	1,88	0,57	-	11,85	30,88	0,62
(E)-2-hexenal	-	-	-	-	-	-	1,27	-
Heptanal	-	-	-	-	-	-	0,16	-
(Z)-2-heptenal	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)-2,4-heptadienal	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabla 4.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Benzeneacetaldehyde	0,03	0,02	0,35	0,63	0,05	0,41	0,38	-
Nonanal	0,43	0,38	0,71	-	0,02	-	1,11	-
<b>Total fracción aldehídos</b>	<b>0,45a</b>	<b>0,39a</b>	<b>3,14a</b>	<b>1,25a</b>	<b>0,07a</b>	<b>12,81a</b>	<b>56,13b</b>	<b>0,62a</b>
<b>Norcarotenoides</b>								
6-methyl-5-hepten-2-one	-	-	-	-	-	-	0,45	-
$\beta$ -cyclocitral	-	-	-	-	-	tr	-	-
Geranylacetone	-	-	-	-	-	-	0,13	-
$\alpha$ -ionone	-	-	-	-	-	0,90	-	3,79
$\beta$ -ionone	-	-	-	-	-	-	-	17,98
<b>Total fracción norcarotenoides</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>0,91a</b>	<b>0,58a</b>	<b>21,77b</b>
<b>Alcanos</b>								
Heptane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 2,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 2-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecane	-	-	-	-	-	-	0,27	-
Dodecane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecane	-	-	0,08	0,05	-	-	-	-
Tridecane, 2-methyl	0,07	0,15	15,14	20,67	0,49	29,28	-	14,69
Tridecane, 3-methyl	-	-	-	0,04	-	-	0,02	-
Tetradecane	0,16	0,17	2,64	4,21	0,46	3,15	0,53	10,16
Tetradecane, 2-methyl-	0,33	0,14	10,25	21,63	2,53	28,94	-	69,90
Pentadecane	-	-	1,86	25,90	-	8,77	-	32,73
Pentadecane, 2-methyl	-	-	0,95	26,98	-	7,37	-	6,75
Pentadecane, 3-methyl	-	-	0,08	1,09	-	0,48	-	2,31
Hexadecane	0,33	0,11	0,68	19,27	0,81	11,66	-	32,31
Hexadecane, 2-methyl	0,39	-	0,27	5,57	-	5,75	-	23,05
Heptadecane	0,59	-	0,17	21,55	-	4,79	-	11,32
Heptadecane, 2-methyl	-	-	-	0,85	-	0,26	-	-
Octadecane	-	-	-	0,28	-	-	-	0,53
Nonadecane	-	-	-	0,96	-	-	-	0,36



**Tabla 4.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Total fracción alcanos</b>	1,88a	0,57a	32,13a	149,04bc	4,29a	100,46b	0,82a	204,10c
<b>Ácidos carboxílicos</b>								
Hexanoic acid	-	-	-	-	-	-	0,49	-
Nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecanoic acid	-	-	-	-	0,20	-	-	-
<b>Total fracción ácidos carboxílicos</b>	-	-	-	-	0,20a	-	0,49b	-
<b>Derivados fenólicos</b>								
Methyl salicylate	4,57	0,34	1,06	9,74	1,82	7,84	15,03	16,76
<b>Total fracción derivados fenólicos</b>	4,57abc	0,34a	1,06ab	9,74cd	1,82ab	7,84bc	15,03de	16,76e
<b>Otros</b>								
1-methylpyrrole	0,01	0,03	-	-	0,58	-	-	-
1-heptanethiol	-	0,98	-	-	0,24	-	0,16	-
2-pentylfuran	-	-	-	0,42	-	-	0,50	-
4-oxoisophorone	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methyl-1-tetradecene	-	-	6,64	13,31	6,49	38,58	-	152,49
<b>Total fracción otros</b>	0,01a	1,01a	6,64ab	13,72ab	7,31ab	38,58b	0,67a	152,49c
<b>Total fracción volátiles</b>	19,24a	11,53a	217,24b	202,22ab	51,56ab	517,86c	90,47ab	1273,7d
<b>Total volátiles</b>	25	25	35	32	27	47	28	41

Las medias de los totales seguidas de letras diferentes en la misma fila son significativamente diferentes según el test de rango múltiple de Duncan (P <0.05). Tr: trazas

#### 4.2.2 Conservación a -80°C

La composición y concentración de los compuestos volátiles de las muestras congeladas a -80°C se presentan en la tabla 5. Se encuentran diferencias dependiendo de la variedad, el total de la fracción volátil es mayor en Bol-144 y Ecu-994. Estas accesiones presentaron con 48 y 42 volátiles, respectivamente. En general, los grupos predominantes fueron ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos y alcanos.

##### *Ésteres*

Se encontraron 15 ésteres en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 y Bol-144 fueron las variedades con mayores niveles de ésteres. El compuesto más abundante en Bola, Largo Reus, Pasilla, Topepo Rosso, Bol-58 y Ecu-994 fue hexyl, 3-methylbutanoate; mientras que en Serrano y Bol-144 fue Hexyl, 2-methylbutanoate. El

éster más común fue hexyl, 3-methylbutanoate, al contrario de Methyl hexanoate que fue exclusivos de Bol-58.

#### *Sesquiterpenos*

Se detectaron 18 sesquiterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Ecu-994 difirió significativamente de las demás variedades al tener mayor cantidad total de sesquiterpenos. Dentro de los sesquiterpenos oxigenados solo se detectó dendrosalin en Largo Reus, Topepo Rosso y en Ecu-994. En los no oxigenados,  $\alpha$ -copaene fue el más abundante de Bola y Largo Reus;  $\beta$ -elemene, de Pasilla y Topepo Rosso;  $\alpha$ -himachalene, de Serrano y Bol-144;  $\alpha$ -murolene, de Bol-58 y  $\beta$ -cubebene, de Ecu-994. Tanto  $\alpha$ -copaene y  $\beta$ -elemene fueron los sesquiterpenos más comunes, ya que se pudieron encontrar en 7 de las 8 variedades estudiadas. Al contrario de  $\beta$ -cubebene y  $\gamma$ -cadinene que fueron exclusivos de Ecu-994 y  $\alpha$ -cedrene, de Bol-144.

#### *Compuestos nitrogenados y de azufre*

Se logró identificar 3-isobutyl-2-methoxypyrazine en Bola, Largo Reus, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144 y Bol-58. Las variedades con mayor abundancia fueron Bola y Bol-58.

#### *Monoterpenos*

Se encontraron 8 monoterpenos en la fracción volátil de las muestras analizadas. En cuanto a la abundancia, ninguna accesión varió significativamente de las demás.  $\beta$ -ocimene fue el monoterpeno más común y abundante en la mayoría de las variedades en donde estaba presente; solo en el caso de Bola linalool y 1,8 cineole se encontraban en las mismas concentraciones y fueron los más predominantes y en Serrano y Bol-58, lo fue limonene. El compuesto camphene se mantuvo exclusivo de Bola.

#### *Alcoholes*

Se detectaron 4 alcoholes en la fracción volátil de las muestras analizadas. Estos compuestos solo se registraron en Largo Reus, Bol-144, Bol-58 y Ecu-994, presentando las 3 últimas variedades mayores niveles significativos. El compuesto 1-pentanol, 4-methyl fue el más abundante de Bol-144 y Ecu-994; 1-hexanol, de Bol-58 y 1-hexanol, 2-ethyl-, de Bola.

### *Aldehídos*

Se encontraron 6 aldehídos en la fracción volátil de todas las accesiones menos Largo Reus. Bol-58 y Bol-144 difirieron significativamente de las demás, fueron las variedades con mayores niveles de aldehídos, siendo el más abundante 2-hexanal. Solo en Bola y Topepo Rosso, el compuesto Nonanal presentó mayores niveles.

### *Norcarotenoides*

Se detectaron 5 norcarotenoides en la fracción volátil de Bol-144, Bol-58 y Ecu-994. La variedad con mayores niveles de norcarotenoides fue Ecu-994, en contraste con Bol-58 y Bol-144 en donde sus niveles fueron considerablemente menores. El compuesto  $\beta$ -ionone fue el más abundante en Ecu-994;  $\alpha$ -ionone, en Bol-144 y 6-methyl-5-hepten-2-one, en Bol-58.

### *Alcanos*

Se detectaron 14 alcanos en la fracción volátil de las muestras analizadas. Se pudo ver que las variedades con mayores abundancias fueron Ecu-994, Serrano y Bol-144. El compuesto Tetradecane, 2-methyl- fue el más abundante de Bola y Ecu-994; Tetradecane, de Largo Reus; Tridecane, 2-methyl, de Pasilla y Bol-144; Pentadecane, de Serrano y Hexadecane, de Topepo Rosso. Los alcanos tetradecane, tetradecane, 2-methyl- y Hexadecane fueron comunes en todas las variedades, al contrario de Tridecane, 3-methyl que estuvo exclusivo de Serrano.

### *Ácidos carboxílicos*

Se detectó solo el compuesto Hexanoic acid en Bol-58.

### *Derivados fenólicos*

Se detectó Methyl salicylate en diferentes concentraciones en todas las variedades. Ecu-994 fue la accesión con mayor abundancia.

### *Otros*

Se detectaron bajos niveles de 1-methylpyrrole en Bola, Largo Reus y Topepo Rosso; 1-heptanethiol, en Bola, Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-58; 2-pentylfuran, en Serrano y Bol-58 y altos niveles de 2-methyl-1-tetradecene, en Pasilla, Serrano, Topepo Rosso, Bol-144 y Ecu-994.

**Tabla 5.** Composición volátil (CG peak area×10<sup>6</sup>) de los frutos congelados a -80°C de las 8 variedades estudiadas de pimientos y ajíes, a los 3 meses.

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Ésteres</b>								
<b>Saturados</b>								
Methyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	0,29	-
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	9,43	-	3,65
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	8,71	-	15,75
Pentyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	4,97	-	20,91
Pentyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	6,70	-	78,51
Hexyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	6,59	-	41,01
Hexyl, 2-methylbutanoate	0,44	0,02	3,24	4,69	1,02	238,57	-	355,86
Hexyl, 3-methylbutanoate	0,62	0,08	5,00	1,74	1,99	216,29	1,16	376,36
Heptyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	1,60	-	235,05
Hexyl pentanoate	-	-	-	-	-	1,06	-	5,41
Heptyl 2,2-methylpropanoate	-	-	-	0,15	-	-	-	6,51
Heptyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	3,54	-	12,37
Heptyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	2,48	-	27,95
Heptyl pentanoate	-	-	-	-	-	0,75	-	2,56
Ethyl dodecanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl decanoate	-	-	1,81	0,10	-	1,74	-	6,69
<b>Otros Ésteres</b>								
Hexyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción ésteres</b>	<b>1,07a</b>	<b>0,10a</b>	<b>10,05a</b>	<b>6,67a</b>	<b>3,01a</b>	<b>502,42b</b>	<b>1,45a</b>	<b>1188,59c</b>
<b>Sesquiterpenos</b>								
<b>Oxigenados</b>								
Dendrolasin	-	0,68	-	-	0,93	-	-	83,67
<b>No oxigenados</b>								
(+)-cyclosativene	0,30	0,03	0,25	-	-	1,43	-	-
α-ylangene	0,26	-	0,03	2,39	-	1,15	-	1,97
α-copaene	8,22	1,79	2,40	-	0,60	4,70	0,12	46,98
β-cubebene	-	-	-	-	-	-	-	79,46
β-elemene	1,48	0,34	2,71	2,84	1,41	1,80	1,23	-
α-cedrene	-	-	-	-	-	2,08	-	-
α-bergamotene	0,19	-	-	0,56	0,16	-	-	-
γ-cadinene	-	-	-	-	-	-	-	11,92
β-farnesene	-	-	-	0,60	-	3,49	-	-
α-murolene	-	0,32	2,25	-	0,98	-	1,32	-
β-selinene	-	-	1,15	-	0,29	-	-	-
δ-cadinene	0,02	-	0,12	-	-	3,91	-	67,13

**Tabla 5.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Eremophilene	-	0,21	1,37	-	0,41	-	-	-
$\alpha$ -selinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -caryophyllene	-	-	0,07	-	-	0,30	-	13,09
$\alpha$ -himachalene	-	-	1,20	10,31	-	10,46	-	18,35
$\gamma$ -selinene	-	0,08	1,23	-	-	-	0,15	-
$\beta$ -himachalene	-	-	-	8,82	-	3,09	-	-
<b>Total fracción sesquiterpenos</b>	10,47a	3,45a	12,77a	25,52a	4,78a	32,41a	2,83a	322,57b
<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>								
3-isobutyl-2-methoxypyrazine	5,29	1,12	-	2,22	0,15	1,23	4,39	-
<b>Total fracción compuestos nitrogenados</b>	5,29c	1,12ab	-	2,22b	0,15a	1,23ab	4,39c	-
<b>Monoterpenos</b>								
Tricyclene	0,47	-	-	0,30	-	-	0,24	-
$\alpha$ -thujene	-	-	-	-	-	-	-	-
Camphene	0,17	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -ocimene	0,24	3,28	16,82	-	6,02	11,61	2,09	8,20
(E)- $\beta$ -ocimene	-	-	0,11	-	0,09	1,65	-	-
Limonene	1,55	-	0,43	0,65	4,62	tr	4,11	-
1,8-cineole	1,69	0,26	0,09	0,44	0,43	-	-	-
Linalool	1,69	-	-	-	0,43	-	-	-
Perillene	-	-	-	-	0,44	-	1,21	-
<b>Total fracción monoterpenos</b>	5,81a	3,54a	17,45a	1,38a	12,03a	13,26a	7,64a	8,20a
<b>Alcoholes</b>								
1-pentanol, 4-methyl-	-	-	-	-	-	17,23	-	14,25
1-hexanol	-	-	-	-	-	2,61	18,05	2,88
(E)-2-hexen-1-ol	-	-	-	-	-	2,46	5,32	-
1-hexanol, 2-ethyl-	-	0,99	-	-	-	-	-	-
1-dodecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
1-tetradecanol	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción alcoholes</b>	-	0,99a	-	-	-	22,30b	23,37b	17,12b
<b>Aldehídos</b>								
Hexanal	-	-	0,50	0,08	-	4,18	52,84	1,06
2-hexenal	-	-	6,98	1,87	-	68,06	90,36	23,45
(E)-2-hexenal	-	-	-	-	-	2,00	3,00	-
Heptanal	-	-	-	-	-	-	0,27	-
(Z)-2-heptenal	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)-2,4-heptadienal	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzeneacetaldehyde	0,21	-	0,38	1,48	0,10	0,55	0,64	-

