

# chemia

## Technologies of essential oils *Technologie olejków eterycznych*

Rafał Rachwałik  
Grzegorz Kurowski  
Elżbieta Vogt  
Otmar Vogt

Kraków 2020



Cracow University  
of Technology

# chemia

Technologies of essential oils  
*Technologie olejków eterycznych*

Rafał Rachwalik  
Grzegorz Kurowski  
Elżbieta Vogt  
Otmar Vogt

Kraków 2020



CHAIRMAN OF THE CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS EDITORIAL BOARD  
PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ  
Tadeusz Tatar

CHAIRMAN OF THE SCIENTIFIC BOARD  
PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH  
Józef Gawlik

SERIES EDITOR – CHEMISTRY/ REDAKTOR SERII – CHEMIA  
Radomir Jasiński

SCIENTIFIC EDITOR/ REDAKTOR NAUKOWY  
Elżbieta Sikora

REVIEWERS/ RECENZENTKI  
Anna Kiełtyka-Dadasiewicz  
Małgorzata Tabaszewska

PROJECT COORDINATORS/ KOORDYNATORZY PROJEKTU  
Otmar Vogt  
Małgorzata Kowalczyk

PUBLISHING EDITOR/ REDAKTOR WYDAWNICZY  
Agnieszka Filosek

PROOFREADING/ KOREKTA  
Małgorzata Sikora

TRANSLATION/ TŁUMACZENIE  
LINGUA LAB s.c.

TYPESETTING/ SKŁAD I ŁAMANIE  
Anna Pawlik

COVER DESIGN/ PROJEKT OKŁADKI  
Karolina Szafran

This text was published as a part of the project 'Excellence programming – PK XXI 2.0 Cracow University of Technology development program for the years 2018–22'.  
Funding from EU: 18,048,774.96 PLN

© Copyright by Cracow University of Technology

© Copyright by Rafał Rachwałik<sup>1</sup>, Grzegorz Kurowski<sup>1</sup>, Elżbieta Vogt<sup>2</sup>, Otmar Vogt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Cracow University of Technology

<sup>2</sup> AGH University of Science and Technology

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Online edition  
eISBN 978-83-66531-31-4

36 publisher's sheets (18 – English version, 18 – Polish version)

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; 12 628 37 25, fax 12 628 37 60  
wydawnictwo@pk.edu.pl  
www.wydawnictwo.pk.edu.pl  
Correspondence address: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków



European Union  
European Social Fund



## *Technologies of essential oils*

## TABLE OF CONTENTS

1. Introduction.....	8
2. History of essential oils.....	9
3. Safety of use of essential oils .....	14
4. Global market of essential oils.....	20
5. Methods for preparation of essential oils.....	36
5.1. Laboratory methods for preparation of essential oils.....	36
5.1.1. Steam distillation.....	36
5.1.2. Hydrodistillation .....	39
5.1.3. Cold pressing .....	42
5.1.4. Extraction as a method supporting production of modified essential oils.....	43
5.2. Industrial methods for preparation of essential oils .....	47
5.2.1. Methods based on the steam distillation process.....	47
5.2.1.1. Hydrodistillation.....	49
5.2.1.2. Water-steam distillation .....	50
5.2.1.3. Direct steam distillation.....	52
5.2.2. Cold pressing methods .....	54
5.2.2.1. Pelatrice process .....	57
5.2.2.2. Sfumatrice process .....	59
5.2.2.3. FMC process .....	60
5.2.2.4. Brown Inc. process.....	62
6. Methods for examination of essential oils .....	65
6.1. Classic methods for examination of essential oils.....	65
6.2. Instrumental methods for examination of essential oils .....	69
7. Applications of essential oils.....	73
8. Characterisation of selected essential oils.....	81
8.1. Essential oils obtained from blossom and buds .....	88
8.1.1. Rose oils.....	88
8.1.1.1. Damask rose oil.....	89
8.1.1.2. Cabbage rose oil.....	92
8.1.2. Carnation flower oil .....	95
8.1.3. Neroli oil.....	97

8.1.4. Ylang-ylang oil.....	99
8.1.5. Common lilac oil.....	102
8.1.6. Lavender oil.....	104
8.1.7. Lavandin oil .....	108
8.1.8. Clove buds oil .....	110
8.2. Essential oils obtained from fruits.....	112
8.2.1. Sweet orange oil.....	112
8.2.2. Lemon oil .....	114
8.2.3. Grapefruit oil .....	117
8.2.4. Bergamot oil.....	119
8.2.5. Lime oil.....	122
8.2.6. Mandarin oil .....	124
8.2.7. Juniper oil.....	127
8.2.8. May chang oil.....	129
8.2.9. Anise oils .....	131
8.2.9.1. Anise oil (from <i>Pimpinella anisum</i> ) .....	131
8.2.9.2. Star anise oil.....	133
8.2.10. Carui oil.....	135
8.3. Essential oils obtained from leaves, stalks and twigs.....	137
8.3.1. Geranium oil.....	137
8.3.2. Lemon myrtle oil.....	140
8.3.3. Citronella oil .....	143
8.3.4. Lemongrass oil.....	146
8.3.5. Palmarosa oil.....	148
8.3.6. Mint oils.....	150
8.3.6.1. Peppermint oil.....	150
8.3.6.2. Field mint oil .....	153
8.3.6.3. Spearmint oil .....	156
8.3.7. Patchouli oil .....	158
8.3.8. Melissa oil.....	160
8.3.9. Rosemary oil .....	162
8.3.10. Sage oils .....	165
8.3.10.1. Common sage oil .....	165
8.3.10.2. Clary sage oil.....	167
8.3.11. Oregano oil.....	170
8.3.12. Basil oil .....	171
8.3.13. Thyme oil.....	174
8.3.14. Bitter orange leaf oil (petitgrain).....	176
8.3.15. Eucalyptus oil.....	179
8.3.16. Tea tree oil .....	182
8.3.17. Niaouli oil.....	184

8.3.18. Cajeput oil .....	187
8.3.19. Wintergreen oil.....	189
8.3.20. Cypress oil.....	191
8.3.21. Cinnamon leaves oil.....	193
8.3.22. Spruce oils .....	196
8.3.22.1. Common spruce oil .....	196
8.3.22.2. Black spruce oil.....	198
8.3.23. Pine oil.....	200
8.3.24. Fir oils .....	202
8.3.24.1. Silver fir oil .....	202
8.3.24.2. Siberian fir oil (pichta oil) .....	204
8.4. Essential oils obtained from wood, resin and bark .....	206
8.4.1. Sandalwood oil .....	206
8.4.2. Rosewood oil.....	209
8.4.3. Cedarwood oils.....	211
8.4.3.1. Eastern redcedar oil.....	211
8.4.3.2. Atlas cedar oil.....	214
8.4.3.3. Himalayan cedar oil.....	216
8.4.4. Camphor oil .....	219
8.4.5. Olibanum oil .....	221
8.4.6. Cinnamon bark oil .....	224
8.5. Essential oils obtained from seeds.....	227
8.5.1. Cardamom oil.....	227
8.5.2. Carrot seed oil.....	229
8.6. Essential oils obtained from roots and rhizomes .....	232
8.6.1. Ginger oil.....	232
8.6.2. Vetiver oil .....	234
Literature .....	480
Summary .....	506
Streszczenie .....	506
Zusammenfassung.....	507

## 1. INTRODUCTION

Industrial-scale production of essential oils evolved through ages, starting from very labour-consuming techniques as mechanical extraction from pericarp of citrus fruit, *enfleurage* from flower petals, to hydrodistillation techniques and steam distillation. For collection of mixtures rich in essential oils, also extraction techniques are used. These techniques changed over the centuries. Different extraction methods and various solvents were used. In more recent solutions, even supercritical solvents are used. However, these techniques do not lead to preparation of pure essential oils, although they have been playing and are still playing important roles in the industry.

The monograph depicts an outline of the history of methods for essential oils collection by humans, inseparable from catering to the need of their use in ever new applications or using new application techniques. Also, the safety aspect of use of essential oils is considered. Thus far, many of the threats to human health have been resulting from the lack of knowledge on actual composition of these oils and lack of awareness of the impact of these compounds on human organism. The evaluation of safety of essential oils use possible today results from better analytical methods and abilities to examine the impact of chemical compounds on human organism in a much broader range than before.

Laboratory and industrial methods of collection of essential oils are discussed in the monograph, as well as methods of investigation of their properties. Examples of essential oils are characterised in detail, classifying them in respect of plant parts, from which they are obtained. Therefore, essential oils obtained from: blossoms and flower buds, fruits, seeds, leaves, stalks and twigs, from bark and directly from wood, from resins, roots and rhizomes, are distinguished.

Additionally, exemplary chromatograms for commercial essential oils described in the monograph are presented. The analysis has been carried out in the laboratory of Department of Organic Technology and Refinery Processes, Cracow University of Technology, using a gas chromatograph with a flame ionisation detector, equipped with a VF-1ms capillary column (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm).

Illustrations without sources were created by the authors.

## 2. HISTORY OF ESSENTIAL OILS

As a result of their evolution many plants developed the ability to accumulate volatile odoriferous substances in different organs. The substance serve various purposes in plants. The necessity to attract insects which were to pollinate the flowers, resulting from the stationary mode of life of plants, caused the essential oils to appear in flowers and buds. The oils which were to ensure adequate space for the plant by blocking growth of competitive individuals, including their own seedlings, appeared in leaves, bark, and roots. Volatile compounds protecting from pathogens could be placed in any part of the plant, including roots, rhizomes, bark, resin, as well as in seeds and fruits. Due to this very broad use of essential oils by plants, we can obtain this group of compounds practically from every plant part today. Selection of the source depends on the composition and purpose of a given oil, and its content in a given plant part.

Humans found out the merits of essential oils very early. In a natural way, they were discovering roles and properties of substances emitted by plants to the environment by observation of nature surrounding them. Humans were noticing that the fragrant substances were not only driving away or attracting insects or other animals, but also affecting the humans themselves. Some of these substances were able to make him feel better, other – to alleviate pain. When humans learned how to collect the odoriferous substances, they noticed that some of them accelerated healing of wounds significantly, while others triggered allergic responses. They noticed that numerous herbs and essential oils isolated from them facilitated storage of other food products. With these discoveries, human knowledge on properties of substances responsible for plant odours started to grow, and humans gained a base for development of efficient methods for extraction of essential oils.

Utilisation of plant materials by humans in a purposeful way encountered many problems. For the sake of variable conditions connected with climate and difficulties in availability of specific plants, resulting from individual phases of their development, and the fact that places of their occurrence were often remote, humans felt the need to obtain and store valuable substances in a way enabling to use them even when they were lacking in their immediate surroundings. Humans were choosing the places and times of harvest. They were choosing the most productive

plant species. There were discovering methods for processing of fresh raw materials and storing the obtained essential oils.

Already in primitive cultures, humans were appreciating aromatic plants as a source of raw materials for production of food, medicinal substances, flavours and odorants. Humans used essential oils for inhibition of spoilage of other agricultural products and as pest repellents. Eventually, they used them even in funeral rituals.

Human development and migrations caused proliferation of knowledge on oil-producing plants, which contributed into an increase in the demand for these substances in locations where they were not available directly. Owing to this process, international trade of aromatic plants and products obtained from them at various processing stages developed over the centuries. As a consequence of common use of aromatic plant products and growing trade, introduction of their cultivation to places remote from their original occurrence was attempted. However, these attempts were not always successful, most of all because of climatic conditions in the new places. People tried to solve this problem by intensifying search for new species yielding analogous essential oils and creation of cross-breed plants richer in valuable oils.

History of essential oils production at a larger scale, as perfumes and medicinal agents, began when great ancient civilisations arose: Egyptians, Assyrians, Greeks, Romans, and Chinese. Most certainly, these civilisations made use of their predecessors' experience, but only them could document their achievements so that this knowledge was preserved to the present day. For Egyptians, plants originating from India, China, Africa, and Mediterranean countries were the source of essential oils. Knowledge on obtaining essential oils and production of various utility forms of perfume preparations was being developed. We learned that Egyptians used aromatic substances for production of perfumes and preparation of medical substances, as well as applied them for religious purposes already in 3000 BCE [1]. Their inventions included odoriferous cones, prepared from mixtures of fat and essential oils, and placed by females on their heads. The fat type was selected so that the obtained mixture melted at the human body temperature, slowly liberating its scent. Two methods for obtaining and fixing scents were known. Both were connected with preservation of scents in fats. The first one consisted in placement of flower petals between layers of a solid fat, the second one – in maceration of petals in hot fat. Also, the Egyptians developed sets of essential oils for embalming corpses, ensuring inhibition of body putrefaction. First of all, myrrh, cedar, olibanum and galbanum were used for corpse embalming mixtures, utilising their antiseptic effects. Apart from the embalmed corpse, vessels containing a mixture of the same oils were placed in the sarcophagi. According to the records, the vessels were to serve the deceased in the afterlife, but actually ensured the sarcophagus asepsis for a prolonged time. Effectiveness of the developed method is proved by contemporary archaeological discoveries.



Discovery and improvement of distillation technique used for production of essential oils is also attributed to the Egyptians [2, 3]. However, present-day research on Indus Valley civilisation (area of the today's Pakistan) indicate that this civilisation should be credited with the discovery of distillation. It is proved by vessels dating from an era earlier than that of Ancient Egypt, found in that region and indicating the population of Indus Valley's capability to distil olive oil and isolate volatile components. (Alembic for distillation originates from approximately 3500 BCE) [1, 4]. There is a lot of archaeological evidence proving the high development level of the Indus Valley civilisation, however lack of longer documents with writings is a major problem for researchers studying this culture. This makes it impossible to decipher the language used by population inhabiting the Indus Valley. Most probably, the lack of documents results from using an unstable material for writing (e.g. banana tree leaves) [4]. Successors of this civilisation, the Hindu people, utilised oils for medical purposes; moreover, they practiced perfuming various body parts with scents, rinsing their hands in perfumed water after meals, as well as incensing the interiors of their houses.

Greeks and Romans acquired knowledge on obtaining odoriferous substances from the Egyptians. Records on production and applications of essential oils may be found, among others, in works of Herodotus (425 BCE) and Hippocrates, written by his students after his death. One may find there, e.g., description of health benefits for humans, resulting from massage and bath using essential oils. Greeks and Romans developed the knowledge on sources of essential oils, connecting them with herbal therapy. The area controlled by them in the times of their prosperity made this knowledge available to their whole contemporary world and it benefited from experience of all conquered regions. People collecting, cultivating and drying of herbal plants were educated. Production of oils was the trade of philosophers and medics, which ensured a proper selection of plants and isolation methods, as well as descriptions of effects of a given oil. In Ancient Greece and Roman Empire, the outlet for odoriferous substances was guaranteed by the elite using incense and body oils at every opportunity [2]. The methods used by Greeks and Romans were developed in Arabic countries, where the trade routes of West and Far East were converging. In this period, a modification consisting in application of a spirally-shaped condenser was introduced in the rose oil distillation process. This change is attributed to Avicenna (980–1037).

Consequences of crusades included development of trade with Middle and Far East countries. Thus, 12<sup>th</sup> and 13<sup>th</sup> centuries were characterised by import of various kinds of spices, herbs, and exotic perfumes to Europe. It made essential oils of exotic plants a product desired by the richest people of that period.

However, Middle Ages stood clear of common use of odoriferous substances, considering them a source of evil. Indeed, they originated from regions where a different religion dominated. However, at its end, at the turn of the 15<sup>th</sup> and

16<sup>th</sup> centuries, the first alcohol-based toilet water was prepared. It was called “the Queen of Hungary’s Water”, “Hungary water” for short. Hungary water was an alcoholic distillate of rosemary and thyme. It was used mainly as a face tonic, refreshing agent, as well as medicinal and soothing agent. High significance of this preparation for the medieval community is proved by the information on all its components we know today. All the components have strong disinfecting and bactericidal properties. Nowadays, thyme and rosemary extracts are experiencing renewed interest, being used in medicinal preparations for respiratory and alimentary tracts, as well as modern disinfectants for rooms having contact with food.

In Europe, an era of revival of knowledge on hitherto achievements of previous civilisations was constituted by Renaissance. Also, the demand for odoriferous substances increased then. It led to an industrialisation of the distillation process, which, in consequence, made the production of essential oils independent from the import.

Next centuries (17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup>) affected the development of odoriferous preparations favourably. Fragrant vinegary essences and perfumes enjoyed enormous popularity. Dwellers of towns, where rather unpleasant smells of daily life were prevailing, searched for a source of olfactive getaway to meadows, orchards and forests. This dream came true thanks to Eau de Cologne or cologne water, being an alcoholic solution of essential oils with a concentration of several per cent. The first manufactory producing Eau de Cologne was founded in Cologne, Germany, in 1709 (the recipe was developed by Johann Maria Farina). The composition of Eau de Cologne included: bergamot oil, lemon oil, orange oil, lavender oil, rosemary oil, and Neroli oil. The product was a huge success and was being purchased by all European courts of that time. At first, the preparation was used mainly internally, but after the Napoleon’s decree commanding elicitation of compositions of preparations for medicinal applications, the creators changed the purpose of Eau de Cologne and it became a product intended for external use only.

19<sup>th</sup> century was an age of scientific discoveries and industrial development. Analytical methods enabling differentiation of individual components in complex mixtures were developed. In many cases, isolation of particular compounds was successful, and syntheses of their equivalents were attempted. Of course, obtaining of natural essential oils was not abandoned, however, new applications were found for them. Towards the end of the 19<sup>th</sup> century, many enterprises for obtaining of odoriferous compounds were created. Main sites were organised in France, Germany, Switzerland, and United States.

Beginning of the 20<sup>th</sup> century was characterised by fascination with therapeutic properties of essential oils. Works of Rene Gattefosse may be a good example of this fact. After discovering bactericidal properties of lavender essence, Gattefosse took up the search for other essential oils with antiseptic, antibacterial and anti-inflammatory properties. His works led to coining of the term “aromatherapy” in 1937, described

in the book entitled *Aromathérapie: Les Huiles Essentielles, Hormones Végétales* [5]. During World War II, essential oils were used successfully as antiseptics. In this application, they gained a lot of merit in saving lives of soldiers [6].

Because of the growth of towns in Europe and other well-developed countries, oil-plant crops once cultivated there have become insufficient. Therefore, plantations located in developing countries are contemporary sources for essential oils production, often constituting natural resources of these regions. Currently, essential oils, as well as medications, odoriferous substances and fragrances manufactured using them, are still being manufactured in highly industrialized countries, ensuring high quality of the products and meeting increasingly high requirements of international specifications. Development of the essential oils industry is more and more important for developing countries, as it may be an important source of income, especially in the absence of other raw materials. However, it requires investments in agricultural development, termination of crop over-exploitation, and search for the best varieties of oil-bearing plants. Also, construction of heavy-duty installation for production of essential oils, ensuring proper quality of the latter, in the direct vicinity of plantations, is necessary [7].

The demand for natural essential oils is increasing constantly, together with increasing ecological awareness of communities and increasing demand for natural products of all kinds. Despite being aware of the fact that therapeutic and antiseptic activities of essential oils are weaker than that of synthetic pharmacological substances, replacement of traditional preparations wherever possible is pursued. It is motivated by a significantly better balance of the impact of natural essential oils on the whole human environment. Simultaneously, advanced analytical techniques enable now a precise determination of compositions of essential oils, and identification of the components which affect our organism adversely while in excess. In consequence, regulations defining maximum concentrations of oil components which may be present in finished products are created.

### 3. SAFETY OF USE OF ESSENTIAL OILS

Essential oils are regulated for the sake of their safety of use and they are also included in quality standards pertaining to quality of the individual oils. Moreover, they are subject to methodical standards defining the methods for testing their quality. The oldest legal condition pertaining to chemical substances including essential oils is constituted by the American GRAS list (Generally Recognized As Safe). The first list was created in 1958. The criterion for the substance to be included in the list is “to be considered by experts having scientific and practical knowledge for evaluation of safety of substances that, based on tests and procedures carried out, the substance is safe under intended conditions of its use.” In 1966, RIFM (Research Institute of Fragrance Materials) was created. The mission of the Institute is to gather and verify research data on use of odoriferous substances. Then, in 1969, IOFI (International Organisation of Flavour Industry) was formed, engaged in safety of flavourings, and, among others, application of essential oils for this purpose. In 1973, IFRA (International Fragrance Association) was organised, and IFEAT (International Federation of Essential Oils and Aroma Trade) in 1979 [8].

Other organisations dealing with fragrance industry are FEMA (Flavor and Extracts Manufacturers Association) and FMA (Fragrance Materials Association of the United States). European organisations include EFFA (European Flavor and Fragrance Association), established in Belgium in 1961. It deals with, among others, legislative issues or defining good production practices. Another European organisation is EFEO (European Federation of Essential Oils). It has been formed in 2002 and its mission is coordination of actions of national organisations [3].

The largest part in the field of safety of essential oils use is played by IFRA. The Association publishes the so-called IFRA Standards. The standards define maximum concentrations of odoriferous substances in cosmetic products. They are developed on the basis of Quantitative Risk Assessment (QRA). In turn, the QRA is obtained using Sensitization Assessment Factors (SAF) and calculating Consumer Exposure Level (CEL) resulting from use of the product. Then, Acceptable Exposure Level (AEL) is calculated based on these parameters and compared with the Consumer Exposure Level. The ratio of AEL to CEL must favour safe use of potential skin allergens [9, 10]. IFRA classified consumer products into 11 categories defined by a group of QRA specialists (Table 1). Depending on the category

a product belongs to, a maximum, safe to use content of essential oils in the product is calculated. For example, eugenol (one of the clove oil components) is limited to – depending on the category in which it is to be used – 0.2% for products of category 1 or 2; 0.5% for products of category 3, 4, 5, 8, 9, 10. In case of products of category 6, the maximum eugenol concentration is 4.3%, while for category 7, it amounts to 0.4%.

Table 1

Categories and classes of products acc. to IFRA [11]

Category	Examples of products	Exemplary concentration limits for citral
1	Lip preparations	0.04%
	Toys	
2	Deodorants, antiperspirants	0.05%
3	After-shave toilet waters	0.20%
	After-shave perfumes	
	Eye or eye area preparation	
	After-shave balms	
	Creams, balms, oils for infants	
	Tampons	
4	Toilet waters for unshaved skin	0.60%
	Perfumes for unshaved skin	
	Hair-styling spray-type preparations	
	Body creams, oils, lotions, solid perfumes, all types of fragrance creams	
5	Face creams, make-up preparations	0.30%
	Hand creams	
	Face masks	
	Refreshing wipes	
6	Oral hygiene preparations	1.00%
7	Intimate hygiene wipes, baby wipes	0.10%
	Insect repellents applied to the skin	
8	Make-up removal preparations	1.40%
	Hair-styling non-spray-type preparations	
	Nail preparations	
	Powders, talcs	

### 3. SAFETY OF USE OF ESSENTIAL OILS

9	Bar and liquid soaps	5.00%
	Bath gels, foams, salts, oils and other products used for bathing and showering	
	Shampoos and rinsable hair conditioners	
	Face wash preparations, shaving creams	
	Tissues, toilet paper, sanitary pads, and hygienic pads for women	
	Aerosol air fresheners	
10	Washing, rinsing, cleaning and scouring preparations, dish washes, animal shampoos	2.50%
	Diapers and cloths for toilet disinfection	
11	All perfumed preparations not in contact with the skin, air fresheners, incense sticks, candles, paints, floor and furniture polishes	Not limited
	All preparations having accidental skin contact	

Table 2

Essential oils taken into account in the IFRA standards [11]

No.	Oil name	CAS	IFRA recommendation	Maximum content in the product [%]
1	Acetylated vetiver oil	84082-84-8	limited	depending on the product category from 0.17 to 5
2	Alantroot oil	97676-35-2	forbidden	–
3	Angelica root oil	8015-64-3	limited	0.8
4	Bergamot oil expressed	908007-75-8	limited	0.4
5	Bitter orange peel oil expressed	68916-04-1	limited	1.25
6	Boldo oil	8022-81-9	forbidden	–
7	Cade oil	8013-10-3	forbidden	–
8	Chenopodium oil/ American wormseed oil	8006-99-3	forbidden	–
9	Citrus oils	–	limited	Max. 15 ppm of bergapten (5-methoxypsoralene) in the product
10	Costus root oil	8023-88-9	forbidden	–
11	Cumin oil	8014-13-9	limited	0.4
12	Grapefruit oil expressed	8016-20-4	limited	4.0
13	Lemon oil cold pressed	8008-56-8	limited	2.0
14	Lime oil expressed	8008-26-2	limited	0.7
15	Massoia bark oil	85085-26-3	forbidden	–

16	Melissa oil	8014-71-9	limited	depending on the product category from 0.04 to 5
17	Rue oil	8014-29-7	limited	0.15
18	Santolina oil	84961-58-0	forbidden	–
19	Savin oil	8024-00-8	forbidden	–
20	Tagetes oil	91722-29-1	limited	0.01
21	Verbena oil	12/2/8024	forbidden	–

The <http://www.eocalc.com> website is a helpful tool for checking the maximum safe contents of essential oils in a given product [12]. This website calculates the maximum content of essential oils in a selected cosmetic product (per the amount of the product), based on the IFRA standards and taking under consideration the 11 categories of cosmetic products. For example, while preparing 50 grams of an alcohol-based perfume (category 4) and using a mixture of essential oils consisting of, e.g., 20% of peppermint oil, 20% of sweet orange oil, 20% of cardamom oil, 20% of ginger root oil, and 20% of rosemary oil, we may use 2.5 g of each oil at most. However, if we wanted to prepare the same amount of lip cosmetics (category 1) using the same mixture of essential oils, we could use only 0.125 g of each oil [12].

Essential oils intended for aromatherapy constitute a separate group. These oils must be registered in National Register of Cosmetics Information (Krajowy Rejestr Informacji o Kosmetykach). The oils are also subject to qualitative standards: Polish standards (Norma Polska, PN), European standards (CEN), and international standards (ISO).

The ISO standards pertain to such aspects connected with essential oils as methods for evaluation of quality of essential oils, methods of sample collection and preparation for analytical purposes. Also, they define the rules for packing, conditioning, and storage of essential oils, as well as rules for labelling and marking of containers with essential oils. Moreover, standards defining quality of individual essential oils have been developed.

For an oil used in aromatherapy, the following information must be placed on the packaging:

1. Product determination: “Essential oil”, “Natural essential oil”;
2. Name of the oil (plant) in Polish with an exact indication of the plant part from which the oil is obtained;
3. Full name of the oil according to INCI (preceded by the word “Ingredients”), supplemented with names of the oil components required by the 7<sup>th</sup> amendment to the EU cosmetic directive (if they are present in the oil);
4. Name and address of the manufacturer or distribution for quick contact;
5. Determination of the expiry date;
6. Intended use/directions for use [13].

In Polish law, matters relating to essential oils were regulated by the Cosmetics Act of March 30, 2001, Journal of Laws 42, item 473 as amended, effective until December 31, 2018. In this Act, Art. 3 point 7 provides a definition for a fragrance composition: “substance of synthetic or natural origin, or mixture, used to give a cosmetic a fragrance”. In Article 6 par. 2, labelling of unit package of a cosmetic is described, subject to par. 3, placed on a container and an external unit package, containing the following information: point 8 – list of ingredients defined in accordance with the names accepted in the International Nomenclature of Cosmetic Ingredients (INCI), preceded by the word “składniki” or “ingredients”, including: b) fragrance and aromatic compositions described with the word “zapach” or “aromat”, or their proper names accepted in the INCI, taking into account the substances present in them, which have been placed in the list mentioned in Art. 5 par. 3 point 2, and must be listed regardless of the function they play in the cosmetic. Art. 11 point 1 says that the cosmetic’s manufacturer is obliged to make available for inspection documented information including qualitative and quantitative composition of the cosmetic, and in case of fragrance and aromatic compositions, its name or number, as well as forename and surname or name and address of the supplier of the individual components of the cosmetic [14]. Currently, the Act was replaced by the Act on Cosmetics of October 4, 2018 (Journal of Laws of 2018, item 2227), as amended on July 12, 2020.

Also, EU regulations are applicable in Poland: European Parliament and Council Regulation (EC) N<sup>o</sup> 1223/2009 of 30 November 2009 on cosmetic products [15]. In 2003 (Directive 2003/15/EC), 26 odoriferous substances considered potential allergens on the basis of dermatological tests [16] were added to Annex III (List of substances which cosmetic products must not contain except subject to the restrictions and conditions laid down) of the Directive 76/768/EEC on cosmetics. It means that these substances may cause allergic reactions with persons sensitive to odoriferous substances. These substances are: amylcinnamal, benzyl alcohol, cinnamyl alcohol, citral, eugenol, hydroxycitronellal, isoeugenol, amylcinnamyl alcohol, benzyl salicylate, cinnamal, coumarin, geraniol, hydroxy-methylpentylcyclohexenecarboxaldehyde, anisyl alcohol, benzyl cinnamate, farnesol, 2-(4-*tert*-butylbenzyl)propionaldehyde, linalool, benzyl benzoate, citronellol, hexyl cinnamaldehyde, d-limonene, methyl heptin carbonate, 3-methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one, oak moss extract, and treemoss extract [17]. According to this amendment, presence of any of the listed substances in the product must be mentioned in the list of ingredients, defined in Art. 6 par. 1 let. g), when its concentration exceeds: 0.001% in products remaining on the skin or 0.01% in washable products. The ingredients in this list include both synthetic components, and compounds contained in essential oils (e.g. limonene, citral, linalool, eugenol, isoeugenol).



A separate group is constituted by essential oils finding application as active substances in pharmacy or as flavouring agents in food industry. Quality of these oils is defined by pharmacopoeias, e.g. *Polish Pharmacopoeia*. The pharmacopoeia defines the properties of an oil, such as appearance, aroma and flavour. Also, it specifies properties of the essential oil, such as relative density, refractive index, optical rotation, solubility in ethanol, and defines the chromatographic profile of the studied oil. Procedures for determination of the oil properties by thin-layer chromatography and gas chromatography are described in the pharmacopoeia.

Additionally, essential oils are included in CAS enumeration (Chemical Abstracts Service Registry). The system includes numbers and names identifying every substance.

## 4. GLOBAL MARKET OF ESSENTIAL OILS

Globally, almost 3000 plants, from which essential oils may be obtained, are known. However, only 300 of these plants may have commercial value as raw materials. This situation is affected by two factors. Namely, considering the concentration of volatile substances contained in a plant, obtaining a specific oil may not be very profitable. Susceptibility of oil components to conditions applied during their collection is the second factor. Under the influence of temperature and steam, many compounds may decompose either thermally or by hydrolysis. Among 300 potential sources of plant materials mentioned above, only 50% is cultivated for essential oils [18]. These oils are commercially traded in Europe and worldwide. Approximately 90% of them are niche products. It should be emphasised that 15 most popular essential oils constitutes 90% of the market (Fig. 1). It is because they are cheap, which is connected with the raw material prices, as well as their easy and efficient production. That is why they are manufactured in large quantities. The most popular essential oils include: orange oil, lemon oil, lime oil, field mint oil, peppermint oil, spearmint oil, eucalyptus oil, lemongrass oil, carnation oil, cedarwood oil, may chang oil, lavender oil, sassafras oil (guaiaic-wood oil), camphor oil, coriander oil, grapefruit oil, and patchouli oil. From the listed essential oils, orange oil is manufactured in the largest amount. Share of this oil in global production is approximately 30%. In 2015, the value of orange oil sales was USD 1.36 billion.

