

Подправките – източник на ароматични продукти

3. Черен пипер (*Piper nigrum* L.)

Красимира Добрева

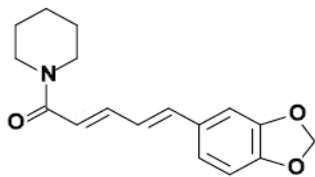
Abstract: Investigation on black pepper (*Piper nigrum* L.) and aromatic products derived from fruit - essential oil and extracts were carried out, as a suitable source of biologically active substances. The content of essential oil is 3.2 % and remains largely in its storage for a period of five years. 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 %), δ -3-carene (8,7 %), β -pinene (8,5 %) and α -pinene (7,1 %). 70% ethyl alcohol is a suitable solvent for black pepper extracts, rich in biologically active substances – essential oil, piperine and tannins.

Key words: black pepper, essential oil, extracts, tannins, piperine.

ВЪВЕДЕНИЕ

Черният пипер, известен като “кралят” на подправките, е най-разпространената и най-използваната подправка в света. Като суровина за получаване на ароматични продукти се използват незрелите и изсушени плодове на черния пипер (сачмоподобни, тъмнокафяви до черни, със силно грапава повърхност). Главните съставки, по които те се окачествяват, са етеричното масло (1 – 6,4 %) и лютивите алкалоиди (3 – 10 %) [1, 10]. В плодовете на черния пипер са установени и други биологичноактивни вещества – танини, полифеноли, флавоноиди, гликозиди и др. [7, 17].

В етеричното масло са идентифицирани около 104 ароматични съединения, предимно монотерпенови (70 - 80 %) и сескитерпенови (20 - 30 %) въглеводороди, и техните кислородни производни (5 - 6 %). Количествата на отделните компоненти варират в широки граници в зависимост от произхода и сорта на суровината, фазата й на зрелост, продължителността и начина на съхранение. [1, 8, 13, 14, 15, 16, 20].



пиперин

Основният алкалоид в черния пипер е пиперинът. На него се дължи парливият, “огнен” вкус на подправката. [1, 10, 18, 22].

В състава на черния пипер са установени и други алкалоиди – хавицин, изохавицин (геометричен изомер на пиперина), пиперитин (0,2 – 1,6 g/100g), пиперилин (0,2 до 0,3 g/100g) [18] и пиперанин [22].

Етеричното масло е с доказани антимикробни свойства спрямо различни микроорганизми [11, 20, 21] и антиоксидантно действие [20]. Намира приложение в ХВП – за ароматизиране на месни продукти, месни и рибни консерви, сосове, оцет, прахови подправки и др. [1].

Производството на екстракти от черен пипер е по-разпространено, което се дължи на по-богатия им и пълен състав. Освен етеричното масло (носител на мириза), те съдържат и нелетливите с водна пара органични съединения, като алкалоиди, пиперинова, изопиперинова и изофавицинова киселина, хлорофил, танини, смоли и глицеридно масло [1, 7, 19].

Индийският пиперов екстракт съдържа 20 – 28 об. % етерично масло, 40 – 42 % пиперин и под 0,001 % остатъчен разтворител [20].

С богатия химичен състав на екстрактите от черен пипер се обяснява тяхното антимикробно действие спрямо различни микроорганизми [11], както и изразеният им антиоксидантен ефект [9, 23].

Цел на настоящото изследване е да се анализират възможностите за получаване на ароматични продукти от сухи плодове на черен пипер – етерично масло и екстракт.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи.

Изследвани са плодове от черен пипер (*Piper nigrum* L.), закупени от търговската мрежа.

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

Влагата е определена чрез ацеотропна дестилация, % [6]

Съдържанието на етерично масло е определено чрез водна дестилация в лабораторен стъклен апарат на Британската фармакопея, модифициран от Балинова и Дяков, % (v/w) [6].

Съдържанието на ароматични вещества е определено с помощта на GC и GC/MS анализ.

› GC анализ: Газ-хроматограф с пламъчно-йонизационен детектор Agilent 7890A ; колона HP-INNOWax Polyethylene Glycol (60 m x 0,25 mm; филм 0,25 µm); 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.

