

*Marta Kozłowska-Lewecka, Wiktor Wesołowski<sup>1,2)</sup>, Joanna Borowiecka*

## ANALIZA SKŁADNIKÓW OLEJKU PIEPRZU CZARNEGO I BIAŁEGO OZNACZONE TECHNIKĄ GC/MS\*

Zakład Środków Zapachowych Katedry Kosmetologii Wydziału Farmaceutycznego  
Uniwersytetu Medycznego w Łodzi  
Kierownik: dr hab. *J. Borowiecka*

<sup>1)</sup> Zakład Toksykologii Katedry Bromatologii i Toksykologii  
Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Medycznego w Łodzi  
Kierownik: prof. dr hab. *A. Sapota*

<sup>2)</sup> Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi  
Kierownik: prof. dr hab. *S. Czerczak*

*Oznaczono zawartość procentową olejku eterycznego w owocach pieprzu czarnego i białego oferowanych przez komercyjne firmy na rynku krajowym. Wykorzystując technikę GC/MS oznaczono skład jakościowy i ilościowy pozyskanych olejków eterycznych. Porównawczo wykonano oznaczenie GC/MS olejku pieprzowego znajdującego się w komercyjnej sprzedaży.*

Hasła kluczowe: pieprz, olejek eteryczny, GC/MS.

Key words: pepper, essential oil, GC/MS.

Pieprz jest najpopularniejszą i najszerzej stosowaną przyprawą w kuchniach świata. Owoce pieprzu w sztuce kulinarnej używane są: rozgniecione, zmielone lub w całości, harmonizują ze wszystkimi przyprawami, z wyjątkiem pieprzu cayenne, chilli i papryki (1). Odznacza się ostrym, silnie palącym smakiem, który nadaje przyprawie piperyna. Pieprz czarny jest najostrzejszy i najbardziej popularny. Wysoką jakość posiadają ziarna matowe, duże i dorodne (2).

Pieprz biały i czarny są owocami tej samej pnącej rośliny (*Piper nigrum* L.), uprawianej w klimacie podzwrotnikowym, lecz zebrane w różnych stadiach jej dojrzałości. Pieprz czarny jest owocem niedojrzałym i wysuszonym, a biały dojrzałym z usuniętą otoczką. Ziarna białego pieprzu są delikatniejsze w smaku i bardziej subtelne niż pieprzu czarnego (1, 3).

Skład pieprzu czarnego jest różny w zależności od kraju pochodzenia i odmiany, zawiera: do 2,6% olejku eterycznego, 13% wody, 12% substancji azotowych, 7% tłuszczu, 33,5% skrobi, 13% celulozy, 15% substancji rozpuszczalnych nieazotowych, 0,2–2% żywic i 7% piperyny. Skład pieprzu białego różni się od składu pieprzu czarnego większą ilością skrobi, a mniejszą zawartością celulozy, alkaloidów i olejków eterycznych. W jego składzie znajduje się średnio: 13,7% wody, 11,7% substancji azotowych, 0,8% olejków eterycznych, 6,6% tłuszczu, 55% skrobi, 6%

---

\* Praca finansowana przez Uniwersytet Medyczny w Łodzi (badania statutowe: 503/3-066-03/503-01).

substancji nierozpuszczalnych nieazotowych, 4,5% celulozy, 0,7–2% żywicy i 6% piperyny. Skórka pieprzu zawiera 24–27% celulozy i 3,6–4,7% piperyny. Olejek pieprzowy nie zawiera piperyny, ponieważ nie jest ona lotna z parą wodną (4–6). Głównymi składnikami biologicznie czynnymi owoców pieprzu czarnego są amidy kwasowe: piperyna (4–10%), piperoleina, piperanina, piperylina, piperetyna, izopiperyna, chawicyna i izochawicyna (do 1%) (1).

Pieprz biały i czarny są narażone na zanieczyszczenia mikrobiologiczne, takie jak: pleśń, drożdże, bakterie i mykotoksyny, np. Ochratoksyna A. Celem odkażenia poddawany jest promieniowaniu jonizującemu lub fumigacji za pomocą tlenu etylenu i gorącej pary (7, 8).