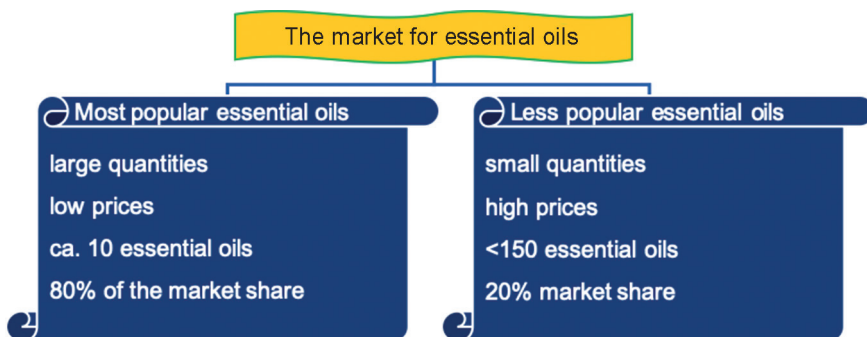


Fig. 1. Market of essential oils

Share of the other oils in the market is as low as 20%. Such a situation is caused by their small production resulting from high costs of plant raw materials and low yield of production, translating into the price of the final product. These oils are often called niche essential oils. Their market is less competitive and sometimes their prices may be negotiable. The niche oils are obtained from unique raw materials. Examples of niche oils include rosemary oil, rose oil and chamomile oil. Essential oils are manufactured all over the world, from Asia, to Europe, both Americas, Africa, to Australia. Many manufacturers originate from developing countries (65% of global production). In Asia, main producers of essential oils include: China and India, and then Indonesia, Sri Lanka, and Vietnam. On the African continent, production is dominated by Morocco, Tunisia, Egypt, and Algeria. Other countries, such as Ivory Coast, South Africa, Ghana, Kenya, Tanzania, Uganda, and Ethiopia play a smaller part. Also North America is a major producer of essential oils. United States, Canada, and Mexico have a broad range of natural aromatic plant materials, from which oils are obtained. On the other hand, Argentina, Paraguay, Uruguay, Guatemala, Brazil, and Hispaniola specialize in their production. Apart from major producers of essential oils mentioned above, there are countries producing the oils on a smaller scale, such as: France, Germany, Taiwan, Japan, Jamaica, and Philippines [19].

The essential oils market is one of the fastest growing markets. Global production of essential oils increases every year. On the basis of various economic analysis, it is estimated that in 2025, the production volume will exceed 400 thousand tonnes, and the produced essential oils will be sold for over USD 14 billion (Fig. 2) [20]. This value is almost twice as high as in 2017.

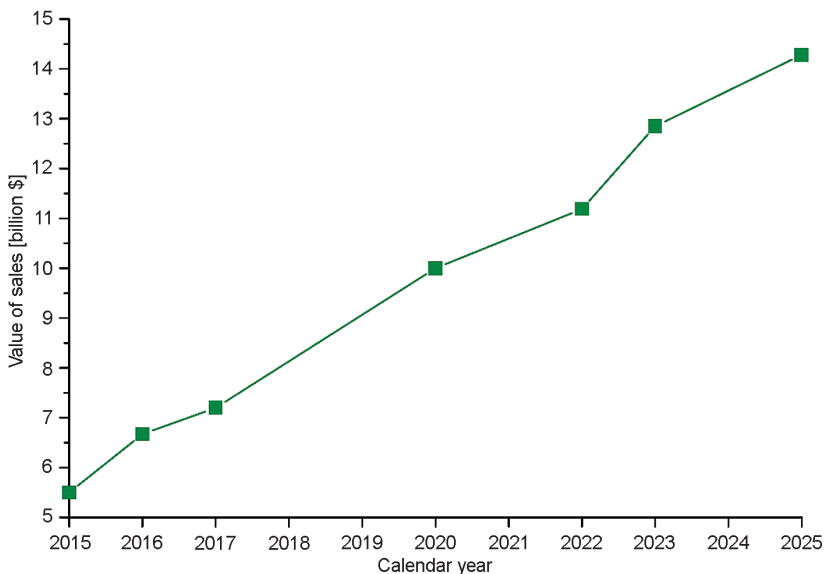


Fig. 2. Global value of essential oils sales in years 2015–2025 [20]

As a curiosity, it can be stated that in 1990, only 45 thousand tonnes of oils were produced, worth just over USD 600 million [21]. Growing demand is a factor contributing to the increase in production of essential oils. Such a situation is connected with both an increase in popularity of substances of natural origin, which increasingly displace synthetic compounds in cosmetic and food products, and increasing interest in essential oils in aromatherapy applications.

In 2017, the market value of essential oils amounted to more than USD 7 billion. The market shares of essential oils of individual regions of the world in 2017 is presented in Fig. 3. As one may see, North America has the largest share of 47.8%, corresponding to approximately 3.5 billion dollars. United States are the biggest beneficiary, being the largest market not only in the region, but also globally. According to estimates, the share of North America will increase to 49% in 2025. The second largest market in the ranking is constituted by European countries having total share slightly above 30%, which value will not change significantly to 2025. The next places are taken by Asia&Pacific, Middle Eastern, African, and South American countries [22].

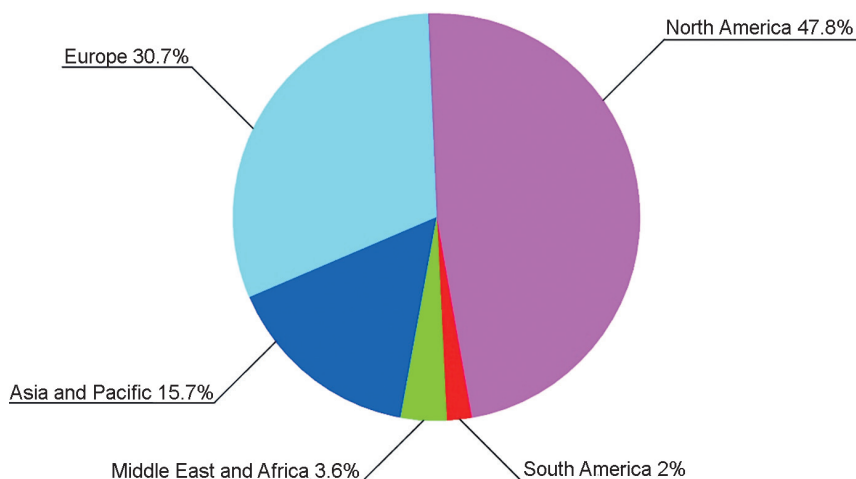


Fig. 3. Shares in the market of essential oils in individual regions of the world in 2017

As mentioned above, essential oils are manufactured by companies located on different continents, among which Europe and Asia play the main role. The largest amount of essential oils is exported from these continents too. In 2017, the value of global exports was almost 5.5 billion dollars, and the share of producers from Europe and Asia exceeded 60% (Fig. 4). The third place is taken by North America having a share at the level of 19%. It should be mentioned here that there are three countries on this continent, account for almost all exports: United States, Canada, and Mexico. On the other hand, there are many more countries manufacturing and exporting essential oils in Europe and Asia [23].

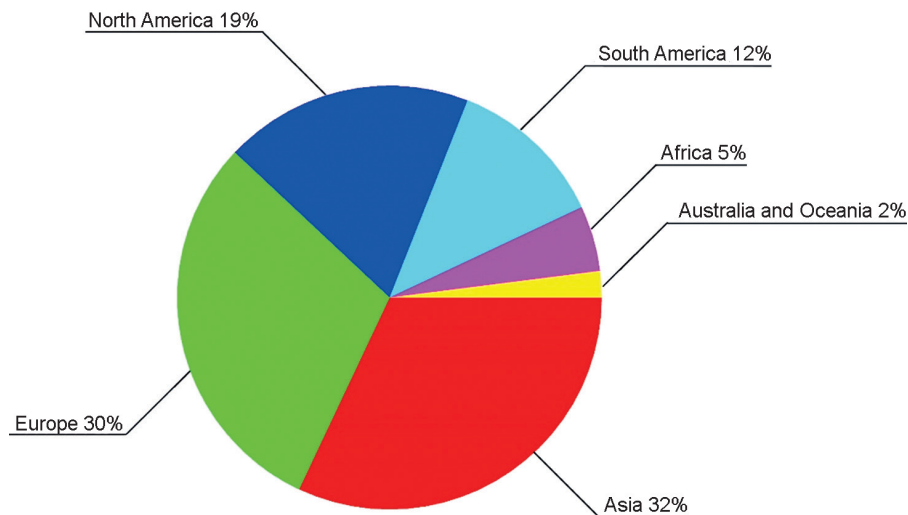


Fig. 4. Percentage shares in the value of global exports of essential oils of individual continents in 2017 [23]

Analysing the data of the 2007–2017 period concerning the shares of five biggest countries/exporters in global exports of essential oils, it may be noted that three of them, namely United States, India, and China, belong to the largest ones in recent years (Fig. 5).

Only in the fourth position is the representative of Europe (France). In the meantime, Europe is second largest exporter (Fig. 5). In 2017, United States exported almost 38 thousand tonnes of essential oils with a value of approximately 0.73 billion dollars. Canada, China, Japan, Great Britain, Singapore, Germany, the Netherlands, Ireland, and Switzerland were the purchasers. India had a slightly smaller share of 12% in foreign sales of manufactured substances (Fig. 6) [23]. India exported essential oils in the amount of 29.5 thousand tonnes with a value of 665 million dollars to, among others: United States, Iran, China, France, Germany, and Great Britain [24].

China takes the third place in the ranking with exports amounting to 21.4 thousand tonnes and worth 522 million dollars. The following countries are primary recipients of essential oils produced in the territory of China: United States, India, Indonesia, Germany, Great Britain, France, and Spain.

The first European country on the list, France, exported almost 6.9 thousand tonnes of essential oils with a value exceeding 460 million dollars, mainly to United States, Germany, Great Britain, Switzerland, the Netherlands, Spain, Japan, Italy, Belgium, Brazil, and Singapore in 2017.

France is a leading supplier of both essential oils manufactured locally, and those of high quality being re-exported.

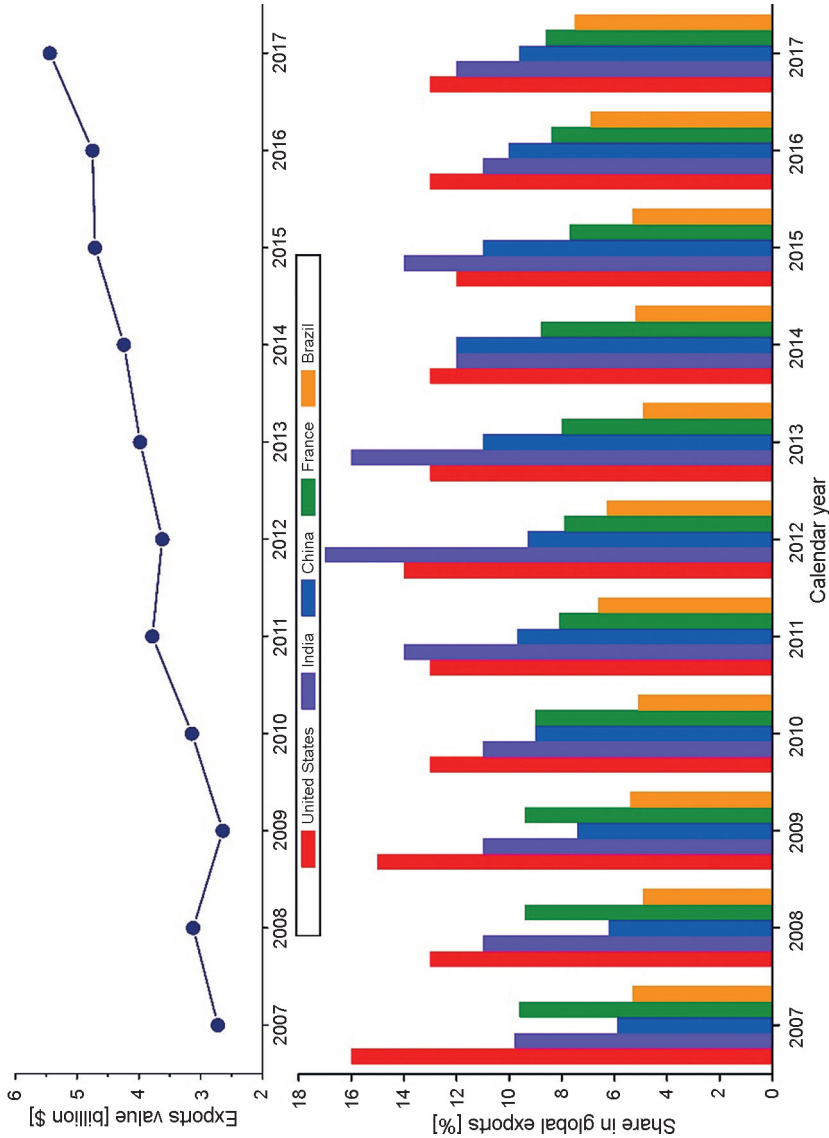


Fig. 5. Percentage shares in the value of global exports of essential oils of the largest exporters in 2007–2017 [23]

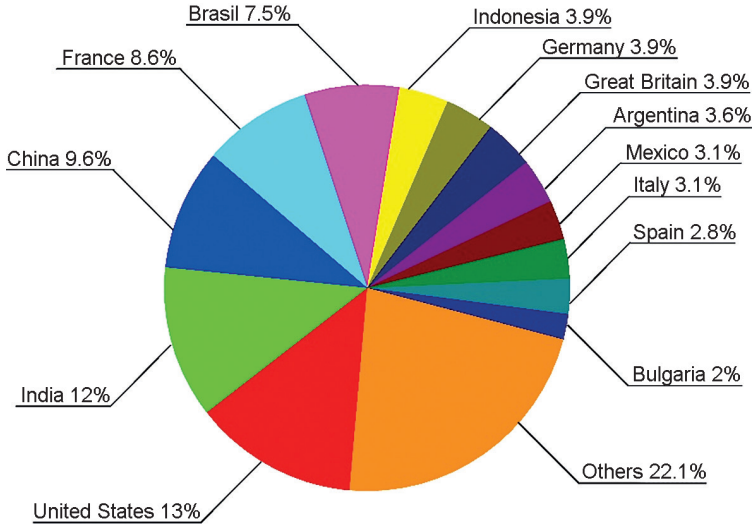


Fig. 6. Percentage shares in the value of global exports of essential oils of individual countries in 2017 [23]

Exports of many countries contribute into the high place of Europe in the value of global essential oil trade (Fig. 7). The volume of exports in 2017 is about 58 thousand tonnes, and its value exceeds 1.6 billion dollars.

It should be mentioned here that we are dealing with three groups of exporters. The first group consists of the countries producing and exporting oils. Examples here may include Italy, Spain, and Bulgaria. The second group comprises the so-called

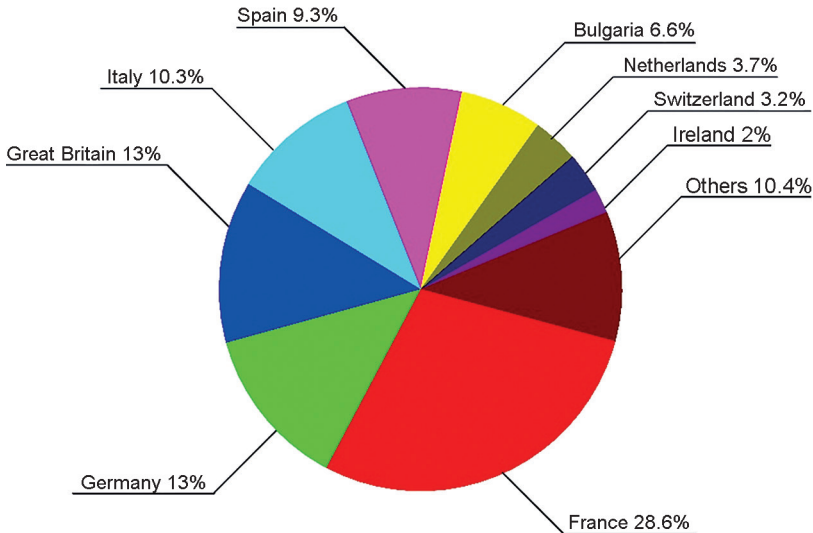


Fig. 7. Major exporters of essential oils in Europe in 2017 [23]

re-exporters. They are purchasing essential oils from other countries and selling them after processing (for example after terpene removal) or without it. Such re-exporters include Germany, Great Britain, and the Netherlands. Last group consists of countries where the production, but also modification of composition of oils purchased in other countries, and their export, are carried out.

France was the largest European exporter in 2017 with a share of almost 29%. The next places in the ranking were taken by: Great Britain and Germany (with 13% shares), Italy, Spain, and Bulgaria (with shares of 10.3, 9.3, and 6.6%, respectively).

Taking into account the amount of essential oils exported, the Netherlands was the leading country (Fig. 8). Foreign sales of this country amount to 12 thousand tonnes approximately. Great Britain and Germany came second *ex aequo* with over 7,000 tonnes. These two countries are mainly re-exporters. Only in fourth place was France, whose exports amounted to almost 7,000 tonnes. This country is both an exporter of essential oils produced in its territory, and a re-exporter. The main export destinations in Europe were Germany, France and Great Britain. On the other hand, outside the European continent, it is primarily the United States, China and Japan [25].

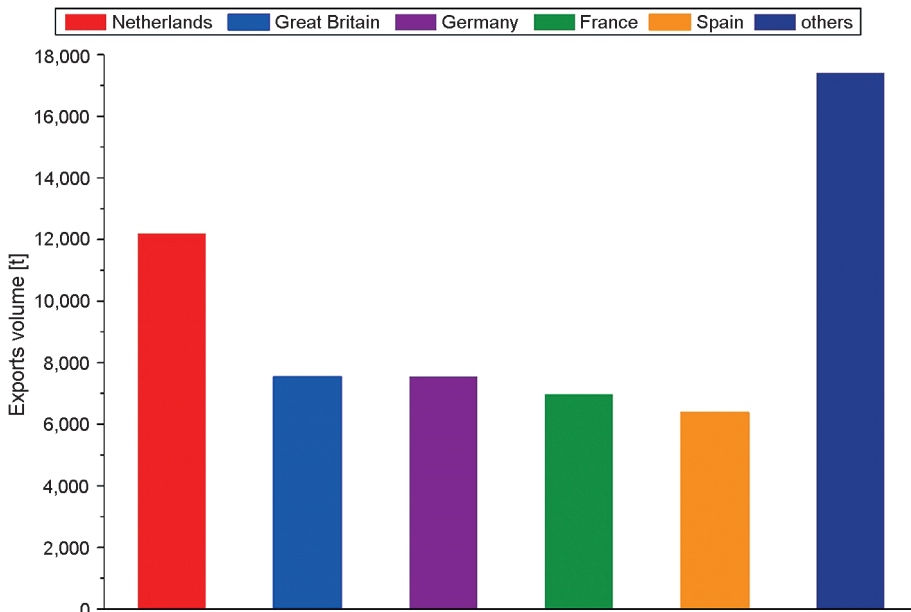


Fig. 8. The volume of European exports of essential oils in 2017 [25]

Poland is in a very remote place in the ranking of exporters, with less than 500 tonnes and USD 3.5 million. Polish companies sold essential oils mainly to Great Britain, Austria, the Netherlands, Russia and Romania. Such a place is mainly connected to the fact that Poland does not have rich sources of raw materials, from



which essential oils can be obtained. This is a consequence of climatic conditions preventing the cultivation of oil-bearing plants, especially those that belong to the desired raw materials.

In 2017, the share of European countries in the value of global imports amounted to 39%. It was due to 87,000 tonnes of essential oils worth more than USD 2 billion. The second place in this ranking is taken by North America with 28%, ahead of Asia by 1% (Fig. 9).

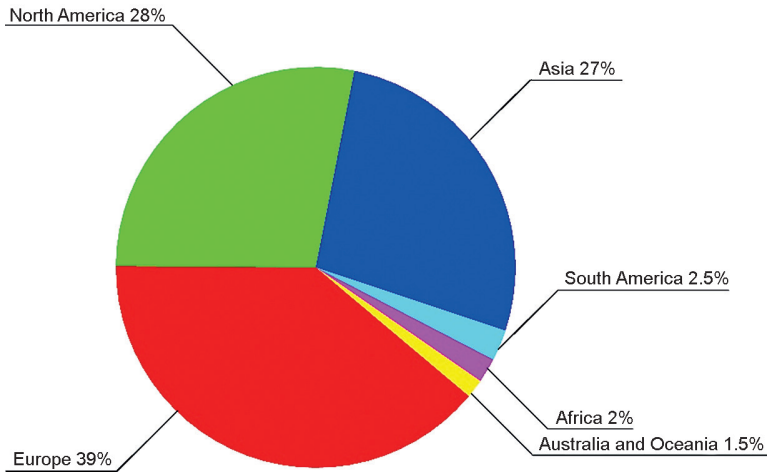


Fig. 9. Shares of individual continents in the value of global imports of essential oils in 2017 [26]

In the case of imports, the prevalence of Europe over other continents is even more evident (Fig. 9).

It should be noted that in the imports of North American countries, United States had a share exceeding 80% in 2017. The value of these imports is about USD 1.2 billion. In Fig. 10, presenting data on the share in global imports of the five largest countries/importers in the period from 2007 to 2017, one may notice dominating role of the United States as an importer of essential oils, having a share constituting almost a quarter of global imports in 2017 (Fig. 11).

Apart from this country, as many as three representatives of Europe is present in this ranking. They are France, Great Britain, and Germany. The presence of these countries in the ranking should not come as a surprise considering the role they play in the global economy.

The place of the United States may be explained also by the fact that it is the largest market for many products, not only essential oils. Petroleum may be given as an example, of which this country is also the largest importer. In 2017, the demand for essential oils in the United States amounted to more than 40 thousand tonnes. The most popular essential oil was lemon oil, sold in more than 11 thousand tonnes. Orange oil and peppermint oil were next (Fig. 12) [27].

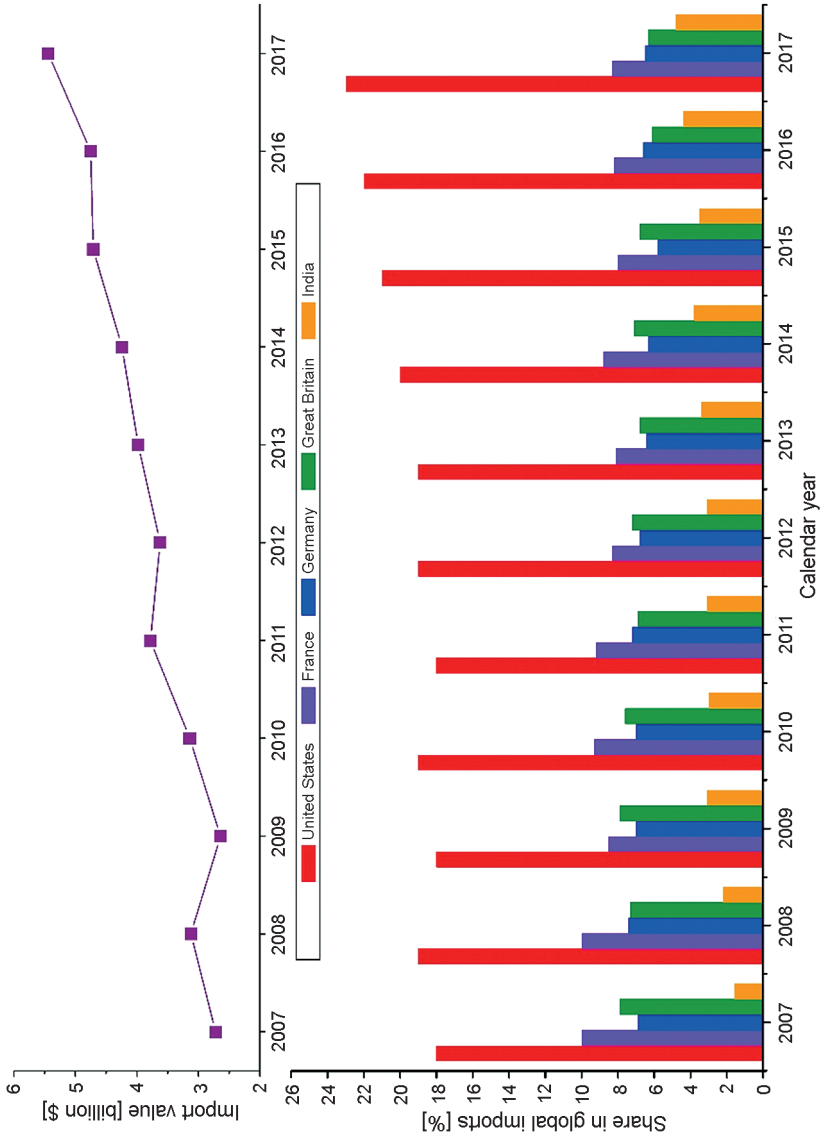


Fig. 10. Percentage shares in the value of global imports of essential oils of the largest importers in 2007–2017 [26]

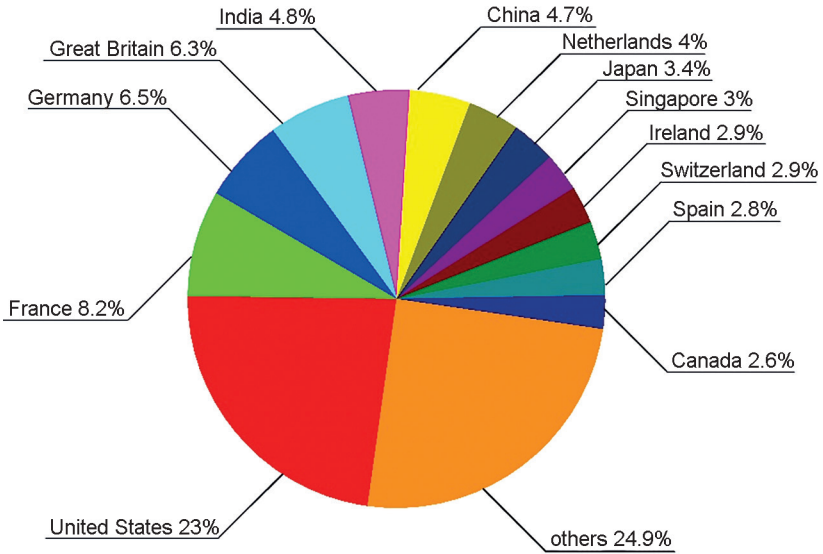


Fig. 11. Shares of the largest countries/importers in the global import of essential oils in 2017 [26]

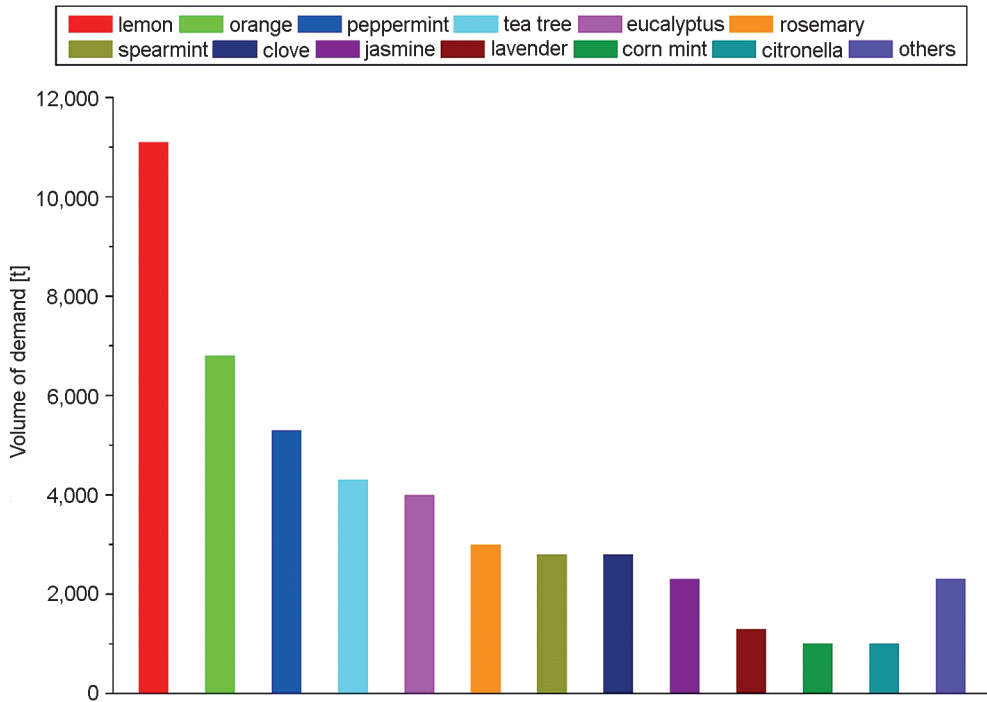


Fig. 12. Demand for essential oils in the United States in 2017 [27]

According to estimates, the amount of these oils sold on the US market will double over the next few years. In 2017, more than 2.5 billion dollars of essential oils were sold in the United States, and in 2022 it will be almost 4.5 billion dollars. A comparable sale value is achieved by all European countries combined.

As mentioned above, the largest importer in Europe in terms of value is France. Next places are taken up by Germany, Great Britain, the Netherlands, Ireland, Switzerland, Spain, and Italy (Fig. 13) [26]. The share of the above countries in European imports amounts to more than 90%.

As already mentioned above, in 2017, 87 thousand tonnes of various types of essential oils were imported into the European market. Three groups of them may be distinguished: citrus oils, mint oils, and other oils. The first two groups have been characterized by great popularity and a relatively low price for years, while the last are oils produced in smaller quantities and having definitely higher prices. The high popularity of citrus and mint oils (Fig. 14) is due to their widespread use especially in the food industry. The third group consists of essential oils usually utilised in cosmetic products [28].

According to statistical data, the share of orange oil in the imports was higher than 36% (32 thousand tonnes). Germany is the leading importer of this essential oil. In 2017, Germany imported more than 1/3 of orange oil of the amount arriving to the European market. The value of imports of this oil has increased by 14% over the past five years. It is connected with the increasing prices of orange oil on world markets. Germany is the leader of imports of almost all oils of citrus origin, excluding lemon oil (Fig. 15) [29]. Also, this country is a significant and stable importer of not only citrus oils, but also peppermint oil and other mint oils (obtained from other mint varieties). These oils are commonly used in food industry.

Great Britain is the second significant European importer of essential oils. It plays a major role in the importation of citrus oils, excluding lemon and orange, peppermint oil and other mint varieties. In the last five years, the scale of imports of these oils has been relatively stable, while its value has increased.

On the other hand, the Netherlands is one of leading importers of orange oil and other citrus oils. More than 90% of orange oil and 62% of other citrus oils (excluding lemon oil) originates from developing countries.

France is the main importer of oils of the so-called higher value, used in cosmetics. Hence the country's position in the ranking of the world's largest importers, which takes into account not the quantity of imported goods, but the value it has. This group of products includes a broad range of oils, such as: rosemary oil, may chang oil, tea tree oil, ylang-ylang oil, and chamomile oil. French market is particularly attractive for specialist oils used in the cosmetic industry and operates as a centre for this branch in the whole Europe [21].