**Tabla 5.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Nonanal	0,61	-	0,27	-	0,30	-	1,39	-
<b>Total fracción aldehídos</b>	<b>0,82a</b>	<b>-</b>	<b>8,13a</b>	<b>3,43a</b>	<b>0,40a</b>	<b>74,80b</b>	<b>148,49c</b>	<b>24,51a</b>
<b>Norcarotenoides</b>								
6-methyl-5-hepten-2-one	-	-	-	-	-	-	2,78	-
$\beta$ -cyclocitral	-	-	-	-	-	tr	-	-
Geranylacetone	-	-	-	-	-	-	0,69	-
$\alpha$ -ionone	-	-	-	-	-	1,68	-	5,62
$\beta$ -ionone	-	-	-	-	-	-	-	24,15
<b>Total fracción norcarotenoides</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>1,69a</b>	<b>3,46a</b>	<b>29,77b</b>
<b>Alcanos</b>								
Heptane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptane, 2,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonane, 2-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane	-	-	-	-	-	-	-	-
Decane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane	-	-	-	-	-	-	-	-
Undecane, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecane	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecane, 4-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridecane	-	-	0,09	0,09	-	-	-	-
Tridecane, 2-methyl	0,25	0,14	19,84	32,73	0,24	61,76	-	39,03
Tridecane, 3-methyl	-	-	-	0,03	-	-	-	-
Tetradecane	0,36	0,20	3,34	6,88	0,41	6,09	0,74	22,94
Tetradecane, 2-methyl-	0,56	0,09	14,51	32,07	0,40	53,50	0,09	114,25
Pentadecane	-	-	4,97	38,52	-	14,47	-	56,04
Pentadecane, 2-methyl	-	-	1,80	37,08	-	12,33	-	9,72
Pentadecane, 3-methyl	-	-	0,15	1,59	-	0,94	-	2,42
Hexadecane	0,42	0,06	1,25	26,10	0,43	15,47	0,07	36,46
Hexadecane, 2-methyl	0,40	-	0,59	7,63	-	8,31	-	22,40
Heptadecane	0,63	-	0,62	29,91	-	5,31	-	11,46
Heptadecane, 2-methyl	-	-	-	1,30	-	0,48	-	-
Octadecane	-	-	-	0,43	-	-	-	tr
Nonadecane	-	-	-	1,17	-	-	-	tr
<b>Total fracción alcanos</b>	<b>2,62a</b>	<b>0,50a</b>	<b>47,17a</b>	<b>215,53bc</b>	<b>1,48a</b>	<b>178,6b</b>	<b>0,90a</b>	<b>314,73c</b>
<b>Ácidos carboxílicos</b>								
Hexanoic acid	-	-	-	-	-	-	0,63	-

**Tabla 5.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción ácidos carboxílicos</b>	-	-	-	-	-	-	0,63	-
<b>Derivados fenólicos</b>								
Methyl salicylate	9,93	0,22	1,21	14,43	6,04	12,72	20,74	41,47
<b>Total fracción derivados fenólicos</b>	9,93ab	0,22a	1,21a	14,43ab	6,04ab	12,72ab	20,74b	41,47c
<b>Otros</b>								
1-methylpyrrole	0,15	0,03	-	-	0,24	-	-	-
1-heptanethiol	0,78	1,83	-	-	1,07	-	1,35	-
2-pentylfuran	-	-	-	0,62	-	-	1,48	-
4-oxoisophorone	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methyl-1-tetradecene	-	-	8,64	18,02	0,61	76,35	-	246,73
<b>Total fracción otros</b>	0,93a	1,85a	8,64a	18,64a	1,92a	76,35b	2,83a	246,73c
<b>Total fracción volátiles</b>	36,93a	11,77a	105,41a	287,82a	29,81a	915,84b	216,73a	2193,70c
<b>Total volátiles</b>	26	20	34	34	26	48	28	42

Las medias de los totales seguidas de letras diferentes en la misma fila son significativamente diferentes según el test de rango múltiple de Duncan ( $P < 0.05$ ). Tr: trazas

### 4.2.3 Conservación mediante liofilización

La composición y concentración de los compuestos volátiles de las muestras liofilizadas se presentan en la tabla 6. El total de la fracción volátil se mantuvo mayor en Bol-144 y Ecu-994 con 34 y 33 volátiles, respectivamente. En general, los grupos predominantes fueron alcoholes, aldehídos y alcanos.

#### *Ésteres*

Se encontraron 5 ésteres en la fracción volátil de las muestras liofilizadas en Bol-144 y Ecu-994. Ecu-994 fue la variedad con mayor número y niveles de ésteres, siendo el más abundante Hexyl, 3-methylbutanoate, mientras que en Bol-144 fue Hexyl, 2-methylbutanoate.

#### *Sesquiterpenos*

Se detectaron 3 sesquiterpenos en todas las variedades a excepción de Serrano y Topepo Rosso. Ecu-994 difirió significativamente de las demás accesiones al tener mayor cantidad total de sesquiterpenos. En los no oxigenados, Bola, Largo Reus y Bol-144 solo

presentaron el compuesto  $\alpha$ -copaene y Bol-58, solo  $\beta$ -elemene. En Pasilla  $\alpha$ -copaene fue el más abundante y en Ecu-944,  $\delta$ -cadinene.

#### *Compuestos nitrogenados y de azufre*

Solo se logró identificar 3-isobutyl-2-methoxypyrazine en Bola, Largo Reus, Pasilla, Serrano y Bol-58. En Bol-144 se detectaron trazas. Serrano y Bol-58 presentaron mayores concentraciones que el resto de las variedades.

#### *Monoterpenos*

Se encontraron 2 monoterpenos en la fracción volátil de Pasilla y Topepo Rosso. Estos fueron  $\beta$ -ocimene y Limonene, respetivamente.

#### *Alcoholes*

Se detectaron 6 alcoholes en la fracción volátil de las muestras analizadas. Bol-144 fue la variedad con mayor concentración de alcoholes. 1-tetradecanol correspondió al volátil más abundante de Bola y Topepo Rosso; 1-hexanol, 2-ethyl-, de largo Reus; 1-dodecanol, de Pasilla; 1-hexanol, de Serrano y Bol-58 y 1-pentanol, 4-methyl- de Bol-144 y Ecu-994. El compuesto más común fue 1-hexanol, 2-ethyl-.

#### *Aldehídos*

Se encontraron 9 aldehídos en todas las variedades a excepción de Topepo Rosso. Bol-58 difirió significativamente de Bola y Largo Reus al tener mayores niveles de aldehídos. El compuesto 2-hexanal fue el más común y abundante de Bola, Pasilla, Serrano, Bol-144, Bol-58 y Ecu-994; mientras que (E,E)-2,4-heptadienal fue exclusivo de Serrano y los aldehídos (E)-2-hexenal y Heptanal, de Bol-58.

#### *Norcarotenoides*

Se detectaron 5 norcarotenoides en la fracción volátil de las muestras analizadas. Las variedades con mayores niveles de norcarotenoides fueron Ecu-994 y Bol-144, en contraste con Pasilla, Serrano, Largo Reus, Bol-58 y Topepo Rosso. El compuesto  $\beta$ -ionone fue el más abundante de Bola y Ecu-994;  $\beta$ -cyclocitral, de Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-144 y 6-methyl-5-hepten-2-one, de Pasilla, Serrano y Bol-58. De igual manera, este último volátil fue común en todas las variedades.



### *Alcanos*

Se detectaron 27 alcanos. Se pudo ver que Bol-144 presentó mayores niveles de alcanos en comparación a Bola, Largo Reus y Ecu-994. Decane, 4-methyl fue el más abundante de Bola y Ecu-994; Heptane, 2,4-dimethyl-, de Largo Reus, Pasilla, Topepo Rosso, Bol-144 y Bol-58 y Undecane, de Serrano. Los compuestos Heptane, 2,4-dimethyl-, Octane, 4-methyl, Nonane, 2-methyl, Decane, 4-methyl, Undecane, 2-methyl-, Tridecane, 2-methyl y Tetradecane fueron comunes en todas las variedades; al contrario de Tridecane, 3-methyl, Pentadecane, 2-methyl, Pentadecane, 3-methyl, Hexadecane, Hexadecane, 2-methyl, Heptadecane, Heptadecane, 2-methyl, Octadecane y Nonadecane que fueron exclusivos de Serrano.

### *Ácidos carboxílicos*

Solo se detectó el compuesto Hexanoic acid en Ecu-994.

### *Derivados fenólicos*

Se detectó Methyl salicylate en diferentes concentraciones en todas las variedades a excepción de Pasilla y Topepo Rosso. Ecu-994 fue la acceción con mayor concentración.

### *Otros*

Se detectaron bajos niveles de 1-methylpyrrole en todas las variedades excepto Serrano; 2-pentylfuran en Pasilla y Serrano; 4-oxoisophorone en Bola, Pasilla, Topepo Rosso y Bol-58 y 2-methyl-1-tetradecene en Pasilla, Serrano, Bol-144 y Ecu-994.

**Tabla 6.** Composición volátil (CG peak area $\times 10^6$ ) de los frutos liofilizados de las 8 variedades estudiadas de pimientos y ajíes, a los 3 meses.

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Ésteres</b>								
<b>Saturados</b>								
Methyl hexanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
3-methylbutyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
3-methylbutyl 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	1,01
Pentyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	4,66

**Tabla 6.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
Hexyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	-	-	1,23
Hexyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	19,93	-	30,11
Hexyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	19,69	-	74,64
Heptyl, 2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl pentanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptyl 2,2-methylpropanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptyl, 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptyl, 3-methylbutanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Heptyl pentanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl dodecanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexyl decanoate	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Otros Ésteres</b>								
Hexyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción ésteres</b>	-	-	-	-	-	39,62a	-	111,65b
<b>Sesquiterpenos</b>								
<b>Oxigenados</b>								
Dendrolasin	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>No oxigenados</b>								
(+)-cyclosativene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -ylangene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -copaene	0,92	0,18	0,39	-	-	1,09	-	1,15
$\beta$ -cubebene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -elemene	-	-	0,25	-	-	-	0,11	-
$\alpha$ -cedrene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -bergamotene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\gamma$ -cadinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -farnesene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -murolene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -selinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta$ -cadinene	-	-	-	-	-	-	-	1,98
Eremophilene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -selinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -caryophyllene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -himachalene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\gamma$ -selinene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -himachalene	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 6. Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Total fracción sesquiterpenos</b>	0,92ab	0,18ab	0,64ab	-	-	1,09b	0,11ab	3,13c
<b>Compuestos nitrogenados y de azufre</b>								
3-isobutyl-2-methoxypyrazine	0,82	0,58	0,01	1,10	-	tr	0,96	-
<b>Total fracción compuestos nitrogenados</b>	0,82ab	0,58ab	0,01a	1,10b	-	tr	0,96b	-
<b>Monoterpenos</b>								
Tricyclene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\alpha$ -thujene	-	-	-	-	-	-	-	-
Camphene	-	-	-	-	-	-	-	-
$\beta$ -ocimene	-	-	6,48	-	-	-	-	-
(E)- $\beta$ -ocimene	-	-	-	-	-	-	-	-
Limonene	-	-	-	-	4,51	-	-	-
1,8-cineole	-	-	-	-	-	-	-	-
Linalool	-	-	-	-	-	-	-	-
Perillene	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total fracción monoterpenos</b>	-	-	6,48a	-	4,51a	-	-	-
<b>Alcoholes</b>								
1-pentanol, 4-methyl-	-	-	-	-	-	36,81	0,28	8,35
1-hexanol	0,26	-	-	3,71	-	5,57	7,54	2,54
(E)-2-hexen-1-ol	-	-	-	0,73	-	-	-	1,52
1-hexanol, 2-ethyl-	1,11	1,39	0,70	2,93	-	2,75	2,58	1,22
1-dodecanol	4,63	-	12,80	-	5,58	9,41	4,57	-
1-tetradecanol	6,55	-	-	-	7,62	7,83	7,27	-
<b>Total fracción alcoholes</b>	12,56ab	1,39a	13,50ab	7,38ab	13,20ab	62,37c	22,25b	13,63ab
<b>Aldehídos</b>								
Hexanal	-	-	2,50	1,20	-	2,76	10,48	5,60
2-hexenal	1,88	-	3,14	10,06	-	15,80	24,21	12,15
(E)-2-hexenal	-	-	-	-	-	-	0,81	-
Heptanal	-	-	-	-	-	-	0,39	-
(Z)-2-heptenal	-	-	-	0,22	-	-	0,36	-
(E,E)-2,4-heptadienal	-	-	-	3,04	-	-	-	-
Benzaldehyde	-	-	-	1,48	-	-	-	2,01
Benzeneacetaldehyde	-	0,19	2,43	1,35	-	2,89	1,41	3,66
Nonanal	-	-	-	-	-	2,52	1,87	-
<b>Total fracción aldehídos</b>	1,88a	0,19a	8,07ab	17,35ab	-	23,98ab	39,54b	23,41ab
<b>Norcarotenoides</b>								