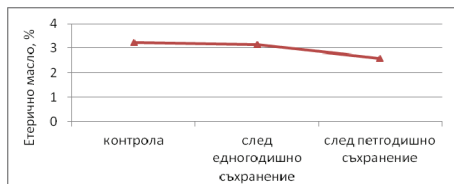
Като разтворител, за получаване на екстрактите, е използван етилов алкохол в две концентрации – 70% и 96 %. Технологичните параметри: хидромодул, температура и продължителност на екстракционния процес са от предишни наши изследвания [3, 5]. Отделянето на разтворителя от получените мисцели е чрез изпаряване на ротационен вакуум-изпарителен апарат при температура на водната баня 80 °C [6].

На екстрактите са определени: съдържание на етерично масло [6], дъбилни вещества [2] и пиперин [12].

Добивите на етерично масло и екстракт са изчислявани към абсолютно сухо вещество.

Резултати и обсъждане.

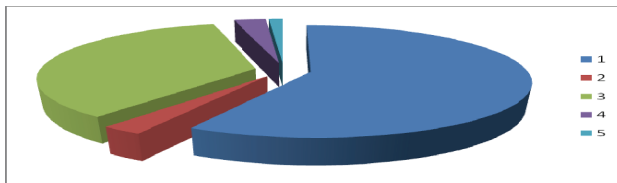
Съдържанието на етерично масло в изследваните плодове от черен пипер се изменя от 3,2 % през 3,1 % за едногодишен срок на съхранение до 2,6 % - за пет години, което е сравнимо с посочените данни в литературата - от 1 – 6,4 % [1]. Черният пипер запазва 96,9 % от етеричномасленото си съдържание за първата година и 81,3 % - при съхранение от пет години. Изменението на количеството му за периода на съхранение – една и пет години, е представено на фиг. 1.



Фиг. 1. Изменение на етеричномасленото съдържание в плодовете от черен пипер при съхранение за срок от пет години

По предварителни наши изследвания, в етеричното масло, получено от съхранени (пет години) плодове на черен пипер са идентифицирани 26 компонента (97,7 % от общия състав) [4]. Съдържанието на ароматични вещества в етеричното масло на черен пипер са представени на фиг.2. Преобладават монотерпеновите (58,1 %) и сескитерпеновите въглеводороди (35,3%).

Монотерпеновите въглеводороди 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 въглеводороди - от β -кариофилен (29,3 %); сескитерпеновите кислородни производни – от кариофиленоксид (2,8 %); ароматните съединения – от р-цимен (1,2 %).



Фиг.2. Съдържание на ароматични вещества в етерично масло от съхранени плодове на черен пипер, %; 1-монотерпенови въглеводороди; 2-монотерпенови кислородни производни; 3-сескитерпенови въглеводороди; 4- сескитерпенови кислородни производни; 5-ароматни съединения.

Сравнителни данни за съдържание на ароматични вещества в етерични масла от черен пипер, получени от плодове преди и след съхранението им, са представени в таблица 1.

Таблица 1. Съдържание на ароматични вещества в етеричните масла, получени от плодове на черен пипер, %

№	Компоненти	Съхранявани плодове (5 г.) [4]	Георгиев Е., А. Стоянова [1]	Boonburung (черен пипер с различен произход) [8]	Jirovetz [13]	Lawrence [14]
1	α -Пинен	7,1	0,3-13	2,36-3,41	6,40	5,33
2	Камфен	0,1	-	0,07-0,08	-	0,13
3	β -Пинен	8,5	2-15,8	4,66-5,73	10,02	9,63
4	Сабинен	14,2	0,2-19 (29)	2,83-7,62	-	-
5	δ -3-Карен	8,7	0,2-19 (38)	11,14-12,64	-	19,04
6	Мирцен	1,6	-	1,52-1,72	-	2,44
7	α -Феландрен	0,7	-	2,04-2,38	8,56	3,71
8	Лимонен	13,6	8,7-26	11,64-13,22	10,26	17,44
9	β -Феландрен	1,9	-	0,47-0,66	-	-
10	γ -Терпинен	0,2	-	0,20-0,27	-	-
11	p-Цимен	1,2	0,1-9,7	0,47-0,66	-	-
12	α -Терпинолен	0,2	-	0,63-0,83	-	-
13	Цис-сабинен хидрат	0,4	-	-	-	-
14	δ -Елемен	1,0	-	2,12-3,89	-	-
15	Копаен	0,9	-	0,89-2,97	-	-
16	Линалол	0,4	0,07-1,0	0,45-0,58	-	0,34
17	Транс- сабинен хидрат	0,3	-	-	-	-
18	β -Елемен	0,6	9,1	0,88-1,79	-	2,65
19	Терпинен-4-ол	0,6	-	0,17-0,39	-	0,10
20	β -Кариофилен	29,3	5,3-28,4(41,5)	29,87-38,83	7,29	28,36