Olejek pieprzowy otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną uszkodzonych i niepełnowartościowych owoców *Piper nigrum* L. lub miąższu pieprzowego. Bezbarwna lub jasnozielona ciecz o pieprzowym zapachu z nutą terpenową i ziołowym podtonem oraz niepalącym smakiem. W olejku z owoców pieprzu stwierdzono, że głównymi składnikami są:  $\beta$ -kariofilen (29,9%), limonen (13,2%),  $\beta$ -pinen (7,9%), sabinen (5,9%),  $\beta$ -bisabolen (3,9%) i tlenek kariofilenu (3,9%) (1, 9).

Pieprz nie jest surowcem farmakopealnym, ale w lecznictwie jest szeroko stosowany. Liście i owoce pieprzu oraz jego olejek odznaczają się działaniem: antyseptycznym, przeciwbakteryjnym (porównywalne z syntetycznymi antybiotykami), obniżającym gorączkę, przeciwskurczowym, moczopędnym, przeczyszczającym, pobudzającym i stymulującym umysł. Stosowany jest przy braku apetytu oraz w zaburzeniach układu pokarmowego, zapobiega zatruciom pokarmowym, w leczeniu lęków i epilepsji oraz jako środek: hemostatyczny, przeciwzapalny, ściągający, wzmacniający system immunologiczny i pobudzający układ krążenia. Wspomaga leczenie chorób układu oddechowego (1, 4, 10, 11, 12, 13).

W aromaterapii olejek pieprzowy polecany jest w apatii i stanach depresyjnych. Inhalacja olejkami łagodzi objawy przeziębienia, kataru i kaszlu, a masaż aromaterapeutyczny z dodatkiem olejku poprawia krążenie krwi i uśmierza bóle mięśniowe, reumatyczne i artretyczne. W żywieniu olejek z pieprzu białego pełni rolę przeciwutleniacza i zmiatacza wolnych rodników (5, 11).

Pieprz jest środkiem owadobójczym, insektobójczym, a jego ekstrakt jest użyteczny jako biopestycyd (14).

## MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań był ziarnisty pieprz biały – 1 i czarny – 2 oraz olejek pieprzowy – 3, zakupione w hipermarketach na terenie kraju. Surowce pochodziły z firm sygnowanych: A – Danpex; B – Apetita; C – Kotanyi; D – Dary Natury; E – Kamis; F – Prymat.

Przygotowanie materiału do badań. Zakupione ziarniste surowce rozcie-rano w moździerzu.

Wykonanie oznaczenia. Oznaczenie zawartości % olejku eterycznego w surowcu 1 i 2 wykonano wg F.P.VI, metodą bezpośrednią, używając  $5,00 \pm 0,01$  g rozdrobnionego surowca i  $250 \text{ cm}^3$  wody destylowanej. Odczytaną objętość olejku przeliczano na 100 g surowca. Dla surowca z każdej firmy wykonano po pięć prób.

Analiza jakościowa i ilościowa techniką GC/MS.

Olejki 1-3 poddano analizie jakościowej i ilościowej techniką GC/MS, używając aparatury i metody opisanej we wcześniejszej pracy, stosując kolumnę Inferno (15).

Analiza statystyczna. Wykonano za pomocą programu komputerowego Statistica 8. Błąd średni kwadratowy wartości średniej obliczano stosując rozkład *t*-Studenta.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość procentowa olejku w owocach pieprzu białego i czarnego decyduje o ich wartościach smakowych i aromacie.

W tab. I przedstawiono zawartość procentową olejku w pieprzu białym – 1 firm sygnowanych A – D i czarnym – 2 firm C – F. Rezultaty badań wskazują, że firmy A-F proponują pieprz 1 i 2 o różnej zawartości procentowej olejku. Owoce pieprzu 1 zawierają od 0,42% do 0,55% olejku. W surowcu firm C i D stwierdzono wyższą zawartość olejku (0,55%) niż w surowcach firmy A i B, odpowiednio 0,48% i 0,42%.