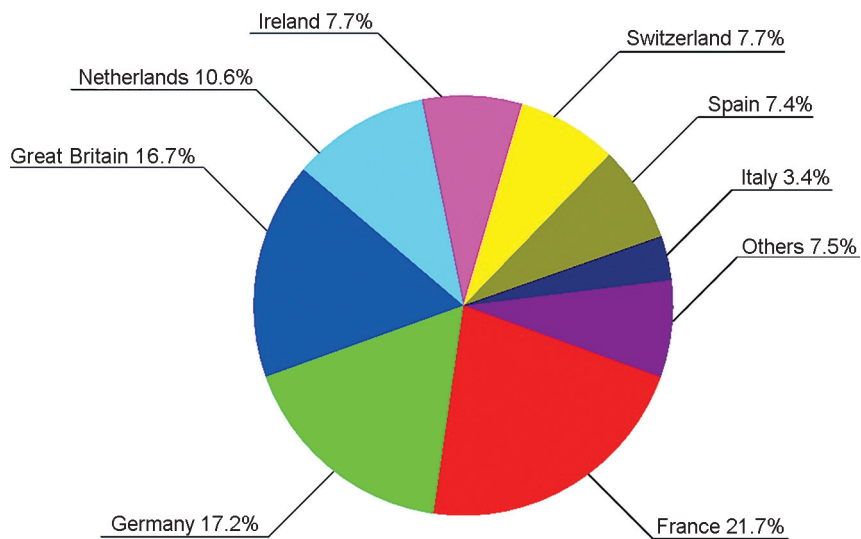


Fig. 13. Major importers of essential oils in Europe in 2017 [26]

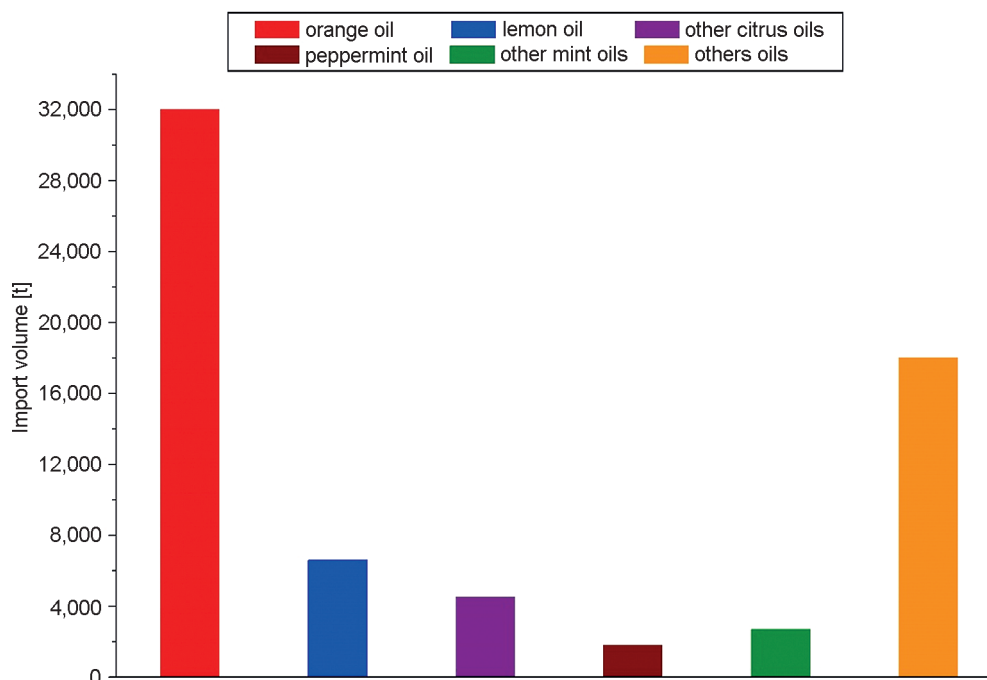


Fig. 14. The volume of imports of most significant essential oils to the EU market in 2017 [28]

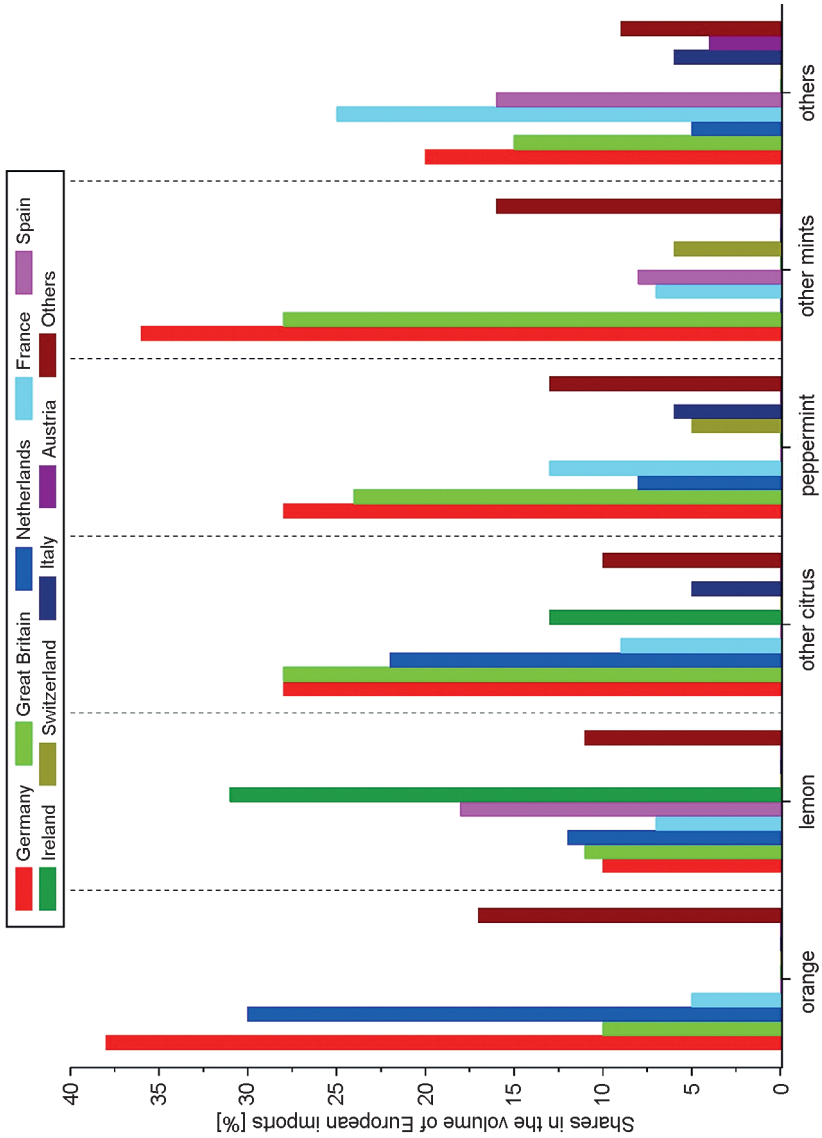


Fig. 15. The shares in the volume of European imports of essential oils in 2017 [29]

Ireland is the main importer of lemon oil. Additionally, it is also a major buyer of other citrus oils, excluding orange oil. Such a situation makes Ireland the second largest importer of essential oils after Great Britain.

As in the case of exports, Poland's share in global imports is small. In 2017, the value of essential oils imports in Poland amounted to more than USD 15 billion. This value is several times higher compared to that of export. It results from the fact that in Poland, there is a relatively small number of raw materials which enable obtaining of these aromatic products. Essential oils came to the Polish market mainly from Germany, India, United States, China, France, Brazil, Italy, and Spain [26].

Essential oils came to the European market from various regions of the world. In Fig. 16, main suppliers of essential oils to the European market are shown. Table 3 lists the suppliers and their main products.

As may be noticed, we are dealing here with the three different types of oil suppliers already mentioned for exports. Additionally, one or several countries may dominate the oil trade in Europe (Table 3). Orange oil is one example of such a situation. Its delivery to the European market has become the domain of Brazil, the Netherlands, and Germany.

In 2017, Brazil was the main supplier with more than 16 thousand tonnes (Fig. 16). This country, being a producer and an exporter, delivered to Europe – apart from other essential oils (for example rosewood oil) – the largest amount of orange oil (41%) among all sellers (Table 3).

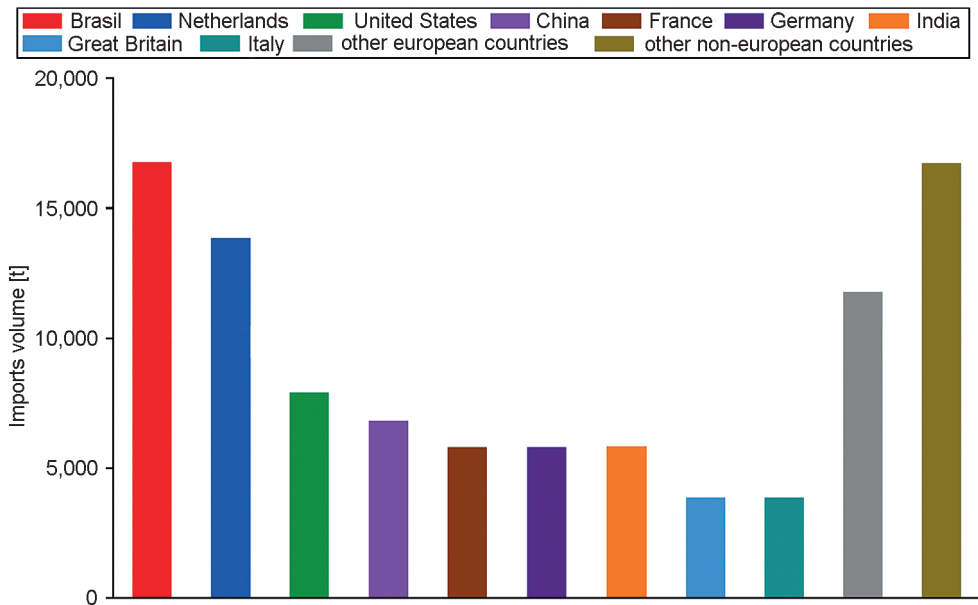


Fig. 16. Main suppliers of essential oils to the European market in 2017 [25]

Some European countries act mainly as re-exporters and may be of interest to manufacturing entities in the availability of essential oils on the European market, especially if the countries are able to offer large quantities. This is especially true for oils that are produced in Europe in limited quantities, such as: orange oil, mint oils obtained from mint varieties other than peppermint, and those obtained in smaller quantities with high value, appreciated mostly by cosmetic industry.

The Netherlands may be reported as an example of such a re-exporter. As for the amount of essential oils delivered to European recipients, this country is not far behind Brazil. In 2017, the Netherlands sold approximately 14 thousand tonnes of oils in Europe (Fig. 16), among which orange oil constituted 10 thousand tonnes (Table 3) [25]. The main place from where the essential oils are physically distributed to different countries is Rotterdam Airport. The Netherlands mediates in global imports. Many importers, including Germany, imports essential oils through the Dutch ports. Only a few importers are based in the Netherlands.

Re-exporting countries increase the prices of essential oils by several per cent. It usually depends on the batch quantity. The percentages are lower for large batches than those for small batches. They cover the costs associated with air transport, handling and quality control.

The third largest supplier of essential oils on the European market in 2017 was the United States, with portfolio containing various essential oils, among which various kinds of mint oils constituted the largest amount (1.15 thousand tonnes, Table 3). In terms of value, the United States (160 million dollars) is a leading supplier of essential oils to Europe.

A slightly smaller amount of essential oils is sold to Europe by China. China is a particularly big supplier of low-value essential oils, such as: eucalyptus oil, cedarwood oil and star anise seeds oil.

Table 3

Main suppliers of essential oils for Europe in 2017 [25]

Supplier	Supplier type	Main product	Contribution into European import
Netherlands	re-exporter	orange oil	31% – 10,000 tonnes
Germany	re-exporter	orange oil	4.2% – 1,300 tonnes
France	manufacturer/re-exporter	oils of various types	12% – 2,200 tonnes
Italy	manufacturer/re-exporter	lemon oil, other citrus oils	22% – 1,300 tonnes 12% – 600 tonnes
Brazil	manufacturer	orange oil	41% – 13,000 tonnes
United States	manufacturer	peppermint oils, mint oils of various types	38% – 700 tonnes 16% – 450 tonnes
India	manufacturer	peppermint oils, mint oils of various types	31% – 600 tonnes 51% – 1,500 tonnes



China	manufacturer	peppermint oils, mint oils of various types	16% – 450 tonnes 24% – 4,600 tonnes
Indonesia	manufacturer	oils of various types	8.8% – 1,700 tonnes
Madagascar	manufacturer	oils of various types	4.3% – 800 tonnes
Argentina	manufacturer	lemon oil	30% – 1,740 tonnes
Mexico	manufacturer	other citrus oils	16% – 800 tonnes

Meanwhile, France is the second largest oil distributor (approximately 138 million dollars). It is in fourth place among distributors of these goods, taking into account their quantities (Fig. 16).

France has a very strong fragrance industry which exports or re-exports many essential oils to other European countries. As suppliers from the US and France add a lot of added value to products (e.g. purification), the average value of their export or re-export to other countries is relatively high.

Also the shares of India, Mexico or Argentina in imports are noteworthy. India supply mainly various kinds of mint oils (more than 2 thousand tonnes). Mexico and Argentina export mainly citrus oils to Europe.

Imports of essential oils from the following countries have increased particularly rapidly in recent years: Madagascar (17% yearly increase), Morocco (15% yearly increase), and Egypt (10% yearly increase). Madagascar supplies mainly *Eugenia* leaves oil, ylang-ylang oil, geranium oil, oil from leaves and twigs of *Ravensara aromatica*, and marigold oil. Morocco exports to Europe essential oils including: rosemary oil, Atlas cedar oil, almond oil, *Cistus* oil, myrrh oil, lemon myrtle oil, may chang oil, Neroli oil, oregano oil, sage oil, thyme oil, chamomile oil, and wormwood oil. Meanwhile Egypt introduces primarily geranium oil, basil oil, petitgrain, Neroli oil, marjoram oil, anise oil, coriander oil, chamomile oil, marigold oil, and cassia oil to the European market [30].

## 5. METHODS FOR PREPARATION OF ESSENTIAL OILS

Basic definitions and characteristics of odoriferous substances obtained from plants are defined by the ISO 9235:2013 standard “Aromatic natural raw materials. Vocabulary”, verified and confirmed by ISO in 2019 [31].

According to the standard, essential oil is a product obtained from a natural raw material of plant origin, by steam distillation (with direct steam or by hydrodistillation), as a result of mechanical processes from epicarp of citrus fruit, or by dry distillation, after separation of aqueous phase using physical methods. The standard allows physical methods, which do not cause any significant changes in the oil composition (e.g. filtration, decantation, centrifugation) to be used for treatment of essential oils.

Also, the standard defines methods and chemical substances permitted to be used for modifications of essential oils or isolation of products rich with odoriferous substances, and intended for production of perfumes, aromas, cosmetics, flavours for food industry, etc.).

### 5.1. LABORATORY METHODS FOR PREPARATION OF ESSENTIAL OILS

#### 5.1.1. STEAM DISTILLATION

It is one of the oldest and most frequently used methods for obtaining of essential oils. Specific solutions vary, but they have a common operational principle. This method is used not only for separation of essential oils, but it has significantly broader application as a technique for purification of liquids and solids, non-miscible with water, but volatile with steam.

Steam distillation is subject to Dalton’s law, according to which total vapour pressure ( $P$ ) over an inhomogeneous mixture is a sum of partial pressures ( $p_i$ ) of vapours of the mixture components:

$$\sum_{i=1}^n p_i \quad (1)$$

As long as there are liquid phases in the system which do not mix with each other, regardless of the composition of the liquid phase, the distillate received will have a constant composition resulting from Dalton's law, and the boiling temperature of this distillate will be lower than the boiling temperatures of each of these components separately.

The described course of this phenomenon allows for isolating essential oils from plant material under temperature conditions much milder than those resulting from the boiling temperature of a given oil. Thus, it is a method protecting the oil being isolated from adverse temperature impact and thermal decomposition. Also, this method is simple considering the required apparatus.

Basic set for steam distillation is shown in Fig. 17. The set comprises a steam generator (1), a distillation flask (2) with the raw material, from which the essential oil is being distilled, a Liebig condenser (4), and a receptacle (6). To prevent reversed transition of the liquid from the distillation flask to the condenser, the distillation flask is mounted slantwise. As the end of distillation, the moment when pure water appears in the condenser (no distillate turbidity) is assumed. Then, the condensed distillate collected in the receptacle should be separated into two phases: aqueous phase and oil phase, in a separatory funnel.

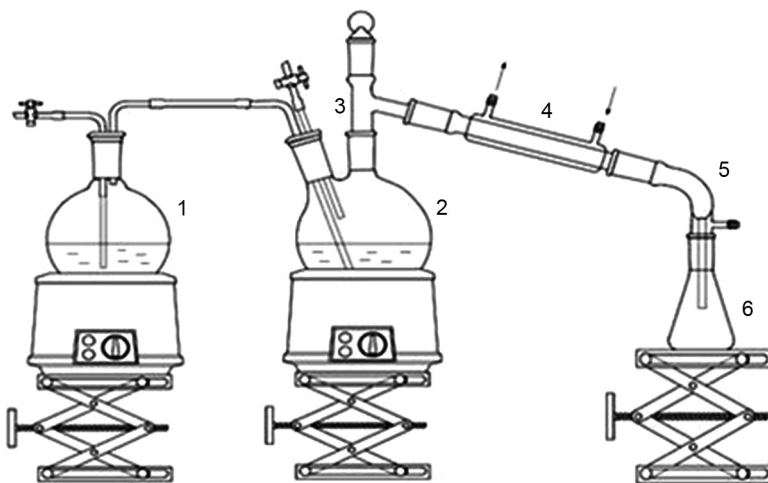


Fig. 17. Steam distillation apparatus: 1 – steam generator (boiler), 2 – distillation flask, 3 – distillation head, 4 – condenser, 5 – still receiver, 6 – receptacle [32]

There are many technical solutions for the steam distillation apparatus. In a simplified version, steam is generated directly in the distillation flask, by gradual addition of water into the system, using a dropper (Fig. 18). However, there is a significant risk of overheating of the raw material in the distillation flask in this case, because of lack of an adequate amount of aqueous phase.

In the set shown in Fig. 19, a dephlegmator (partial condenser) is used additionally. The appliance is consistent with the PN-90/A-75101/05 standard, describing determination of volatile acids content in food products. Such a solution allows for obtaining an oil with a very low water content.

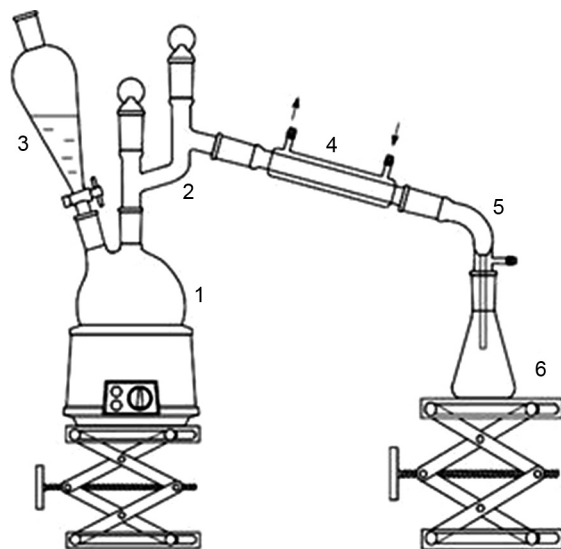


Fig. 18. Simplified steam distillation apparatus: 1 – distillation flask, 2 – Claisen head, 3 – dropper, 4 – condenser, 5 – still receiver, 6 – receptacle [32]

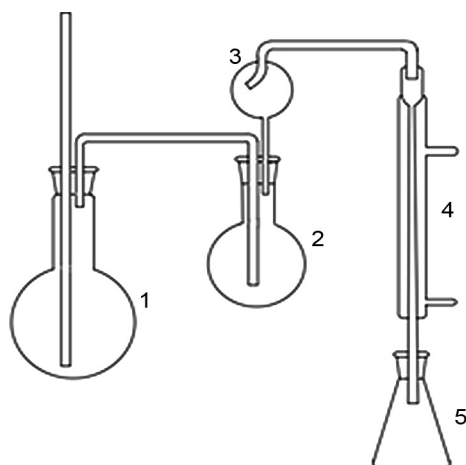


Fig. 19. Steam distillation apparatus equipped with a “splash head”: 1 – steam generator, 2 – distillation flask, 3 – dephlegmator, 4 – condenser, 5 – receptacle [33]

Most frequently, in modern apparatus solutions, steam generators are used for generation of steam. Steam is supplied from a steam generator to the distillation flask

under increased pressure. A characteristic feature of such appliances is constituted by their compact design, guaranteeing minimisation of distances between the individual components of the appliance, as well as application of efficient coiled-tube condensers. In such a case, the distillation process runs faster, and efficient cooling of the condensate ensures protection of valuable compounds contained in essential oils. Also, the process efficiency is improved.

### 5.1.2. HYDRODISTILLATION

The main difference of the hydrodistillation process while compared to classic steam distillation described above is placing the raw material, from which the essential oil is obtained, directly in water in the distillation flask, and heating the distillation flask to boiling temperature of water. The generated steam allows for distilling of the essential oil in an analogous way as in the case of steam distillation described earlier. Typical appliances working according to this principle include Deryng apparatus and Clevenger-type apparatus.

Deryng apparatus was developed by Prof. Jakub Deryng [34]. In its simplest form, it consists of: a round-bottom flask with a capacity of 500 or 1,000 cm<sup>3</sup>, a distillation column, a condenser, a calibrated receptacle placed under the condenser and connected *via* a three-way valve using an overfall tube with the distillation flask and an outlet tube. The upper part of the receptacle is broadened and constitutes a container transforming into a calibrated section, below which the three-way valve is installed. This connection allows for achieving

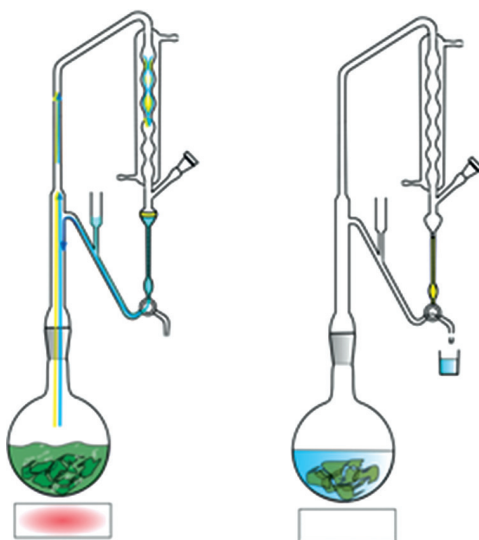


Fig. 20. Deryng apparatus during operation (on the left) and after completion of the distillation (on the right) [38]

a closed water circuit in the apparatus. Deliberate design of this appliance enables precise determination of the amount of distilled essential oil and its quantitative separation from the aqueous phase (Fig. 20). As a result, the appliance has been recognized as a benchmark for determining the content of essential oils and is included in standard studies [35, 36] and in the Pharmacopoeia [37].

In the Deryng apparatus's flask, the raw material submerged in water is maintained at the boiling state. The produced steam, together with vapours of the essential oil, is cooled in the condenser. In the receptacle, the distillate is separated into aqueous phase and oil, which accumulates in the upper layer. In the pharmacopeial method, distillation is carried out in the presence of xylene [37]. Excess of the aqueous phase is recycled to the distillation flask *via* the overfall tube. When the distillation is complete, the excess of water is removed from the receptacle by the three-way valve, and as a result, the oil flows into the calibrated section of the receptacle, enabling precise determination of its volume. In the next stage, the oil may be collected *via* the outlet tube.

Clevenger-type apparatus was developed by Joseph Franklin Clevenger [39]. The operational principle of this apparatus is close to that of the Deryng apparatus, but it is an appliance having a much simplified design, lacking the three-way valve. However, this simplification leads to a decreased precision of the quantitative determination of the oil amount. As for purity and quality, the distilled oil does not deviate from that obtained in the Deryng apparatus. Two kinds of Clevenger-type apparatus are distinguished: one intended for oils lighter than water and other intended for oils heavier than water (e.g. carnation oil). Here, use of additional solvents, serving the purpose of maintaining the oil in the surface layer, is not necessary for obtaining these oils, unlike in other methods. The design of both appliances differs in location of the overfall tube in the receptacle. In the version intended for lighter oils, the overfall is placed in the lower part of the receptacle, while in the version intended for heavier oils, it is placed closer to the upper part of the receptacle. In both cases, the overfall tube constitutes a siphon lock enabling only the return of the aqueous phase to the distillation flask (Fig. 21).

Additionally, in the hydrodistillation method using a Clevenger-type apparatus, the cohobation phenomenon, or repeated distillation of the post-distillation water, is used. In this case, the hydrosol is not recovered but recycled into the extractor. Therefore, the compounds present in the aqueous phase are distilled again, and when the aqueous phase is saturated, these compounds start to accumulate in the phase containing essential oil. Thus, the Clevenger-type apparatus is considered the most representative for determination of "absolute" content of volatile compounds in plant material, and allows for obtaining the highest yields of essential oils [41].

There are also solutions of the hydrodistillation process, in which the process of isolation of the essential oil is microwave-assisted (Fig. 22). A multi-mode 2.45 GHz microwave reactor with a variable maximum applied power of 1000 W

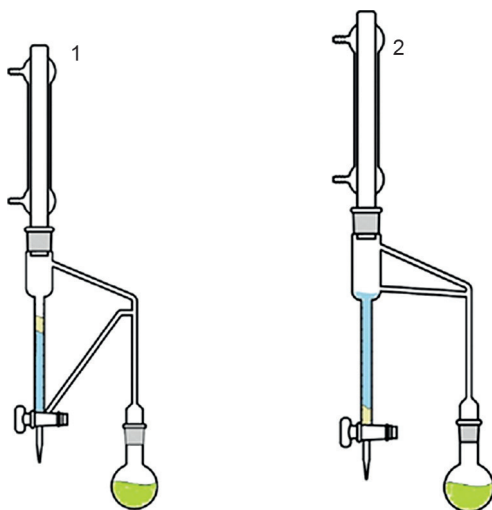


Fig. 21. Clevenger-type distillation apparatus: 1 – for oils lighter than water, 2 – for oils heavier than water [40]

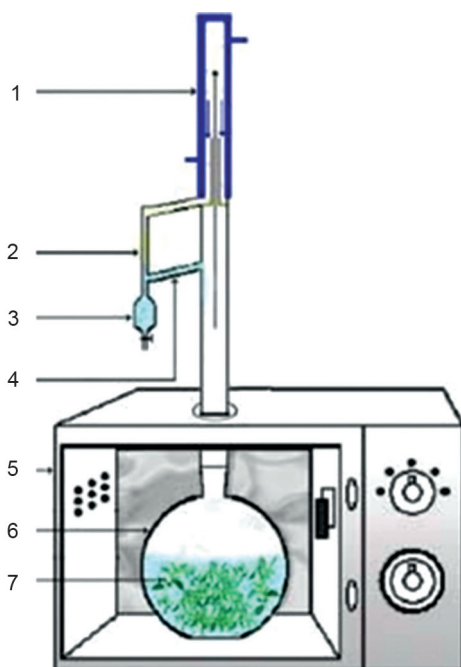


Fig. 22. Microwave-assisted hydrodistillation set: 1 – condenser, 2 – essential oil, 3 – aqueous phase, 4 – aqueous phase return line, 5 – microwave oven, 6 – distillation flask, 7 – plant material in water [42]

is used as a microwave source, which allows for power adjustments in 10-W increments. The temperature measurement of the distillation flask is carried out using an external infrared (IR) sensor [42].

In studies by Ferhat et al. [43], the presented method is used for obtaining of essential oil from orange peels, without additions of solvent or water. The fact that the internal water heating *in situ* in orange peels stretches glands and oil sacs, and results in their bursting, was used. The liberated essential oil is evaporated by water originating directly from the plant material. In connection with the Clevenger-type apparatus, the isolated aqueous phase originating from the plant itself, is recycled to the distillation flask, ensuring the continuity of the process and a complete isolation of the oil.

In studies by Fazlali et al., this method was used for hydrodistillation of rosemary leaves [42]. Owing to application of microwave technique, they reduced the total time of extraction of the oil from 90 minutes with classic hydrodistillation (HD) to 30 minutes with microwave-assisted hydrodistillation (MAHD). It is of huge importance for reduction of CO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere. Additionally, the essential oil obtained in the MAHD method has a lower content of oxidised compounds and monoterpenes, which improves its quality.

### 5.1.3. COLD PRESSING

The method has been used in industry mainly to obtain essential oils from raw materials that have oil glands on the outer surface of the peel, *i.e.* citrus fruits. In this case, essential oils are obtained from pericarp. Is a conservative method for substances that could change under the influence of elevated temperature. Also, it protects those components of the oil, which could remain in aqueous phase. An indubitable disadvantage of this method consists in the fact that a significant fraction of the oil remains in the pomace, significantly decreasing the yield of the method. Of course, the losses may be reduced by using pomace as a raw material for the hydrodistillation method.

In the pressing method, the essential oil is released from the plant material under the influence of pressure. The literature provides a classification of pressing method by the form in which the plant raw material is introduced. In the Sfumatrice method, halves of the pericarp are pressed, while in the Pelatrice method, the external part of the peel (rind) is ground off of a whole fruit, and the oil is squeezed out from the obtained dust using a hydraulic press. This method has also other variations, in which a whole fruit is subjected to pressing, and in the next step, the oil is separated from the juice by centrifuges. Similarly as in the case of hydrodistillation, there is a risk of losing the components remaining in the aqueous phase and penetration of juice impurities to the oil-rich phase, which obviously affects the quality of the oil obtained.



The advantages of the pressing method consist in an indubitably low cost and possibility to use the by-product of food industry originating from juice production as the raw material.

On a laboratory scale, extrusion is most often carried out using manual or mechanical presses (Fig. 23).



Fig. 23. Examples of manual and mechanical presses from various manufacturers, currently available commercially (advertising materials of the manufacturers)

#### 5.1.4. EXTRACTION AS A METHOD SUPPORTING PRODUCTION OF MODIFIED ESSENTIAL OILS

Extraction is a method for separation of substances present in one solid or liquid phase, using a selective solvent. In spite of the fact that currently, extraction methods are not considered direct methods for preparation of essential oils, they have played an important role in the development of this industry. Maceration and extraction methods played a significant role in the history of production of essential oils (e.g. obtaining of pomade, absolute), and at present, they find application in, for instance, elimination of undesirable components in oils (e.g., terpeneless essential oil). Solvents used in the extraction processes related to the technology of obtaining of essential oils have also changed over the centuries. First laboratory extractions of oils using petroleum ether were carried out in 1835 (Pierre-Jean Robiquet). Later, a number of other solvents was used, including benzene and chlorinated hydrocarbons. Development of trace analysis led to proving that a complete removal of most of the solvents from the extract was practically impossible. Therefore, the selection of organic solvents had to be drastically limited. However, considering the merits that extraction processes have brought to the development of industry of essential oils, they are worth devoting a few sentences to them.

