

Състав на етерични масла от съхранявани плодове на черен пипер (*Piper nigrum* L.), кимион (*Cuminum cyminum* L.) и кориандър (*Coriandrum sativum* L.)

Красимира Добрева

Abstract: Three popular spices black pepper (*Piper nigrum* L.), cumin (*Cuminum cyminum* L.) and coriander (*Coriandrum sativum* L.) were analyzed, after five years of storage, for their oil composition by GC and GC/MS. Twenty six compounds were identified in the black pepper oil and the main components were β -caryophyllene (29,3 %), sabinene (14,2 %), limonene (13,6 %) and δ -3-carene (8,7 %). Seventeen compounds were identified in the cumin oil – cuminaldehyde (26,3 %), β -pinene (17,4 %), *p*-mentha-1,4-dien-7-al (17,2 %) and γ -terpinene (14,2 %). Twenty two compounds were identified in the coriander oil – linalool (72,4 %), α -pinene (5,2 %) and *p*-cymene (4,6 %).

Key words: Essential oil, spices, chemical composition, GC, GC/MS

ВЪВЕДЕНИЕ

Едни от най-използваните подправки в различни месни, зеленчукови и рибни консерви, сухи супи, дресинги за салати, сирена и други млечни продукти, както и в хлебни изделия, са плодовете от черен пипер, кимион и кориандър. Това се дължи от една страна на съдържащото се в плодовете етерично масло, което има антимикробно и антиоксидантно действие, а от друга и от наличието на белтъчни вещества, глицеридно масло, минерални елементи и др. вещества [2, 8, 12, 18, 22, 23].

Черният пипер (*Piper nigrum* L.), известен като “кралят” на подправките, представлява лиани от сем. *Piperaceae*. Основите му съставки са етеричното масло (1 – 6,4 %) и лютивите алкалоиди (3 – 10 %) [2, 6]. Пиперовото масло се получава чрез дестилация на изсушени незрели плодове. Етеричното масло от черен пипер е почти безцветна до зелено-синкава лесноподвижна течност с типичния подправъчен мирис на пипера с лека терпентинова нота и мек вкус. В маслото са идентифицирани около 104 съставки, предимно монотерпенови (70 - 80 %) и сескитерпенови (20 - 30 %) въглеродороди и техните кислородни производни (5 - 6 %). От монотерпеновите съединения са установени: лимонен (8,7 – 26 %), α - и β -феландрен (0,2 – 27 %), δ -3- карен (0,2 – 38%), сабинен (0,2 – 29 %), α -пинен (0,3 - 13 %), β -пинен (2 – 15,8 %), ρ -цимен (0,1– 9,7 %), камфен, мирцен и др. От сескитерпеновите съединения са установени: β -кариофилен (5,3 – 41,5 %), β -бизаболен (0,6 - 3 %), β -селинен (0,1 – 9,7 %), δ -елемен (9,1 %), β -фарнезен и др. От кислородсъдържащите съединения най-високо е съдържанието на линалол (0,07 – 1,0 %), а останалите са в количества 0,2 – 0,4 %. Отделните компоненти варират в широки граници в зависимост от произхода и сорта на суровината, фазата ѝ на зрелост, продължителността и начина на съхранение. [2, 5, 8, 14, 16, 19, 22].

Кимионът (*Cuminum cyminum* L.) е едногодишно тревисто растение от сем. *Apiaceae*. Обект на преработка са събраните през време на восьъчна зрялост сухи плодове. Главните им съставки, по които те се качествяват, са етеричното (2 до 6,1 %) и глицеридното масло (12 – 28 %) [1, 2]. Химичният състав на етеричното му масло е добре проучен. В него са идентифицирани около 66 съставки, като тяхното количеството варира в широки граници. Основни компоненти са: куминов алдехид (15,7 – 63 %, много рядко до 79,8 %), ρ -ментадиен-1,3-ал-7 (2,2 -27,4 %), ρ -ментадиен-1,4-ал-7 (0,3 -17,4 %), β -пинен (0,8 – 21 %), ρ -цимен (4,2 – 23,2 %), γ -терпинен (1,5 – 23,9 %), кариофилен, сабиненхидрат, α -терпинеол, 1,8-цинеол и др. [1, 2, 7, 11, 15, 24].