**Tabla 6.** Continuación

<b>Volátil</b>	<b>Bola</b>	<b>Largo Reus</b>	<b>Pasilla</b>	<b>Serrano</b>	<b>Topepo Rosso</b>	<b>Bol-144</b>	<b>Bol-58</b>	<b>Ecu-994</b>
6-methyl-5-hepten-2-one	1,83	0,53	0,87	1,50	1,37	2,63	2,36	1,93
β-cyclocitral	2,91	1,51	-	-	3,37	4,93	-	3,03
Geranylacetone	0,70	-	-	-	1,04	-	0,18	1,91
α-ionone	-	-	-	-	-	tr	-	tr
β-ionone	3,12	-	-	-	-	4,11	-	5,49
<b>Total fracción norcarotenoides</b>	<b>8,55bc</b>	<b>2,04a</b>	<b>0,87a</b>	<b>1,50a</b>	<b>5,78ab</b>	<b>11,68c</b>	<b>2,54a</b>	<b>12,37c</b>
<b>Alcanos</b>								
Heptane, 2-methyl-	0,15	0,13	0,44	0,07	0,35	0,67	0,26	-
Heptane, 4-methyl-	0,10	0,25	0,62	-	0,42	0,34	0,17	-
Heptane, 2,4-dimethyl-	1,68	3,04	12,85	1,09	12,52	11,18	8,60	2,13
Octane, 4-methyl	1,58	1,66	5,43	1,38	2,69	6,39	2,82	1,85
Nonane	0,08	0,07	0,40	tr	0,19	0,37	0,17	-
Nonane, 4-methyl	1,15	0,64	1,14	0,55	1,11	4,35	1,31	-
Nonane, 2-methyl	1,47	1,60	3,21	1,07	1,84	4,70	1,87	1,48
Decane	-	-	7,41	-	-	2,43	-	-
Decane, 4-methyl	3,04	1,86	4,15	2,44	4,13	8,15	3,95	3,18
Undecane	-	0,53	0,88	6,09	1,15	2,78	-	1,14
Undecane, 2-methyl-	0,73	0,52	0,86	0,86	1,24	2,77	0,99	1,02
Dodecane	1,07	0,75	1,14	1,38	1,76	-	1,51	-
Dodecane, 4-methyl	0,79	0,54	0,74	1,01	1,27	2,35	1,11	-
Tridecane	-	0,48	0,63	1,22	1,05	-	-	-
Tridecane, 2-methyl	0,15	0,36	0,90	0,48	tr	2,42	0,21	0,44
Tridecane, 3-methyl	-	-	-	tr	-	-	-	-
Tetradecane	0,19	0,10	0,47	0,65	0,23	0,89	0,32	0,70
Tetradecane, 2-methyl-	-	-	0,70	1,91	-	-	-	2,67
Pentadecane	-	-	-	1,88	-	-	-	1,32
Pentadecane, 2-methyl	-	-	-	0,68	-	-	-	-
Pentadecane, 3-methyl	-	-	-	tr	-	-	-	-
Hexadecane	-	-	-	0,55	-	-	-	-
Hexadecane, 2-methyl	-	-	-	tr	-	-	-	-
Heptadecane	-	-	-	0,36	-	-	-	-
Heptadecane, 2-methyl	-	-	-	0,08	-	-	-	-
Octadecane	-	-	-	0,01	-	-	-	-
Nonadecane	-	-	-	0,00	-	-	-	-
<b>Total fracción alcanos</b>	<b>12,18a</b>	<b>12,52a</b>	<b>41,98ab</b>	<b>23,81ab</b>	<b>29,95ab</b>	<b>49,81b</b>	<b>23,27ab</b>	<b>15,93a</b>
<b>Ácidos carboxílicos</b>								
Hexanoic acid	-	-	-	-	-	-	1,63	-
Nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodecanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabla 6.** Continuación

Volátil	Bola	Largo Reus	Pasilla	Serrano	Topepo Rosso	Bol-144	Bol-58	Ecu-994
<b>Total fracción otros</b>	-	-	-	-	-	-	1,63	-
<b>Derivados fenólicos</b>								
Methyl salicylate	2,77	0,25	-	16,08	-	7,92	14,58	56,55
<b>Total fracción derivados fenólicos</b>	2,77a	0,25a	-	16,08a	-	7,92a	14,58a	56,55b
<b>Otros</b>								
1-methylpyrrole	0,48	0,06	0,61	-	0,43	0,93	0,23	0,73
1-heptanethiol	-	-	-	-	-	-	-	-
2-pentylfuran	-	-	1,59	0,84	-	-	-	-
4-oxoisophorone	0,45	-	0,56	-	0,47	-	0,49	-
2-methyl-1-tetradecene	-	-	0,09	0,47	-	0,77	-	4,47
<b>Total fracción otros</b>	0,93ab	0,06a	2,85b	1,31ab	0,90ab	1,70ab	0,72ab	5,20c
<b>Total fracción volátiles</b>	40,61a	17,22a	74,40a	68,54a	54,35a	198,17b	105,60a	241,86b
<b>Total volátiles</b>	27	23	31	39	23	34	33	33

Las medias de los totales seguidas de letras diferentes en la misma fila son significativamente diferentes según el test de rango múltiple de Duncan ( $P < 0.05$ ). Tr: trazas

### 4.3 Efecto del tratamiento de conservación sobre el perfil de volátiles

En cuanto al efecto de conservación sobre el perfil de volátiles (tablas 7 y 8) existieron diferencias significativas según cada tratamiento en el contenido total de volátiles y en los principales grupos químicos, a excepción de los norcarotenoides. Además, los volátiles variaron según cada genotipo y se encontró que existía interacción entre variedad y método de conservación. Al comparar con los frutos en fresco de *Capsicum* se generaron en total 17, 15, 13 y 17 nuevos compuestos y desaparecieron 13, 21, 19 y 65, respectivamente (tablas 2 a 6). Por otro lado, también existieron incrementos y disminuciones de las concentraciones de volátiles en todos los tratamientos.

**Tabla 7.** Análisis de la varianza para el contenido de volátiles totales y de los principales grupos químicos

Fuente de variación	g.l.	Volátiles Totales <sup>1</sup>	Ésteres <sup>1</sup>	Sesquiterpenos <sup>1</sup>	Compuestos nitrogenados <sup>1</sup>	Monoterpenos <sup>1</sup>	Alcoholes <sup>1</sup>
<b>Variedad</b>	7	4,17x10 <sup>6</sup> ***	1,13x10 <sup>6</sup> ***	81553***	18,52***	8212,05***	1098,12***
<b>Tratamiento</b>	4	602326***	127240***	13905,80***	15,39***	1625,47*	866,54***
<b>Interacción</b>	28	284551***	64524,6***	8177,58***	2,79***	1122,40**	182,76***
<b>Error</b>	80	27302,1	7289	2109,17	0,84	543,07	37,32

g.l.: grados de libertad. 1: cuadrado medio. \*, \*\* y \*\*\* significativo para  $p < 0,05$ , 0,01 y 0,001 respectivamente, de acuerdo al ratio estadístico F.

**Tabla 8.** Análisis de la varianza para el contenido de volátiles de los principales grupos químicos

Fuente de variación	g.l.	Aldehídos <sup>1</sup>	Norcarotenoides <sup>1</sup>	Alcanos <sup>1</sup>	Ácidos carboxílicos <sup>1</sup>	Derivados fenólicos <sup>1</sup>	Otros <sup>1</sup>
Variedad	7	9316,76***	1455,38***	173420***	4,85671***	1691,03***	75386,5***
Tratamiento	4	2965,47***	59,31 <sup>n.s.</sup>	39720,1***	5,24***	616,69***	12114,5***
Interacción	28	1141,96***	107,24**	21169,8***	2,10***	153,83***	7883,1***
Error	80	193,85	53,49	2815,91	0,56	49,71	511,16

g.l.: grados de libertad. 1: cuadrado medio. n.s.: no significativo. \*, \*\* y \*\*\* significativo para  $p < 0,05$ ,  $0,01$  y  $0,001$  respectivamente, de acuerdo al ratio estadístico F.

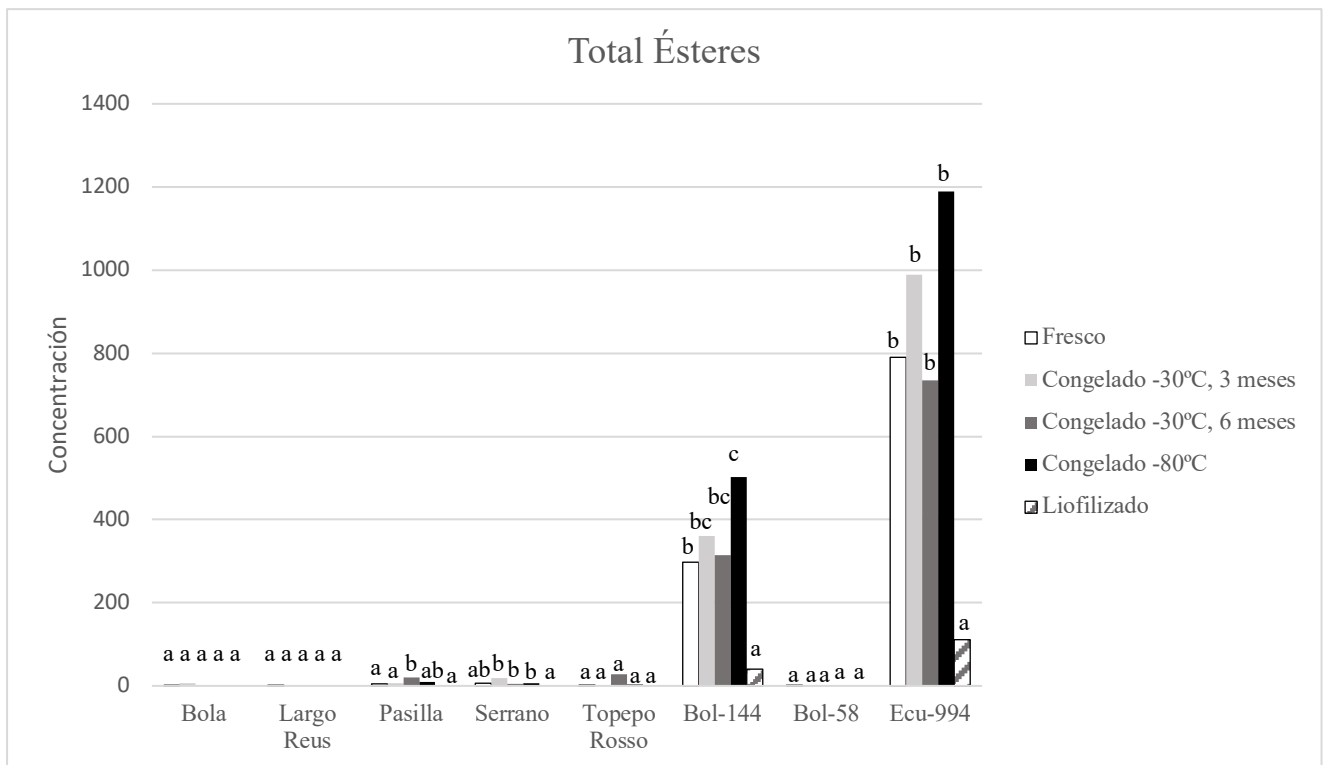
En las gráficas se puede apreciar la evolución de los compuestos volátiles según cada tratamiento. En los ésteres (figura 7, tabla 7) existieron diferencias significativas según variedad y tratamiento. En Pasilla la conservación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por seis meses difirió de la liofilización y de la conservación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses, existiendo con este tratamiento un mayor incremento de volátiles en comparación al material en fresco. En Serrano hubo diferencias significativas entre la liofilización y el resto de los tratamientos, más no entre la congelación y el material en fresco. En el proceso de liofilización se perdieron por completo los volátiles detectados. En Bol-144 y ECU-994 el tratamiento de liofilizado también varió de los demás, pero en estas variedades el contenido de volátiles tras la liofilización, disminuyó significativamente. Por otro lado en Bol-144, al congelar las muestras a  $-30^{\circ}\text{C}$ , no se generaron cambios significativos con respecto al material fresco; en comparación a  $-80^{\circ}\text{C}$ , en donde sí ocurrió un incremento. Por el contrario, aunque existían fluctuaciones en el contenido de volátiles según cada método de conservación, en las variedades Bola, Largo Reus, Topepo Rosso y Bol-58, estas diferencias no fueron significativas.

Ahora bien, al comparar de manera global la influencia de los tratamientos en el contenido de ésteres se obtuvo que la liofilización difirió significativamente de los demás tratamientos. Solo se conservaron compuestos volátiles en Bol-144 y Ecu-994, en el resto de las variedades se perdieron todos. En los tratamientos restantes no existieron diferencias entre sí, pero se dio un incremento de ésteres con respecto al material en fresco.