Transfer of components from a solid phase to a liquid phase is called leaching. The mass transport between the phases occurs by diffusion. The process may be stationary (extraction columns) or non-stationary, when it is carried out in a periodical apparatus.

In case when the extraction is carried out in a periodical apparatus, values of concentration of the substance being extracted depend on the time, and the process dynamics model is constituted by a system of differential equations. While carrying out the process in an apparatus with a stirrer, the concentration is constant throughout the mass and does not depend on the location. In column systems, the process may be carried out under stationary conditions, and assuming that the mass transfer process occurs according to the double laminar boundary layer model, the process kinetics is described by equations 2–4.

Flux of the mass transfer between the phases:

$$G_A = k_A \cdot F \cdot \Delta\pi \quad (2)$$

In the contacting phases (raffinate and extract), a mass penetration process occurs. Mass penetration in the extract phase:

$$G_{AE} = \beta_{AE} \cdot F \cdot \Delta\pi_E \quad (3)$$

Mass penetration in the raffinate phase:

$$G_{AR} = \beta_{AR} \cdot F \cdot \Delta\pi_R \quad (4)$$

Depending on the calculation method for the driving force of the mass transfer process, the mass transfer coefficient is calculated from known mass penetration coefficients on the basis of equations 5–6:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_{AE}} + \frac{n}{\beta_{AR}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{n \cdot \beta_{AE}} + \frac{1}{\beta_{AR}} \quad (6)$$

where:

- $G_A$  – penetrating mass flux,
- $G_{AE}, G_{AR}$  – transferred mass fluxes,
- $F$  – mass exchange surface area,
- $\beta_{AE}, \beta_{AR}$  – mass transfer coefficients in the extract and in the raffinate,
- $k_A$  – mass transfer coefficient,
- $\Delta\pi$  – general module of mass penetration or mass transfer,
- $n$  – tangent of the slope of the equilibrium line.

Most frequently, concentrations expressed as mass fractions are used for calculations pertaining to extraction processes. The driving force of the process may be calculated as a difference between the concentrations of the component being extracted in the cores of the contacting phases.

The amount of mass exchanged in the extraction process may be calculated also using equations of mass balance: of total masses or the extracted component masses (7):

$$S + C = R + E \quad (7)$$

$$S \cdot x_{AS} + C \cdot x_{AC} = R \cdot x_{AR} + E \cdot x_{AE} \quad (8)$$

where:

- $S, C, R, E$  – masses or fluxes of the raw material, secondary solvent, raffinate, extract,  
 $x_{AS}, x_{AC}, x_{AR}, x_{AE}$  – mass fractions of the extracted component in the raw material, secondary solvent, raffinate, extract.

Extraction equilibrium for an ideal system is described by Nernst law, pertaining to the distribution of a substance (A) between two phases in equilibrium. Two completely immiscible liquids (1) and (2) mix with third liquid (A) soluble in both of them. Addition of the component (A) does not change mutual solubility of (1) and (2). Substance (A) is distributed between substances (1) and (2) so that a defined concentration ratio in both phases stabilises. This ratio (Nernst partition coefficient) ( $k$ ) does depend on the amount of the substance (A), but only on the temperature and the nature of the components [44, 45].

$$k = x_{AR} / x_{AE} \quad (9)$$

Extraction processes may be carried out periodically or continuously. According to the laws presented, from the point of view of the extraction process, continuous methods are favourable. However, other practical considerations often mean that the process is carried out periodically. Considering the number of times a raw material contacts with the solvent, the process may be classified into single- or multistage versions.

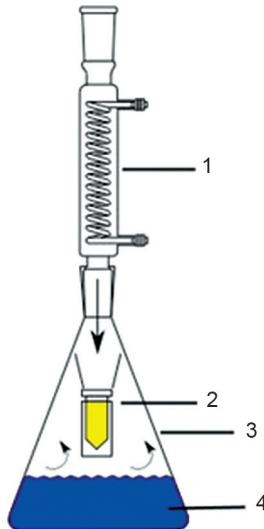


Fig. 24. Graefe apparatus: 1 – reflux condenser, 2 – sample cage, 3 – flask, 4 – solvent [46]

Under laboratory conditions, the following extraction types are used: simple extraction in vessel-type reactors, multistage extraction using mixers and separatory funnels, or semi-continuous extraction, using extractors of various designs, such as Soxhlet extractor or older Graefe apparatus.

The extraction process may be aided by ultrasound, microwave radiation, increased pressure, or using supercritical fluids [48]. During periodical extraction of essential oils, volatile and non-volatile solvents may be used (for example liquid and solid fats). The latter of the mentioned cases is called maceration.

Extraction with volatile solvents without heating found application with, first of all, the most delicate raw materials, such as flower petals (for example, jasmine, rose, orange, mimosa, narcissus, violet, *Polianthes*) or in the case of raw materials undergoing easy thermal or mechanical decomposition, leading to a decrease in the mass exchange surface area. The most frequently used solvent in this case is ethyl alcohol.

Maceration methods may be used for these types of raw materials. The oldest known technique is *enfleurage*, consisting in extraction of fat-soluble odoriferous substances, liberated from undamaged flower petals for 1–2 days after they have been picked. The role of a solvent is played by a purified mixture of lard and tallow (ratio of 3:2 approximately) enriched with styrax balmy resin (also called storax or

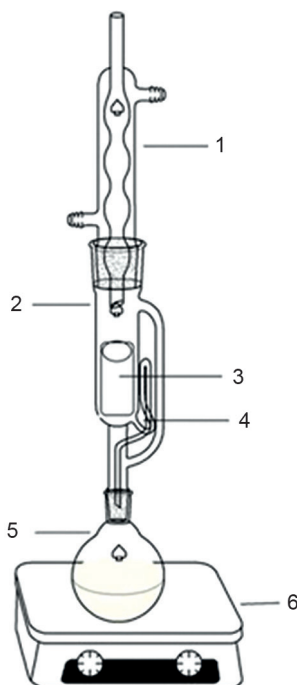


Fig. 25. Soxhlet extractor: 1 – reflux condenser, 2 – extractor, 3 – plant material, 4 – siphon, 5 – distillation flask, 6 – heating element [47]

Benjamin gum) being the main preservative [49]. After liquefaction and filtration, the pomade obtained in the process is extracted with ethanol. Waxes and fat residue are removed from the extract by freezing. After distilling off the solvent, a so-called absolute is obtained (*absolutes d'enfleurage*). The described method was of greatest importance in the 19<sup>th</sup> century (Grasse industrial centre). In the context of modern extraction techniques, such a way of carrying out the process may be called solid phase extraction [45].

Using less delicate raw materials, mixtures rich in essential oils may be obtained using direct maceration by placing the raw material in fats heated to 50–70°C. To accelerate the extraction process, mixing for 24–48 h is used most frequently. Analogically as described in the previous method, the essential oil may be extracted from the mixture with ethyl alcohol.

In case of some applications, the fatty macerate containing dissolved essential oil may be only filtered and used directly as a finished component of a cosmetic composition (e.g. cream component). Apart from maceration in fats, it may be carried out analogically using paraffins. In this case, component which may be used e.g. in scented candles is obtained.

The process of solvent extraction on a laboratory scale may be carried out successfully at elevated temperature in a semi-continuous way. In this case, solid-liquid extractors, e.g. of Soxhlet-type, and liquid-liquid extractors are used most frequently for extraction of essential oils. The latter may be intended for extraction with a lighter liquid or a heavier liquid.

## 5.2. INDUSTRIAL METHODS FOR PREPARATION OF ESSENTIAL OILS

Selection of the method for obtaining the essential oil depends on the kind and nature of the plant raw material. The content of oil in the plant raw material from which the oil is obtained may vary in a broad range, from 0.015% to more than 20%. The lowest value pertains to the oil obtained from *Melissa*, while the highest one – for the oil obtained from carnation. The oil extraction method affects the oil's viscosity, colour, solubility, and chemical composition. Industrial-scale processes of production of essential oils are based mainly on steam distillation and cold pressing. The dry distillation method is used more rarely.

### 5.2.1. METHODS BASED ON THE STEAM DISTILLATION PROCESS

These processes are the most important and the oldest methods of production of essential oils. In these methods, the essential oil is produced by passing of steam through a plant raw material in a proper apparatus. The steam may be delivered from an external source (steam distillation) or generated by boiling water under the raw

material (water-steam distillation) or by boiling water in which the raw material is submersed (hydrodistillation). Steam and vapours of essential oils are condensed. Then, water and oil are separated by decantation.

The yield of obtaining essential oils using distillation methods is affected by: the distillation type, the plant material subjected to processing, the quality of the material used, the distillation duration, the amounts of the plant raw material used and steam delivered to the process, the operational parameters of the machines, and the quality of vessels and equipment [50].

In all considered cases, the main element of the installation is constituted by a distillation apparatus equipped with a special perforated basket, in which the processed plant material is placed. When the process is complete, it is easy to lift the basket after opening the apparatus, to remove the spent material and replace it with a fresh batch.

During the distillation, three main physicochemical processes may be distinguished, namely: hydrodiffusion, hydrolysis and thermal decomposition.

In this case, hydrodiffusion is understood to mean the diffusion of essential oils and hot water through the plant's cellular membrane. During steam distillation, the steam does not penetrate dry cellular membrane, so the essential oil may be removed from the plant only when the volatile components are liberated from cells by initial comminution of the plant material. In the case where the plant material is surrounded with water, swelling of cellular membranes occurs. Under the influence of temperature, a fraction of volatile components contained in the oil dissolves in water present in oil glands, and the so-formed oil-water solution permeates the cellular membranes swollen under the influence of water *via* osmosis.

As the diffusion rate is low, distillation of the material in unchanged form lasts longer than that of its comminuted counterpart.

During the distillation, also hydrolysis occurs. In the presence of water, particularly at high temperatures, the esters being components of essential oils, exhibit a tendency for reacting with water and transforming into acids and alcohols. When the amounts of water and ester are equimolar, the hydrolysis is a balanced reaction without any distinct shift of the equilibrium. On the other hand, if the amount of water is large, also the amounts of alcohol and acid will be large, leading to a decrease in the essential oil yield. The degree of hydrolysis is largely affected also by the response time or, in this case, the time of contact between the oil and water. It is one of significant flaws of the hydrodistillation process.

The third important process which occurs during the distillation consists in decomposition of components of essential oils under the influence of temperature. Almost all components of essential oils are unstable at high temperature. To achieve the highest oil quality possible, the distillation should be carried out at low temperatures.

All three effects described above, namely water diffusion, hydrolysis, and thermal decomposition, occur simultaneously and affect one another. Usually, the diffusion rate increases with the temperature. A similar tendency is exhibited by the solubility of essential oils in water. The same rules are valid for the rate and degree of hydrolysis. Therefore, in order to obtain the highest possible yield and the best quality of obtained oils, it is best to carry out the distillation process at the lowest possible temperature and using a small amount of water. Additionally, one should remember to carefully comminute the plant material and evenly pack it in the basket placed in the distillation apparatus [51].

#### 5.2.1.1. HYDRODISTILLATION

Hydrodistillation is the simplest and the oldest of all distillation methods, and is also often called water distillation. A schematic diagram of a hydrodistillation installation is shown in Fig. 26. The main element of the installation is a distiller (1), in which a basket with plant material (2) is placed. The packing degree of the plant raw material in the basket depends on the material's comminution degree. During heating, a possibility of free movement of the raw material and components released from the plant in hot water must be secured. Otherwise, agglomeration of thick material will occur which will start to bottom and undergo thermal decomposition. In this connection, before commencing distillation, a small scale hydrodistillation in glass vessels should be carried out to observe whether there are any changes during the distillation. Also, it enables to adjust the amount of the plant material in relation to the water volume. In this method, the material subjected to distillation is completely immersed in water [50]. After filling up with water, the distiller is closed with a cover (3).

The distiller may be heated by open flame or using steam passing through a coil pipe or a heating jacket (4). Using coil pipes or heating jackets, overheating of the load placed in the distiller is prevented. The risk of overheating increases when using open flame to heat the content of the distillation appliance.

The steam stream together with the volatile components removed from the plant material is directed to the condenser (5) for condensation. The condensed oil/water mixture collected in the receptacle/separator (6) is separated here into the oil phase and water. As the receptacle, a Florentine flask or a stainless steel vessel may be used.

Advantages of the hydrodistillation method include the fact that it allows for processing of a highly comminuted material or a plant part which in contact with pure steam, could form clods impenetrable for steam. Among other, particularly practical advantages, one may mention low cost of the method, ease of construction of the apparatus, and the fact that it can work also in the field [52].

On the other hand, the main disadvantage of hydrodistillation consists in the fact that complete extraction of the essential oil is not possible. Apart from that, some

esters included in volatile components undergo a partial hydrolysis, and susceptible substances, such as aldehydes, exhibit a tendency for polymerisation [50].

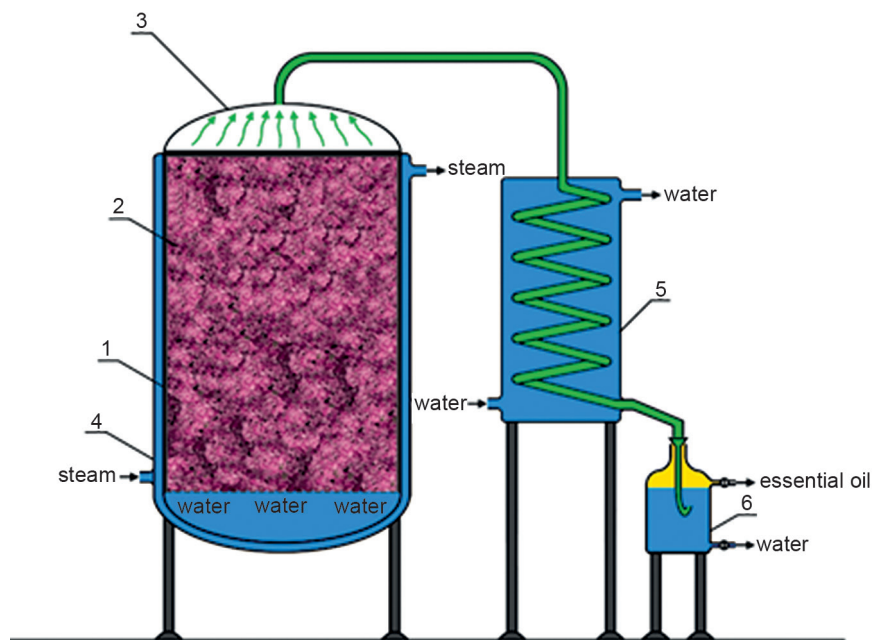


Fig. 26. Schematic diagram of a hydrodistillation installation: 1 – distillation apparatus, 2 – basket with plant material, 3 – removable cover, 4 – heating jacket, 5 – condenser, 6 – receptacle/separator

Additionally, in the case of low volatility compounds or only slightly soluble in water, the process must be carried out for a longer time and using a larger amount of water. Also, separation plant components from water becomes difficult. Thus, the process becomes uneconomical. For these reasons, this variant of distillation is used only in cases when the plant material by its very nature cannot be processed *via* water-steam distillation or direct steam distillation [51].

The hydrodistillation-based method for obtaining essential oils finds an application primarily for processing of the most delicate plant parts, namely flowers. In this way, rose oil has been obtained for hundreds of years, as well as other oils, including ylang-ylang oil (from *Cananga odorata*).

#### 5.2.1.2. WATER-STEAM DISTILLATION

The second type of distillation widely used especially in rural areas is the so-called water-steam distillation. Popularity of the method results, first of all, from the simplicity of the apparatus design. It does not require much higher capital outlay than water distillation. A schematic diagram of an installation for this distillation type is



shown in Fig. 27. The main element of the installation is a distiller (1), in which a basket with plant material (2) is placed. In this case, the plant material does not have a direct contact with water as in hydrodistillation. Water is placed in the lower part of the distillation apparatus, below the basket with the raw material for distillation. It is delivered there *via* a metering valve (3). Because of such a solutions, the distiller volume is much smaller than that for hydrodistillation. In the lower part of the distiller, also a drain valve (4) is located, enabling removal of water remaining after the distillation process. After filling up with plant material, the distiller is closed with a cover (5). The steam stream together with the volatile components extracted from the plant material is directed to the condenser (6) for condensation. The condensed oil/water mixture collected in the receptacle/separator (7) is separated here into the oil phase and water.

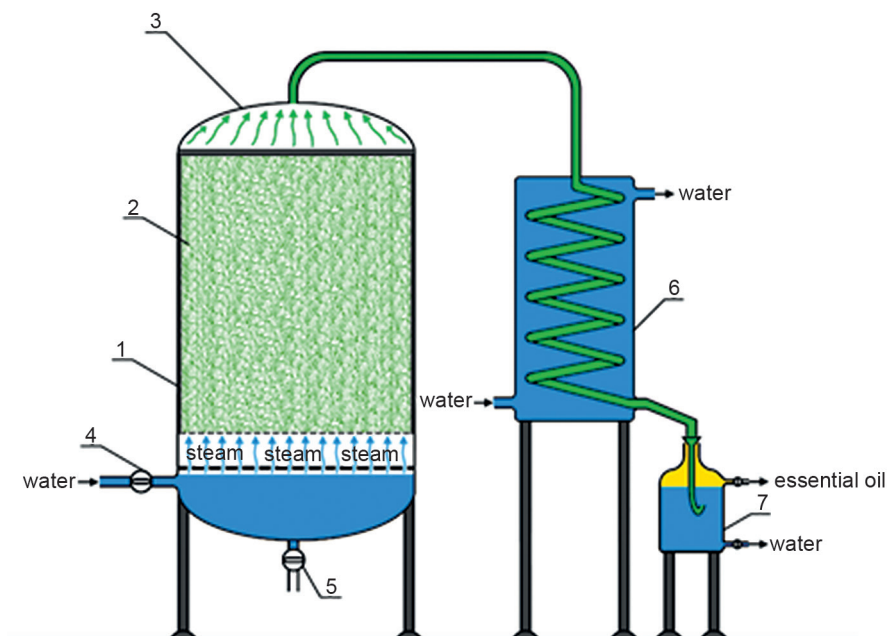


Fig. 27. Schematic diagram of an installation for water-steam distillation: 1 – distillation apparatus, 2 – basket with plant material, 3 – metering valve, 4 – drain valve, 5 – removable cover, 6 – condenser, 7 – receptacle/separator

As mentioned above, in water-steam distillation, the plant material cannot have a direct contact with water, as well as with the heat source used to heat the distiller. However, the walls of the distillation apparatus are good heat conductors, therefore additional notes may be present in the oil, originating from thermal decomposition of the plant material touching the sides of the appliance. As in the water-steam distillation the steam is moist, the main disadvantage of this type of distillation consists in the fact that the plant material also becomes moist. It results

in a slowdown of the distillation, because the steam generated in the apparatus has to evaporate also the water from the plant material. One way to counteract this is using a partition which prevents excessive boiling of water and its direct contact with the plant material [50].

Unlike the simplest hydrodistillation, the water-steam distillation method enables to obtain the oil with a higher yield. In this case, the plant material is not poured with water, thus larger amounts of it are used (a better packing in the distillation apparatus). The components contained in the oil are less susceptible to changes caused by moisture and contact with the walls of the distillation apparatus. The phenomenon of the oil recycling to the apparatus is minimised. The quality of the oil is more reproducible. The rate of the process is higher at a lower power consumption [51, 52]. Most often, water-steam distillation is used for obtaining oils from leaves, e.g. lemongrass leaves and pelargonium leaves [7, 53].

### 5.2.1.3. DIRECT STEAM DISTILLATION

In the case of this variant, distillation of the plant material is carried out using steam generated outside the distillation apparatus, by a steam generator or a steam boiler. A schematic diagram of an installation for direct steam distillation is shown in Fig. 28.

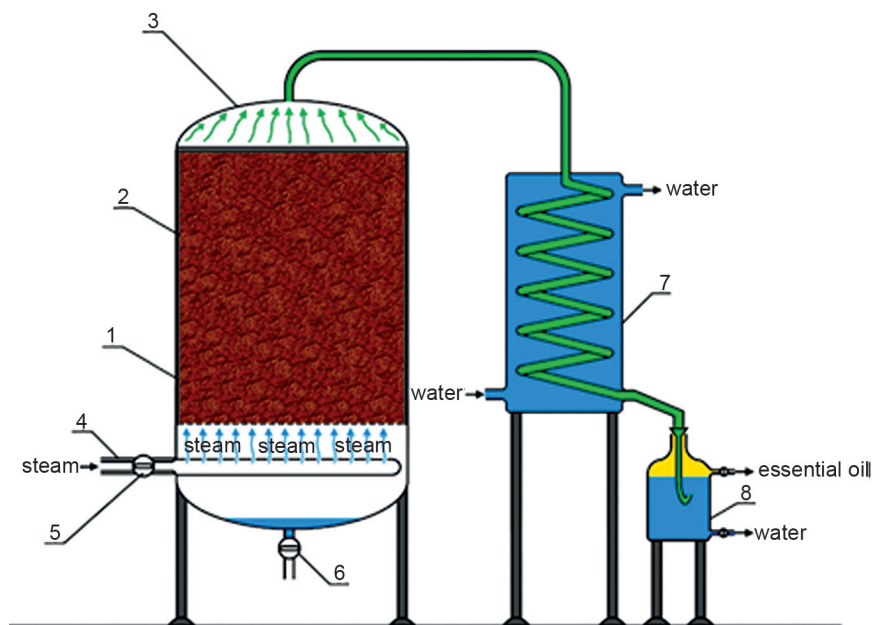


Fig. 28. Schematic diagram of an installation for steam distillation: 1 – distillation apparatus, 2 – basket with plant material, 3 – removable cover, 4 – insulating flange, 5 – metering valve, 6 – drain valve, 7 – condenser, 8 – receptacle/separator

Similarly as in the case of the distillation processes described earlier, the main element of the installation is a distiller (1) with a basket containing the plant material (2) placed inside. Steam is generated in a steam boiler and blown into the distillation apparatus *via* a pipe. In the steam generating boiler, a pressure of approximately 5 bar is maintained. Frequently, high-pressure steam distillation is used, where the distillation time is reduced significantly. By using this solution, the amount of steam generated is easy to control. Meanwhile, the amount supplied for the distillation is adjusted using the metering valve (3). To avoid condensation of steam during its transport to the distiller, the delivery pipe is equipped with a heating jacket (4). The section of the pipe in the distillation apparatus has holes through which a stream of steam escapes. A drain valve (5) is located in the lower part of the distiller, which enables draining of the condensed steam. Before commencing the process, the distillation apparatus is closed with a cover (6). The steam carries the volatile oil components with it and passes through a condenser (7). The condenser transforms the vapours into a condensed distillate being a mixture of water and essential oil. The mixture of oil and water is separated in a Florentine flask or a receptacle made of stainless steel (8), having one outlet close to its base, and another one on its top. The outlets enable collection of the oil and water [54].

Advantages of the distillation type include, first of all, the possibility to control both the amount and the quality of steam delivered to the process. As the temperature does not exceed 100°C, the risk of thermal degradation of the raw material and chemical compounds contained in it is smaller. Also, for these reasons, it is the most popular way to obtain essential oils on a large scale. From the point of view of fragrances and aromas industry, it is a standard method for production of oils. Unfortunately, it is not without flaws. These disadvantages result mainly from higher requirements concerning technical skills – in construction, repair, and operation of the appliances – imposed on employees servicing such installations [51–53].

Also, an installation for such a distillation type requires a higher capital expenditure. This is a problem in the case of large-scale production of inexpensive oils (for example, rosemary oil, Chinese cedarwood oil, lemongrass oil, may chang oil, spica oil, eucalyptus oil, citronella oil, or field mint oil). For this reason, capital expenditure for construction of the installation pays back after a very long period (10 years or even more) [50].

Most frequently, steam distillation is used for production of oils from roots and wood, after comminution. Among plant materials, one can mention, for example, sandalwood and cedar wood, vetiver root, cypriol tuber, etc. Yields of the so-obtained oils are higher in comparison to the two methods described earlier.

Apart from various distillation types, particular attention should be paid to the types of receptacles used during production of essential oils. Their type depends

primarily on the nature of the obtained oil, and more precisely whether the oil is lighter, or heavier than water. Example variants of different receptacles (separators) are shown in Fig. 29.

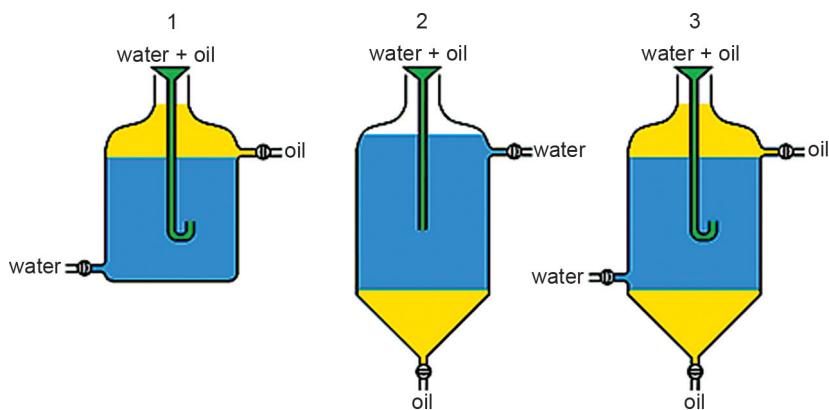


Fig. 29. Various types of receptacles used in distillation: 1 – oil lighter than water, 2 – oil heavier than water, 3 – oil separated into fractions lighter and heavier than water

### 5.2.2. COLD PRESSING METHODS

Another important group of methods for preparation of essential oils consists in their production by pressing without heating, usually called “cold pressing”, from the so-called pericarp, commonly called peel. Basically, it consists in compression or puncturing the glands containing the essential oils, leading to release of the oils. This method has a procedure completely different than that of steam distillation, therefore the obtained product will be also different than distilled essential oils. In general, oil from “cold pressing” has a richer composition than that obtained from distillation. Apart from all volatile molecules, it contains also the non-volatile molecules, too heavy for distillation, but still having characteristic scents. Obviously, these non-volatile compounds include also those which are unattractive, not only because of their scent. First of all, these are waxes and paraffins, but also harmful odoriferous compounds, such as furocoumarins. They are phototoxic and should be removed from the oil before using it later. Additionally, as a result of peel compression, also non-volatile pesticides residues may be transferred into the oil.

For better understanding of the difficulties associated with the pressing process, it is worth analyzing the impact of the structure of such fruit on the products obtained using the example of citrus fruit.

Citrus fruits are a type of berry with pericarp (hesperidium). The following elements may be distinguished in their structure: rind (*flavedo*), white spongy structure (*albedo*), seed part (endocarp), and segments (carpels) filled with vesicles containing juice (Fig. 30). Approximately 50% of a citrus fruit mass is constituted

by pulp, seeds and peel, which may be processed into by-products with a so-called added value. These by-products include, for instance: molasses, pectins, fibre, oils pressed from seeds, fermentation products, and, obviously, essential oils. In these fruits, essential oils are found in oil glands, or globular structures located directly under the rind. breaching them causes the release of the oil contained in them.

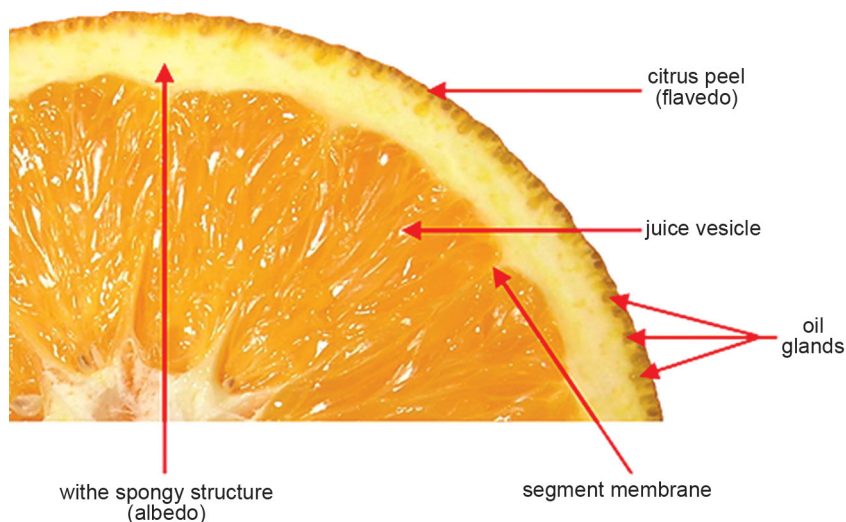


Fig. 30. Cross-section of orange fruit

The “cold pressing” method is used for production of essential oils from citrus fruits (lemon oil, orange oil, grapefruit oil, mandarin oil, bergamot oil). At present four variants of this method are known and used, differing primarily in the order of separation of the oil from the rind. Thus, the following processes are distinguished: Pelatrice, Sfumatrice, TCM (or FMC) and Brown International Corporation process. *De facto* these methods differ only in the design of the extractor for production of oils [55]. The first two are popular in Europe, particularly in Italy, and the other ones – in the United States.

As mentioned above, mechanical breaching of structure of the oil glands in the rind (*flavedo*) causes release of the oil contained in it. This process is carried out in the presence of water, which forms an emulsion with the oil, enabling its removal. Rupture of the oil glands may be caused before, during or after separation of the juice from the fruits, depending on the type of the apparatus applied.

A flow chart of the process of citrus oils production by cold pressing is shown in Fig. 31.

Water and/or the centrifugated liquid may serve as a fluid for capturing the oil released from the oil cells. Usually, its volume is by 50 to 200 times bigger than the volume of the oil collected from the fruit. Thus, the obtained emulsion contains from 0.5 to 2.0% of the oil typically. Apart from the oil, also other fruit components

are released, having a tendency for binding the oil and absorbing it from the emulsion. They include insoluble peel and pulp particles, soluble pectins, and juice. The type of the oil extraction apparatus significantly affects the type and amount of soluble and insoluble ingredients, and the degree of the oil binding in the emulsion.

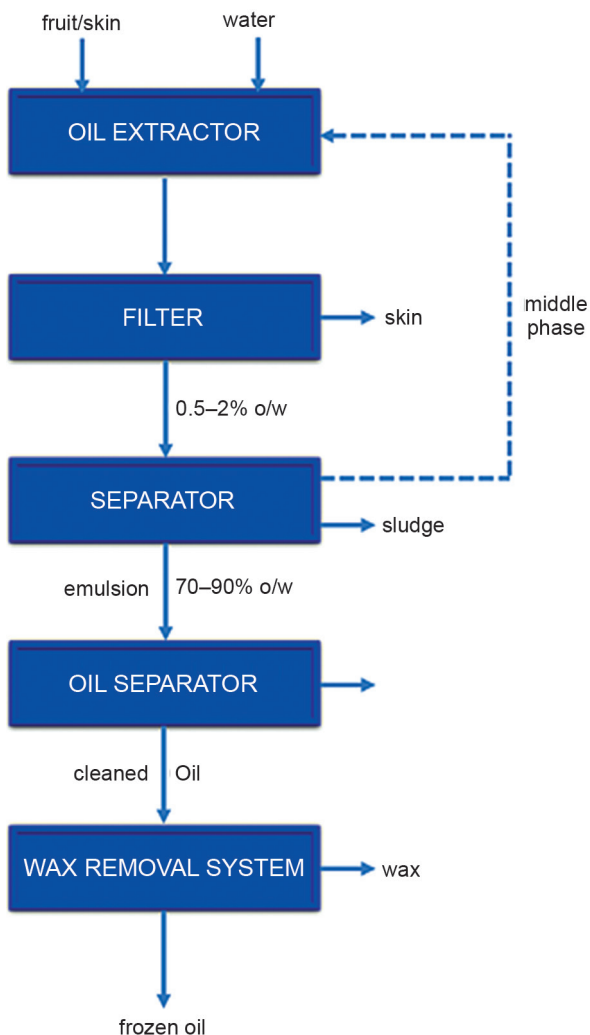


Fig. 31. Schematic diagram of essential oils production by pressing [56]

The suspension-emulsion from the oil extractor passes through a device called finishing module or finisher, used for removal of large peel particles or other impurities, which cannot be separated by centrifugation because of their sizes. Usually, volume of these components is very low, so a rotating sieve or a so-called blade finisher is used for this operation. Depending on the design, the amount of peel

to be separated, and pressures used during the process, the finishing module may contribute into additional absorption of the oil. Values of pressure applied during the separation are of particular importance. High values of this parameter cause a larger absorption of oils and water by the peel. The amount of arrested water after extraction increases the operational cost.