21	α -Хумулен	1,6	-	1,82-2,49	-	1,79
22	β -Селинен	0,5	0,1-9,7	0,54-2,61	-	-
23	α -Селинен	0,3	-	0,56-2,08	-	-
24	δ -Кадинен	0,3	-	0,30-1,07	-	0,74
25	Кариофиленоксид	2,8	-	-	-	-
26	Спатуленол	0,8	-	-	-	-
27	Гермакрен	-	-	0,25-1,09	11,01	-
28	Цис- β -оцимен	-	-	-	3,19	-
29	α -Терпинеол	-	-	-	-	0,10
30	α -Копаен	-	-	-	-	1,87
31	β -Бизаболен	-	0,6-3	-	-	-

* - липсват данни или отсъства в маслото

По състав етеричното масло, получено от съхранени плодове на черен пипер, не се различава от данните в литературата, цитирани по-горе.

Предварително смлените плодове от черен пипер са екстрахирани със 70 и 96 % етилов алкохол [3, 5]. Получените добиви варират от 11,7 % до 15,8 % при хидромодул 1:8. Резултатите при хидромодул 1:10 са съответно: 11,7 % и 16,7 %.

Добивът на екстракт с 96 % етилов алкохол е по-висок при хидромодул 1:8 (9,6%), спрямо този при хидромодул 1:10 (7,4 %).

Най-висок добив се получава при екстракция със 70% етилов алкохол, хидромодул 1:10, 60 °C и 6 часа продължителност на процеса. По-подходящ като екстрагент се оказва етилов алкохол с концентрация 70%, потвърдено в предишни наши изследвания [3]

Екстрактите са силно вискозни течности, с тъмнозелен до кафяв цвят, с характерния за плодовете от черен пипер мирис.

На получените екстракти, в предишни наши проучвания, е определено съдържанието на дъбилни вещества и пиперин [3]. Количеството на дъбилни вещества в екстрактите е по-високо при хидромодул 1:10 (3,2-3,6 %). Степента на извличане на дъбилните вещества от плодовете на черния пипер при екстракция със 70 % етилов алкохол е от 25,5 до 40,3 % при хидромодул 1:8 и 37,4 - 59,6 % - при хидромодул 1:10.

Съдържанието на пиперин в получените екстракти е много близко и при двата хидромодула – 28,0 – 28,6 %. То е по-ниско от данните, посочени в литературата [1, 20], което се дължи на разликата в произхода на суровина.

Определено е съдържанието на етерично масло в екстрактите, получени със 70% етилов алкохол. Стойностите варират от 20,2 до 21,6 % за различните варианти на процеса. Данните потвърждават литературните [20] и показват, че екстрактите са богати на етерично масло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Черният пипер е подходяща суровина за получаване на ароматични продукти.

Съдържанието на етерично масло е 3,2 % и се запазва в значителна степен при съхранението му за срок от пет години, при подходящи условия. Ароматичните вещества са представени основно от β -кариофилен (29,3 %), сабинен (14,2 %), лимонен (13,6 %), δ -3-карен (8,7 %), β -пинен (8,5 %) и α -пинен (7,1 %).