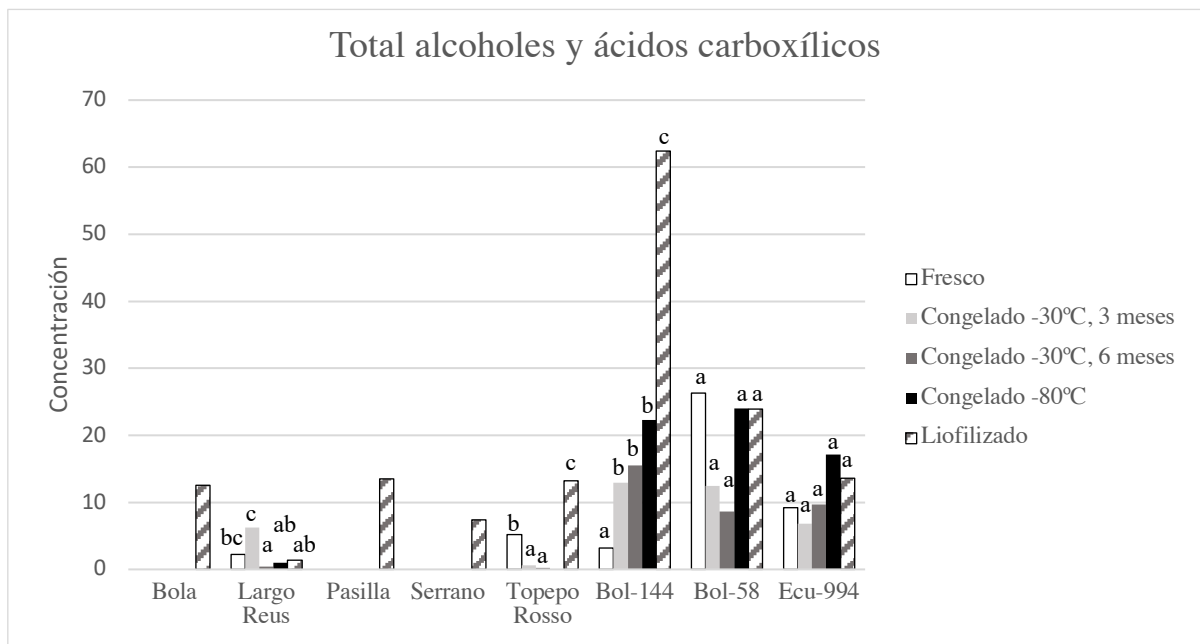
En la figura 8 se puede ver la evolución de los alcoholes y ácidos carboxílicos. En este caso se obtuvieron resultados similares en Bola, Pasilla y Serrano, en donde dio la aparición de compuestos volátiles con el tratamiento de liofilización. En Largo de Reus existieron diferencias significativas entre la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses y por seis meses. Por un periodo de seis meses el contenido de volátiles disminuyó

significativamente, más no al conservarlo tres meses. Este último tratamiento no presentó diferencias con el material en fresco. Tanto en Topepo Rosso y Bol-144, al comparar con el material en fresco, existieron diferencias entre la congelación y la liofilización. En el caso de Topepo Rosso existió una disminución en el contenido de volátiles con los tratamientos de congelación; al contrario de la liofilización, en donde incrementó. En cambio, en Bol-144 hubo un aumento de volátiles con todos los tratamientos, pero con la liofilización fue mayor. Finalmente, en Bol-58 y Ecu-994 no se encontraron diferencias significativas según los tratamientos.

Ahora bien, de manera global se pudo ver que con el tratamiento de la liofilización existió un incremento en el contenido los alcoholes y ácidos carboxílicos. Esto no sucede con los tratamientos de congelación, los cuales no difirieron significativamente del material en fresco.



**Figura 7.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de ésteres para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

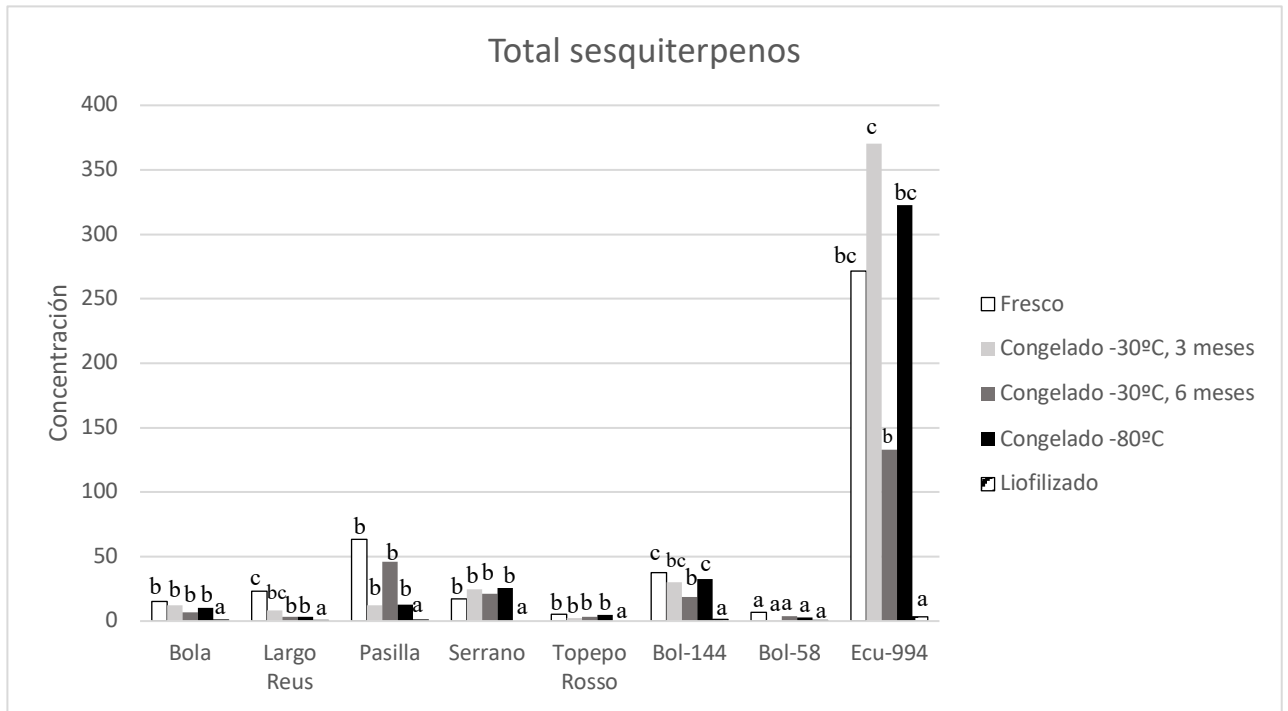


**Figura 8.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de la suma de alcoholes y ácidos carboxílicos para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

En cuanto a la evolución de los sesquiterpenos (figura 9) en Bola, Pasilla, Serrano y Topepo Rosso se obtuvieron resultados similares, no existieron diferencias significativas entre el material en fresco y los tratamientos de congelación, pero sí con la liofilización. Con este tratamiento se dio una disminución en el contenido de sesquiterpenos. En Largo Reus el contenido de estos volátiles disminuyeron significativamente con la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por seis meses, a  $-80^{\circ}\text{C}$  y la liofilización, existiendo menor la abundancia con este último método de conservación. En Bol-144 al comparar el material en fresco con los tratamientos de congelación, a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses y  $-80^{\circ}\text{C}$ , no existieron diferencias notorias en el contenido de sesquiterpenos. En cambio, con la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por seis meses y liofilización, los niveles de estos compuestos disminuyeron. En Ecu-944 no hubo diferencias evidentes entre el material congelado con el material en fresco. En cambio, sí lo hubo con el tratamiento de liofilización con una disminución de sesquiterpenos. Por último, en Bol-58 no existieron diferencias entre los tratamientos.



Ahora bien, al comparar de manera global la influencia de los tratamientos en el contenido de sesquiterpenos se obtuvo que con la liofilización y la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por seis meses los niveles disminuyeron, en comparación al material en fresco. Con los tratamientos de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses y a  $-80^{\circ}\text{C}$  no se encontraron diferencias significativas.

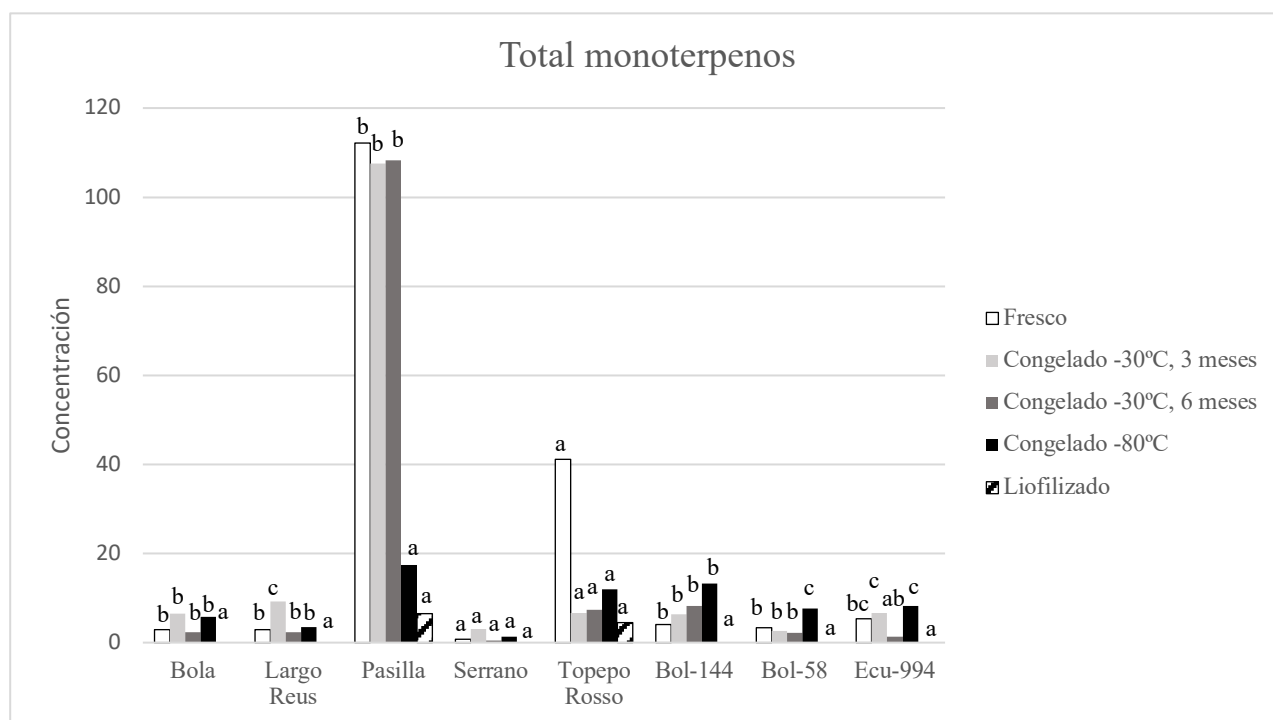


**Figura 9.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de sesquiterpenos para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

En la figura 10 se puede ver la evolución de los monoterpenos según cada tratamiento. Bola y Bol-144 tuvieron resultados parecidos. Con el tratamiento de liofilización se dio una disminución significativa en el nivel de los monoterpenos, mientras que en los tratamientos de congelación no existieron diferencias con las muestras en fresco. En Largo Reus con la liofilización desaparecieron los monoterpenos, mientras que con la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses hubo un incremento significativo. Con los tratamientos restantes, no existieron diferencias con lo obtenido en las muestras en fresco. En Pasilla, con los tratamientos de liofilización y congelación a  $-80^{\circ}$  se dio una disminución en el contenido de volátiles, mientras que en los tratamientos de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  se obtuvieron niveles similares a las muestras en fresco. En Bol-58 los tratamientos que mostraron diferencias en el contenido de monoterpenos fueron la liofilización y congelación a  $-80^{\circ}\text{C}$  con una disminución e incremento, respectivamente.

En Ecu-994 los tratamientos de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses y a  $-80^{\circ}\text{C}$  difirieron con los de liofilización y congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por seis meses. Con los primeros existió un incremento de monoterpenos, mientras que con los segundos se dio una disminución. Finalmente, no se encontraron diferencias notorias entre los tratamientos de conservación en las variedades Serrano y Topepo Rosso.

Ahora bien, de manera global se pudo ver que la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses difiere de la congelación a la misma temperatura por seis meses y a la liofilización. Con este último tratamiento, los valores de los monoterpenos fueron menores. Aún así, con las técnicas de congelación no existieron diferencias significativas en el contenido de monoterpenos al comparar con el material en fresco.