Table 1. Zawartość procentowa olejku eterycznego w pieprzu czarnym i białym wybranych firm

Table 1. Per cent content of essential oils in the black and white pepper grades obtained from selected

Surowiec	Firma	Zawartość (%) olejku w owocach pieprzu	Zawartość (%) olejku wg danych literaturowych (1)
1	A	0,48 ± 0,10	0,5–1,5
	B	0,42 ± 0,18	
	C	0,55 ± 0,06	
	D	0,55 ± 0,11	
2	C	0,82 ± 0,02	0,5–2,6
	D	0,80 ± 0,06	
	E	0,83 ± 0,04	
	F	0,77 ± 0,05	

Zawartość % olejku w pieprzu 2 firm C-F jest na poziomie 0,77–0,83%. Najwyższą jego zawartość stwierdzono w surowcu firm sygnowanych C i E, wynosi odpowiednio 0,82% i 0,83%. Firma sygnowana D oferuje owoce pieprzu 2 o zawartości olejku większej (0,80%) niż firma F (0,77%), lecz mniejszej niż firmy C i E.

Dane zamieszczone w literaturze wskazują, że zawartość olejku w pieprzu 1 wynosi 0,5–1,5%, a w pieprzu 2 od 0,5% do 2,6% (1).

Wykonana analiza GC/MS składników w otrzymanych olejkach z owoców pieprzu 1 i 2 oraz w komercyjnym olejku pieprzowym – 3 pozwoliła stwierdzić obecność 31 składników. W tab. II przedstawiono składniki i ich zawartość % w olejku 1, 2 i 3. W analizowanych olejkach 1–3 stwierdzono obecność:  $\alpha$ -felandrenu,  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinenu, kamfenu, *p*-cymenu, D-limonenu,  $\alpha$ -kubebenu,  $\delta$ -kadinenu, kariofilenu i jego tlenku, należących do klasy węglowodorów monoterpenowych, seskwiterpenowych

i ich tlenowych pochodnych. Z porównania danych zamieszczonych w tab. II wynika, że w największym stężeniu spośród wymienionych związków były  $\alpha$ -pinen i kariofilen.

Tab e l a II. Składniki analizowanych olejków pieprzowych (%)

Table II. Components of analysed peppers oils (%)

Związek	Olejek z pieprzu			Dane literaturowe	Literatura
	1	2	3		
$\alpha$ -felandren	2,04	5,42	2,70	0,1–9,8	(16)
$\alpha$ -pinen	28,20	22,68	17,97	1,7–14,6	(16)
kamfen	0,19	0,16	0,34	0–0,6	(16)
$\beta$ -felandren	–	13,62	9,53	0,30	(3)
$\beta$ -pinen	10,14	6,75	9,53	0–23,90	(16)
$\beta$ -mircen	1,78	2,11	–	0–18,60	(16)
$\alpha$ -terpinen	–	0,23	3,32	0,20	(3)
<i>p</i> -cyment	2,88	1,40	0,62	0–6,20	(4)
<i>D</i> -limonen	18,00	13,91	14,16	8,30–23,80	(16)
$\gamma$ -terpinen	–	–	0,41	0–0,50	(16)
$\beta$ -terpineol	–	1,24	0,56	0–1,76	(4)
$\delta$ -terpinen	–	0,56	0,51	0,20	(3)
terpinen-4-ol	–	0,29	0,48	0–0,90	(16)
$\alpha$ -kubeben	0,62	2,55	4,59	0,10–6,80	(4)
$\alpha$ -gurjunen	–	0,09	0,19	0–2,1	(16)
kariofilen	23,92	18,62	28,63	6,40–47,50	(4)
$\gamma$ -muuroolen	–	0,16	0,42	0–5,10	(5)
$\beta$ -kubeben	–	–	0,32	0,30	(5)
$\delta$ -kadinen	0,46	1,09	1,62	0–1,80	(16)
tlenek kariofilenu	3,74	1,09	0,84	0,20–6,00	(16)
$\alpha$ -tujen	0,11	–	–	0–3,60	(16)
$\beta$ -tepinen	0,28	–	–	0–0,61	(16)
$\alpha$ -humulen	0,25	–	–	0–2,70	(16)
3-karen	0,53	0,81	–	0–21,00	(16)
$\alpha$ -terpineol	0,14	–	–	0–0,30	(16)
$\delta$ -elemen	1,50	1,66	–	0,50	(5)
$\beta$ -elemen	0,45	1,00	–	0–2,40	(16)
tlenek humulenu	0,27	–	–	<0,05	(3)
spatulenol	2,75	1,17	–	0	(3)
$\alpha$ -selinen	0,32	1,04	–	0–4,20	(16)
$\alpha$ -guajen	–	0,37	–	0–3,00	(16)