The next stage consists in centrifugation aimed for obtaining essential oil devoid of water and small solid particles, which have not been separated earlier. This stage is realised by using a system of two centrifuges. The first one, having a large capacity, serves the purpose of removal of water and the mentioned solid particles. It is called separator or deslugger. As a result of centrifugation, an emulsion enriched with oil is obtained, with the oil content from 70 to 90%. Efficiency of the separation depends on the amount on non-oil components in the emulsion, design and setting of the centrifugal separator, as well as the emulsion flow rate in the separator.

The aqueous fraction obtained after centrifugation may be recycled to the device for oil extraction. The required periodic filter washing, increases the total water demand, generating large amounts of waste water. The sediment from the centrifugal separator contains a large amount of insoluble components, which are unsuitable for recycling and constitute a waste product.

The emulsion obtained after the first centrifugation is directed to the second centrifugal machine having a smaller capacity. It is used for removal of water and non-oil component residues, which allows the production of clear essential oil [56].

The last stage in production of essential oil consists in precipitation of waxy substances from it by freezing. To this end, the oil is stored in vessels at a temperature of  $-25$  to  $-5^{\circ}\text{C}$  for a period which may range from 3 days to 3 months [57]. It enables precipitation of wax dissolved in the oil, sedimenting on the bottom of the vessel. The duration of freezing depends on the storage temperature, fruit type, amount and type of the wax.

#### 5.2.2.1. PELATRICE PROCESS

In the Pelatrice method, the essential oil is obtained first, and then juice later. The method consists in placing whole citrus fruits in a tank having a conveyor constructed of rotating abrasive rolls (Fig. 32) [58].

These rolls have sharp protrusions (Fig. 33), serving the purpose of mechanical breaching of the oil glands structure in the rind (*flavedo*), leading to release of the oil contained in it. The appliance is designed in a way enabling optimisation of the oil production process. It is realised by adjusting the speed of movement of the fruit on the conveyor, as well as the rotational speed of the rolls. The rolls are sprinkled with water to wash out the essential oil released from the glands during breaching the external surface of the rind. Next, emulsion containing the oil and water is directed to a separator to remove the residue of solid particles, and then it



passes through two centrifugal separators (centrifuges) connected in series, to obtain pure essential oil. The majority of bergamot oil and a part of lemon oil is produced in that way in Italy.



Fig. 32. Interior of a Bertuzzi Citro Rap machine from Bertuzzi, for the Pelatrice process [58]

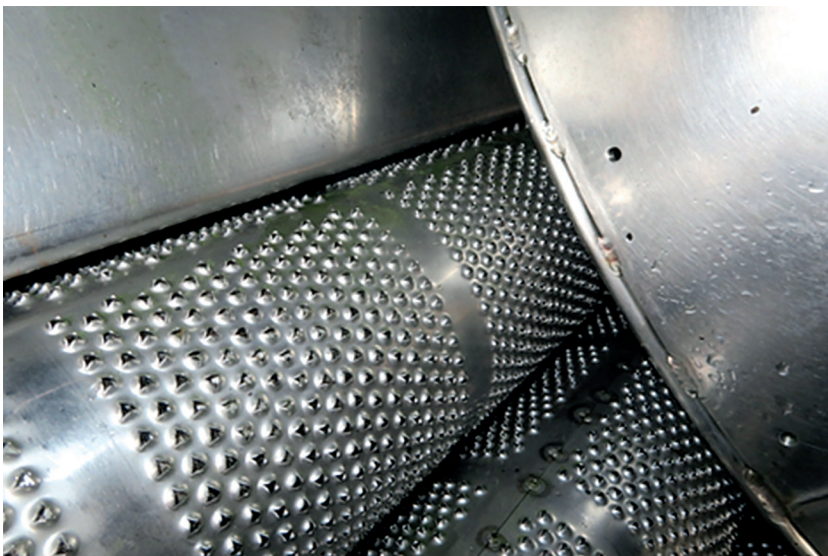


Fig. 33. Close-up of the rolls in the Bertuzzi Citro Rap machine [59]



### 5.2.2.2. SFUMATRICE PROCESS

In the Sfumatrice method, the essential oil is obtained from citrus fruit peels which have remained after squeezing the juice. First, the fruit is cut in half using a fixed blade (Fig. 34).

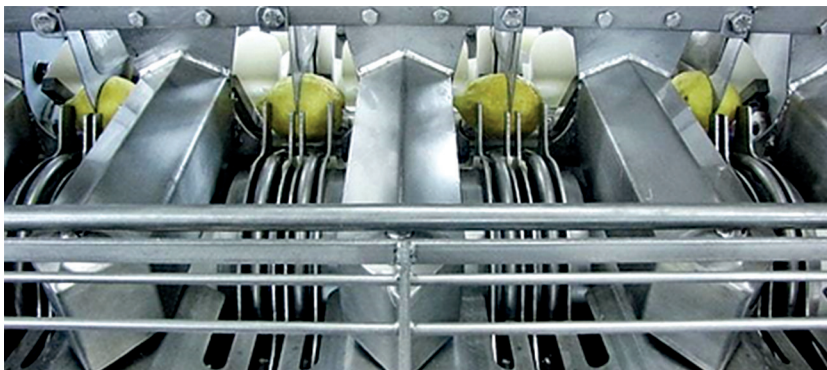


Fig. 34. Sfumatrice apparatus [60]

Then, the obtained halves of the fruit are turned the cut side up and fall into special hollows, where are pressed down by a rotating separator (having a design similar to that of a household citrus squeezer) to remove pulp and juice from the peel (11). The hollow halves of citrus fruits are directed to a lime bath and remain there for 24 hours. In the bath, the peels harden and neutralised by lime, preventing any acid hydrolysis. The oil extractor consists of rollers on which a chain is wound (Fig. 35).

Oil pressing occurs on the rollers, where the peels are being bent. This deformation causes release of the oil. Similarly as in the Pelatrice method, the oil is washed out

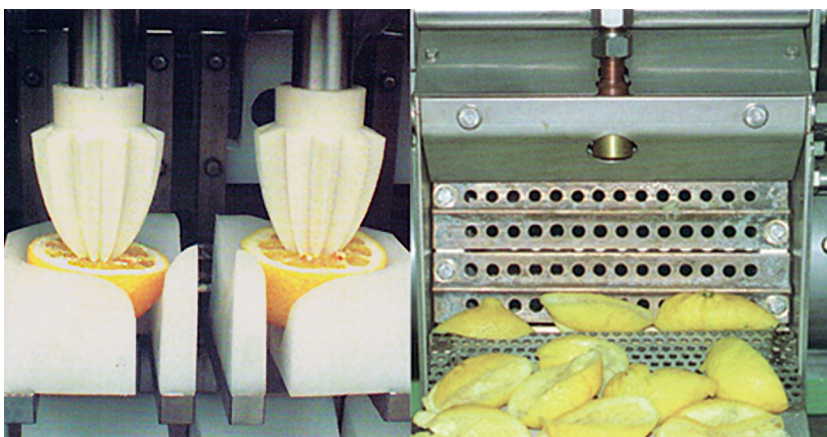


Fig. 35. Sfumatrice apparatus [60]

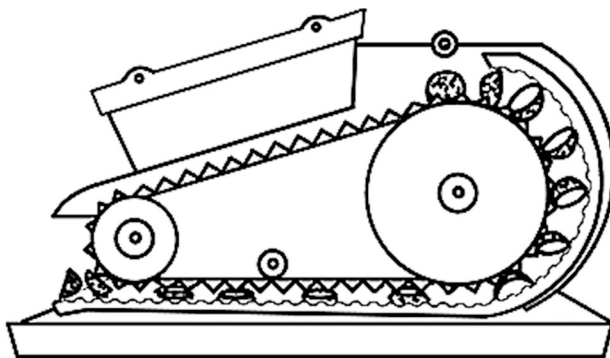


Fig. 36. Schematic diagram of a machine for extraction of oil from peels obtained after squeezing the juice [61]

from the rollers using a water jet. Further processing of the water-oil mixture is carried out identically as in the Pelatrice method.

There was a period when the Sfumatrice method were the most popular process for citrus oils production in Italy. However, it has given way to the Pelatrice method, which is now more popular.

#### 5.2.2.3. FMC PROCESS

In the FMC method, simultaneous isolation of both the oil, and the juice is possible. The beginnings of this technological solution date back to the 1940s [62]. The main element of the installation is constituted by a juice and essential oil extractor, shown schematically in Fig. 37.

Fruits are placed in hollows located in the lower part of the extractor (1). The hollows are shaped as cups formed by the sharp metal pins, and the size of the cups is adjusted to the fruit size (2). A tube (3) terminated with a sharp cylindrical knife (4) is led to the cup's bottom. The purpose of the tube is to cut the fruit and allow for juice draining. The upper part (5) is moveable. Similarly as the lower part, it is equipped with metal pins (2), profiled so as to they correspond to the fruit's shape, and a knife (6) cutting the fruit from the above and connected with the tube (3) from the lower part.

The upper part of the extractor is lowered and the metal pins enter the free spaces between the pins of the lower part. The upper part starts to rotate alternately, while exerting a pressure onto the fruit.

The metal pins remove the external part of the peel, where the oil glands are located. Under the influence of the pressure, the fruit is punctured by the tube (3) located in the lower part, and the knife (6) located in the upper part of the extractor. The released juice, seed and solid particles flow down *via* the tube (3), having a series of holes (7) enabling for sucking the juice and draining it to the storage tank (8).

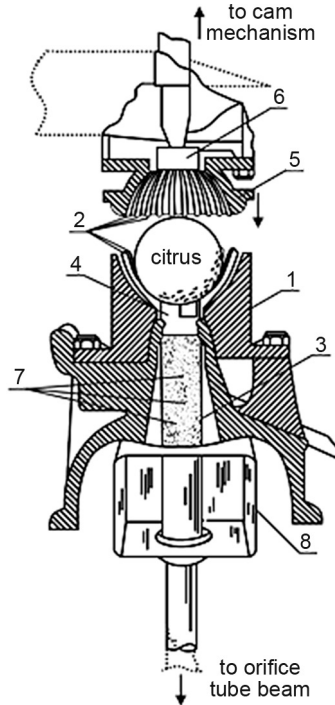


Fig. 37. Schematic diagram of an FMC extractor: 1 – lower part of the extractor, 2 – metal pins, 3 – juice drainage tube, 4 – sharp cylindrical knife, 5 – upper part of the extractor, 6 – knife, 7 – holes in the juice drainage tube, 8 – storage tank [63–65]



Fig. 38. Photograph of a machine for simultaneous extraction of juice and oil by the FMC method [66]

Such a way of juice and oil extraction prevents their mutual mixing during the process [63–65]. A photograph of an FMC extractor is shown in Fig. 38.

The abraded external part of the peel is rinsed with water to wash out the oil. Further processing of the water-oil mixture is carried out identically as in the methods described above.

#### 5.2.2.4. BROWN INC. PROCESS

The method for extraction of essential oil from citrus fruit peels as a result of cold pressing was developed by Brown Inc. in 1970s [67]. A diagram of this process is shown in Fig. 39.

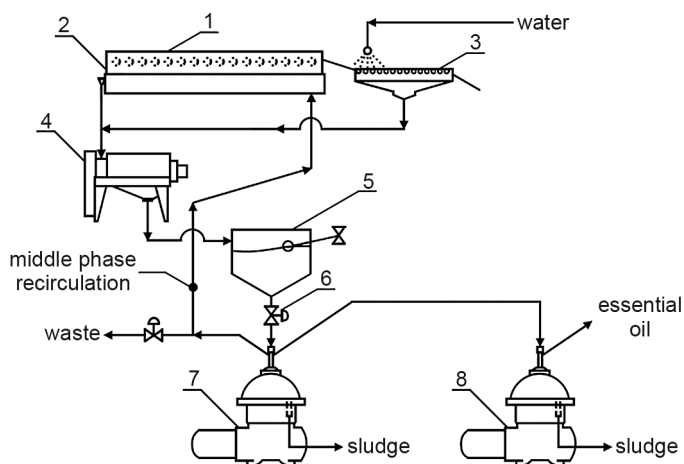


Fig. 39. Schematic diagram of an installation for production of essential oils according to the solution by Brown Inc.: 1 – extractor of the oil, 2 – weir, 3 – dryer, 4 – finishing module (finisher), 5 – flow tank, 6 – metering valve, 7 – desludger, 8 – oil purifier (polisher) [56]

In this process, whole citrus fruits are delivered to the oil extractor (1) by a metering elevator, ensuring constant and controlled operation of the machine (Fig. 40). Brown Inc. patented a kind of weir (2) constituting a termination of the inlet trough, delivering the fruits to the extractor. This short interval in the flow of fruits ensures additional time for their processing, thus enabling maximum performance. The device released oil from whole citrus fruits. Removal of the oil is achieved by slight puncturing of the whole fruit surface using more than 3,000,000 sharp points located on the surface of rotating rollers made of stainless steel [57, 68]. Adjacent rollers may rotate with different speeds which are adjustable. It enables adaptation of the processing conditions to a given citrus fruit. The rollers may not only rotate, but also swing horizontally in opposite directions. It is important in case of citrus fruits having an elongated shape, such as lemon, for example. Such

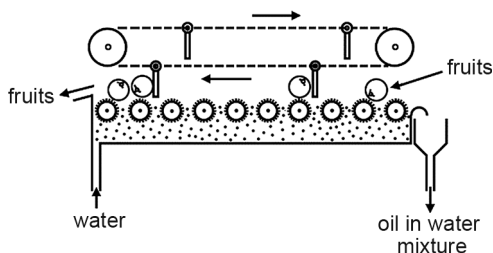


Fig. 40. Schematic diagram of an extractor for production of essential oils according to Brown Inc. solution [56]

movement of the rollers causes puncturing of the whole surface of the fruit's peel, and release of the essential oil [56, 69].

The puncturing operation takes place under the surface of a shallow water layer covering the rollers in the extractor, used to prevent oil losses to the atmosphere [70]. Simultaneously, it enables to drain the oil from the fruit surface (Fig. 41) [66]. Application of water during the process of puncturing of the citrus fruit oil glands affects the contents of other components only to a slight degree. This is particularly true for the very low pectin extraction.



Fig. 41. Rollers of the essential oil extractor with the fruits rotating on them, covered with a thin layer of water [66]

The oil extractor described above replaced the system used earlier, in which citrus peels were utilised. They were passed between rollers having sharp protrusions. Using a special knife the *flavedo* containing the oil glands was separated from the white spongy structure, or *albedo*. The process was carried out in the presence of water in order to wash out the released oil (Fig. 42).



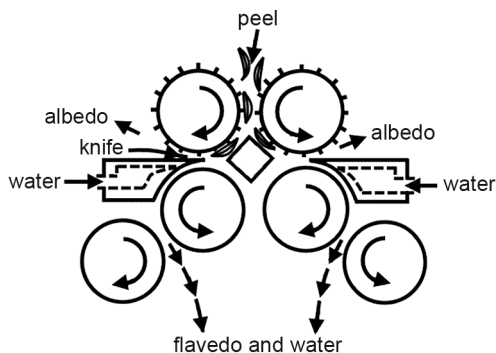


Fig. 42. Appliance for separation of the *flavedo* layer, in which the oil glands are located, from the white spongy structure (*albedo*) [56, 71]

The fruit leaving the extractor are directed to the dryer (3), where at first, they are rinsed with water. The mixture of oil and water is blown off from the fruit surface by an airstream. The oil-water emulsion obtained as a result of the extraction process contains particulates, which may enter it during the pericarp puncturing. The particulates are separated in the so-called finishing module, also called finisher (4). Oil and water blown off from the fruit surface are added to the stream of oil and water being removed from the rollers and purified preliminarily in the finisher. The whole is directed to the flow tank (5).

In the next stage, the oil-water mixture is subjected to two-stage centrifugation. The oil stream is directed *via* the metering valve (6) to the first centrifuge, the so-called desludger (7), where an essential oil-rich stream is generated. The aqueous phase from this centrifuge is recycled to the oil extraction process to prevent losses. Without costly freezing or enzymatic purification, the oil-rich stream passes through a second centrifuge called polisher (8), which produces very pure essential oil continuously [68].

## 6. METHODS FOR EXAMINATION OF ESSENTIAL OILS

To define the quality of the obtained essential oil, it is necessary to determine its physicochemical properties, such as density, refractive index, or optical rotation. The tests are carried out also to detect forgery of oils by dishonest producers. Forgery of essential oil may consist in addition of a cheaper synthetic material, a cheaper volatile component originating from another natural source, or vegetable oils to a natural oil, to increase the mass of produced oils. All forgeries affect the quality of the oil adversely, and they may also affect the safety of its use. Analytical techniques mentioned earlier are easy to use, fast and inexpensive, however, they only allow for identifying of severe forgeries of essential oils. To perform a more precise analysis, the following tests are carried out, for instance: determination of acid number, determination of ester number, determination of carbonyl number, determination of alcohols content, or evaluation of miscibility with ethanol. Accurate analysis of essential oils is achieved by using instrumental methods, such as gas chromatography, or liquid chromatography in case of citrus oils [72].

### 6.1. CLASSIC METHODS FOR EXAMINATION OF ESSENTIAL OILS

Classic methods for examination of essential oils include:

- determination of relative density,
- determination of refractive index at a temperature of 20°C,
- determination of optical rotation at a temperature of 20°C,
- determination of acid number,
- determination of ester number,
- determination of ester number after acetylation,
- assessment of miscibility with ethanol,
- determination of the residue after evaporation,
- determination of carbonyl number and carbonyl compounds,
- determination of phenols content,
- determination of contents of primary and secondary alcohols,
- determination of free alcohols content by determination of ester number of acetylation (for oils containing tertiary alcohols) [73].

Basic properties defining the quality of an essential oil include refractive index. It is the ratio of speed of light in air and speed of light in the examined medium, expressed as a ratio of incidence angle sine to sine of refraction angle in a given medium [74]:

$$n_D^{20} = \frac{v}{v_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (10)$$

where:

- $v$  – speed of light in air,
- $v_1$  – speed of light in the examined medium,
- $\alpha$  – angle of incidence,
- $\beta$  – angle of refraction in the examined medium.

Most often, refractive index ranges from 1.450 to 1.590, depending on the oil type [55]. Values of refractive index for selected essential oils are shown in Table 4.

Table 4

Physicochemical properties of selected essential oils [75]

Essential oil	Relative density	Refractive index	Optical rotation
anise oil	0.980–0.990	1.552–1.561	–
star anise oil	0.979–0.985	1.553–1.556	–
Chinese cinnamon oil	1.052–1.070	1.600–1.614	from $-1^\circ$ to $+1^\circ$
citronella oil	0.881–0.895	1.463–1.475	from $-4^\circ$ to $+1.5^\circ$
lemon oil	0.850–0.858	1.473–1.476	from $+57^\circ$ to $+70^\circ$
tea tree oil	0.885–0.906	1.475–1.482	from $+5^\circ$ to $+15^\circ$
eucalyptus oil	0.906–0.927	1.458–1.470	from $0^\circ$ to $+10^\circ$
carnation oil	1.030–1.063	1.528–1.537	from $0^\circ$ to $-2^\circ$
juniper oil	0.857–0.876	1.471–1.483	from $-15^\circ$ to $-0.5^\circ$
carui oil	0.904–0.920	1.484–1.490	from $+65^\circ$ to $+81^\circ$
coriander oil	0.860–0.880	1.462–1.470	from $+7^\circ$ to $+13^\circ$
fennel oil	0.961–0.975	1.528–1.539	from $+10^\circ$ to $+24^\circ$
mountain pine oil	0.857–0.868	1.474–1.480	from $-7^\circ$ to $-15^\circ$
lavender oil	0.878–0.892	1.455–1.466	from $-12.5^\circ$ to $-7.0^\circ$
mint oil	0.900–0.916	1.457–1.467	from $-10^\circ$ to $-30^\circ$
nutmeg oil	0.885–0.905	1.475–1.485	from $+8^\circ$ to $+18^\circ$
sweet orange oil	0.842–0.850	1.470–1.476	from $+94^\circ$ to $+99^\circ$
rosemary oil	0.895–0.920	1.464–1.473	from $-5^\circ$ to $+8^\circ$
common pine oil	0.855–0.875	1.465–1.480	from $-9^\circ$ to $-30^\circ$
thyme oil	0.915–0.935	1.490–1.505	–
Ceylon cinnamon oil	1.000–1.030	1.572–1.591	from $-2^\circ$ to $+1^\circ$
bitter orange-flower oil	0.863–0.880	1.464–1.474	from $+1.5^\circ$ to $11.5^\circ$
Ceylon cinnamon-leaf oil	1.030–1.059	1.527–1.540	from $-2.5^\circ$ to $+2.0^\circ$



Another property characterising essential oils is optical rotation. Optically active substances contained in oils are able to change the plane of vibrations of a linearly polarised electromagnetic wave. This property is called rotation of the polarisation plane.

The angle of rotation of the polarisation plane  $\alpha$  is expressed in angular degrees and measured by passing radiation with a specific wavelength through a layer of essential oil in a device called polarimeter. Depending on the direction of rotation of the polarisation plane, dextrorotatory (+) and levorotatory (-) substances are distinguished. Table 4 shows optical rotations for selected essential oils [74].

Also relative density is an important criterion of quality and purity of essential oils. Relative density values for various oils range from 0.696 to 1.188 at 15°C. However, in most cases, relative density of oils is lower than 1. Relative density is defined as the ratio absolute density of the examined oil to absolute density of water [55]. Whereas absolute density is the ratio of mass of the examined substance to its volume, and is determined using pycnometers [74]. Table 4 shows also relative densities of selected essential oils.

General content of free organic acids and esters present in the tested oil is determined by examining the oil's acid number and ester number. Acid number is the number of milligrams of potassium hydroxide needed for neutralisation of free organic acids contained in 1 g of the tested oil. In turn, ester number is the number of milligrams of potassium hydroxide needed for saponification of esters contained in 1 g of the tested oil [74]. Values of acid number for selected oils are shown in Table 5.

Table 5

Acid number of selected essential oils [75]

Essential oil	Acid number
carui oil	no more than 1.0
coriander oil	no more than 3.0
mountain pine oil	no more than 1.0
lavender oil	no more than 1.0
mint oil	no more than 1.4
rosemary oil	no more than 1.0
common pine oil	no more than 1.0

General content of alcohols present in the tested oil is determined by subjecting the oil to acetylation reaction, and then determining the ester number after acetylation. The percentage of free alcohols ( $Y$ ) is calculated from formula (11) [74]:

$$Y = \frac{(C - A) \cdot M}{(560 - 0.42 \cdot C) \cdot n} \quad (11)$$

where:

- $A$  – ester number of the oil before acetylation,
- $C$  – ester number of the oil after acetylation,
- $M$  – molar mass of the alcohol,
- $n$  – number of hydroxyl groups in the alcohol molecule.

Determination of aldehyde content and ketone content is realised by carrying out a reaction of carbonyl compounds with hydroxylamine hydrochloride, and then titrating the hydrochloric acid released by this reaction [73].

Determination of phenols content consists in carrying out a reaction of phenolic compounds with potassium hydroxide, leading to formation of water-soluble alkaline phenolates, and then measuring the volume of unabsorbed oil [73].

A fast and convenient method for evaluation of essential oil consists in checking its solubility in ethyl alcohol. In general, one may see that oils rich in oxygen compounds dissolve better in diluted ethyl alcohol, as opposed to terpene-rich oils. Most frequently, ethyl alcohol with concentrations of 50, 60, 70, 80, 90, and 95% is used for determination of solubility of the oil [76]. Example solubilities of essential oils in ethanol are shown in Table 6.

Table 6

Solubility of selected essential oils in ethanol [75]

Essential oil	Solubility in ethanol
carnation oil	1.0 ml dissolves in 2.0 ml of ethanol and more (70% V/V)
eucalyptus oil	The oil dissolves in 5 volumes of ethanol (70% V/V)

Another important criterion for evaluation of purity of an essential oil is constituted by determination of the residue after evaporation. The assay consists in evaporation of the volatile part of the oil in water bath, and weighing the non-volatile residue. This assay is particularly useful while testing citrus oils. Low content of the non-volatile part may suggest presence of terpenes or other volatile components. On the other hand, high content of the non-volatile part may suggest presence of such substances as colophony or high-boiling sesquiterpenes. High content of the non-volatile part may be caused also by polymerisation of the oil components, which may indicate its old age or improper storage [76].

A simple tool for quantitative analysis of essential oils is thin-layer chromatography (TLC). An important factor affecting thin-layer chromatography is constituted by the selection of the solvent system (eluent). Choosing proper concentration of the mobile phase depends on the composition of the examined essential oil. Solvent system consisting of toluene, ethyl acetate, acetone, and acetic acid, mixed in various proportions, is used for separation of components of majority of the essential oils. On the other hand, for separation of terpenes, hexane or mixtures of other solvents of low polarity are used. Most frequently, vanillin reagent (alcoholic solution of

vanillin in concentrated sulfuric(VI) acid) is applied for detection of components of the oil tested by TLC. This reagent is used for detection of terpenes, terpenoids, some non-terpenic oxygen compounds, and aromatic compounds with rings susceptible to electrophilic substitution ( $S_E$ ). Depending on the tested compound, its reaction with the vanillin reagent leads to formation of products ranging from yellow, through green, gray, blue, violet, red, to reddish brown. Identification of the tested compounds may be carried out also by iodine vapours absorption or detection of substances exhibiting fluorescence in UV light with various wavelengths. Moreover, methods oriented on detection of specific molecular moieties may be used, for example, 2,4-dinitrophenylhydrazine solution for detection of aldehydes and ketones, or iron(III) chloride solution for detection of phenols [77, 78].

## 6.2. INSTRUMENTAL METHODS FOR EXAMINATION OF ESSENTIAL OILS

Precise analysis of essential oils is carried out by instrumental methods such as gas chromatography [72]. The method used most frequently for determination of composition of essential oils is the classic gas chromatography method with a flame ionisation detector. For determination of chemical structure of compounds contained in essential oils, also gas chromatography-mass spectrometry method (GC-MS) is applied. The advantage of this method consists in identification of compounds by comparison of the obtained mass spectra of the investigated compounds with the spectra from a library of mass spectra of known compounds [55]. However, in case of analysis of essential oils by GC-MS, problems with a correct matching a compound to the obtained spectrum may arise. These problems are caused by the presence of compounds from the terpene group in essential oils. This group includes a large number of isomers having the same chemical formula, but various molecular structures. Mass spectra of such compounds may be very similar. In this case, application of retention time of a given compound in connection with its mass spectrum becomes necessary for its identification [55, 79].

An interesting solution in analysis of essential oils is constituted by a combination of gas chromatography with an olfactometer (GC-O). Not all volatiles occurring in an essential oil contribute to the overall perception of the fragrance. This solution allows for detecting which odoriferous compounds found in the oil are present in a concentration exceeding their detection threshold, thus they are responsible for the fragrance of the essential oil. In general, the GC-O method consists in sensorial evaluation of the eluate from a chromatographic column aimed for detection of active fragrant compounds. Thus, human nose plays the role of a detector in this method. Owing to a specially designed adapter (a co-called olfactometric port), it is possible to smell the analytes leaving the chromatographic column. Most often, the eluate

stream is divided in the right proportions and a part of the eluate reaches the port, and the other part flows to a conventional detector, e.g. FID or MS. This solutions allows for comparing of signals originating from both detectors [80]. The optimal solution consists in a combination of the olfactometric detector with a mass detector. Such a combination allows for describing the fragrance and identifying the tested compound simultaneously [81]. The following methods for collection of GC-O data are distinguished:

- detection frequency methods,
- methods of dilution to the detection threshold,
- direct intensity methods.

In the detection frequency methods, the sample is analysed by a team consisting of 6–12 persons. Results of the analysis are converted into the so-called olfactometric indices: NIF (Nasal Impact Frequency) or SNIF (Surface of Nasal Impact Frequency). NIF is a ration of the number of persons who have detected a give fragrance to the total number of persons participating in the analysis. Therefore, the NIF index assumes the value of 1 when all persons have detected the fragrance, whereas when nobody has detected the fragrance, the NIF index assumes the value of 0. On the other hand, the SNIF also takes into account the duration of the fragrance. Advantage of the detection frequency methods consists in their simplicity, owing to which they may be carried out even by an unskilled evaluator [80].

Methods of dilution to the detection threshold lie in dilutions of a series of extracts of odoriferous compounds followed by evaluation of each sample using a fragrance detector. Then, the evaluators check the dilutions at which the tested substance is still detectable. The AEDA (Aroma Extract Dilution Analysis) method allows for measuring the highest sample dilution for which the compound is detectable. On this basis, a so-called fragrance dilution factor (FD) is calculated. Another method belonging to the group of dilution methods to the detection threshold is the CHARM (Combined Hedonic Aroma Response Measurement) method. This method requires additional the duration of the fragrance impression to be defined. Owing to this, a kind of chromatographic peak may be obtained, with a surface area expressed in “Charm” value. This value is directly proportional to the amount of the analyte in the extract and inversely proportional to the sensorial detection threshold [80].

The direct intensity methods measure the intensity of an olfactory stimulus and its duration. In these methods, the measurement may be carried out in two ways. In the first way, a single time-averaged measurement is performed, recorded after elution of the analyte. In this method, the evaluator attributes an appropriate value from a specific intensity scale to each compound once. The second way consists in a dynamic measurement, where the occurrence of the fragrance, its maximum, and its decay are recorded continuously. Using this method, peaks with shapes close to that of chromatographic peaks may be obtained, whereas the obtained chromatogram reflects a dependency of the fragrance intensity *vs.* retention time [80].

At present, to reduce the time of routine tests of essential oils, for example during quality assurance, fast gas chromatography is used. In order to reduce the analysis time without worsening of resolving power, columns with smaller diameters, a smaller film thickness, and hydrogen as a carrier gas are used in fast gas chromatography. In the case of fast gas chromatography, a column with an internal diameter of 0.10–0.18 mm is applied, reducing the analysis time to 3–12 minutes (fast gas chromatography) or 1–3 min (very fast gas chromatography). Using a column with an internal diameter of 0.05 mm or less, we obtain ultra fast gas chromatography with the analysis time below 1 minute [55, 82, 83]. The studies carried out [84] proved that the analysis time for lemon oil may be reduced from 50 min in case of conventional gas chromatography to 10 min in case of fast gas chromatography, without compromising the separation of the oil components. In turn, Mondello et al. [85] reduced the analysis time of lemon oil to 90 seconds using ultra fast gas chromatography.