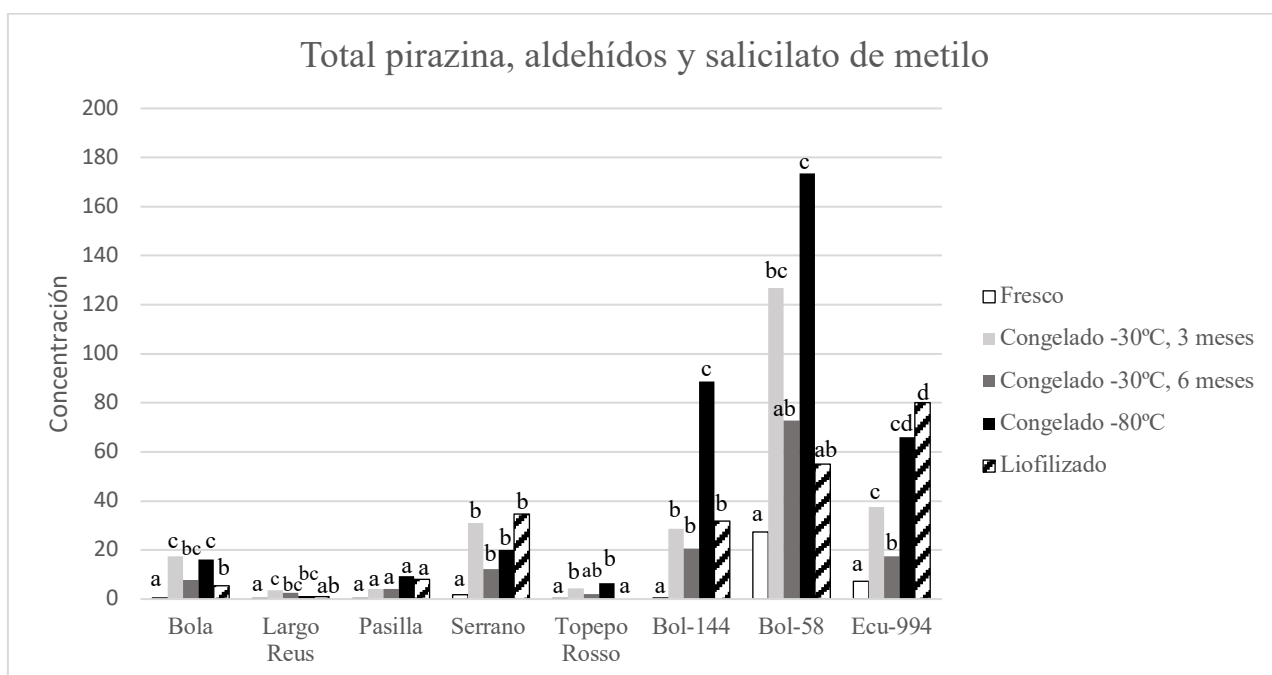


**Figura 10.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de monoterpenos para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

En la gráfica 11 se puede ver la evolución de las pirazinas, aldehídos y salicilato de metilo. De manera general, existió un incremento en los niveles de estos compuestos luego de los tratamientos. En Bola la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses y a  $-80^{\circ}\text{C}$  difirió de la liofilización, con los tratamientos de congelación el contenido de volátiles fue mayor. De manera similar en Largo Reus los niveles totales de los compuestos en fresco difirieron de los obtenidos en los tratamientos de congelación, al darse un incremento. Dentro de estos tratamientos no existieron diferencia significativa. En Serrano el aumento

que se registro en los compuestos volátiles no difirió entre tratamientos. En Topepo Rosso los métodos de conservación que registraron un incremento significativo en los niveles de los compuestos volátiles fueron la congelación a -30°C por tres meses y a -80°C. En Bol-144 los tratamientos de congelación a -30°C y liofilización no difirieron entre sí. La congelación a -80°C dio un mayor aumento de estos compuestos volátiles. En Bol-58 el incremento fue significativo con los tratamientos de congelación a -30° por tres meses y a -80°C. En Ecu-994 con la liofilización se obtuvo mayor incremento de los compuestos con respecto al material en fresco. La liofilización no difiere de la conservación a -80°C. Por último, en Pasilla no se encontró un aumento significativo.

Ahora bien, al comparar de manera global la influencia de los tratamientos en el contenido de pirazinas, aldehídos y salicilato de metilo, se obtuvo un incremento en su abundancia con todos los tratamientos, sin encontrarse diferencias entre ellos.

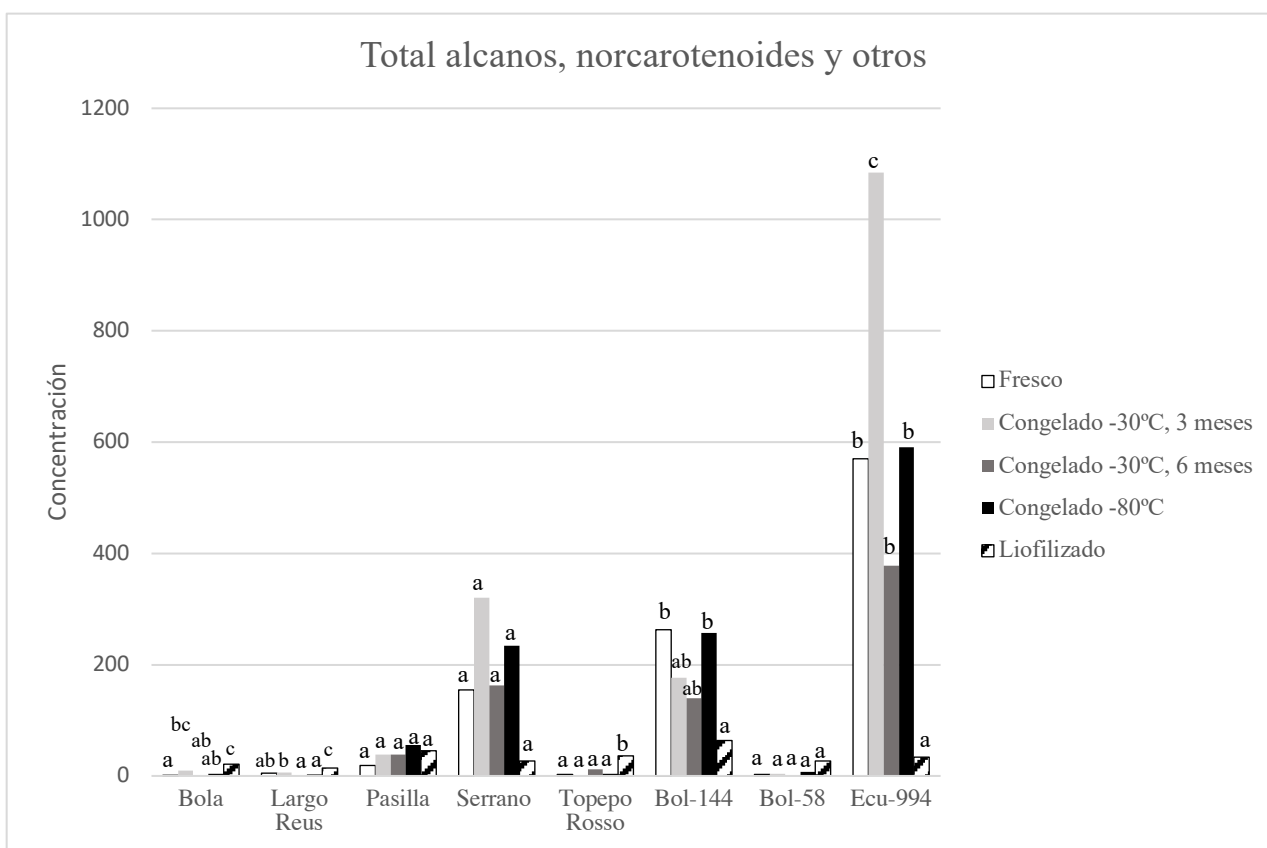


**Figura 11.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de la suma de pirazina, aldehídos y salicilato de metilo para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

En cuanto a la evolución de los alcanos, norcarotenoides y otros compuestos (gráfica 12) no existe un patrón común, el contenido disminuye o aumenta dependiendo del tratamiento. En Bola no se vieron diferencias con la congelación a -30°C por seis meses y a -80°C. Con el resto de los tratamientos se vio un incremento en los niveles totales. De igual manera, en Largo Reus y Topepo Rosso los valores se mantuvieron similares al material en fresco en los métodos de congelación, sin embargo,

incrementaron significativamente con la liofilización. Por el contrario, en Bol-144 la liofilización disminuyó el contenido de volátiles significativamente. No existieron diferencias significativas con los demás tratamientos. En Ecu-994 las diferencias se vieron con la liofilización y la congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses, disminuyendo y aumentando el contenido de volátiles, respectivamente. Por último, no se encontraron diferencias en el contenido de estos volátiles según cada tratamiento en las variedades Pasilla, Serrano y Bol-58.

Ahora bien, de manera global se pudo ver que los niveles de alcanos, norcarotenoides y otros compuestos incrementaron significativamente luego de los tratamientos de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  por tres meses, a  $-80^{\circ}\text{C}$  y liofilización.

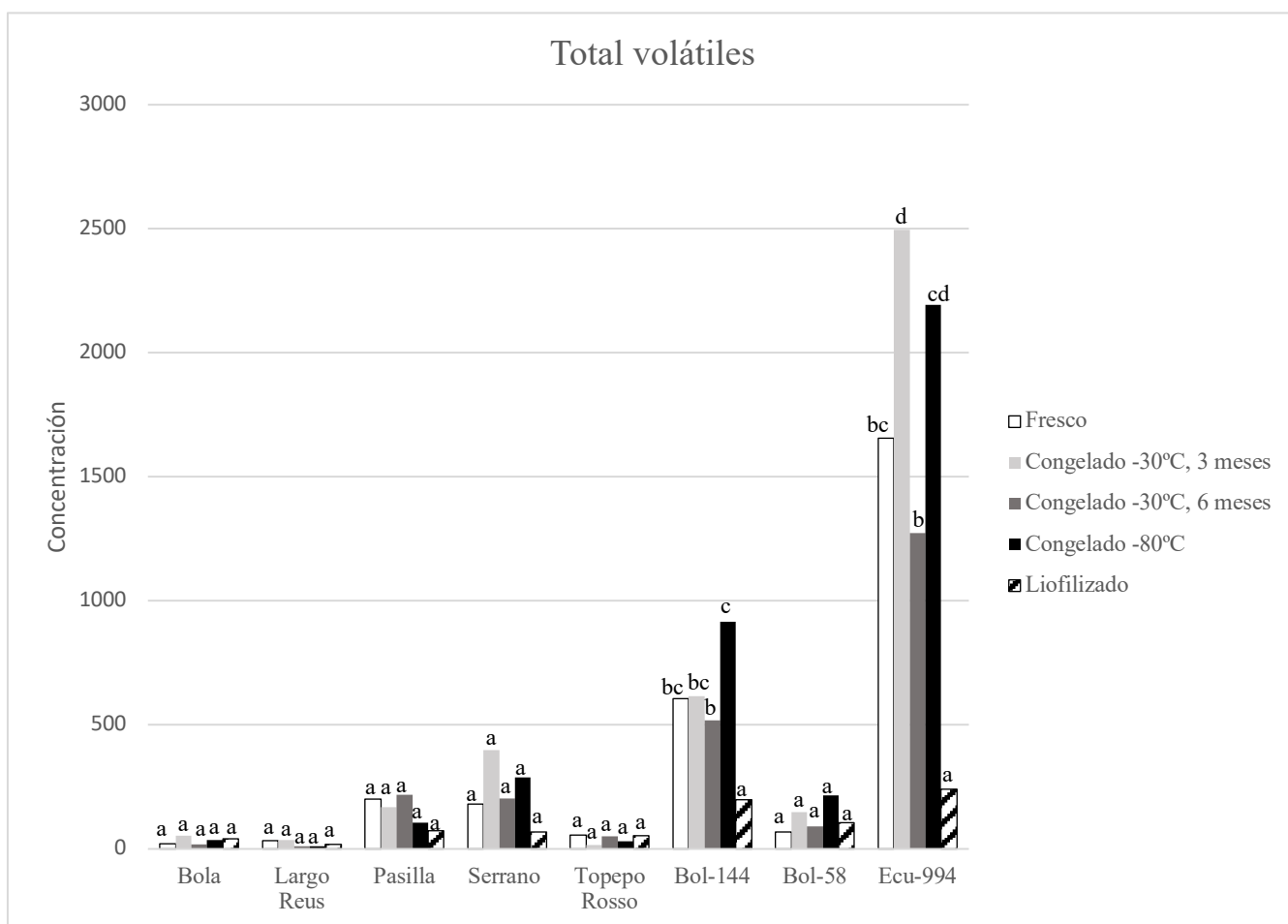


**Figura 12.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de la suma de alcanos, norcarotenoides y otros compuestos para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

En cuanto al contenido total de volátiles (gráfica 13) en las variedades Bola, Largo Reus, Pasilla, Serrano, Topepo Rosso y Bol-58 no existieron diferencias significativas entre los volátiles totales y el tipo de tratamiento. En cambio, tanto en Bol-144 como en Ecu-994 se encontraron diferencias entre la abundancia total en fresco y la abundancia luego de la liofilización, en ambas variedades disminuyó. Por otro lado, los tratamientos

de congelación solo causaron un aumento significativo del contenido total de volátiles en Ecu-994 al utilizar una temperatura de -30°C por tres meses.

Ahora bien, al analizar la evolución de los volátiles totales de manera global se sigue manteniendo el mismo patrón. Con la liofilización disminuyeron significativamente, mientras que con la congelación a -30°C por tres meses y a -80°C, aumentaron.



**Figura 13.** Gráfica comparativa de los efectos de los tratamientos en el total de volátiles para las 8 variedades de pimientos y ajíes. Las barras con superíndices diferentes son significativamente diferentes ( $p \leq 0.05$ ).