Dwa izomeryczne bicykliczne węglowodory monoterpenowe  $\alpha$ -pinen i  $\beta$ -pinen w analizowanych olejkach 1–3 oznaczono w stężeniu, odpowiednio 17,97–28,20% i 6,75–10,14%. Dane literaturowe wskazują, że średnia zawartość %  $\alpha$ -pinenu w olejku pieprzowym wynosi 1,7–14,6%, a  $\beta$ -pinenu do 23,9%. Najwyższe stężenie  $\alpha$ -pinenu (28,20%) stwierdzono w olejku 1, a najniższe w olejku 3 (17,97%). Izomeryczny  $\beta$ -pinen w najwyższym stężeniu był w olejku 1 (10,14%), a w najniższym w olejku 2 (6,75%). Stwierdzono, że analizowane olejki 1–3 zawierają więcej  $\alpha$ -pinenu (17–28%), niż wskazują dane zamieszczone w literaturze (1,7–14%), a  $\beta$ -pinenu poniżej górnej wartości. Obecność  $\alpha$ -pinenu i  $\beta$ -pinenu wnosi do zapachu olejku nuty ciepłe, żywiczne i sosnowe. W aromatach spożywczych  $\beta$ -pinen używany jest do nadania smaku i aromatu owoców cytrusowych i tropikalnych.

Związek  $\alpha$ -felandren, o zapachu cytrusowym, pieprzowo-drzewnym z nutami mięty, w najwyższym stężeniu znajdował się w olejku 2 (5,42%), a w olejku 1 i 3 odpowiednio 2,04% i 2,70%. Dane zamieszczone w piśmiennictwie wskazują, że składnik obecny jest olejku w stężeniu od 0,1 do 9,8%. Analiza olejku 2 i 3 pozwoliła stwierdzić, że  $\beta$ -felandren występuje w stężeniu odpowiednio 13,62% i 9,53%. Związek ten odznacza się terpenowym zapachem z nutami mięty.

Smak ostry, kamforowy, podobny do terpentyny nadaje olejkom pieprzowym kamfen. Został stwierdzony w najwyższym stężeniu w olejku 3 (0,34%), a olejki 1 i 2 zawierały związek w ilości, odpowiednio 0,19% i 0,16%. Średnia zawartość % kamfenu w olejku pieprzowym wg danych zawartych w literaturze wynosi do 0,6%.

Węglowodór monoterpenowy *p*-cymen wnoszący do olejku pieprzowego zapach przyprawowy, w analizowanych olejkach 1–3 był w stężeniu od 0,62% do 2,88%. W olejku 2 związek stwierdzono w stężeniu 1,40%. Zawartość *p*-cymenu w analizowanych olejkach była zgodna z danymi zawartymi w literaturze (do 6,20%).

Kolejny związek o budowie monoterpenowej D-limonen, wnoszący do olejków 1–3 zapach owoców cytrusowych, stwierdzony został w stężeniu od 13,91% do 18,00%. W największej ilości był w olejku 1 (18,00%), a w olejkach 2 i 3 w stężeniu mniejszym (13,91% i 14,61%). Oznaczane olejki eteryczne 1–3 zawierają związek w stężeniu zgodnym z danymi literaturowymi (do 6,20%).

W grupie tlenowych pochodnych węglodorów monoterpenowych zidentyfikowano związki takie, jak: terpinen-4-ol,  $\alpha$ - i  $\beta$ -terpineol.