An additional technique used for analysis of essential oils is gas chromatography for determination of enantiomers, the so-called enantioselective gas chromatography (Es-GC). Separation of enantiomers and determination of their excess or ratio allows for assessing the authenticity, quality and geographical origin of the tested oil. Additionally, various optical isomers may have different fragrances [55, 82, 83]. One such example is limonene: L-limonene has an acrid terpene lemon fragrance, while D-limonene has a mild orange fragrance; in turn, carvone has a mint fragrance in the case of L-carvone isomer, or a carui fragrance in the case of D-carvone [72, 86]. Separation of enantiomers on a chromatographic column was possible by introduction of cyclodextrin derivatives as chiral selectors. A disadvantage of this method consists in the fact that there is no universal chiral selector suitable for separation of all chiral compounds present in the tested essential oil. For a better characterisation of the oil, it is necessary to carry out the test on two or three columns using various cyclodextrin derivatives [55].

The analysis of samples of essential oils having complex compositions may be performed by complete two-dimensional gas chromatography (GC × GC). In this analytical technique, the sample is analysed using two chromatographic columns. The analytes present in the mobile phase exiting the first chromatographic column are collected and dosed periodically to the second column. The analytes leaving the first column are collected in a device called modulator. This appliance connects both columns and is responsible for periodical dosing of the analytes to the second chromatographic column. This technique allows for additional separation of substances not separated in the first column. To achieve this, application of columns with various separation mechanisms is necessary for the separation of the samples. For example, as the first column, a low-polarity or non-polar column is used, and as the second one – a polar column [55].

The tests realised using GC  $\times$  GC on peppermint oil and spearmint oil allowed for obtaining 89 peaks in the case of peppermint oil, and 68 peaks in the case of spearmint oil. Comparing these results with GC-MS results for the same oils, a higher resolving power of the GC  $\times$  GC technique may be noted. In the case of the GC-MS analysis, the chromatogram obtained for peppermint oil contains 30 peaks, while that for spearmint oil contains 28 peaks. Additionally, comparing the retention times, one may observe that the GC  $\times$  GC analysis allows to identify 52 common components of both oils, whereas the GC-MS analysis allows to identify only 18 common components [87].

Although gas chromatography is the analytical technique most frequently applied for determination of composition of essential oils, in some case, also liquid chromatography finds application. The produced essential oils consist of mainly volatile compounds, however, citrus oils obtained by cold pressing an exception. They are composed of 90÷99% of volatile components and 10÷1% of non-volatile components. In this case, liquid chromatography (HPLC) is applied for the analysis of the non-volatile components, using normal (NP-HPLC) or reversed (RP-HPLC) phase system [55, 83].

## 7. APPLICATIONS OF ESSENTIAL OILS

Essential oils are valuable natural raw materials used in many fields. As mentioned in the previous chapter, the demand for oils is increasing constantly, which is connected with their popularity. They appear in many new products, as well as replace substances of synthetic origin. Industrial applications of essential oils, such as those shown in Fig. 43, comprise four types of additives, namely aromas and flavour-enhancers, fragrances, pharmaceutical additives, and other types used in other industries.

In Europe, main manufacturers using oils in their products, are multinational businesses. As an example, the following may be named: Unilever (the Netherlands/Great Britain), L'Oreal (France), Wella (Germany), Sanofi (France), or Beiersdorf (Germany). Commercial offers of these companies include product belonging to all industries using essential oils (pharmaceutical, chemical, food, and household products).

Branches of industry applying essential oils include food industry. The oils are used mainly as aromas. In recent years, the food and beverage segment had the leading share in the income from essential oils sales. According to statistics, world sales in the field of food flavours amount to approximately USD 12 billion. These substances belong to 20 various types of components being added to food. The global aroma market has grown rapidly in the last 60 years due to population growth [88].

Aroma manufacturers are increasingly looking for ways to produce flavourings based on natural ingredients instead of synthetic ingredients. This is to address the consumer concerns about consumption of synthetic chemical compounds. Essential oils are one of the most important natural ingredients for aroma manufacturers. Their broad range provides the manufacturers with possibilities for creation of new or improved natural aromas. The challenge for aroma producers is to produce natural flavourings with reproducible compositions. Compared to synthetic ingredients, essential oils differ more often in the contents of individual compounds. This aspect may affect their processing and function in the final product. As a result, aroma producers have very strict requirements as for specifications of essential oils. To gain access to the aroma market, manufacturers of essential oils must follow precise technical data [30].

Another important driving force of the demand for natural flavourings is the trend towards the so-called pure labelling.

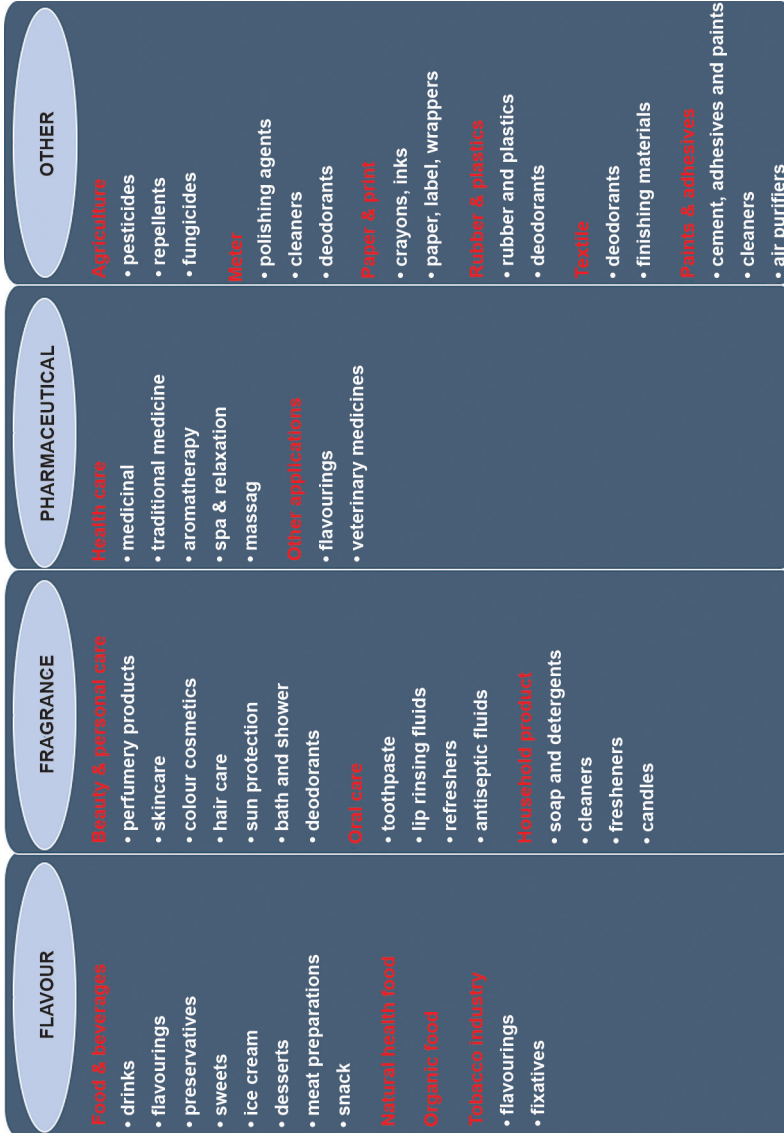


Fig. 43. Industrial applications of essential oils [88]



Pure labels indicate application of only those ingredients which are not unhealthy for the majority of consumers.

This trend is fuelled by consumers and stimulates manufacturers to use essential oils instead of synthetic ingredients.

Consumer perception of healthy, natural ingredients is particularly beneficial for suppliers of certified organic products, including essential oils.

Unfortunately, the use of natural flavours entails significant costs and automatically a higher price for the final product. The additional production cost may be significantly higher than in the case of application of an aroma obtained by conventional chemical synthesis. Natural ingredients are much more expensive than synthetic one. Apart from higher costs of raw materials, also higher costs associated with testing and marketing of these ingredients arise.

Essential oils may be found in many food products, among which the following may be named: liquors and non-alcoholic beverages, sweetmeats (e.g. chocolate), confectionery products, baked products, ice cream and desserts, meat products, fish (including also canned fish), spice mixtures, sauces, ketchup, concentrated food, and snacks (Table 7).

Table 7

Content of essential oils in food products [55]

Product	Average content of aromatic substances in a food product [%]	Average content of essential oils in a flavouring additive [%]
liquors	0.05÷0.15	3÷100
non-alcoholic beverages	0.10÷0.15	2÷5
sweetmeats (e.g. chocolate)	0.15÷0.25	1÷100
confectionery products	0.10÷0.25	1÷50
ice cream	0.10÷0.30	2÷100
desserts	0.05÷0.25	1÷50
meat and fish products	0.10÷0.25	10÷20
sauces, ketchup	0.10÷0.50	2÷10
concentrated food	0.10÷0.50	1÷25
snacks	0.10÷0.15	2÷20

Table 7 present example contents of essential oils in flavouring additives and their amounts finding applications in selected food products [55]. As can be seen, these amounts range widely from a few to 100% in a flavouring mixture, and from 0.05 to 0.50% in the final product. It should be noted that these values may be even higher. Mint oils obtained from peppermint and field mint may be given as an example, with contents in chewing gums can be close to 1% or even exceed this value.

Types of essential oils used in food are very diverse. In total, more than 100 of them is offered on the European market. The most popular oils include: geranium oil, carui oil, cardamom oil, parsley oil, orange oil, oil from different mint varieties, cinnamic oil obtained both from bark and leaves, and nutmeg oil [30].

As mentioned above, essential oils consist of naturally occurring mixtures of volatile substances, having various chemical and biological properties. First of all, they impart fragrance and taste, but also have antioxidant, antifungal, and antimicrobial activity. Therefore, the amount of added synthetic preservatives in food products may be reduced owing to them [89, 90].

In Asian cuisine, aromatic plants have been used for a long time. They owe their characteristic taste and aroma to the presence of essential oils in them. Dishes and products from this region have become trendy. Not only they have characteristic fragrance and intriguing taste, but also are healthy, because they are based on natural, unprocessed ingredients. Thanks to this they have become popular all over the world as an example of natural and organic healthy food.

On the basis of oils originating from Asia, new blends may be developed to obtain various (exotic) aromas for food. Among plants, from which such essential oils may be obtained, one can name, for example: Nepali pepper (Sichuan pepper), ginger, curcuma, asparagus, cinnamon, and black cardamom. In confectionery products, you can use oils of Nepali pepper, ginger and cinnamon. Meanwhile, citronella oil, palmarose oil and wintergreen oil may find application in production of chewing gum, candy, puddings, and yoghurts. For sugar-free sports and energy drinks, one can use flavouring mixtures based on oils such as: cinnamic oil, ginger oil, lemongrass oil or palmarose oil [91].

Small amounts of essential oils are used for aromatisation of tobacco products. Not only they impart specific aroma to them, but also play the role of the so-called fixing agents or fragrance fixatives.

Apart from being used as aromatising ingredients, essential oils are used also as odorants. The industry of odoriferous substances consists of segments related to body care, oral cavity, beauty, as well as household products. Ingredients of these products may be of natural or synthetic origin.

The first two segments relate to products included in the wide range of cosmetics. First of all, they are: perfumes, toilet waters, deodorants, skin protection cosmetics and make-up cosmetics, shampoos, bubble baths, soaps and toothpastes and mouth fresheners. Table 8 shows example contents of essential oils in a so-called fragrance concentrate and their amounts finding application in selected final products [55]. As can be noted, contents of essential oils in a fragrance concentrate is lower than that in food industry products, where the oils concentration may amount to even 100%. On the other hand, content of odoriferous compounds, including essential oils, in the final product increases. But these differences are only a few

times. Additionally, they are not the only ingredients. The largest amounts of essential oils found application in perfumery products, such as, for example: perfumes, toilet waters, or deodorants.

Table 8

Content of essential oils in cosmetic products [55]

Product	Average content of odoriferous compounds in a cosmetic product [%]	Average content of essential oils in a fragrance concentrate [%]
perfumes	10.0÷25.0	5÷30
toilet waters	3÷8	5÷50
skin protection cosmetics	0.1÷0.6	1÷10
deodorants	0.5÷5	1÷10
shampoos	0.3÷2	0÷5
bubble baths	0.5÷6	0÷10
soaps	0.5÷3	0÷5
toothpastes	0.5÷2	5÷50

The natural character of essential oils inspired numerous cosmetic companies to use them in their products instead of blends of synthetic odoriferous substances. At present, essential oils are widely applied as fragrances in cosmetic industry, often in very small amounts. Most frequently, they are used in skin-care products and perfumery products. The types of products they are used in depend on various factors, such as price, sensory properties, maximum content, or colour. The most important properties of an essential oil, affecting its possible application, is colour. Some oils have colours precluding their use in specific products or allowing for their use only in small amounts. An example of this is chamomile oil (*Matricaria recutita* L.). It has a blue color, which makes it less useful in cosmetics, although when it's present in small quantities, this fact should not pose a significant problem. In perfumery industry, essential oils are used as top, middle, or base note ingredients, depending on their fragrance [25].

Both in perfumery segment, and in skin care products segment, the consumers seem to be more prone to pay a higher price for the products. Therefore, the relatively high price of some of the essential oils, compared to their synthetic alternatives, is less of a problem [91].

The increase in interest in essential oils as ingredients of cosmetic products has increased the market share of the so-called niche oils, which, as already mentioned, are sold in smaller quantities, but at a much higher price. Most popular essential oils used by a widely understood cosmetic industry include: sandalwood oil, anise oil, Atlas cedar oil, eastern redcedar oil, rosewood oil, cardamom oil, lemon oil,

carnation oil, coriander oil, olibanum oil, eucalyptus oil, tonka beans oil, geranium oil, jasmine oil, lavender oil, lime oil, oil from different mint varieties, myrtle oil, sweet and bitter orange oils, grapefruit oil, patchouli oil, clary sage oil, vetiver oil and ylang-ylang oil [92, 93].

Similarly as in the case of food industry products, essential oils in cosmetic products are not only responsible for the fragrance, but also can act as natural preservatives. It results from their natural antioxidant, antifungal, and antimicrobial properties [94].

Europe has the largest share (31%) in the cosmetics industry. Next places are taken up by the United States and Asian manufacturers, among which Japan dominates.

Apart from cosmetic industry, odoriferous properties of essential oils are used in household chemistry products. These include, first of all: cleaning preparations, detergents, air fresheners, and scented candles.

The first group of components based on essential oils consists of pharmaceutical additives. It includes both preparation for humans, and for animals (veterinary products). This segment is also dominated by multinational corporations. Mainly entities from European countries, the United States and Japan prevail on the market. In this case, the demand for the most popular essential oils increases slower than in previous two segments. Smaller companies appeared on the market, mainly German, Swiss and Scandinavian, which offered products containing natural bio-active essential oils among their ingredients. These were mostly shampoos and other related products. This caused an increase in interest not only in oils with known and documented properties, primarily bactericidal and fungicidal, but also those with unknown or poorly understood properties. However, large companies must be sure of continuity of their supply [95].

In this product group, medical preparations, aromatherapy preparations, massage preparations, and spa preparations may be distinguished. The largest subgroup is constituted by therapeutic product. The main role is played by various types of pharmaceutical preparations, in which oils may have a dual role. Namely, they can be used as medicinal or flavouring ingredients, to mask the unpleasant smell that pharmaceutical products may have.

In pharmaceuticals, essential oils are used to increase the sensory features of medications. Among the pharmacological properties of essential oils, the following should be mentioned, first of all: antiseptic, expectorant, diuretic, spasmolytic, sedative, and anti-inflammatory properties [96].

Essential oils have antiseptic properties and they act against a wide range of bacteria, including some strains immune to antibiotics. In addition, they are also known for their activity against fungi and yeast (*Candida*). The most common source of essential oils used as antiseptic components are: cinnamon, thyme, carnation, eucalyptus, and lavender. Compounds present in their composition, such as citral, geraniol, linalool, and thymol, are much stronger antiseptics than phenol.

Moreover, in case of external use, essential oils increase micro-circulation and provide slight local anaesthetic action. To date, essential oils are used in many ointments, creams and gels as ingredients very effective in relieving pain after sprains and other joint pains. Oral administration of essential oils, such as, for example, eucalyptus oil, stimulates secretion of mucus by epithelial cells. Affecting the urinary system, essential oils increase urine production.

Some essential oils obtained from plants belonging to family *Apiaceae*, reduce or eliminate stomach and intestine cramps by increasing secretion of gastric juice. In other cases, they are known as effective agents against insomnia.

Apart from pharmaceutical use, the most important application of essential oils is aromatherapy.

The identity of an aromatherapy product is critical and must be defined (species, subspecies, varieties, and chemotypes of plant materials). Its chemical composition differs depending on the species and variety. It's because the chemical composition of the oil is the basis of its therapeutic effect in aromatherapy. The chemical composition depends also, besides the plant species, on: production environment, time and method of collection and processing, as well as storage conditions.

The quality of oils is critical for their application in aromatherapy, particularly in therapeutic aromatherapy. Optimum quality of essential oils means they are 100% natural (*i.e.* they are not counterfeit by addition of synthetic chemical substances) and 100% pure (*i.e.* they are not mixed with other oils having similar features). Such essential oils are called "true and authentic".

Aromatherapy is a market dominated by small and medium manufacturers of essential oils, located in the places of harvest.

Essential oils are used in a wide range of various ailments. The main areas of indication are fungal, bacterial and/or viral infections, stress and anxiety (including mood and sleep disorders), coughing and shivers, and pain relief [97, 98].

Essential oils may be used in aromatherapy in the form of inhalations, baths, massages, cataplasms, and compresses [99].

The most popular essential oils among aromatherapists are: lavender oil, geranium oil, eucalyptus oil, Roman chamomile oil, tea tree oil, peppermint oil, lemon oil, rosemary oil, bergamot oil, sage oil, sweet orange oil, ylang-ylang oil, olibanum oil, grapefruit oil, Damask rose oil, ginger oil, patchouli oil, vetiver oil, marjoram oil, Italian strawflower oil, and black pepper oil.

However, taking into account the amounts that are used for aromatherapy purposes, the following oils should be named: lavender oil, bergamot oil, Italian strawflower oil, Roman chamomile oil, eucalyptus oil, olibanum oil, tea tree oil, black pepper oil, and peppermint oil. Presence of black pepper oil and mint oil in aromatherapy is noteworthy, as both oils are usually connected with the market of food aromas and fragrances [100].

Apart from the aforementioned applications of essential oils as aromas, fragrances, and pharmaceutical agents, they are used also in other fields. Agricultural industry is another important area of application of essential oils, for example in pesticides (citronella oil). Essential oils with antimicrobial properties are components of antifungal agents used in agriculture. These products, based on natural components, have certificates enabling their use in globally increasing ecological agriculture. Moreover, they find application as the so-called anti-stress agent in plant cultivation.

Other applications of essential oils are mainly household products branch, where the following products may be named: natural pesticides, fungicides, dyes, natural botanical extracts, fragrances, natural preservatives, and UV absorbers. Lemongrass oil and citronella oil are used as natural insect repellents. Additionally, in the case of citronella oil, the repelling effectiveness of the mosquito species known as the yellow fever mosquito (*Aedes aegypti*) was confirmed. This mosquito is responsible for spreading, among others, the yellow fever virus, and lately, also the Zika fever virus in Latin America.

Additionally, some oils, such as: citronella oil, lime oil, lemon oil, basil oil, lavender oil or chamomile oil may be used for disinfection of sport equipment, in animal welfare, and as fresheners [101].

## 8. CHARACTERISATION OF SELECTED ESSENTIAL OILS

At present, approximately 3000 plants containing essential oils are known, but the oils are obtained only from 300 of them. This chapter presents short stories and characteristics, and applications of selected essential oils. Thus, it is focused on the most popular commercial essential oils used in food industry, cosmetic industry, pharmaceutical industry, as well as aromatherapy. Moreover, it gives examples of less known oils, but also important considering their properties. As a criterion for division into individual groups, the most popular of classification was adopted, taking into account the plant part, from which the essential oil may be extracted (Fig. 44). As is commonly known, essential oils may accumulate in various plant parts, but only some of these parts may be used as raw materials for the oil production, due to high content of the oils. It should be noted that one plant can be used to obtain various types of oils, which will significantly differ in their properties. It results from differences in the chemical composition of obtained products (Fig. 45). At this point, oranges or cinnamon should be mentioned. Most often, essential oils are extracted from flowers and flower buds (e.g., rose, jasmine, carnation, *Dianthus caryophyllus* L., clove buds, mimosa, lavender), leaves (e.g., mint, lemongrass, *Cymbopogon martinii*), leaves and stalks (e.g. pelargonium, patchouli, petitgrain, cinnamon), and, moreover, from fruits (bergamot, orange, lemon, grapefruit, lime, juniper), bark (e.g. cinnamon), seeds (e.g. fennel, coriander, dill, nutmeg, cardamom, carrot), wood (e.g. cedar, sandalwood, pine), roots (e.g. sassafras, vetiver), rhizomes (e.g. ginger, curcuma, iris), and oleoresins and resins (e.g. *Myroxylon balsamum*, *Boswellia* also called olibanum, myrrh). Table 9 presents selected essential oils and raw materials used for their production.

Additionally, for selected commercially available oils, analysis by gas chromatography was carried out.

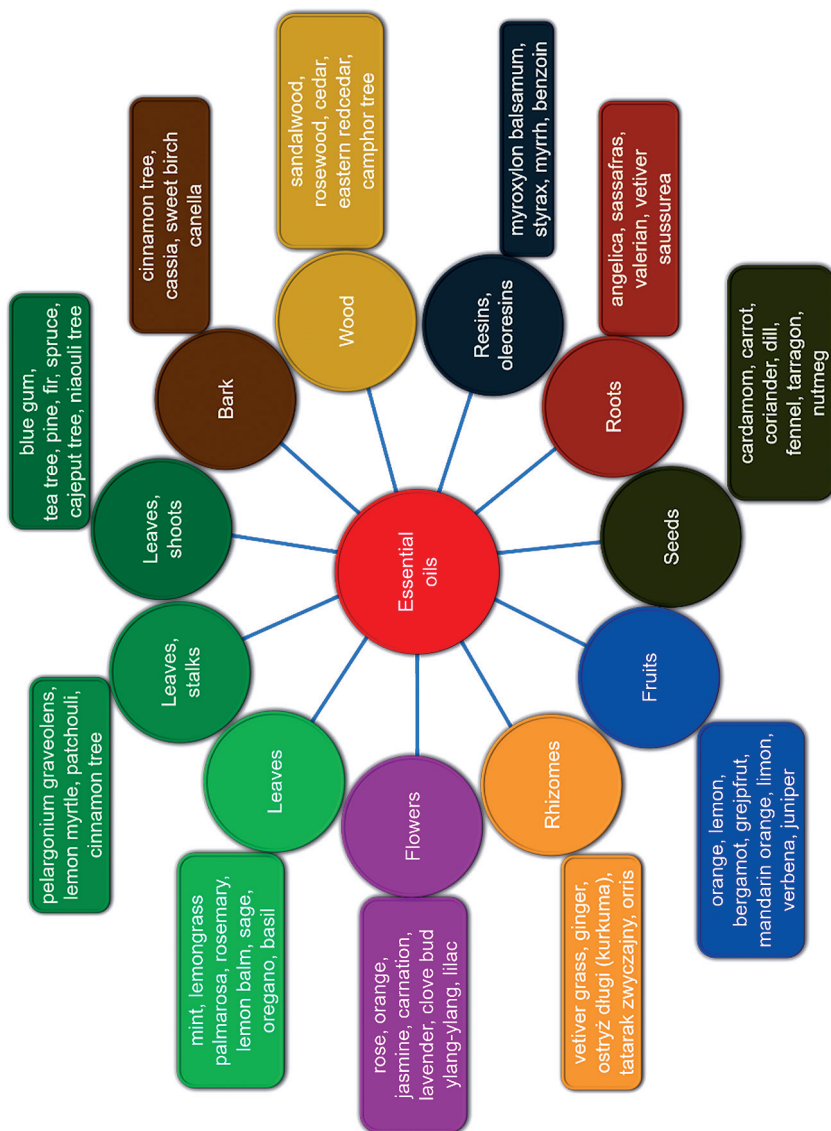


Fig. 44. Plant parts used for obtaining essential oils



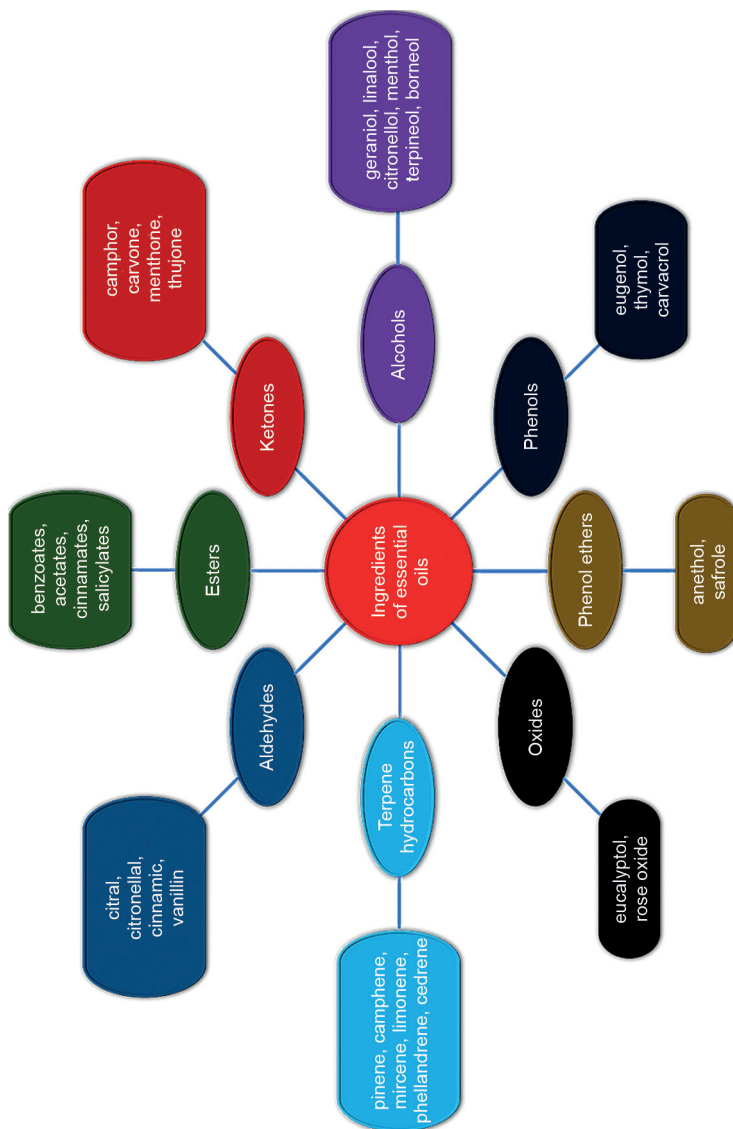


Fig. 45. Types of chemical compounds present in essential oils

Table 9

Characterisation of selected essential oils

Oil customary name	INCI name	Name of the plant from which the oil is obtained	Plant part from which the oil is obtained
Damask rose oil	Rosa Damascena Flower Oil	damask rose	flowers
cabbage rose oil	Rosa Centifolia Flower Oil	cabbage rose	flowers
carnation flower oil	Dianthus caryophyllus Flower Oil	carnation	flowers
Neroli oil	Citrus Aurantium Amara Flower Oil	bitter orange	flowers
ylang-ylang oil	Cananga Odorata Flower Oil	cananga tree	flowers
common lilac oil	Syringa Vulgaris Linne Flower Oil	common lilac	flowers
lavender oil	Lavandula Angustifolia (Lavender) Oil	lavender	flowers and stalks
lavandula oil	Lavandula Hybrida Oil	lavandula	flowers and stalks
clove buds oil	Eugenia Caryophyllus (Clove) Flower Oil	clove tree	flower buds
orange oil	Citrus Sinensis (Orange) Peel Oil	sweet orange	fruit
lemon oil	Citrus Medica limonum (Lemon) Peel Oil	lemon	fruit
mandarin oil	Citrus Nobilis Peel Oil	mandarin orange (tangerine)	fruit
grapefruit oil	Citrus Gandis (Grapefruit) Peel Oil	grapefruit	fruit
lime oil	Citrus Aurantifolia (Lime) Peel Oil	lime	fruit
bergamot oil	Citrus Aurantium Bergamia (Bergamot) Fruit Oil	bergamot	fruit
may chang oil	Litsea Cubeba Fruit Oil	<i>Litsea cubeba</i>	fruit

Table 9

## Characterisation of selected essential oils ctd

Oil customary name	INCI name	Name of the plant from which the oil is obtained	Plant part from which the oil is obtained
juniper oil	Juniperus Communis Fruit Oil	juniper	fruit
anise oil	Pimpinella Anisum Oil	anise	fruit
anise oil	Illicium Verum Seed Oil	star anise	fruit
carui oil	Carum Carvi Oil	caraway	fruit
geranium oil	Pelargonium Graveolens Oil	<i>Pelargonium graveolens</i>	stalks and leaves
lemon myrtle oil	Backhousia Citriodora ( <i>Lemon Myrtle</i> ) Leaf Oil	lemon myrtle	stalks and leaves
citronella oil	Cymbopogon Winterianus Herb Oil	citronella grass	leaves
lemongrass oil	Cymbopogon Flexuosus (Lemongrass) Oil	lemongrass	leaves
palmarose oil	Cymbopogon Martinii Oil	<i>Cymbopogon martinii</i>	leaves
mint oil	Mentha Piperita (Mint) Oil	peppermint	leaves
mint oil	Mentha Arvensis (Mint) Oil	field mint	leaves
mint oil	Mentha Viridis Leaf Oil	spearmint	leaves
patchouli oil	Pogostemon Cablin Leaf Oil	patchouli	stalks and leaves
melissa oil	Melissa Oil	lemon balm	leaves
rosemary oil	Rosemarinus Officinalis Leaf Oil	rosemary	leaves
sage oil	Salvia Officinalis Oil	common sage	leaves

Table 9

## Characterisation of selected essential oils ctd

Oil customary name	INCI name	Name of the plant from which the oil is obtained	Plant part from which the oil is obtained
sage oil	Salvia Sclarea (Clary) Oil	clary sage	leaves
oregano oil	Origanum Vulgare Leaf Oil	oregano	leaves
basil oil	Ocimum Basilicum (Basil) Oil	sweet basil	leaves
thyme oil	Thymus Vulgaris Leaf Oil	garden thyme	stalks and leaves
petitgrain	Citrus Aurantium Amara Leaf Oil	bitter orange	leaves
eucalyptus oil	Eucalyptus Globulus Leaf Oil	blue gum	leaves and shoots
tea tree oil	Melaleuca alternifolia	tea tree	leaves and shoots
niaouli oil	Melaleuca Viridiflora (Niaouli) Leaf Oil	niaouli tree	leaves and shoots
cajeput oil	Melaleuca Leucadendron Cajaputi) oil	cajeput tree	leaves and shoots
wintergreen oil	Gaultheria procumbens	<i>Gaultheria procumbens</i> , wintergreen	leaves and shoots
cypress oil	Cupressus Sempervirens Oil	cypress tree	leaves and shoots
cinnamic leaf oil	Cinnamomum Zeylanicum Leaf Oil	<i>Cinnamomum</i>	leaves and shoots
common spruce oil	Picea Abies Oil	common spruce	leaves and shoots
black spruce oil	Picea Mariana Oil	black spruce	leaves and shoots
pine oil	Pinus Sylvestris Needle Oil	common pine	leaves and shoots
fir oil	Abies Alba Leaf Oil	common fir	leaves and shoots

Table 9

## Characterisation of selected essential oils ctd

Oil customary name	INCI name	Name of the plant from which the oil is obtained	Plant part from which the oil is obtained
pichta oil	Abies Sibirica Needle Oil	Siberian pine	leaves and shoots
sandalwood oil	Santalum Album Oil	sandalwood tree	wood
rosewood oil	Aniba Rosaedora	rosewood tree	wood
eastern redcedar oil	Juniperus Virginiana Oil	eastern redcedar	wood
Atlas cedar oil	Cedrus atlantica (Atlas Cedar) Wood Oil	Atlas cedar	wood
Himalayan cedar oil	Cedrus deodora (Cedarwood) Wood Oil	Himalayan cedar	wood
camphor oil	Cinnamomum Camphora Bark Oil	camphor tree	wood and roots
olibanum oil	Boswellia Carterii Oil	<i>Boswellia</i> (olibanum)	oleoresin
cinnamic bark oil	Cinnamomum Zeylanicum Bark Oil	<i>Cinnamomum</i>	bark
cardamom oil	Elettaria Cardamomum Oil	cardamom	seeds
carrot seed oil	Daucus Carota Sativa (Carrot) Seed Oil	carrot	seeds
ginger oil	Zingiber Officinale (Ginger) Root Oil	ginger	rhizomes
vetiver oil	Vetiveria zizanioides	vetiver	roots

## 8.1. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM BLOSSOM AND BUDS

Blossoms are undeniably, the largest and most commonly used source of aromatic ingredients. Most frequently, different varieties of rose, citrus flowers and carnation flowers, common lilac, lavender or ylang-ylang are used for this purpose. Often, also buds of undeveloped flowers are used (e.g. of clove). Many flowers (this mainly applies to plants from the orchid group) are not used commercially for production of essential oils or absolutes. It is connected with the high cost of the raw material, affecting the price of the final product.