## 5. Discusión

La mayoría de los compuestos volátiles que se lograron identificar han sido reportados previamente dentro de las especies estudiadas, ya sea en material en fresco o procesado (Guadayol, 1994; Oruña et al., 1998; Ruth et al., 2003; Rodríguez-Burruezo et al., 2010; Kollmannsberger et al., 2011; Pino et al., 2011; Bogusz et al., 2012; Moreno et al., 2012; Bogusz et al., 2015; Gogus et al., 2015; Ribes, 2015; Ranjithal et al., 2015; Wesołowska et al., 2015; Patel et al., 2016; Korkmaz et al., 2017; Lama et al., 2016; OpenARCHEM, S.F.). Por otro lado, los compuestos Heptane, 2-methyl-, Heptane, 2,4-dimethyl-, Octane, 4-methyl, Nonane, 4-methyl, Nonane, 2-methyl, Decane, 4-methyl, Undecane, 2-methyl, Dodecane, 4-methyl y 1-heptanethiol se reportan aquí por primera vez en *Capsicum*.

Cada variedad tuvo su propio perfil de volátiles, lo cual se pudo evidenciar en los diferentes compuestos que presentaban y sus cantidades. Los terpenos, ésteres y alcanos fueron los grupos más abundantes. Estas variaciones encontradas en el contenido total de volátiles de las muestras en fresco también se relacionan con las diferencias en las intensidades del aroma. Por ejemplo, la variedad con mayores niveles de volátiles totales fue Ecu-994 que corresponde a la especie *C. chinense* y se caracteriza por tener un aroma intenso determinado por ser dulce, frutal, exótico y picante (Rodríguez-Burruezo et al., 2010). En cambio, las variedades que presentaron menores valores correspondían a la especie *C. annuum* que por lo general se identifica por tener menores intensidades de aroma (Rodríguez-Burruezo et al., 2010), a excepción de Serrano y Pasilla que tuvieron los valores más altos dentro de esta especie. En un estudio realizado por Moreno y colaboradores (2012), se ubica de manera similar a Serrano entre las accesiones de *C. annuum* con altas concentraciones de volátiles totales, más no a Pasilla. En este trabajo, Serrano se caracteriza por tener mayores niveles de alcanos, mientras que en Pasilla los compuestos más abundantes fueron los terpenoides.

Los ésteres proporcionan aromas frutales (Rodríguez-Burruezo et al., 2010) y dentro de este grupo Ecu-994 y Bol-144 fueron las variedades con mayor contenido de estos volátiles, siendo los principales hexyl, 2-methylbutanoate y hexyl, 3-methylbutanoate. En estudios previos en donde analizan los perfiles volátiles de diferentes variedades dentro de *C. chinense* y *C. frutescens* también se encuentran

resultados similares, estando estos compuestos entre los principales (Rodríguez-Burruezo et al., 2010; Sosa et al., 2017).

Los terpenoides proporcionan notas florales, wood y frutales (Bogusz et al., 2015). Dentro de este grupo, Bol-58 (*C. baccatum*) fue la variedad con menor abundancia de estos compuestos, a diferencia de Ecu-994 y Pasilla. Resultados similares se encontraron en Morales-Soriano et al. (2018). En la investigación comparan *C. annuum*, *C. chinense* y *C. baccatum*, siendo *C. baccatum* la especie con menores niveles.

Ahora bien, en los terpenoides se encuentran los sesquiterpenos. En este grupo Ecu-994, al igual que en Rodríguez-Burruezo et al. (2010) se caracteriza por tener altos niveles de  $\alpha$ -copaene,  $\beta$ -cubebene,  $\delta$ -cadinene (verde, dulce, Bogusz et al., 2015) y  $\alpha$ -himachalene, más no de  $\beta$ -himachalene. Tanto  $\beta$ -cubebene,  $\delta$ -cadinene son productos derivados de germacrene D (Rodríguez-Burruezo et al., 2010). Por otro lado,  $\beta$ -cubebene fue exclusivo de Ecu-994, al igual que lo encontrado por Bogusz et al. (2015) que lo compara con *C. frutescens* y *C. baccatum*. En otro estudio, Morales-Soriano et al. (2018) reportan que dentro de *C. annuum* se encuentran comúnmente los compuestos  $\beta$ -elemene y  $\alpha$ -selinene, derivados de germacrene A. En este trabajo, efectivamente se ve la presencia común en la 5 accesión de *C. annuum* de  $\beta$ -elemene, más no de  $\alpha$ -selinene ya que solo se encontró en una variedad. Además, dentro de esta especie, Wahyuni et al. (2013) obtuvieron que las accesiones que estudiaron fueron ricas en linalool y 1-8 cineole, contrastando con lo encontrado aquí. Aunque estos compuestos fueron exclusivos de *C. annuum*, solo Bola tuvo altos niveles de linalool. Este volátil se forma por la degradación oxidativa de terpenoides.

En cuanto a los compuestos nitrogenados, solo se detectó el volátil 3-isobutyl-2-methoxypyrazine que se caracterizan por tener un fuerte olor a pimientos frescos y proviene de la degradación de aminoácidos (Bogusz et al., 2015). En el caso de Ecu-994 su ausencia también se ha reportado en otros estudios (Rodríguez-Burruezo et al., 2010; Pino et al., 2007) y se ha relacionado a su color, ya que Pino et al. en su investigación encontró que todos los cultivares de chiles habaneros de color rojo no presentaron este compuesto, en comparación a los de color naranja y café, en donde se encontraron bajas concentraciones del mismo. Por otro lado, se ve que existe cierta relación entre los niveles de los ésteres y sesquiterpenos con los compuestos nitrogenados. Las variedades que presentaron mayor contenido de ésteres y sesquiterpenos, presentaron solo trazas o no se

detectaba el volátil 3-isobutyl-2-methoxypyrazine, al igual que Rodríguez-Burruezo et al., (2010).

Los alcoholes poseen un umbral de olor más alto que los aldehídos y su importancia en el aroma de los alimentos es menor (Bogusz et al., 2015). El número de volátiles detectados fue bajo. Las variedades con mayores niveles de alcoholes fueron las mismas que tenían mayor abundancia en ésteres (Bol-144 y Ecu-994). Se ha visto que la biosíntesis de los ésteres podría estar limitada por la concentración de alcohol; por lo tanto, la disponibilidad de alcohol afectaría el contenido de ésteres en ciertos cultivares (Rodríguez-Burruezo et al., 2010).

Los aldehídos provienen de la escisión de lipoxigenasas, están relacionados con notas verdes, pepino, picantes o herbáceas y poseen un bajo umbral de olor (Bogusz et al., 2015). Bol-58 fue la variedad con mayor nivel de aldehídos. Varios estudios caracterizan a *C. baccatum* con altos niveles de estos compuestos. Morales-Soriano y colaboradores (2018) encuentran que la variedad Cacho de cabra rojo se distingue por su abundancia en 2-hexenal (frutal) y hexanal. Wahyuni et al. (2013) reportan que el aldehído hexanal fue el más abundante en todas las accesiones de *C. baccatum* analizadas. Bogusz et al. (2015) diferencian a *C. baccatum* de *C. chinense* y *C. frutescens* por que la mayoría de los compuestos son aldehídos.

En cuanto a los norcarotenoides se vio que su presencia no fue lo característico de las accesiones de *C. annuum* analizadas. Al contrario de Rodríguez-Burruezo et al. (2010)  $\beta$ -ionone solo se encontró en Ecu-994, siendo el compuesto más abundante de la accesión, similar a lo reportado en la variedad Murupi por Bogusz et al. (2012). Tanto  $\beta$ -ionone y  $\alpha$ -ionone son productos de la degradación de los carotenoides,  $\beta$ -caroteno y  $\delta$ -caroteno, respectivamente. La cadena polienica de los carotenoides se oxida con facilidad generando productos cíclicos y no cíclicos (Pino et al., 2011).  $\beta$ -ionone y  $\alpha$ -ionone contribuyen con notas dulces, florares y frutal (Rodríguez-Burruezo et al., 2010) y tienen un bajo umbral de aroma, teniendo una importante contribución en la intensidad y calidad del olor Bogusz et al. (2012).

En lo que respecta a los alcanos, las variedades en la que se encontraron mayores valores pertenecían a las mismas especies en las que Rodríguez-Burruezo y colaboradores (2010) encontraron altos niveles de hidrocarburos alifáticos. Dentro de Ecu-994, Tetradecane, 2-methyl fue volátil más predominante, similar a lo reportado por Sosa et



al. (2017) y por Patel et al. (2016). Se sugiere que los hidrocarburos ramificados con metilo se encuentran relacionados en la biosíntesis de capsaicina y degradación de carotenoides. Esto concordaría con los mayores niveles de alcanos encontrados en las accesiones con mayor pungencia, Ecu-994 y Bol-144, seguido de Serrano. Por otro lado, Wahyuni et al. (2013) encontraron una relación entre el contenido total de ésteres de ácidos grasos de metilo con la cantidad total de capsaicinoides del pericarpio de accesiones de *Capsicum* pungentes; por lo tanto, estos ésteres podrían reflejar la actividad de la vía de los capsaicinoides.

En este estudio se encontró la presencia de tres ácidos carboxílicos. De estos, dodecanoic acid solo se ha reportado en *C. frutescens* (Quijano y Pino, 2010) y *C. chinense* (Pino et al., 2011), más no en *C. annuum* y *C. baccatum*. De igual, manera los volátiles hexanoic acid y nonanoic acid se encontraron únicamente en *C. baccatum* y en la literatura solo se han evidenciado en *C. annuum* (Korkmaz et al., 2017) y en *C. frutescens* (Quijano y Pino, 2010), respectivamente.

El methyl salicylate otorga notas/matices de peppermint (Morales-Soriano et al., 2018). Las accesiones presentaron diferentes niveles de este compuesto, pero solo fueron significativamente mayores Bol-58 y Ecu-994. Estos resultados difieren a lo reportado en la literatura (Rodríguez-Burruezo et al., 2010; Kollmannsberger et al., 2011).

Ahora bien, es notorio que existen ciertas diferencias en los resultados presentes en la literatura con lo aquí encontrado. Las razones para estas variaciones se pueden basar en el genotipo, procesamiento de muestras y el método de extracción. Dentro del género *Capsicum* existe una gran variabilidad genética y esto se puede ver reflejado en todos los compuestos que se pueden encontrar. Las diferencias que existen en los perfiles de volátiles entre las especies probablemente se deban a las distintas regulaciones de las principales rutas metabólicas (degradación de aminoácidos, ácidos grasos, carotenoides y síntesis de mono y sesquiterpenos), al igual que el nivel de actividad de las enzimas claves en el proceso que determinan el flujo de la ruta y/o su especificidad (Wahyuni et al., 2013). Por lo tanto, no se puede dar por determinado que un material vegetal va a seguir un patrón específico, sino se tiene que realizar estudios para ver como es su comportamiento y así ir aumentando el conocimiento. En cuanto al procesamiento de las muestras, algunos autores realizan homogenizaciones previas causando que se liberen más volátiles. También, suelen aplicar bajas temperaturas y se agregan sustancias, como

metanol, para detener la actividad enzimática (Asnin y Park, 2015). Finalmente, según el método de extracción usado se tendrán diferencias en las concentraciones de los compuestos. La técnica SPME es muy sensitiva a las condiciones experimentales, cualquier cambio en los parámetros puede ocasionar diferencias en el coeficiente de distribución, la cantidad de compuestos absorbidos por la fibra y así, en la reproducibilidad. Por ejemplo, en un ensayo de optimización de las condiciones de extracción por HS-SPME/GC-MS, Cuevas y colaboradores (2015) encontraron que el tipo de fibra, el tamaño del vial y tiempo de extracción fueron los parámetros más significativos al momento de analizar los volátiles en *C. chinense* y obtener resultados óptimos.

Es importante clarificar que, aunque existan un alto número de volátiles son pocos los que se distinguen directamente en el aroma. Se ha encontrado que la diferencia entre las especies *C. annuum*, *C. chinense* y *C. frutescens* se puede explicar por la presencia de 23 volátiles que contribuyen al olor (Rodríguez-Burruezo et al., 2010) y entre *C. chinense*, *C. baccatum* y *C. pubescens*, a 28 (Kollmannsberger et al., 2011). Entre estos están los ésteres hexyl, 2-methylbutanoate y hexyl, 3-methylbutanoate caracterizados por un aroma frutal, dulce; los monoterpenos 1,8- cineole (eucalipto) y linalool (cítrico, frutal, floral), detectados en este trabajo solo en accesiones de *C. annuum*; la pirazina 3-isobutyl-2-methoxypyrazine (paprika, verde, terroso), detectada en todas las accesiones, menos en ECU-994 y Pasilla; los norcarotenoides  $\alpha$ -ionone (floral) y  $\beta$ -ionone (frutal, floral), en Bol-58 y Ecu-994 y el aldehído hexanal (verde), en Serrano y Bol-58 (Rodríguez-Burruezo et al., 2010).

### **Efecto del tratamiento de conservación sobre el perfil de volátiles**

Debido a las diferentes formas en que se consumen los frutos de *Capsicum*, se pueden analizar estando en fresco a diferentes etapas de madurez, envasados, deshidratados y en polvo, todo depende del objetivo de la investigación. Para obtener una caracterización precisa de la composición del fruto es importante que no se hayan generado cambios antes del análisis; ya que estos cambios que se ocasionan, debido a procesos metabólicos o químicos, no se detendrán o disminuirán a menos que se proceda a una congelación profunda. Es así que, luego de obtener las muestras, el tiempo que pase

hasta procesarla y realizar los análisis debe ser lo más corto posible y las condiciones en donde se almacenen deben estar bien controladas.