Terpinen-4-ol został stwierdzony w olejkach 2 i 3 (0,29% i 0,48%), a jego obecności nie stwierdzono w olejku 1. Oznaczone stężenia terpinen-4-olu są zgodne z danymi zamieszczonymi w literaturze (do 0,9%). Składnik wpływa na smak i aromat olejku. Nadaje smak słodki, mentolowy, tropikalnych owoców i zapach świeży, zielony. Związek,  $\alpha$ -terpineol o smaku drzewnym z niuansami cytryny oraz zapachu żywicznym i lekko kwiatowym, został stwierdzony jedynie w olejku 1 (0,14%). Olejki 2 i 3 zawierały  $\beta$ -terpineol w stężeniu, odpowiednio 1,24% i 0,56%. Składnik nadaje ostry i ziemisty aromat.

W analizowanych olejkach 1–3 stwierdzono obecność seskwiterpenów takich, jak:  $\alpha$ - i  $\beta$ -kubeben,  $\delta$ -kadinin,  $\gamma$ -muurolen,  $\beta$ - i  $\delta$ -elemen,  $\alpha$ -selinen,  $\alpha$ -guajen, kariofilen i jego tlenową pochodną, tlenek humulenu i spatulenol.

$\alpha$ -Kubeben o zapachu ziołowo-woskowym, został zidentyfikowany w analizowanych olejkach w ilości od 0,62% do 4,59%. Dane zawarte w literaturze wskazują, że

związek znajduje się w olejku pieprzowym w stężeniu 0,10–6,80%. Izomer,  $\beta$ -kubenben o zapachu cytrusowym stwierdzono jedynie w olejku 3 (0,32%).

Składnik,  $\delta$ -kadinen jest w olejkach 1–3 w stężeniu od 0,46% do 1,62%. Dane zamieszczone w literaturze wskazują, że w olejku pieprzowym powinien znajdować się do 1,80%.

Kariofilen odznacza się tłuszczowym, ostrym, korzenno-cytrusowym smakiem i słodkim, przyprawowo-korzennym zapachem. W analizowanych olejkach znajduje się w stężeniu od 18,62% do 28,63%, a jego tlenek o zapachu słodkim, pikantnym z tonami suchego drewna i ostrym smaku, w ilości 0,84–3,74%.

W olejku 3 nie stwierdzono związków takich, jak:  $\beta$ -mircen,  $\alpha$ -tujen,  $\beta$ -terpienen,  $\alpha$ -humulen i jego tlenek, 3-karen,  $\alpha$ -terpineol, spatulenol,  $\alpha$ -selinen,  $\alpha$ -guajen i  $\beta$ - i  $\delta$ -elemen, które obecne były w olejkach 1 i 2, a stwierdzono  $\gamma$ -terpienen,  $\beta$ -kubenben, których nie zawierały olejki 1 i 2.

## WNIOSKI

1. Przedstawione w pracy wyniki badań wskazują, że zawartość procentowa olejku w pieprzu białym firm sygnowanych C i D jest zgodna z danymi literaturowymi (0,5–1,5%), a firmy A i B oferują surowiec z nieznacznie mniejszą zawartością olejku (0,42% i 0,48%).

2. Procentowa zawartość olejku (0,77–0,83%) w pieprzu czarnym oferowanym przez komercyjne firmy (C – F) na rynku krajowym jest zgodna z danymi zamieszczonymi w piśmiennictwie (0,5–1,5%).

3. Analiza GC/MS pozyskanych olejków pieprzowych i olejku pieprzowego dostępnego w komercyjnej sprzedaży wskazuje na zróżnicowanie ich składu i zawartości procentowej związków.