### 8.1.1. ROSE OILS

Historically, rose oil is one of the longest-used essential oils. It was already used in ancient Egypt, Persia and Greece. Meanwhile, the roses themselves have a much longer history.

Fossils indicate that various rose species have been occurring on Earth for at least 40 million years. The earliest historical records on cuneiform tablets in ancient Mesopotamia prove that roses have been known to humans already 5000 years ago. Cuneiform texts indicate also that roses have not been subjected to direct distillation, but have been boiled with water to produce fragrant water.

Clay tablets from the reign of King Sargon I of Akkadia (2684–2630 BCE) contain information saying that this ruler has brought rose cuttings from a military expedition to the countries on the Tiger River [102]. However, there is no exact data as to which rose species have been brought. Initially, roses mainly played a decorative role.

In 200 BCE, Greek philosopher and botanist Theophrastus published a work entitled *Enquiry into Plants*, containing not only information on methods of cultivation of roses, but also perfume recipes based on them [103]. Roman naturalist Pliny the Elder (23–79 CE) wrote that rose petals and flowers were useful in medicine for treating ailments of various parts of the body – first of all, head, ears, oral cavity, gums, tonsils, stomach, rectum, and uterus [102].

Rose played an important role also in medicine of Islamic countries. Arabic scholar Al-Kindi (9<sup>th</sup> century) prescribed rose products for abdominal pain, ulcers, liver problems, oral cavity diseases, and sore throat. He used rose oil for burns, wound ulcerations, as well as an ingredient of anti-hemorrhoid ointment. Another scholar of Persian origin, Avicenna, perfected the production method of pure rose oil in 11<sup>th</sup> century.

Currently, more than 400 varieties of rose are known. New varieties are emerging, but only a few of them are used on an industrial scale to obtain of the essential rose oil. These are: Damask rose called also rose of Castile (*Rosa damascena*), Provence rose or cabbage rose (*Rosa centifolia*), Gallic rose or French rose (*Rosa gallica*), as well as white rose of York (*Rosa alba*) [104].

### 8.1.1.1. DAMASK ROSE OIL

This essential oil is obtained from the rose variety called Damask rose (*Rosa damascena*), a plant belonging to *Rosaceae* family. It is the most desirable of all oils. Plantations of Damask rose may be found in: Russia, Bulgaria, Turkey, Iran, Pakistan, Saudi Arabia, India, and China [103, 105]. These roses grow best in mild climates in areas where the temperature during the day is 24 to 26°C, and 18 to 20°C during the night. That is why the territory of present-day Bulgaria (so-called Valley of Roses) are characterised by optimum conditions. Damask rose has been cultivated in this country for more than 350 years. German writer Gabriele Tergit informed that distillation of rose in Bulgaria started in 1680, when the Turks brought distillation pots. However, some sources reported that already in 1650, rose water manufactured in European provinces of Kazanlak, Stara Zagora, and Karlovo, belonging to the Ottoman Empire, was an important product on the Edirne market (it was a trade town in Northwestern Turkey). In 2014, the European Union conferred the ecological regime “Protected geographical indication” (PGI) upon the Damask rose oil. It pertains to an agricultural product or a foodstuff, which has a specific quality, goodwill or other characteristic property, attributable to its geographical origin. Eight producers can boast of this status. At present, the largest plantations of the roses are located in the Valley of Roses, in the Kazanlak region (Stara Zagora) and Karlovo region (Plovdiv Province) [106].

Damask rose oil is extracted from freshly cut flowers. On average, approximately 5 tonnes of flowers may be harvested from one hectare, and extreme cases even 7–8 tonnes. For the production of rose oil, flowers from bushes which are at least 3 years old are suitable. Whereas, rose petals can be collected from a given plantation for 20 to 30 years. Usually, the harvest lasts for approximately one month, from mid-May to mid-June [102]. The flowers are collected before noon (from 8 to 11 a.m.). The oil is obtained by hydrodistillation and extraction processes. In the first case, a so-called rose attar is obtained [107]. In Arabic, ‘itr’ means essence. The obtained product consists of mostly oil and plant waxes (paraffins), which are also distilled, leading to formation of waxy, oily product called attar or otto. However, it should be mentioned that Damask rose contains the largest amount of the essential oil among all varieties used for this purpose. The hydrodistillation process yields also a by-product called rose water. This water contains many dissolved components, particularly  $\beta$ -phenylethanol, and finds applications in cosmetics and food products [108]. On the other hand, extraction gives rose absolute as the final product, with fragrance more similar to that of a rose [107]. The quality of the obtained oil (composition, and therefore, the fragrance) depends on the period in which the flowers have been collected, the conditions of the extraction process (temperature and pressure) [109], and sizes of distillation apparatuses. Definitely higher yields and more favourable oil composition are obtained in smaller devices while compared

to distillers used to obtain other essential oils. Additionally, rose oil is produced by both large manufacturers and small rural distilleries.

In the case of industrial production, distillers with a capacity of 3,000 litres, made of stainless steel or copper, are used. Typically, from 400 to 500 kg of flowers and from 1,500 to 2,000 litres of warm water are used in the hydrodistillation process. The distillation lasts for approximately 1.5 hours. The condenser temperature is maintained at the level of 35°C to prevent solidification of waxes [110].

Meanwhile, in small rural distillation plants, freshly picked flowers are loaded into 150–1000-litre (usually 300-litre) distillers made of copper or galvanized steel, heated with open flame. Typically, such distillers consist of so-called retort and head. A removable spherical head is connected to a pipe running through a pool filled with lukewarm water for cooling of the condensate. At the pipe's outlet, a 9-litre glass flask for the distillate collection is placed. Usually, 300-litre distillers are loaded with 10 kg of flowers and 60 litres of water. The flowers are distilled for 1–2 hours, until two full flasks of the distillate are collected (18 litres). The oil does not separate because of its low concentration in the distillate. Therefore, approximately 60 litres of the distillate are subjected to redistillation, yielding 18 litres of redistillate, from which the oil is collected as the upper layer by decantation [102]. 3.5–4 tonnes of rose flowers are needed to produce 1 kg of the oil. The oil yield does not exceed 0.05%.

Global production of Damask rose oil is in the range of 3,000 to 5,000 tonnes/year, and its value amount to almost 20 million dollars [111]. Turkey and Bulgaria are the biggest producers (4,000 tonnes/year), having a market share of 80–90% [112]. Both of these countries are also major producers of rose concrete (Turkey – 10,000 tonnes/year, Bulgaria – 3,200 tonnes/year) and rose absolute (Turkey – 5,000 tonnes/year, Bulgaria – 900 tonnes/year) [113]. Rose oil is packed mostly in 1–2-litre canisters, most often made of galvanized steel. The oil produced from Damask rose is the most expensive oil available commercially. The price of 1 kg of rose oil is 7,200 USD, but in the case of oil obtained from the Bulgarian Otto variety, it may be even 3–4 times higher [114].

The obtained oil has a typical floral fragrance, perceptible for 168 hours after being applied on a blotter [115]. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). It is also a flower scent standard. It contains more the 275 various chemical compounds. Thus, preparation of a synthetic oil imitating the rose oil is extremely difficult. The most frequent forgery method of this oil consists in use of rosewood oil with added synthetic compounds. Of the 275 components identified in this of the oil, the following eight are the most important: citronellol, geraniol,  $\beta$ -phenylethyl alcohol called rose alcohol, methyleugenol, farnesol,  $\beta$ -damascenone,  $\beta$ -ionone, and rose oxide (Fig. 46) [107, 109, 116–118]. Complex scent bouquet of Damask rose oil is caused by small amounts of rose oxide,  $\beta$ -damascenone (dominating component of the rose fragrance), and  $\beta$ -ionone. Content of these three compounds in the oil amounts to less than 2%. Apart the chemical substances mentioned above, also large



amounts of nonadecane may be present in the oil's composition. The ISO 9842:2003 international standard describes the ranges of physicochemical parameters and concentrations of main components of Damask rose oil. It was developed for the purposes of evaluation and quality control of the manufactured and sold rose oil [119].

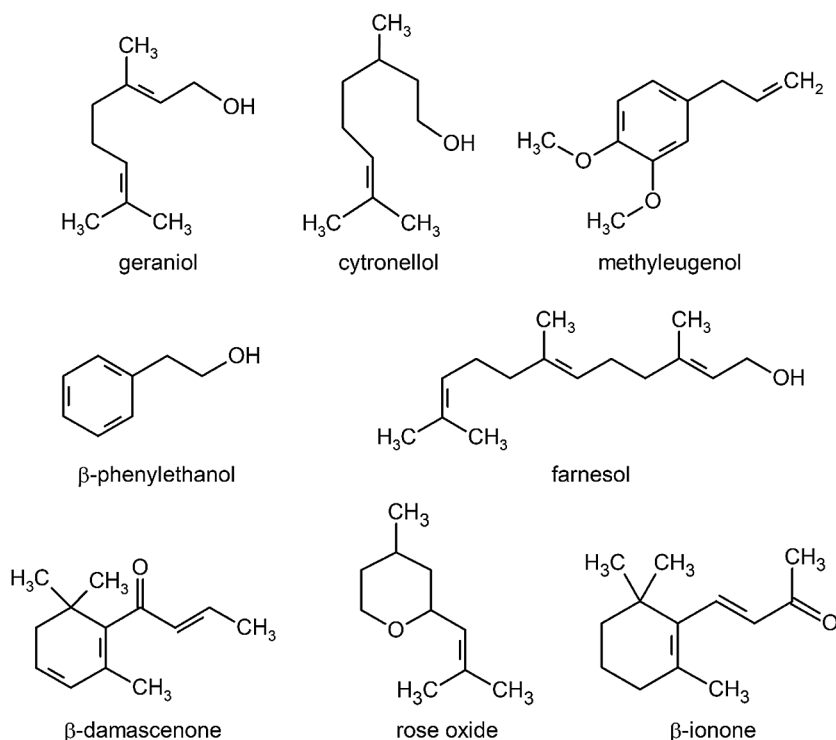


Fig. 46. Selected components of Damask rose oil

Exemplary chromatogram of commercial Damask rose oil is shown in Fig. 47.

Damask rose oil is perfectly miscible with all known essential oils. It is used particularly in compositions with such oils as: bergamot oil, chamomile oil, clary sage oil, geranium oil, lemon balm oil, rosewood oil, cedarwood oil, and ylang-ylang flower oil [103].

It finds application in cosmetic industry, food industry, as well as aromatherapy.

Among cosmetic products, it is mainly a component of exclusive perfumery, such as: Rose Jaqueminot, Chanel No. 5, Paris, and Naomi Campbell. The rose oil composition includes compounds considered potential allergens – first of all, citronellol, geraniol, farnesol, benzyl benzoate, or citral. Particularly the first two compounds are present in high concentrations (up to 42% and 22%, respectively). In this connection, its recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 4% [115].

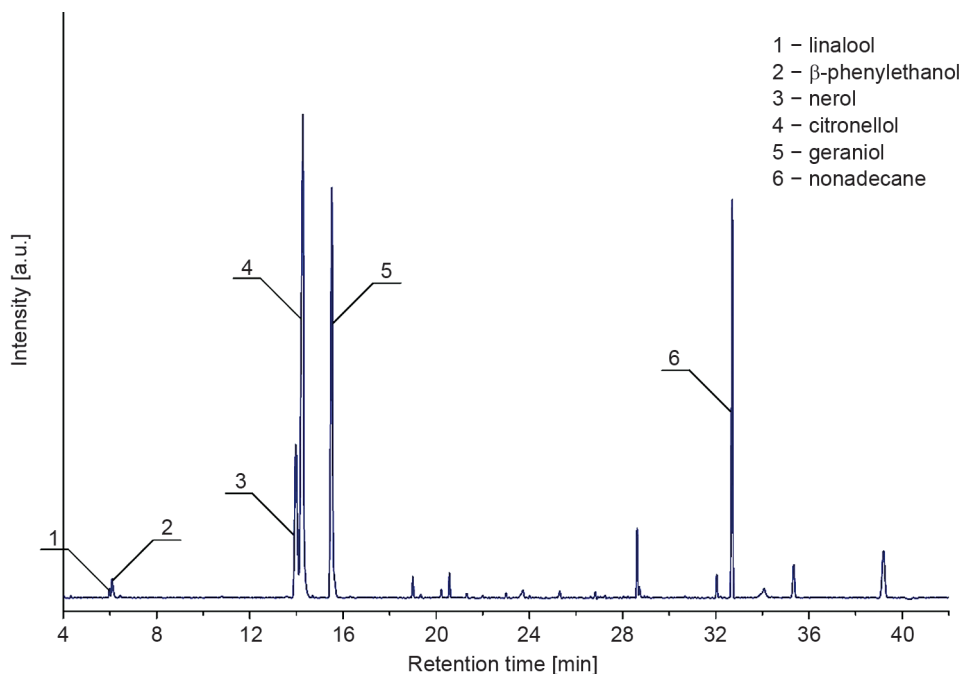


Fig. 47. Exemplary chromatogram of commercial Damask rose oil

Apart from application in perfumery products, rose oil, especially Damask rose oil, is an ingredient of many cosmetic products intended for skin care. It's because of its antimicrobial activity; it clears and disinfects the epidermis, prevents irritation, nourishes, regenerates and humidifies the skin, as well as prevents the skin ageing processes [120].

In food industry, it is used as an aroma in such products as: non-alcoholic beverages, baked products, chewing gum, fruit ice cream, hard candy, jams, preserves, jellies, and puddings. The largest amount of rose oil recommended by FEMA (15 ppm) may be used in chewing gum [115]. Rose water, the by-product of the rose oil production process, found application not only in cosmetic industry, but also in food industry, for food flavouring.

Aromatherapeutic action of rose oil consists in alleviation of depression, insomnia, stress, tension, anxieties, headaches of various origin, hypertension, and arrhythmia [121].

#### 8.1.1.2. CABBAGE ROSE OIL

This essential oil is obtained from petals of cabbage rose (*Rosa centifolia*), a plant belonging to *Rosaceae* family. This variety was developed in 16<sup>th</sup> century by French gardeners as a hybrid of several other species. Because of the beautiful large flowers,

it has become very popular as an ornamental plant. At present, it is most often found in plantations, mainly in Syria, Lebanon, Egypt, France (Provence), and Morocco [105].

Rose petals are used not only because of their odoriferous compounds, but also antioxidants, vitamins, and microelements. Infusions obtained from them are very popular [122]. When used externally, they improve the complexion, the eye region, and the skin of the whole body. They give it glow, tone it, and soothe irritation [123]. Rose petal tea is a valuable source of vitamins and microelements; it is recommended to reinforce the organism in case of prolonged stress, as well as in cases of cold and its prophylaxis. Preserves, tinctures, wines and liqueurs, as well as rose water are produced from rose petals too. Also, the petals may be added to baked products and various sweet dishes.

Cabbage rose oil is the second most important rose oil in the world after Damask rose oil. Its main producers are Morocco (several hundred tonnes/year) and Egypt. However, in the case of this rose variety, the majority of the harvest is converted into concrete and absolute [122].

This oil is extracted by hydrodistillation of rose petals harvested in the early morning hours. The obtained oil is a pale yellow clear liquid with a characteristic, distinct sweet floral rose fragrance [124]. This fragrance belongs to the middle note (of the heart).

The composition of this essential oil is dominated by:  $\beta$ -phenylethanol, geranyl acetate, geraniol, nerol, linalool, benzyl alcohol and benzaldehyde (Fig. 48) [123]. Exemplary chromatogram of commercial cabbage rose oil is shown in Fig. 49.

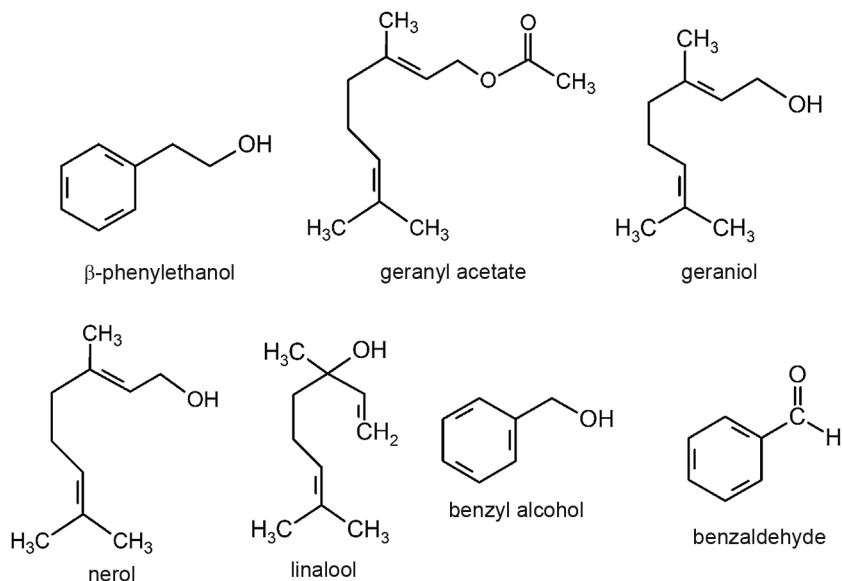


Fig. 48. Selected components of cabbage rose oil

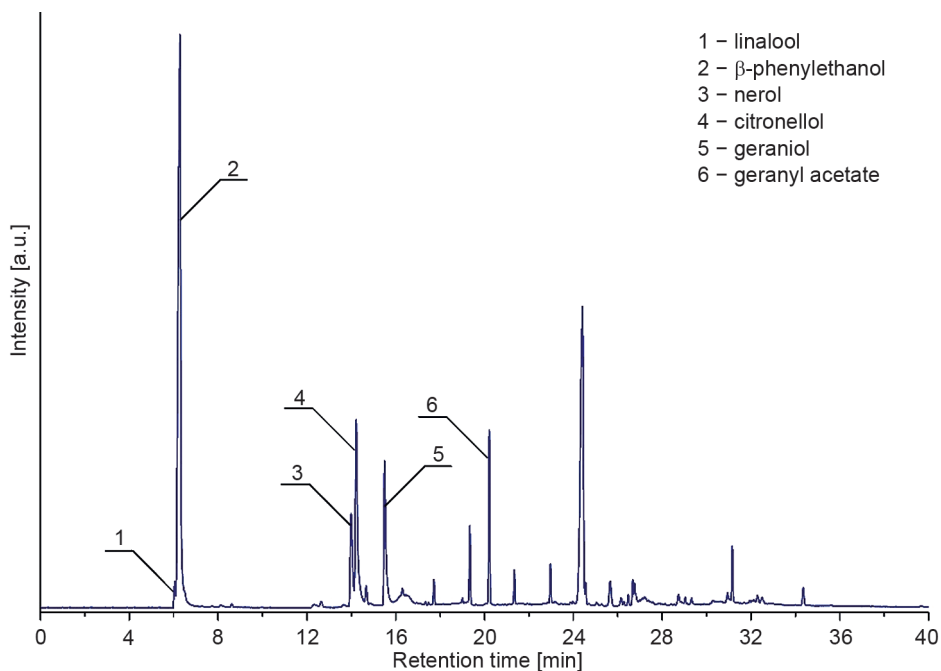


Fig. 49. Exemplary chromatogram of commercial cabbage rose oil

Similarly as Damask rose oil, cabbage rose oil is perfectly miscible with all known essential oils. The following oils may be given here as examples: bergamot oil, chamomile oil, clary sage oil, geranium oil, lemon balm oil, rosewood oil, cedarwood oil, and ylang-ylang flower oil [103]. Cabbage rose oil is applied in production of cosmetics and in aromatherapy.

In cosmetics, it is mainly used in the production of perfumery, tonics, creams, lotions and shampoos.

Products of such a type utilise its conditioning, toning, antimicrobial, soothing, fragrant, and masking properties. In the case of perfumery, it is often an ingredient of fragrance compositions from floral, fruit, herbal, and aldehyde groups.

The composition of cabbage rose oil includes compounds considered potential allergens. These are: citronellol (<42%), geraniol (<22%), eugenol (<1.5%), methyleugenol (<3.5%), farnesol (<3.5%), and benzyl benzoate (<0.30%). In this connection, its recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 4% [124].

As mentioned above, cabbage rose oil finds application in aromatherapy. It has tranquilizing and antidepressive properties. It is used in cases of nervous tension and insomnia.

### 8.1.2. CARNATION FLOWER OIL

Carnation flower oil is obtained from carnation, also called clove pink (*Dianthus caryophyllus*). Carnation originates mostly from Asia, China, Europe, and North Africa, where it occurs naturally to this day. At present, approximately 300 species belonging to the carnation family, *Caryophyllaceae*, are known. Only some of them are cultivated. The majority of them is a result of hybridisation. They often do not have the typical aroma of carnation [125]. Carnations have been used as ornamental plants for several hundred years. Their popularity has increased at the turn of the 18<sup>th</sup> and 19<sup>th</sup> centuries and continues until today. This can be proved by, for instance, the value of the sale of carnation flowers on the largest flower market in the Netherlands, which in 2013 amounted to EUR 24 million. At present, plantations of these flowers may be found in southern France, in Italy, Egypt and Kenya, as well as the Middle East [126]. Of all the species, garden carnation is the most popular. It is annual or biennial plant, as most plants of these species originating from the Mediterranean basin, from Greece and Italy.

Carnation flower oil is obtained by hydrodistillation. Usually, petals of white flowers are the raw material for the production of the oil, as they have more intense fragrance than the other carnation varieties. Approximately 500 kg of flowers yield 100 g of the oil. The obtained oil has characteristic, strong floral fragrance. This fragrance belongs to the middle note (of the heart).

Moreover, also concrete and absolute are obtained via extraction. However, because of a low yield of the absolute, its price is very high. That is why it is manufactured in small amount, most often in the south of France.

Presence of approximately a hundred various chemical compounds was found in the composition of carnation flower oil (17 of them constitutes 80% of all substances). They are, among others: benzyl benzoate, linalool, hex-3-enyl benzoate,  $\beta$ -phenylethanol, benzyl salicylate, and higher aliphatic acids, e.g. hexadecanoic acid, as well as terpenes, first and foremost,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, camphene, limonene, and  $\gamma$ -terpinene (Fig. 50) [127].

One should note that benzyl benzoate is the main component. Exemplary chromatogram of carnation flower oil is shown in Fig. 51.

The oil and absolute from carnation flowers find applications in cosmetic industry, mostly in perfumery industry, and more rarely, in aromatherapy [128]. Cosmetic products containing carnation flower oil remove the effects of skin fatigue, revive the skin and impart it a healthy look. Also, they have energising and relaxing effect.

In perfumery products, carnation flower oil is used in warm and sensual compositions most frequently. Recently, it is also an ingredient of fragrance compositions having oriental character. As examples of perfumery containing carnation flower oil, the following can be mentioned: Boss (Hugo Boss), Kenzo pour Homme (Kenzo), Jungle Elephant (Kenzo), 5th Avenue (Elizabeth Arden),

Baldessarini (Baldessarini), Obsession (Calvin Klein), L'Eau D'Issey (Issey Miyake), and Wonderlust (Michael Kors).

Although carnation oil is not used in aromatherapy, therapeutical properties of carnation have been known in global herbal therapy for a very long time. In traditional medicine, there were utilised in treatment of throat and gum infections,

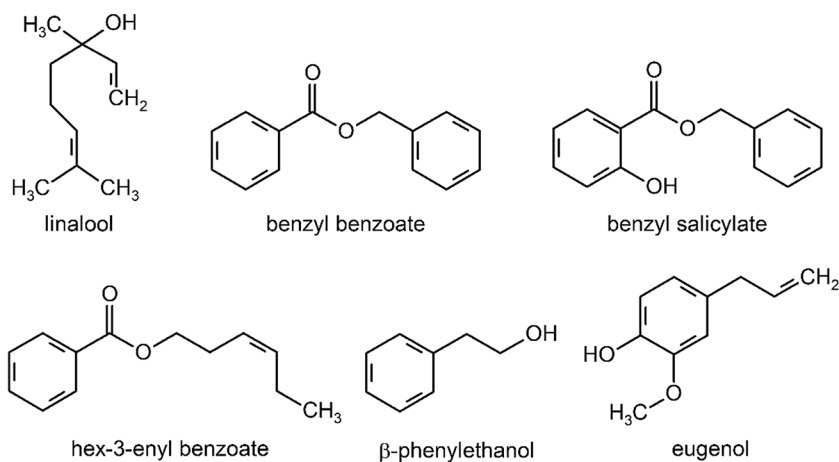


Fig. 50. Selected components of carnation flower oil

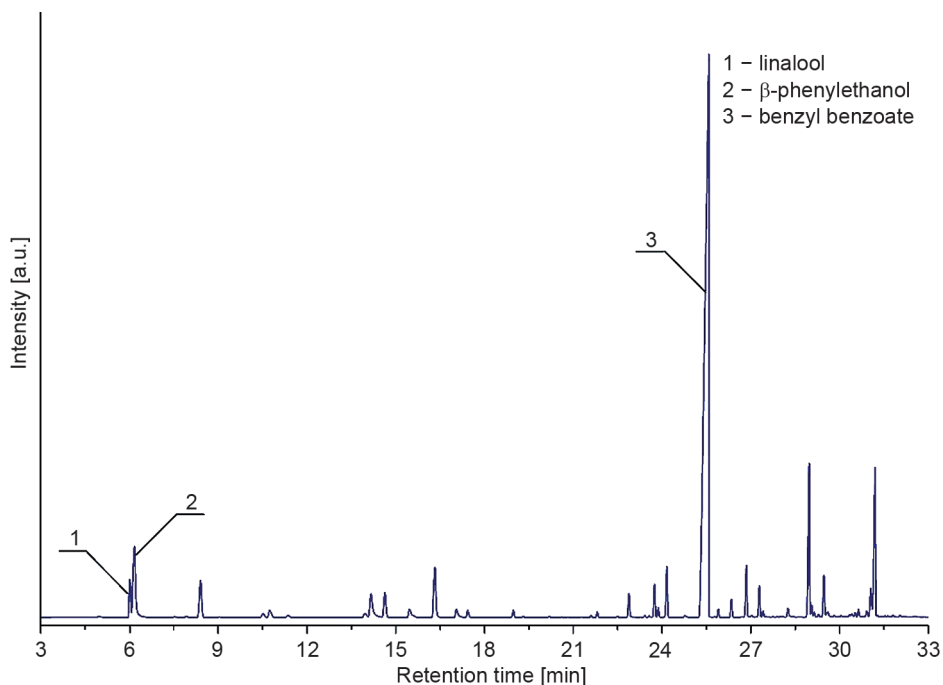


Fig. 51. Exemplary chromatogram of commercial carnation flower oil

and skin wounds, as well as an ingredient of medical preparations used in heart and alimentary tract diseases, and for sudorific preparations.

Components contained in carnation have antibacterial properties. Therefore, preparations based on carnation flowers were used as antiseptics. For a long time, essential oil from carnation flowers was used to: improve memory and restore energy, remediate headaches, eye diseases as well as breathing difficulties [129].

### 8.1.3. NEROLI OIL

As a plant, orange is unique, because it provides three essential oils obtained from its different parts. They include oil obtained from flowers of bitter orange (*Citrus vulgaris aurantium*), also known as Neroli oil. Oranges were cultivated in the Mediterranean basin already at the turn of the 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> centuries by Arabs, who conquered these territories during this period. In the New World, they appeared in the 16<sup>th</sup> century in North, Central and South America. Orange flower oil was obtained for the first time by Italian naturalist Giovanni Battista della Porta in 1563. Neroli oil is named after an Italian aristocrat Anna Maria de la Trémoille de Noirmutier, Princess of Neroli (a village near Rome), born in France, who loved fragrant water based on this oil [130, 131]. At present, this oil is being obtained in such countries as: France, Italy, Portugal, Egypt, Tunisia or Morocco. More than 90% of global production of this oil comes from the last two of these countries [132]. The price of 1 kg of Neroli oil originating from Morocco is about \$ 7,400 [114].

Both essential oil, and absolute are produced. Neroli oil is obtained as a result of hydrodistillation or mild steam distillation of freshly cut flowers of the orange tree. The yield of the oil manufactured in such a way amounts to 0.1%. Also concrete, and then absolute are produced from orange flowers by extraction. The oil has the smell of orange flowers and belongs to the middle note (note of the heart). The persistence of fragrance is 116 hours [133]. Both in the case of the oil, and the absolute, linalool is the main volatile component (Fig. 52).

Characteristic compounds with presence confirmed in the nerol oil are also terpene compounds such as:  $\beta$ -pinene, limonene,  $\alpha$ -terpineol, geraniol, linalyl acetate, nerolidol and farnesol [134, 135]. However, the chemical compound responsible for the oil's fragrance is a component containing nitrogen in its structure, namely methyl anthranilate. The requirements to be met by Neroli oil are stated in the ISO 3517:2012 [136] standard. Exemplary chromatogram of Neroli oil is shown in Fig. 53.