En vista a esto los investigadores tienen dos alternativas, un almacenamiento a corto plazo usando temperaturas de hasta  $-4^{\circ}\text{C}$  o almacenamiento a largo plazo, con temperaturas mínimas de  $-20^{\circ}\text{C}$  o liofilización. Con fin de buscar el mejor método de conservación en las accesiones de *Capsicum* se probaron las dos metodologías, temperatura y deshidratación, teniendo también en consideración el tiempo. De manera general los resultados fueron variables, según la accesión, tratamiento y el volátil que se analizaba, tal como lo encontrado por Oruña et al. (1998). No todas las variedades responden de la misma manera a los efectos del procesamiento y con esto, se tiene un impacto en sus constituyentes. Con ninguna técnica se mantuvo la muestra intacta (igual que en su estado en fresco), ya que dependiendo del tratamiento se aumentaban, disminuían, aparecían o eliminaban volátiles.

En los ésteres, la conservación mediante el descenso de la temperatura fue mucho más eficiente que la liofilización, ya que con este proceso de deshidratación se perdieron todos los volátiles en 6 de las 8 accesiones y en las dos restantes (que fueron las de mayor contenido total de ésteres), disminuyeron significativamente. Resultados similares se encontraron en Oruña et al. (1998), en donde se reportó la desaparición de ésteres. Con la congelación se tiende a incrementar el contenido de volátiles, pero estas diferencias frente al material fresco no son significativas en la mayoría de las accesiones de *C. annum* y en *C. baccatum*. En las demás, se ve que el nivel de temperatura y el tiempo, son factores influyentes. De manera global con una temperatura a  $-30^{\circ}\text{C}$  es suficiente para tener una buena conservación de las muestras por un periodo de 6 meses.

En los alcoholes y ácidos carboxílicos se ve que el tratamiento que más cambios produce en el material es la liofilización, se generan e incrementan estos compuestos. Con la congelación los cambios producidos son menores, aumentado o descendiendo según la accesión. Tanto Bol-58 como Ecu-994 parecen ser las variedades que mejor resisten a estos tratamientos, ya que no se encontraron diferencias significativas con respecto al material fresco. Con las demás, con una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  es suficiente para conservarlas de manera adecuada por un periodo de 6 meses, a excepción de Largo Reus. La aparición de alcoholes tras el proceso de liofilización se ha reportado anteriormente dentro de la variedad Chee fah de *C. annum*, en donde el volátil 1-hexanol, 2-ethyl-(citrus) aparece en las muestras deshidratadas.

En los sesquiterpenos, al igual que en los casos anteriores, el tratamiento que más afecta para mantener la integridad del perfil volátil de las muestras es la liofilización. Reducir la temperatura es la técnica más adecuada y a niveles de  $-30^{\circ}\text{C}$  se tiene una buena conservación. En este grupo, el factor tiempo parece ser un poco más limitante al considerar todas las accesiones como un grupo y a nivel más específico, tanto en Largo Reus y como Bol-144, mantenerlos por periodos más largos ocasiona que la composición de sesquiterpenos se vea alterada significativamente, en comparación al material fresco. La accesión que responde bien a todos los tratamientos fue Bol-58. Al comparar los resultados con estudios previos, se ve que existe discordancias con el volátil  $\beta$ -caryophyllene (spicy) el cual se reporta que aparece tras el tratamiento de liofilización (Toontom et al., 2012), mientras que aquí se pierde.

En los monoterpenos, con la liofilización se pierden todos los volátiles en la mayoría de las accesiones, solo quedan remanentes en aquellas en las que su concentración en el material en fresco era alta (Pasilla y Topepo Rosso). Con la congelación se tiene una respuesta más variable ya que los monoterpenos incrementan o disminuyen dependiendo de la accesión. En estos compuestos, se ve que a menores temperaturas fluctúan más. Por lo tanto, una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  es ideal para conservar las muestras. Las accesiones que se vieron menos afectadas en la composición volátil de monoterpenos, después de los tratamientos, fueron Serrano y Topepo Rosso. Dentro de los monoterpenos, se encuentra el compuesto linalool que desaparece tras la liofilización, concordando con lo encontrado en la literatura (Toontom et al., 2012)

Las pirazinas, aldehídos y salicilato de metilo tienen a incrementar en la conservación, independientemente del método utilizado. Con estos compuestos se podría emplear cualquier método, pero considerando que la liofilización produce cambios no deseados en el resto de los volátiles, lo ideal sería aplicar un descenso en la temperatura. El incremento reportado en los aldehídos difiere a lo encontrado por Toontom et al. (2012), en donde existe la desaparición de hexanal en la variedad Chee fah de *C. annuum*, luego de pasarla por un proceso de liofilización. Por otro lado, los compuestos benzaldehyde y benzeneacetaldehyde (floral) no se reportan ni en fresco, ni en la muestra deshidratada. En cambio aquí, aparecen tras la liofilización y en el caso del benzeneacetaldehyde, también tras la congelación. La presencia de benzaldehyde puede estar relacionada con la hidrólisis de glucósidos (Arjona et al., 2011). Ahora bien, se ha encontrado que con la congelación a  $-15^{\circ}\text{C}$  por un periodo de 6 meses el contenido de

salicilato de metilo *C. annum* disminuye, difiriendo a lo aquí presentado (Azcarate y Barringer, 2010).

En cuanto a los alcanos, norcarotenoides y otros compuestos tiende a existir un incremento. Como en la mayoría de los grupos de comparación, la liofilización es la técnica que más cambios genera. En los alcanos, desaparecen la mayoría de los compuestos presentes inicialmente en las muestras en fresco, pero aparecen otros nuevos. Alterando así la integridad de las muestras. En cuanto a los métodos de congelación, de manera global no existe mayor influencia por la temperatura o tiempo. Se pueden tener a las accesiones por 6 meses a  $-30^{\circ}\text{C}$  sin cambios demasiados grandes en su perfil de volátiles. Las accesiones que mejor respuesta dieron a los tratamientos fueron Pasilla, Serrano y Bol-58.

Ahora bien, al comparar con lo reportado por Toontom et al. (2012) se encuentra cierta discrepancia en algunos resultados con la liofilización. En los alcanos, el hexadecane (mild waxy) aparece tras la deshidratación mientras que, en este trabajo, disminuye. El tridecane, 2-methyl (mild waxy) no se detecta ni en fresco, ni en liofilizado; en cambio aquí, disminuye. Se encontraron concordancias con los compuestos dodecane (Woody), tridecane (mild waxy) y tetradecane (mild waxy) que en ambos estudios aparecen. En cuanto a los norcarotenoides, no registraron variaciones en  $\beta$ -ionone, al contrario de esta investigación que fue tras el proceso de liofilización que aparece este compuesto en las muestras de *C. annum*. Finalmente, los compuestos 2-pentyl-furan y 1-methylpyrrole (herbal) desaparecían o no los detectaban, mientras que aquí aumentan.

Al realizar el análisis de la evolución de volátiles en las accesiones es notorio que el efecto de descender la temperatura en una muestra o deshidratarla es diferente. Se vio que con la congelación, no se alteró destacadamente el perfil de volátiles de la mayoría de las muestras y en ciertos casos, con el tiempo se tenían ciertos cambios. Existen diferentes etapas que pueden influir en la pérdida de calidad estas son: el procesado inicial, el proceso de congelación y el almacenamiento. Durante el procesado, al alterar la estructura celular se favorece a la oxidación de lípidos y así, a la formación de alcoholes, aldehídos y cetonas (Quijano y Pino, 2010) con la actividad de las enzimas lipoxigenasa, hidroperoxidasa, (Z)-3/(E)-2 isomerasa y alcohol deshidrogenasa (Azcarate y Barringer, 2010). Por tales motivos, se suelen realizar tratamientos térmicos para desnaturalizar las proteínas y que estas no continúen con las reacciones en el resto del periodo de almacenamiento (Luning et al., 1995). Se ha visto que blanquear los pimientos

jalapeños ayuda a disminuir los cambios enzimáticos en los volátiles de las muestras conservadas a  $-15^{\circ}\text{C}$  (Azcarate y Barringer, 2010).

En sí, el almacenamiento es el factor que más influye en las variaciones en el aroma. Si el periodo es largo y en él hay fluctuaciones de temperatura, la conservación no será la ideal. Es importante que la mayor parte de la muestra o casi toda esté congelada, si se encuentran núcleos sin congelar es más probable que exista un mayor deterioro de esta. En estos espacios de agua líquida se podrían llevar a cabo reacciones enzimáticas (Velázquez, 2011). Es cierto que, al disminuir la temperatura se relentalizan las velocidades a las que ocurren las reacciones químicas. Si estas son enzimáticas, la constante de reacción disminuye y si no son enzimáticas, la velocidad aumentaría al existir mayor concentración de reactivos en las zonas en donde aún se mantiene un estado líquido, pero si la temperatura se encuentra por debajo del punto de congelación la velocidad disminuye. Por lo tanto, es importante mantener una temperatura constante en el proceso. Además, al disminuir la temperatura existe baja actividad de agua y en este ambiente se incrementa la autoxidación de lípidos (Lobo, 1995). Se ha reportado que a temperaturas de  $-18^{\circ}\text{C}$  aún se produce lentamente esta reacción (Fellows, 2009) y que luego de 12 meses de almacenamiento, todavía se detecta el 25% de la actividad inicial de la enzima (Azcarate y Barringer, 2010). Todo esto podría explicar las variaciones que se encuentran al conservar las muestras. Si las condiciones son las adecuadas, se pueden mantener los alimentos por largos periodos de tiempo. Se han reportado espárragos y judías conservadas de 4 a 6 años a una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$ , sin cambios apreciables en su aroma (Fernández, 2008).

Ahora bien, son pocos los estudios que se han realizado para analizar el efecto de la liofilización sobre el perfil de volátiles en muestras de pimiento. Es mucho más frecuente encontrar investigaciones sobre las consecuencias de esta técnica en procesos cinéticos y propiedades fisicoquímicas como el contenido de humedad, actividad de agua, acidez, color, contenido de ácidos fenólicos y flavonoides, entre otros (Materska, 2014; Caballero et al., 2017; Krzykowski et al., 2018). Por lo tanto, tratar de dilucidar los cambios que esta técnica puede ocasionar sigue siendo un campo por descubrir. En esta investigación, la liofilización afectó considerablemente el perfil de volátiles de las muestras ocasionando una pérdida de estos compuestos.

Se han propuesto varias teorías para explicar la retención de volátiles en una muestra liofilizada. Una de ellas explica que estos compuestos se quedan atrapados en microrregiones que se forman en la matriz durante la congelación y que luego, se estabiliza en la sublimación. Se expone que la pérdida de volátiles no puede ser provocada por la molienda, sino por un calentamiento de las muestras hasta que alcance la temperatura de colapso o por la exposición a la humedad. En un estudio realizado sobre el efecto de la humedad en el jugo de tomate liofilizado, se vio que a niveles de humedad relativa de 53% ocurre una pérdida total de volátiles, acompañado de cambios visuales (Gerschenson et al., 1981). La ganancia de humedad ocurre cuando la humedad relativa del ambiente es superior a la actividad de agua del alimento. Se ha encontrado que el pimiento rojo California Wonder de *C. annuum* liofilizado tuvo una menor capacidad higroscópica que el pimiento amarillo de la misma variedad, es decir, absorbe menos humedad del ambiente (Casa, 2013), lo que lo hace más estable e idóneo para la conservación con la técnica de liofilización.

Por el contrario, Asnin y Park, (2015) exponen que no es recomendable moler la muestra para almacenarla, ya que así se aumenta el área superficial y provocaría una mayor oxidación. Con el proceso de deshidratación se detienen la mayoría de los procesos intracelulares, pero siguen ocurriendo, a una menor velocidad, reacciones espontáneas como la oxidación de los lípidos por el oxígeno atmosférico. Además, factores como la luz, humedad, iones metálicos y peróxidos aumentarán estas reacciones. De igual manera, Ochoa y colaboradores (2012) exponen que los compuestos volátiles y sales se pueden perder con facilidad en la liofilización, durante la etapa de sublimación, si no se encuentran en excipientes, acetatos o bicarbonatos o durante los tratamientos previos de preparación de muestras.

## 6. Conclusiones

- Se lograron identificar 102 compuestos en el perfil de volátiles de las distintas accesiones de trabajo, algunos de ellos exclusivos de cada variedad. Los resultados demostraron que existía una gran diversidad de compuestos a nivel cualitativo y cuantitativo, quedando en evidencia la importancia de realizar estudios en un amplio rango de genotipos para tener una buena representación y el acierto en las variedades escogidas para esta investigación. Los grupos predominantes fueron ésteres, sesquiterpenos, monoterpenos y alcanos y las variedades con mayor concentración y número de volátiles fueron Bol-144 (*C. frutescens*) y Ecu-994 (*C. chinense*).
- Se analizaron los efectos de los tratamientos de conservación sobre el perfil de volátiles de las 8 variedades, los cuales difirieron según el material vegetal. La congelación mostró ser más eficiente que la liofilización, ya que con el segundo método hubo una pérdida de volátiles y aparición de nuevos compuestos. Desaparecieron todos los ésteres en las accesiones de *C. annuum* y *C. baccatum* y gran parte de los identificados en *C. frutescens* y *C. chinense*. Los sesquiterpenos se perdieron en Serrano y Topepo Rosso, mientras que en las demás variedades solo quedaron uno o dos volátiles. En cuanto a los monoterpenos se mantuvieron dos compuestos en Pasilla y Serrano, en las demás variedades no se identificaron estos volátiles. El último grupo que se vio afectado en gran medida por la liofilización, fueron los alcanos. La mayoría de estos compuestos desaparecieron luego del tratamiento y se identificaron nuevos volátiles.
- El efecto de congelación sobre el perfil de volátiles varió dependiendo del material vegetal. El principal cambio que se registró fue el aumento de la concentración de pirazinas, aldehídos y salicilato de metilo, luego de los tratamientos. Con los resultados obtenidos se pudo determinar que a una temperatura de -30°C es suficiente para conservar las muestras sin cambio significativo en su perfil de volátiles, a excepción de los monoterpenos en Largo Reus y los alcanos, norcarotenoides y otros compuestos en Bola y ECU-994.