M. Kozłowska-Lewecka, W. Wesołowski, J. Borowiecka

## ANALYSIS OF CONTENTS OF ESSENTIAL OILS IN WHITE AND BLACK PEPPER DETERMINED BY GC/MS

### Summary

The study presents the percentage of essential oil in the white and black pepper marketed in Poland by commercial companies and the qualitative and quantitative analysis of oils obtained from the pepper samples and of commercial pepper oil, performed by GC/MS. Determinations of the percentage of oil in white and black pepper have revealed that the commercially available white pepper contains 0.42–0.55%, and black pepper 0.77–0.83% of essential oils. The results of determination of essential oils in white pepper marketed by the two companies, and in black pepper marketed by four companies are in line with the relevant literature data (0.5–1.5% and 0.5–2.6% respectively); the two companies market white pepper with a slightly lower content of essential oils. GC/MS analysis of the oils produced during the experiment and of the pepper oil purchased in a supermarket showed the presence of 31 components of the monoterpene and sesquiterpene hydrocarbon classes and their oxygen derivatives. The results of analysis of the components of the oils indicate that the highest concentrations were those of  $\alpha$ -pinene (17.97–28.20%) and caryophyllene (18.62–28.63%).

## PIŚMIENNICTWO

1. *Lis A.*: Olejek pieprzowy. *Aromaterapia* 2005, 2: 5-11. – 2. *Rumińska A., Ożarowski A.*: Leksykon roślin leczniczych. PWRiL, Warszawa, 1990. – 3. *Renjie L., Shidi S., Yongjun M.*: Analysis of volatile oil composition of the peppers from different production. *Med. Chem. Res.*, 2010; 2: 157-165. – 4. *Sasidharan I., Menon A.N.*: Comparative chemical composition and antimicrobial activity of berry and leaf essential oils of *Piper nigrum* L. *Int. J. Biol. Med. Res.*, 2010; 1: 215-218. – 5. *Kapoor I.P.S., Singh B., Singh G., De Heluani C.S., De Lampasona M.P., Catalan C.A.N.*: Chemistry and *in vitro* antioxidant activity of volatile oil and oleoresins of black pepper (*Piper nigrum*). *J. Agric. Food Chem.*, 2009; 57: 5358-5364. – 6. *Cao X., Ye X., Lu Y., Yu Y., Mo W.*: Ionic liquid – based ultrasonic – assisted extraction of piperine from white pepper. *Analytica Chimica Acta*, 2009; 2: 47-51. – 7. *Jalili M., Jinap S., Radu S.*: Natural occurrence of Ochratoxin A contamination in commercial black and white pepper products. *Mycopathology*, 2010; 4: 251-258. – 8. *Thankamani V.L., Giridhar R.N.*: Fermentative production of white pepper using indigenous bacterial isolates. *Biotech. Bioprocess Eng.*, 2004; 6: 435-439. – 9. *Brud W.S., Konopacka-Brud I.*: Pachnica apteka. Oficyna Wydawnicza MA, Łódź, 2008. – 10. *Wadikar D.D., Majumdar T.K., Nanjappa C., Premvalli K.S., Bawa A.S.*: Development of shelf stable pepper based appetizers by response surfact methodology (RSM). *Food Sci. Techn.*, 2008; 8: 1400-1411.
11. *Agbor G.A., Vinson J.A., Oben J.E., Ngpgang J.Y.*: Comparative analysis of the *in vitro* antioxidant activity of white and black pepper. *Nutrition Res.*, 2006; 12: 659-663. – 12. *Bourbonnains-Spear N., Awad R., Maquin P., Cal V., Sanchez-Vindas P., Poveda L., Arnason J.T.*: Plant use by the Q'Eqchi' Maya of Belize in ethnopsychiatry and neurological pathology. *Econ. Bot.*, 2005; 59: 326-336. – 13. *van Wyk B.E., Wink M.*: Rośliny lecznicze świata. MedPharm Polska, Wrocław, 2008. – 14. *Scott I.M., Jansen H.R., Philogene B.J.R., Arnason J.T.*: A review of *Piper* spp. (*Piperaceae*) phytochemistry, insecticidal activity and mode action. *Phytochem. Res.*, 2008; 7: 65-75. – 15. *Borowiecka J., Wesolowski W.*: Składniki wyrobów perfumeryjnych zawierających zieloną herbatę analizowane techniką GC/MS. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2010; 4: 445-451. – 16. *Lawrence B.M.*: Progress in essential oils. *Perf. Flav.*, 2010; 5: 48-57.

Adres: 90-151 Łódź, ul. Muszyńskiego 1.