Кориандърът (*Coriandrum sativum* L.) е растение от сем. *Apiaceae*, като етеричното масло (0,8 – 2,2 %) се получава от събраните през време на восьъчна или пълна зрялост плодове [21]. В маслото са установени около 283 компонента,

повечето от които в следи, като основен е линалолът (57 – 87,5 %). Съдържат се също: α - и β -пинен (0,2 – 8,5 %), p -цимен (0,2 – 8,6 %), лимонен (0,2 – 6,3 %), камфор (0,4 – 6,3 %), γ -терпинен (0,7 – 35,4 %), гераниол (0,3 – 5,1 %), камфен, мирцен, α -терпинеол и др. [2, 3, 13, 20, 21, 23].

Етеричното масло при зърнените суровини е отложено в ендеогенни вместилища. Това позволява то да се запазва при по-продължително съхранение без съществени промени в количеството и състава, например при плодове от кимион [11], аггон [10] и копър [9].

Цел на настоящото изследване е определяне химичния състав на етерично масло, получено от плодове на черен пипер, кимион и кориандър, съхранявани в продължение на пет години.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи.

Използвани са плодове от черен пипер (*Piper nigrum* L.) с произход Бразилия; кимион (*Cuminum cyminum* L.) с произход Сирия и дребноплоден кориандър (*Coriandrum sativum* L.), местна популация от землището на гр. Ямбол.

Плодовете са съхранявани в продължение на пет години в двойни, книжни торби в дървен шкаф при стайна температура, далеч от пряка слънчева светлина или друг топлинен източник.

* Съдържанието на етерично масло е определено чрез водна дестилация в лабораторен стъклен апарат на Британската фармакопея, модифициран от Балинова и Дяков, % (v/w) [4].

* Съдържанието на ароматични вещества е определено с помощта на газова хроматография (GC) и газова хроматография-масспектрометрия (GC/MS).

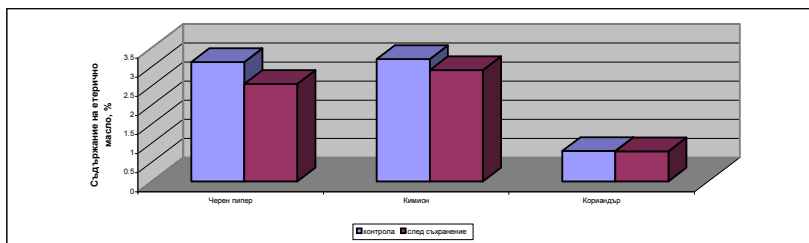
› GC анализ: Газ-хроматограф с пламъчно-йонизационен детектор Agilent 7890A; колона HP-INNOWax Polyethylene Glycol (60 m x 0,25 mm; филм 0,25 μ m); температурни условия: 70 °C/10 min, 70 - 240 °C при 5 °C/min, 240 °C/5 min; 240 - 250 °C при 10 °C/min, 250 °C/15 min; газ носител хелий, 1 cm³/min постоянна скорост; инжектор: split, 250 °C, split съотношение 50:1.

› MS/GC анализ: мас-спектрален детектор Agilent 5975C, газ носител хелий, колоната и температурните условия са както при GC анализа; детектори: FID, 280 °C, MSD, 280 °C transfer line.

Идентификацията на ароматичните вещества е чрез сравняване със свидетели, мас спектри (MS) и по литературни данни. Идентифицираните компоненти са подредени по времето на задържане и количеството им е дадено в проценти.

Резултати и обсъждане.