70 % етилов алкохол е подходящ разтворител за получаване на екстракти от черен пипер, съдържащи етерично масло (21,6 %), пиперин (28,6 %) и дъбилни вещества (3,6 %).

Етаноловите екстракти от плодовете на черния пипер са по-богати по състав на биологично-активни вещества, което ги прави по-подходяща форма на ароматичен продукт.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Георгиев Е., А. Стоянова – Справочник на специалиста от ароматичната промишленост, Пловдив, БНАЕМПК, 2005.
- [2] Государственная фармакопея СССР, XI. 1990. Москва, Изд. “Медицина”, 281-282.
- [3] Добрева, К. - Технологични проучвания на екстракти от подправките - черен пипер (*Piper nigrum* L.), кимион (*Cuminum cyminum* L.) и кориандър (*Coriandrum sativum* L.), Дисертация, доктор , УХТ, Пловдив. 2009.
- [4] Добрева К. - Състав на етерични масла от съхранявани плодове на черен пипер (*Piper nigrum* L.), кимион (*Cuminum cyminum* L.) и кориандър (*Coriandrum sativum* L.), Научни трудове на Русенски университет "А. Кънчев", т.49, сер.9.2, 2010, 75-80.
- [5] Добрева К., А. Стоянова – Сравнително изследване на добивите от екстракция на плодове от черен пипер (*Piper nigrum* L.) и кимион (*Cuminum cyminum* L.), получени при преработката им самостоятелно и в смес, Научни трудове УХТ, т. 55, 2008, св. 1, 245 – 250.
- [6] Стоянова, А., Е Георгиев, Т. Атанасова - Ръководство за лабораторни упражнения по Технология на етеричните масла, Пловдив, Акад. Изд. УХТ, 2007.
- [7] Boelens M., H. Boeleus - The Chemical and Sensory Evaluation of edible oleoresins, Perfumer & Flavorist, v. 25, 2000, № 4,10 – 23.
- [8] 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.
- [9] Dang M., M. Takacsova, D. Nguyen, K. Kristianova - The influence of extracts and essential oils from various spices on the oxidation stability of lard, Czech Journal of Food Sciences UZPI (Czech Republic), v. 18, 2000, 153 - 154.
- [10] 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.
- [11] Ertürk Ö. - Antibacterial and antifungal activity of ethanolic extracts from eleven spice plants, *Biologia*, v. 61, 2006, № 3, 275 - 278.
- [12] Graham H. - Quantitative Determination of Piperine. II. Direct Determination whit Phosphoric Acid, Journal of Food Science, v. 40, 1965, №4, 651 – 655.
- [13] 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.
- [14] Lawrence B. – Progress in essential oils, Perfumer and Flavorist v. 27, 2002, № 3, 48 - 58.
- [15] 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.
- [16] Orav A., I. Stulova, T. Kailas, M. Muurisep - 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.
- [17] Pradeep U., P. Geervani, B. Eggum - Common Indian spices: nutrient composition, consumption and contribution to dietary value, Plant Foods for Human Nutrition, v. 44, 1993, № 2, 137 - 148.
- [18] Schulz H., M. Baranska, R. Quilitzsch, W. Schutze, G. Losing - Characterisation of pepper and pepper oleoresins by fourier-transform raman spectroscopy, XIXth International Conference on Raman Spectroscopy Gold Coast, Queensland, Australien, 2004, 409 - 410.

[19] Shaikh J., R. Bhosale, R. Singhal - Microencapsulation of black pepper oleoresin, Food Chemistry, v. 94, 2006, № 1, 105 - 110.

[20] 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.

[21] Souza E., T. Stamford, E. Lima, V. Trajano, J. Filho - Antimicrobial effectiveness of spices: an approach for use in food conservation systems, Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 48, 2005, № 4, 549 - 558.

[22] Traxler J. - Piperanine, a pungent component of black pepper, Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 19, 1971, № 6, 1135 – 1138.

[23] Yanishlieva N., E. Marinova, J. Pokorný - Natural antioxidants from herbs and spices, European Journal of Lipid Science and Technology, v. 108, 2006, № 9, 776 - 793.

За контакти:

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

Докладът е рецензиран