- Se logró comparar el efecto del tiempo de conservación en el tratamiento de congelación a  $-30^{\circ}\text{C}$  en el perfil de volátiles de 8 variedades de pimientos y ajíes. De manera general se pudo mantener el material vegetal por un periodo de seis meses sin cambios significativos en los volátiles a excepción de ésteres en Pasilla, alcoholes y ácidos carboxílicos en Largo Reus y sesquiterpenos en Largo Reus y Bol-144.

## 7. Literatura citada

- Antonio, A., Wiedemann, L. y Veiga, V. (2018). The genus *Capsicum*: a phytochemical review of bioactive secondary metabolites. *RSC Advances*, 8, 25767–25784.
- Arjona, M., Amaya, S. y Celia, A. (2011). Determinación del perfil de compuestos volátiles en pimentones del departamento Santa María. *Revista del CIZAS*, 11 (1),17-26.
- Asnin, L. y Park, S. (2015). Isolation and Analysis of Bioactive Compounds in *Capsicum* Peppers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55 (2), 254-289.
- Ayala, A., Serna, L. y Mosquera, E. (2010). Liofilización de pitahaya amarilla (*Selenicereus megalanthus*). *Vitae, revista de la facultad de química farmacéutica*, 17(2), 121-127.
- Azcarate, C. y Barringer, S.(2010). Effect of Enzyme Activity and Frozen Storage on Jalapeño Pepper Volatiles by Selected Ion Flow Tube—Mass Spectrometry. *Journal of Food Science*, 75 (9), C710-C721.
- Baenas, N., Belović, M., Ilic, N., Moreno, D. y García, C. (2019). Industrial use of pepper (*Capsicum annuum* L.) derived products: Technological benefits and biological advantages. *Food Chemistry*, 274, 872–885.
- Boguez, S., Henrique, S., Valderrama, P., Cardoso, F., Silvana, M., Alcaraz, C.,... Teixeira, H. (2015). Analysis of volatile compounds in *Capsicum* spp. by headspace solid-phase microextraction and GC x GC-TOFMS. *Analytical Methods*, 7, 521–529.
- Bogusz, J., Marchi, A., Teixeira, J., Alcaraz, C. y Teixeira, H. (2012). Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Research International*, 48, 98–107.
- Caballero, B., Márquez, C. y Betancur, M. (2017). Efecto de la liofilización sobre las características físico-químicas del ají rocoto (*Capsicum pubescens* r&p) con o sin semilla. *Bioagro*, 29 (3), 225-234.
- Carrizo, C., Barfuss, M., Sehr, E., Barboza, G., Samuel, R., Moscone, E. y Ehrendorfer, F. (2016). Phylogenetic relationships, diversification and expansion of chili peppers (*Capsicum*, Solanaceae). *Annals of Botany*, 118, 35-51.

- Casa, F. (2013). *Influencia de la deshidratación en la calidad de diferentes variedades de pimiento. Estudio de las condiciones de almacenamiento*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Chiou, K. y Hastorf, C. (2014). A Systematic Approach to Species–Level Identification of Chile Pepper (*Capsicum* spp.) Seeds: Establishing the Groundwork for Tracking the Domestication and Movement of Chile Peppers through the Americas and Beyond. *Economic Botany*, 68(3), 316-336.
- Cuevas, L., Sosa, O., Pino, J. y Sauri, E. (2015). GC–MS Characterization of Volatile Compounds in Habanero Pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) by Optimization of Headspace Solid-Phase Microextraction Conditions. *Food Analytical Methods*, 8, 1005–1013.
- FAOSTAT. (2019). Cultivos. *Food and agriculture organization of the United Nations. FAOSTAT Statistics Database*. Extraído el 17 de julio de 2019 desde <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC/visualize>
- Fellows, P. (2009). *Food Processing Technology. Principles and Practice* (3ra. Ed.). London: Woodhead Publishing.
- Fernández, C. (2008). *Caracterización reológica y optimización de la textura de purés de patata frescos y congelados. Efectos del proceso y adición de crioprotectores*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Gerschenson, K., Bartholomai, G. y Chirife, J. (1981). Structural Collapse and Volatile Retention During Heating and Rehumidificatibn of Freeze-Dried Tomato Juice. *Journal of Food Science*, 46, 1552-1556.
- Gogus, F., Ozel, M., Keskin, H., Kocak, D. y Lewis, A. (2015). Volatiles of Fresh and Commercial Sweet Red Pepper Pastes: Processing Methods and Microwave Assisted Extraction. *International Journal of Food Properties*, 18(8), 1625-1634.
- Guadayol, M. (1994). *Estudio de los parámetros para la determinación de los compuestos orgánicos volátiles de la oleorresina de pimentón*. Universidad Politécnica de Catalunya, Terrassa.
- Halikowski, S. (2015). In the shadow of a pepper-centric historiography: Understanding the global diffusion of capsicums in the sixteenth and seventeenth centuries. *Journal of Ethnopharmacology*, 167,64-77.
- Kollmannsberger, H., Rodríguez-Burruezo, A., Nitz, S. y Nuez, F. (2011). Volatile and capsaicinoid composition of ají (*Capsicum baccatum*) and rocoto (*Capsicum pubescens*), two Andean species of chile peppers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 1598-1611.

- Korkmaz, A., Adnan, A. y Ferit, A. Evaluation of the volatile compounds of fresh ripened *Capsicum annuum* and its spice pepper (dried red pepper flakes and isot). *LWT - Food Science and Technology*, 84, 842-850.
- Krzykowski, A., Dziki, D., Rudy, S., Gawlik-Dziki, U. y Polak, R. (2018). Effect of pre-treatment conditions and freeze-drying temperature on the process kinetics and physicochemical properties of pepper. *LWT - Food Science and Technology* 98, 25–30.
- Lama, K., Alkalai, S., Perzelan Y. y Fallik, E.(2016). Nutritional qualities and aroma volatiles of harvested red pepper fruits stored at suboptimal temperaturas. *Scientia Horticulturae*, 213, 42–48.
- Lobo, M. (1995). *Caracterización bioquímica de frutos de papaya (Carica papaya, cv. Sunrise), hembra y hermafrodita, en relación con su aptitud al procesado por congelación*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Long-Solís, J. (2013). *Capsicum y cultura: La historia del chilli*. Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica.
- Luning, P., Ebbenhorst-Seller, T. y Rijk, T. (1995). Effect of Hot-Air Drying on Flavour Compounds of Bell Peppers (*Capsicum annuum*). *Journal of Science of Food and Agriculture* ,68,355-365.
- MAPA. (2018). Superficies y producciones anuales de cultivos. *Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación*. Extraído el 29 de julio de 2019 desde <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/>
- Materska, M. (2014). Bioactive phenolics of fresh and freeze-dried sweet and semi-spicy pepper fruits (*Capsicum annuum* L.). *Journal of functional foods*, 7, 269–277.
- Morales-Soriano, E., Kebede, B., Ugás, R., Grauwet, T., Van, A. y Hendrickx, M. (2018). Flavor characterization of native Peruvian chili peppers through integrated aroma fingerprinting and pungency profiling. *Food Research International*, 109, 250–259.
- Moreno, E., Fita, A., González-Mas, M. y Rodríguez-Burruezo, A. (2012). HS-SPME study of the volatile fraction of *Capsicum* accessions and hybrids in different parts of the fruit. *Scientia Horticulturae*, 135, 87–97.
- Nicolai, M., Cantet, M., Lefebvre, V., Sage, A. y Palloix, A. (2013). Genotyping a large collection of pepper (*Capsicum* spp.) with SSR loci brings new evidence for the wild origin of cultivated *C. annuum* and the structuring of genetic diversity by

- human selection of cultivar types. *Genetic Resources and Crop Evolution*, 8(60), 2375-2390.
- Ochoa, E., Ornelas, J., Ruiz, S., Ibarra, V., Pérez, J., Guevara, J. y Aguilar, C. (2012). Tecnologías de deshidratación para la preservación de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*, 15(2), 39-46.
- OpenARCHEM. (S.F.). Ethyl-dodecanoate. *OpenARCHEM Project*. Extraído el 20 de Agosto desde <http://openarchem.org/catalog/oa2017com8220>.
- Orrego, C. (2008). *Congelación y liofilización de alimentos*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
- Oruña, M., Hernández, J., Simal, J., Simal, J., González, M. y García, C. (1998). Determination of volatile components in fresh, frozen, and freeze-dried Padron-type peppers by gas chromatography mass spectrometry using dynamic headspace sampling and microwave desorption. *Journal of Chromatographic Science*, 36(12):583–8.
- Padilha, H., Pereira, E., Munhoz, P., Vizzotto, M., Valgas, R. y Barbieri, R. (2015). Genetic variability for synthesis of bioactive compounds in peppers (*Capsicum annum*) from Brazil. *Food Science and Technology*, 35, 516–523.
- Patel, K., Ruiz, C., Calderon, R., Marcelo, M. y Rojas, R. (2016). Characterisation of volatile profiles in 50 native Peruvian chili pepper using solid phase microextraction–gas chromatography mass spectrometry (SPME–GCMS). *Food Research International*, 89, 471–475.
- Pino, J., Fuentes, V. y Barrios, O. (2011). Volatile constituents of Cachucha peppers (*Capsicum chinense* Jacq.) grown in Cuba. *Food Chemistry*, 125, 860–864.
- Pino, J., González, M., Ceballos, L., Centurión, A., Trujillo, J., Latournerie, L. y Sauri, E. (2007). Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan. *Food Chemistry*, 104, 1682–1686.
- Pino, J., Suri, E. y Marbot, R. (2006). Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. *Food Chemistry*, 94, 394–398.
- Quijano, C. y Pino, J. (2010). Volatile Compounds of *Capsicum frutescens* L. Cultivars from Colombia. *Journal of Essential Oil Research*, 22 (6), 503-506.
- Ranjitha1, K., Sudhakar, D., Shivashankara, K. y Kumar, T. (2015). Effect of pretreatments and modified atmosphere packaging on the shelf life and quality of

- fresh-cut green bell pepper. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 7872–7882.
- Ribes, A. (2015). *Estudio comparativo del contenido en compuestos bioactivos y fracción volátil de bioactivos y fracción volátil de una colección de pimientos y chiles (Capsicum sp.) bajo condiciones de cultivo ecológico y convencional*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Rodríguez-Burruezo, A., Kollmannsberger, H., González-Mas, M., Nitz, S. y Nuez, F. (2010). HS-SPME Comparative Analysis of Genotypic Diversity in the Volatile Fraction and Aroma-Contributing Compounds of *Capsicum* Fruits from the *annuum-chinense-frutescens* Complex. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 4388–4400.
- Ruth, S., Boscaini, E., Mayr, D., Pugh, J. y Posthumus, M. (2003). Evaluation of three gas chromatography and two direct mass spectrometry techniques for aroma analysis of dried red bell peppers. *International Journal of Mass Spectrometry*, 223–224, 55–6.
- Silvis, I., Luning, P., Klose, N., Jansen, M. y van Ruth, S. (2019). Similarities and differences of the volatile profiles of six spices explored by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Food Chemistry*, 271, 318–327.
- Sosa, O., Pino, J., Ayora, G., Sauri, E. y Cueva, L. (2017). Biological activities of volatile extracts from two varieties of Habanero pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) *International Journal of Food Properties*, 20(S3), S3042-S3051.
- Toontom, N., Meenune, M., Posri, W. y Lertsiri, S. (2012). Effect of drying method on physical and chemical quality, hotness and volatile flavour characteristics of dried chilli. *International Food Research Journal*, 19 (3): 1023-1031.
- Velázquez, M. (2011). *Congelación de Alimentos*. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, México.
- Wahyuni, Y., Ballester, A., Tikunov, Y., Vos, R., Pelgrom, K., Maharijaya, ... Bovy, A. (2013). Metabolomics and molecular marker analysis to explore pepper (*Capsicum* sp.) biodiversity. *Metabolomics*, 9, 130–144.
- Wesołowska, A., Grzeszczuk, M. y Jadczyk, D. (2015). GC-MS analysis of essential oils isolated from fruits of chosen hot pepper (*Capsicum annuum*) cultivars. *Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis, Agricultura, Alimenaria, Piscaria et Zootechnica*, 320(35), 95–108.
- Xiao, Z., Zheng, Z., Xiao, G., Sheng, M., Xi, L., Chadoeuf, J., Palloix, A., Li, W. y Bao, Z. (2016). Genetic diversity of pepper (*Capsicum* spp.) germplasm resources in

China reflects selection for cultivar types and spatial distribution. *Journal of Integrative Agriculture*, 15(9), 1991-2001.