Съдържанието на етерично масло в плодовете от черен пипер е 2,6 %. Резултатът е сравним с данните посочени в литературата - 1 – 4 % [2] до 6,4 % [16]. Етеричномасленото съдържание на кимиона е 2,9 %, в сравнение с 2 – 6,1 % [1, 2], а на кориандъра – 0,8 %, в сравнение с 0,2 – 2,2 % [2, 21]. Етеричномасленото съдържание на кориандъра не се променя при съхранение на суровината за срок от пет години. Плодовете на черния пипер запазват 81,8 % от етеричното си масло, докато за кимиона то е – 91,0 % (фиг.1).



Фиг. 1. Изменение на съдържанието на етерично масло при съхранение на плодове от черен пипер, кимион и кориандър.

Ароматичните вещества в етеричните масла от черен пипер, кимион и кориандър са представени в таблица 1.

Таблица 1.

Съдържание на етерично масло и ароматични вещества в плодове от черен пипер, кимион и кориандър, %

№	Компоненти	Черен пипер	Кимион	Кориандър
1	α -Пинен	7,1	1,7	5,2
2	Камфен	0,1	-*	0,6
3	β -Пинен	8,5	17,4	1,0
4	Сабинен	14,2	1,8	0,5
5	δ -3-Карен	8,7	0,7	0,1
6	Мирцен	1,6	1,0	0,8
7	α -Феландрен	0,7	0,6	-
8	Лимонен	13,6	1,4	1,7
9	β -Феландрен	1,9	0,5	-
10	γ -Терпинен	0,2	14,2	3,2
11	p -Цимен	1,2	8,8	4,6
12	α -Терпинолен	0,2	-	0,2
13	Цис-сабинен хидрат	0,4	-	-
14	δ -Елемен	1,0	-	-
15	Копаен	0,9	-	-
16	Цис-линалол оксид	-	-	0,2
17	Транс-линалол оксид	-	-	0,2
18	Линалол	0,4	-	72,4
19	Транс- сабинен хидрат	0,3	-	-
20	β -Елемен	0,6	-	-
21	Терпинен-4-ол	0,6	-	0,2
22	β -Кариофилен	29,3	2,3	0,4
23	β -Фарнезен	-	0,4	-
24	α -Хумулен	1,6	-	-
25	β -Селинен	0,5	-	-
26	α -Селинен	0,3	-	-
27	δ -Кадинен	0,3	-	-
28	α -Терпинеол	-	-	0,3
29	Борнеол	-	-	0,1
30	Геранилацетат	-	-	3,4
31	Куминов алдехид	-	26,3	2,0

32	<i>p</i> -ментадиен-1,4-ал-7	-	17,2	0,4
33	Гераниол	-	-	1,8
34	Кариофиленоксид	2,8	0,3	0,1
35	Каротол	-	0,6	-
36	Куминов алкохол	-	0,3	-
37	Спатуленол	0,8	-	-
Монотерпенови въглеродороди		58,1	41,2	13,3
Монотерпенови кислородни производни		2,6	18,0	79,5
Сескитерпенови въглеродороди		35,3	2,8	0,4
Сескитерпенови кислородни производни		2,8	0,9	0,1
Ароматни съединения		1,2	37,1	6,7

* - липсват в маслото

В етеричното масло от плодове на черен пипер са идентифицирани 26 компонента (97,7 % от общия състав), като 11 от тях са над 1 %, а останалите 15 – под 1 %. Преобладават монотерпеновите (58,1 %) и сескитерпеновите въглеродороди (35,3 %). Монотерпеновите въглеродороди са представени основно от сабинен (14,2%), лимонен (13,6 %), δ -3-карен (8,7 %) и α - и β -пинен (съответно 7,1 % и 8,5 %); сескитерпеновите въглеродороди - от β -кариофилен (29,3 %); сескитерпеновите кислородни производни – от кариофиленоксид (2,8 %); ароматните съединения – от *p*-цимен (1,2 %).

В етеричното масло на кимиона са идентифицирани 17 компонента (95,5 % от общия състав), като 9 от тях са над 1 %, а останалите 8 – под 1 %. В маслото преобладават монотерпеновите въглеродороди (41,2 %), следвани от ароматните съединения (37,1 %), монотерпеновите кислородни производни (18,0 %), сескитерпеновите въглеродороди (2,8 %) и сескитерпеновите кислородни производни (0,9 %). Монотерпеновите въглеродороди са представени основно от: β -пинен (17,4 %) и γ -терпинен (14,2 %); ароматните съединения – от куминов алдехид (26,3 %) и *p*-цимен (8,84 %); монотерпеновите кислородни производни - от *p*-ментадиен-1,4-ал-7 (17,2 %) и сескитерпеновите въглеродороди - от β -кариофилен (2,3 %).

В кориандровото масло са идентифицирани 22 компонента (99,39 % от общия състав), като 9 от тях са над 1 %, а останалите 13 – под 1 %. В маслото преобладават монотерпеновите кислородни производни (79,5 %). Монотерпеновите въглеродороди са 13,3 %, ароматните съединения - 6,7 %, а сескитерпеновите въглеродороди и сескитерпеновите кислородни производни са под 1 %. Монотерпеновите кислородни производни са представени основно от: линалол (72,4 %) геранилацетат (3,4 %) и гераниол (1,8 %); монотерпеновите въглеродороди - от γ -терпинен (3,2 %), α -пинен (5,2 %) и β -пинен (1,0 %), а ароматните съединения – от *p*-цимен (4,6 %) и куминов алдехид (2,0 %).

По съдържание на ароматични вещества етеричните масла от преработените три подправки не се различава от данни в литературата, цитирани по-горе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

След петгодишно съхранение плодовете от черен пипер, кимион и кориандр са подходяща суровина за получаване на етерично масло, тъй като неговото количество се запазва.

Преобладаващите компоненти в етеричното масло от съхранени плодове на: черен пипер са монотерпеновите (58,1 %) и сескитерпеновите въглеродороди (35,3%); на кимион - монотерпеновите въглеродороди (41,2 %), следвани от ароматните съединения (37,1 %) и монотерпеновите кислородни производни (18,0%); на кориандр - монотерпеновите кислородни производни (79,5 %), представени основно от линалола (72,4 %).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бадр Ф. – Изследвания върху кимионовите плодове и възможностите за комплексната им преработка, Дисертация, ктн, ВИХВП, Пловдив, 1989.
- [2] Георгиев Е., А. Стоянова – Справочник на специалиста от ароматичната промишленост, Пловдив, БНАЕМПК, 2005.
- [3] Танасиенко Ф. – Эфирные масла – содержание и состав в растениях, Киев, Изд. “Наукова думка”, 1985.
- [4] Стоянова А., Е. Георгиев, Т. Атанасова – Ръководство за лабораторни упражнения по Технология на етеричните масла, Пловдив, Акад. Изд. УХТ, 2007
- [5] Boonbumrung S., W. Varayanond, C. Wongkaluang - Volatile components of black pepper, 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Suranaree University of Technology, 18 – 20 October, 2005.
- [6] Dyer L., A. Palmer (editors) – Piper. A model genus for studies of evolution, chemical ecology, and trophic interactions, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004, 117 - 139.
- [7] Iacobellis N., P.Cantore, F. Capasso, F. Senatore - Antibacterial activity of *Cuminum cyminum* L. and *Carum carvi* L. essential oils, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, 2005, № 1, 57 - 61.
- [8] Jirovetz L., G. Buchbauer, M. Ngassoum, M. Geissler - Aroma compound analysis of *Piper nigrum* and *Piper guineense* essential oils from Cameroon using solid-phase microextraction–gas chromatography, solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry and olfactometry, Journal of Chromatography A, v. 976, 2002, № 1 – 2, 265 - 275.
- [9] Jirovetz L., G. Buchbauer, A. Stoyanova, E. Georgiev. S. Damianova – Composition, quality control and antimicrobial activity of the essential oil of long-time stored dill (*Anethum graveolens* L.) seeds from Bulgaria, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51, 2003, 3854 - 3857; IF 2,327
- [10] Jirovetz L., G. Buchbauer, A. Stoyanova, E. Georgiev. S. Damianova – Composition and antimicrobial activity of an essential oil of long-time stored fruits of “ajowan” (*Trachyspermum ammi*) from Bulgaria, Ernährung/Nutrition, v. 27, 2004, № 11, 463 – 465.
- [11] Jirovetz L., G. Buchbauer, A. Stoyanova, E. Georgiev, S. Damianova - Composition, quality control and antimicrobial activity of the essential oil of cumin (*Cuminum cyminum* L.) seeds from Bulgaria that had been stored for up to 36 years, International Journal of Food Science & Technology, v. 40, 2005, № 3, 305 -310.
- [12] Murphy E., A. Marsh, B. Willis - Nutrient content of spices and herbs, Journal of the American Dietetic Association, v. 72, 1978, № 2, 174 - 176.
- [13] Lawrence B. – Progress in essential oils, Perfumer and Flavorist v. 19, 1994, № 1, 40 - 44.
- [14] Lawrence B. – Progress in essential oils, Perfumer and Flavorist v. 20, 1995, № 2, 49 - 52.
- [15] Lawrence B. – Progress in essential oils, Perfumer and Flavorist v. 29, 2004, № 7, 88 - 89.
- [16] McCarron M., A. Mills, D. Whittaker - Comparison between green and black pepper oils from *Piper nigrum* L. berries of Indian and Sri Lankan origin, Flavour and Fragrance Journal, v. 10, 1995, № 1, 47 – 50.
- [17] Menon A, K. Padmakumari, A. Jayalekshmy, M Gopalakrishnan, C. Narayanan - Essential oil composition of four popular Indian cultivars of black pepper (*Piper nigrum* L.), Journal of Essential Oil Research, v. 12, 2000, № 4, 431 - 434.
- [18] Ninfali P., G. Mea , S. Giorgini ,M. Rocchi, M. Bacchiocca - Antioxidant capacity of vegetables, spices and dressings relevant to nutrition, British Journal of Nutrition, v. 93, 2005, № 2, 257 -266.

[19] Orav A., I. Stulova, T. Kailas, M. Muurisepp - Effect of storage on the essential oil composition of *Piper nigrum* L. fruits of different ripening states, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 52, 2004, № 5, 2582 - 2586.

[20] Pino J., P. Borges, E. Roucal – Compositional differences of coriander fruits oils from varicoes origins, Nahrung, v. 37, 1993, № 2, 119 - 122.

[21] Ramadan M., J. Morsel - Oil composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit-seeds, European Food Research and Technology, v. 215, 2002, № 3, 204 - 209.

[22] Singh G., P. Marimuthu, C. Catalan, M. de Lampasona - Chemical, antioxidant and antifungal activities of volatile oil of black pepper and its acetone extract, Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 84, 2004, № 11, 1878 – 1884.

[23] Singh G.: S. Maurya, M. de Lampasona, C. Catalan - Studies on essential oils, Part 41. Chemical composition, antifungal, antioxidant and sprout suppressant activities of coriander (*Coriandrum sativum*) essential oil and its oleoresin, Flavour and Fragrance Journal, v. 3, 2006, № 3, 472 – 479.

[24] Yan J., K. Tang, M. Zhong, N. Deng - Determination of chemical components of volatile oil from *Cuminum cyminum* L. by gas chromatography-mass spectrometry, China Journal of Chromatography, v. 20, 2002, № 6, 569 - 572.

За контакти:

гл. ас. д-р Красимира Добрева, Технически колеж – Ямбол, Тракийски Университет – Стара Загора. krdobreva@mail.bg

Докладът е рецензиран.