Orange flower oil finds application in cosmetic industry, food industry and aromatherapy. The first cosmetic products containing this oil include toilet water created at the turn of the 17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> centuries. Also today it is a component of many products from this group, as well as other exclusive perfumery products. Baldessarini cologne (Hugo Boss 2002) may be named as an example.

Neroli oil contains bergapten, whose content in the final product should not exceed 15 ppm. The recommended maximum content of Neroli oil in a fragrance concentrate is 4%.

Neroli oil is used in food industry as an aroma in: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, frozen dairy products, fruit ice cream, and hard candy. According to the FEMA information, the highest content of Neroli oil amounting to 16 ppm is present in baked products [133].

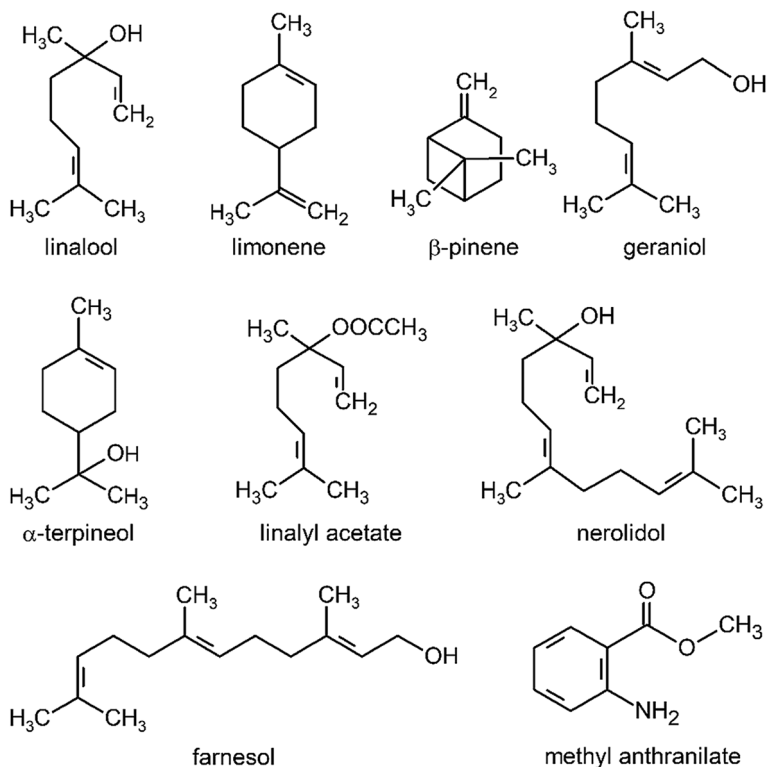


Fig. 52. Selected components of Neroli oil

Traditional Chinese medicine used orange flower oil in treatment of ailments connected with digestion and insomnia.

Meanwhile, the activity of Neroli oil in aromatherapy consists in antidepressive and tranquilizing effects. Moreover, it is used in various kinds of preparations for persons with skin problems. It's because it normalises sebum secretion – it is especially recommended for oily skin, works in anti-acne and normalising face preparations, removes lustre of the skin and smoothes it. In the case of dry skin, it helps to restore proper hydration and elasticity. It is also excellent for care of skin with cracked blood vessels [137].



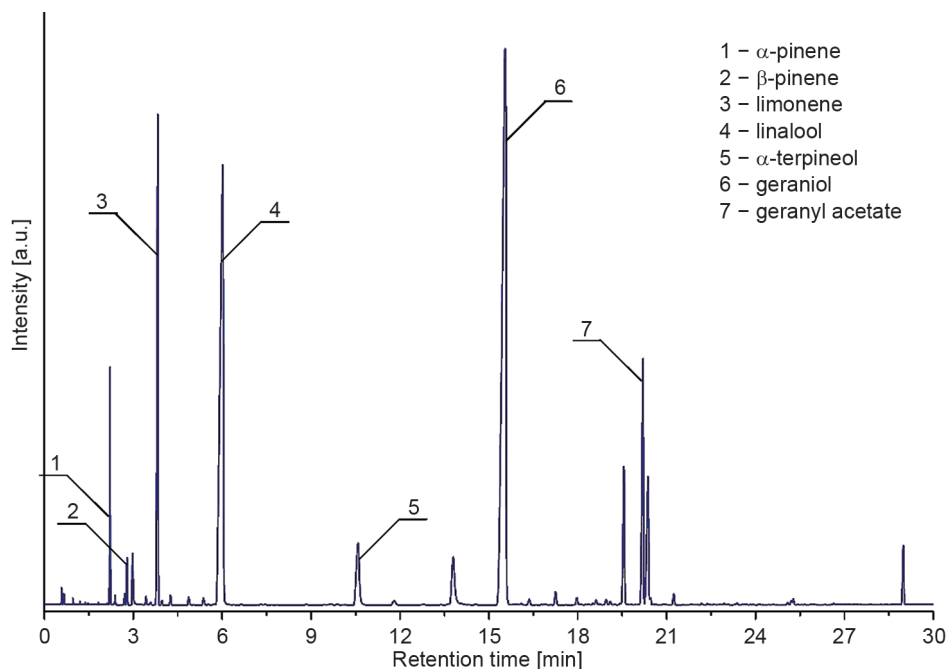


Fig. 53. Exemplary chromatogram of commercial Neroli oil

#### 8.1.4. YLANG-YLANG OIL

Ylang-ylang oil is obtained from flowers of cananga tree (*Cananga odorata*). This plant originates from East Asia, where it was known already in 1860s. In 1770, the French brought its seedlings to the island of Reunion. At present, cananga tree is cultivated mainly on the islands of the Indian Ocean, among others in Madagascar, Reunion, Comoros, Sumatra, Java, and the island of Mayotte, as well as in the Philippines [138]. Before World War I, the main producer of this oil was the Philippines, where ylang-ylang was often called the flower of flowers [139]. Its yearly production reaches 100 tonnes. Currently, the largest producer is the Comoros Islands (since World War I has ended). It is estimated that 50–65% of the commercially available oil originates from these islands. This is their second most important export product after carnation oil. The rest of ylang-ylang oil is obtained on the island of Mayotte (10–20 tonnes/year) and in Madagascar (20–25 tonnes/year). The largest importers of this oil include France and the United States [138]. Together with z jasmine oil, rose oil and Neroli oil, ylang-ylang oil is included among the most important of essential oils obtained from flowers and produced on a large scale [140]. Ylang-ylang oil has an intense sweet-floral fragrance with a delicate note of spice. Its scent belongs to the middle note (of the heart) and is perceptible for 140 hours. The oil is produced from the plant raw material via mild steam distillation.

As a result of this process, up to five various fractions are obtained, differing in their purity degree and composition, directly translating into their fragrance. The fractions are as follows: extra high purity (ES), extra pure (E), first class (P), second class (D), and third class (T). This is the manufacturing method of ylang-ylang oil in the Comoros Islands. The kind of the oil being obtained is affected significantly by the duration of the steam distillation process. A shorter time favours formation of fractions with a high purity degree. At present, changes are introduced in the Comoros Islands consisting in a reduction of the amount of the manufactured oil to 40 tonnes/year and the number of its varieties from five to two. It will be the HQ oil – of high quality (combination of the ES, S, and P fractions), and BQ – base quality (combination of the D and T fractions). On the other hand, in the other places (Mayotte and Madagascar) only three fractions are usually obtained [140]. Total yield of all oil fractions from cananga tree flowers amounts to 2% (2 kg of the oil are obtained from 100 kg of flowers). Without separation into fractions, so-called cananga oil is obtained, having a price of approximately 150 dollars per 1 kg [114], significantly lower than that of ylang-ylang oil. As is mentioned above, the commercial fractions of ylang-ylang oil differ in their composition. The first fraction contains very volatile compounds, such as esters, aldehydes, and alcohols. It finds application mainly in aromatherapy and perfumery industry. Meanwhile, the last fractions is rich in less volatile components, in this case – sesquiterpenes [141]. Ylang-ylang oil has a floral-oriental fragrance with fruity notes. Its persistence lasts 140 hours [142].

It may contain more than 100 components varying in their contents [143]. Not all of them are directly responsible for the characteristic fragrance of the oil. Only several of them are of major importance, namely: p-methylanisole, methyl salicylate (medical smell), linalool,  $\alpha$ -terpineol, geraniol (floral), methyl benzoate, eugenol (spice-balmy), benzyl acetate (fruity),  $\delta$ -cadinene and  $\beta$ -caryophyllene (woody). The quality of the oil increases together with the content of light oxygen compounds (ethers, esters, phenol derivatives) (Fig. 54), such as: p-methylanisole, linalool, methyl benzoate, benzyl salicylate, or benzyl acetate. The other components do not affect the fragrance of ylang-ylang oil [144, 145]. The requirements for physicochemical properties and composition of ylang-ylang oil are listed in the ISO 3063:2004 standard [146]. Exemplary chromatogram is shown in Fig. 55.

At present, ylang-ylang oil is the most easily available and the most common floral essential oil. It finds application not only in cosmetic products, but also in food products and aromatherapy [147].

In the first case, it is used very often as a blend with coconut oil. In tropical climate, ylang-ylang oil is used in preparations protecting hair from damage caused by salt water.

However, the largest beneficiary is the industry manufacturing various types of perfumery products. This applies especially to the so-called high-end products with dominating floral and oriental fragrances. Chanel No. 5 may be named as the first

example, containing ylang-ylang oil together with rose oil and jasmine absolute. When creating perfumes, ylang-ylang goes well with bergamot, grapefruit, lavender and sandalwood.

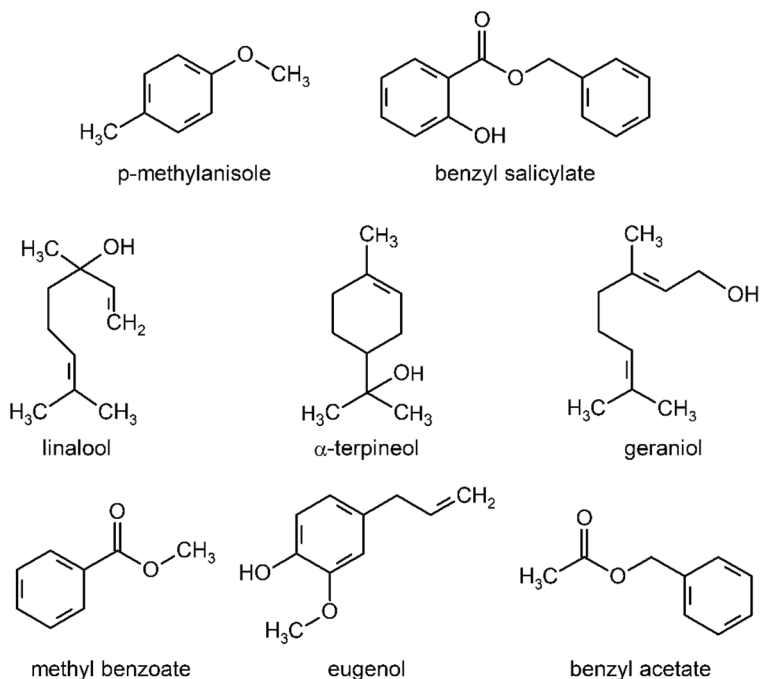


Fig. 54. Selected components of ylang-ylang oil

Apart from the mentioned Chanel No. 5, this oil may be present in such products as: Coco Mademoiselle (Chanel), J'adore Extrait de Parfum (Dior), Cashmere Mist Luxe (Donna Karan), J'adore D'absolu (Dior), Samsara (Guerlain), Organza First Light (Givenchy), Oscar Celebration (Oscar de la Renta), CK One Scene (Calvin Klein), Classique (Jean Paul Gaultier), Versace Essence Emotional (Versace), Jungle Elephant (Kenzo), 5th Avenue (Elizabeth Arden), Amethyst (Lalique) and many others. Moreover, ylang-ylang oil is used in many cosmetic products, e.g.: soaps, shampoos, bath gels, shaving preparation, toothpastes, and creams.

One should remember that ylang-ylang flower oil contains compounds considered potential allergens. They include, for example, benzyl benzoate, benzyl salicylate, geraniol, farnesol, and eugenol. Therefore, according to the recommendations, maximum amount (5% in the final product) of the discussed oil may be used in category 9 products, namely, e.g., in soaps, shampoos, or air fresheners having the form of aerosol.

In food industry, ylang-ylang oil is used as an additive to some beverages and desserts, e.g., non-alcoholic beverages, baked products and chewing gum. The maximum amount of this oil recommended by the FEMA should not exceed 25 ppm (chewing gum) [142].

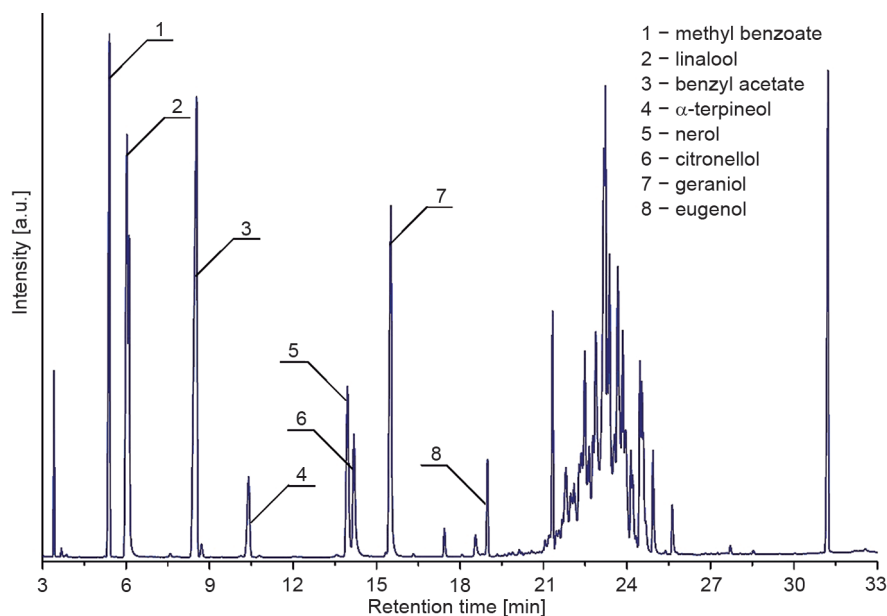


Fig. 55. Exemplary chromatogram of commercial ylang-ylang oil

Aromatherapeutic action of ylang-ylang oil consists in reinforcement of nervous system, alleviation of stress and nervous tension, soothing and relaxing. It is helpful in getting rid of insomnia, good for headache and high pressure, accelerates wound healing (compounds contained in ylang-ylang have anti-inflammatory and antiseptic properties).

### 8.1.5. COMMON LILAC OIL

This essential oil is obtained from common lilac (*Syringa vulgaris*), a plant from the *Oleaceae* family, having characteristic bluish-violet flowers. Very often, common lilac is mistaken with elder, *Sambucus*. It should be mentioned that it has nothing to do with elder, because they are completely different species. Common lilac is an ornamental plant frequently cultivated in gardens. It originates from the Balkan Peninsula, where it was brought by the Turks from Anatolia. Around 1560, the Holy Roman Emperor's ambassador in the Ottoman Empire sent several specimens of this plant to Vienna, which initiated its spread throughout Europe [148]. At present, it may be found in Eastern Asia, in South-eastern Europe, North Africa (especially

in Egypt), in the United States from New York to North Dakota and in the south to Georgia and Kansas.

Common lilac oil is obtained in hydrodistillation or steam distillation process realised under mild conditions. Similarly as in all cases of floral oils, the quality of the obtained product is affected by the quality of flowers, temperature, season, and time of day. Typically, the raw material for distillation is harvested in the early morning hours, when the concentration of odoriferous compounds in the plant is highest [149].

The main component of common lilac oil is  $\beta$ -ocimene (cis and trans isomers). Moreover, the oil contains also benzyl methyl ether, lilac aldehyde and lilac alcohol (both having two pairs of enantiomers), and 1,4-dimethoxybenzene (Fig. 56) [150, 151].

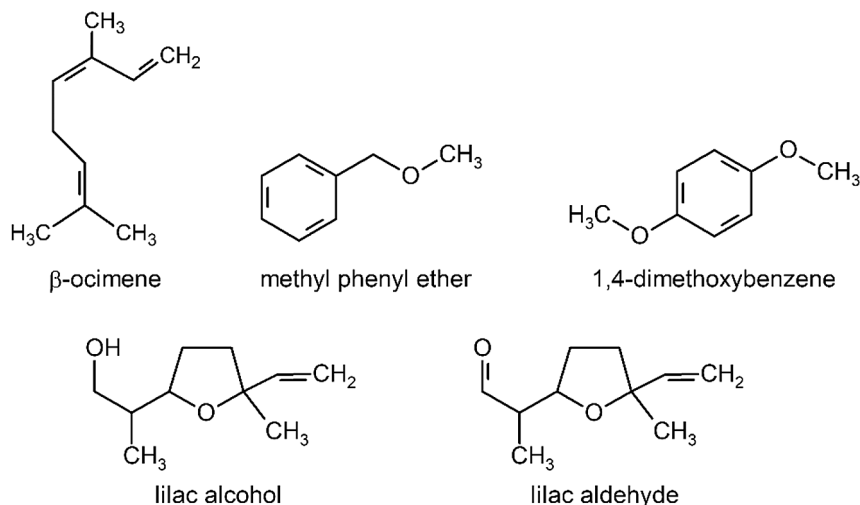


Fig. 56. Selected components of common lilac oil

Exemplary chromatogram of commercial oil obtained from common lilac is shown in Fig. 57.

This oil finds application in cosmetic industry, particularly for manufacturing of perfumery products, and in aromatherapy.

In perfumery industry, common lilac oil is used as an ingredient in floral scent compositions in such products as: En Passant (Frederic Malle), Orange Blossom, Lilac & Jasmine (Antica Farmacista), Lilac (Demeter), French Lilac (Pacifica), Lilac (Caswell Massey), Eau de Cologne 1920: Lilas (Jardin de France), Lilas Mauve (Yves Rocher), Pur Desir De Lilas (Yves Rocher), Guilty Platinum (Gucci) 5th Avenue (Elizabeth Arden) Aqua Allegoria Angelique Lilas (Guerlain) or Muse (Oriflame).

However, it is primarily used in aromatherapy. It brings calmness, helps to get rid of negative energy, gives a sense of harmony, relief and releases creativity. It is

helpful while treating anxieties and depression. Used in cosmetics as a component of creams, it helps to heal blemishes, discoloration, as well as improves skin firmness and elasticity [152].

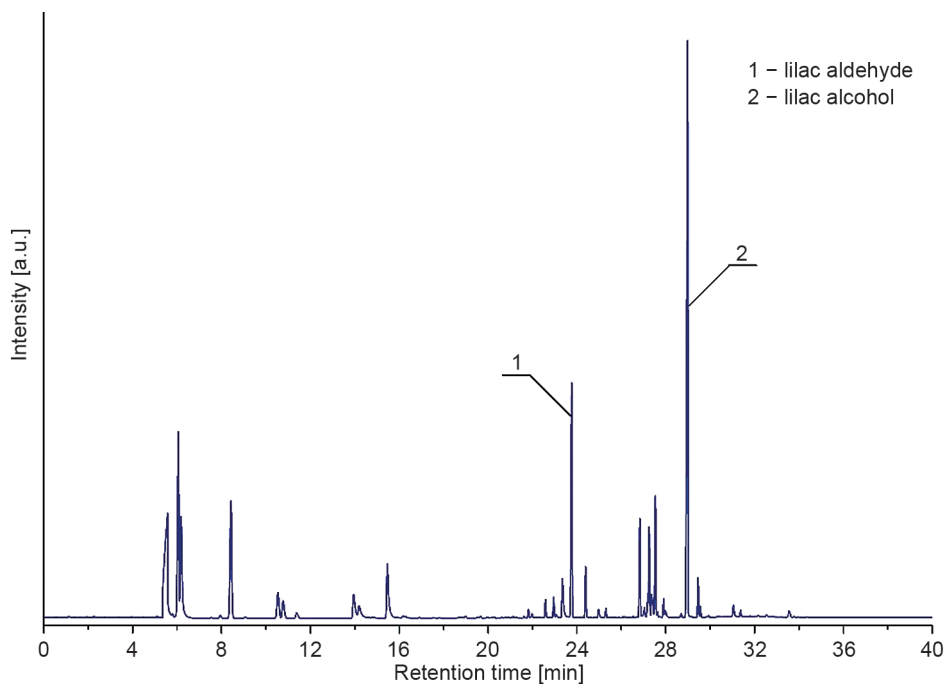


Fig. 57. Exemplary chromatogram of commercial common lilac oil

### 8.1.6. LAVENDER OIL

Lavender oil is one of the most popular essential oils finding application in various fields. Lavender originates from the limestone rocky areas in the Mediterranean basin. Currently, grows naturally in North Africa, in the Mediterranean, Central and Eastern Europe, and West Indies. It has been cultivated already by the Ancient Greeks and Romans, as well as in Elizabethan times.

The most important lavender species are: true lavender or English lavender, also garden lavender, common lavender, or narrow-leaved lavender (*Lavandula angustifolia*), broadleaved lavender, spike lavender or Portuguese lavender (*Lavandula latifolia*), Spanish lavender or topped lavender (in the USA), or French lavender (in the UK) (*Lavandula stoechas*), and also large white lavender (*Lavandula intermedia*, a hybrid cultivar of *L. angustifolia*) [153]. The first of these varieties grows in the wild at an altitude of 600 to 1500 m a.s.l. and the other requires warmer and lower regions [154, 155]. Essential oil is obtained from both lavender varieties

by steam distillation of freshly cut flower tops, and sometimes also stalks. The third variety will be described in the next chapter, 7.1.7, concerning lavandin oil.

The conditions of the process affect the composition and quality of oils obtained from lavender. In the case of too high temperature odoriferous compounds contained in the plant material may be converted into substances, whose presence in the final product is not recommended [156]. As in case of any oil, weather conditions will affect the yield of the oil extraction. It may vary from season to season. Not only the obtained amount may change, but also the quality of the distillation product. Lavender oil is obtained from narrow-leaved lavender, while spike lavender yields so-called spike oil. The main producers of lavender oil are: Bulgaria, France, Anglia, countries of former Soviet Union and former Yugoslavia, United States, Canada, South Africa, Tanzania, Italy, and Spain. Among this group of countries, the majority of lavender oil available on the market comes from the territories of Bulgaria and France [157]. Global production of lavender oil obtained from all lavender varieties amounts to approximately 1,300 tonnes/year. At present, Bulgaria is the largest producer of this oil [155]. Cultivation of narrow-leaved lavender in Bulgaria began in 1903, in the area of the Experimental Station for Aromatic Plants (currently known as Institute of Roses, Essential and Medical Cultures) located near Kazanlak in the Valley of Roses. The seeds for first cultivations were brought from France [158]. The production volume in this country is at the level of 350 tonnes/year, and it is planned to increase production almost twice, to approx. 600 tonnes/year [114]. In the production of lavender oil, Bulgaria overtook France, in which the areas of narrow-leaved lavender were significantly reduced in favour of *Lavandula intermedia* [155]. Lavender for perfumery industry is cultivated only in Europe, particularly in Bulgaria and France (mainly in Provence). In this case, approx. 200–250 tonnes/year are manufactured. 1 hectare of lavender plantation gives approximately 15–20 kg of the essential oil. The price of the oil from narrow-leaved lavender amounts to 125 dollars for 1 kg of the oil originating from territories of the former Soviet Union, 135 dollars for 1 kg of the oil manufactured in Bulgaria, and more than 200 dollars in case of the oil produced in Provence (France) [114].

Spike lavender is cultivated in Spain, but the plant growing in the wild may be found in many Mediterranean countries. Global production of the oil obtained from this lavender variety amounts to 150–200 tonnes/year [154].

While stored in a proper way (in the dark, without the access of air, not exposed to heat and heavy metals) lavender oil maintains its valuable properties for a period from 6 months to 2 years. When it's stored improperly, it becomes darker and more viscous compared to fresh oil. The best packaging materials are Teflon-covered aluminium, dark glass or ceramics.

Oil from narrow-leaved lavender has a pleasant herbal-floral scent belonging to the top note (of the head). It is perceptible for only 12 hours [159]. Its main components are linalyl acetate and linalool (Fig. 58) [160]. Moreover, presence of

the following compounds was found in the oil:  $\beta$ -ocimene (usually occurring both as cis, and trans isomer), 1,8-cineol, terpinene-4-ol, caryophyllene, camphor, and even trace amounts of coumarins derivatives. Similarly as in case of all essential oils, localisation of plantations impacts the quality of the obtained oil. It is true not only for the plant material itself, but also for conditions of the distillation process. Lavender cultivated and distilled at a higher altitude (600 to 1500 m a.s.l.) enjoys the reputation of the highest quality lavender. This is because distilleries located at higher altitudes produce oil at 92–93°C instead of 100°C. Due to this fact they produce oil with a higher content of linalyl acetate. In this case, even a slight decrease in the distillation temperature inhibits the ester hydrolysis significantly [153]. The requirements for physicochemical properties and composition of lavender oil depending on its origin are listed in the ISO 3515:2002 standard [161]. Lavender oil is one of the most often counterfeited essential oils. The forgery methods include:

- addition of lavandin oil,
- replacement with lavandin oil,
- addition of synthetic linalool and linalyl acetate,
- addition linalool and linalyl acetate from other natural sources [153].

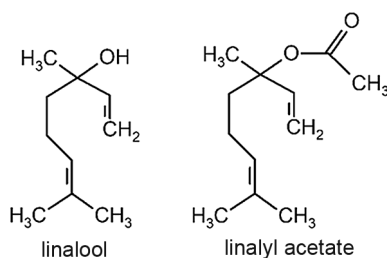


Fig. 58. Selected components of lavender oil

Exemplary chromatogram of commercial lavender oil is shown in Fig. 59.

Lavender oil is widely used in cosmetic, toilet, household chemistry, food, and pharmaceutical products. Also, it finds application in aromatherapy.

Among others, it is used for production of: soaps, shampoos, bath oils and salts, lotions, barrier creams, high-quality perfumery products such as colognes and toilet waters, candles and incense sticks, scented potpourri, and many others. In perfumery products, lavender oil appeared in the product named “English Lavender” from Yardley in 1770, and then, already in the 20<sup>th</sup> century, in perfumes having the same name, but manufactured by Atkinsons. Once again, it appeared in the product made by Yardley called “Old English Lavender” in 1920 [155].

Until World War II, genuine lavender oil was one of the most important perfumery raw materials. An important role is played here by trace amounts of some compounds imparting lavender oil its characteristic fragrance. This enabled perfumers to use it in virtually all scent bouquets at very low costs [162]. To date, the fragrance of lavender



has a very strong position on the perfumery market, in particular in men's products, but is also widely used as an important component of floral-herbal compositions that are part of women's perfumes and cosmetics [155]. Apart from the perfumery products mentioned above, containing lavender oil, the following contemporary products may be named: Lawenda (Miraculum), Cool Water (Davidoff), Higher (Christian Dior), Platinum Egoiste (Chanel), Mon Guerlain (Guerlain), Gentleman Edition 2017 (Givenchy), Dolce&Gabbana pour Homme (Dolce&Gabbana), Sauvage Eau de Parfum (Christian Dior), A\*Men (Thierry Mugler), Emporio Stronger With You (Giorgio Armani), and Aspen (Coty).

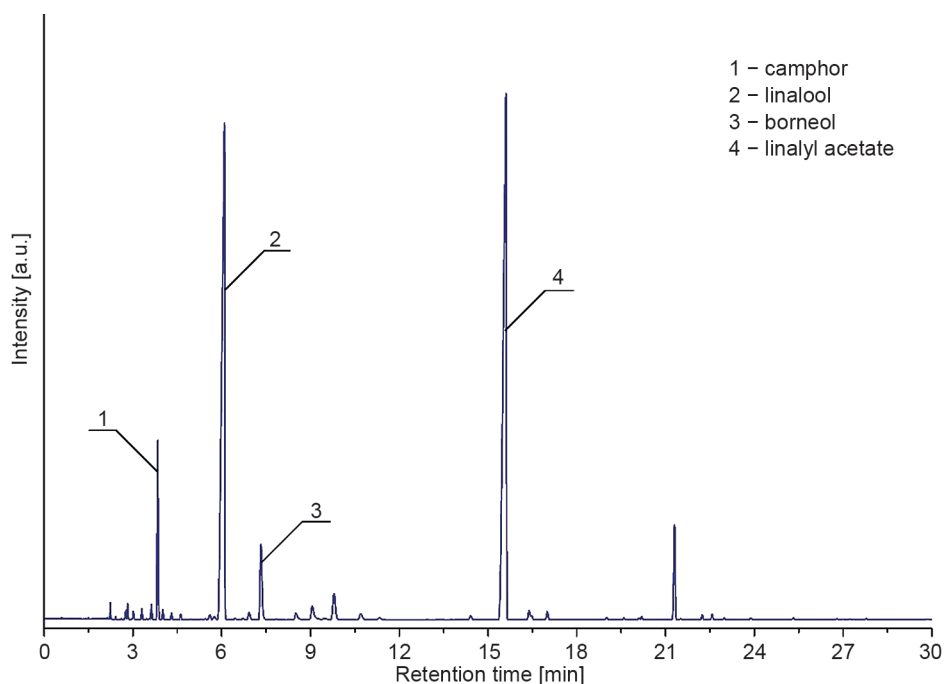


Fig. 59. Exemplary chromatogram of commercial lavender oil

Lavender oil contains only small amounts of allergens, among which geraniol (<1%) and coumarin (<0.1%) should be mentioned. The FEMA-recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 16%.

In food industry, lavender oil found application as an aroma in such products as: lavender jellies, chewing gum, cookies, lavender tea, honey, salt and herbal mixtures used for preparation of various dishes. According to the FEMA information, the largest amount of lavender oil may be added to chewing gum (220 ppm) [159].

Therapeutical properties of this oil became the subject of interest of a French chemist Rene Gattefosse in 1920s. When he submerged a burned hand in lavender oil, the wound healed quickly without leaving a scar. Lavender oil exhibits antibacterial

activity [163]. It is one of the most valuable oils applied in aromatherapy. It is considered a traditional drug reducing the stress level and facilitating calm sleep. Lavender oil brings relief in migraine headache and prevents its occurrence. It is quite widely considered an effective and completely natural remedy for the treatment of chronic anxiety and depression. It aids proper digestion. It is effective in relieving the symptoms of nausea or motion sickness.

### 8.1.7. LAVANDIN OIL

As has been mentioned in chapter 8.1.6, lavandin oil is the third oil type obtained from lavender, after lavender oil and spike oil. This oil is obtained from large white lavender (*Lavandula hybrida*) sometimes called lavandin, which is a hybrid of narrow-leaved lavender (*L. angustifolia*) and spike lavender (*L. latifolia*). This cultivar was created around 1900. Lavandin is cultivated mostly in Spain, France, Bulgaria, Italy, on the Balkan Peninsula, in Australia and Tasmania. This plant mainly grows on lowlands up to 600 m a.s.l. and accounts for 90% of all crops, because it is less demanding as for soil and weather conditions (it's resistant to frost). It yields more oil compared to narrow-leaved lavender. From 60 to 150 kg of the essential oil may be obtained from 1 ha of this lavender cultivar. First of all, it is connected with the fact that it has a larger blossom. That is why plantations of this cultivar are five times larger [154, 164].

Global production of lavandin oil amounts to approximately 1,000 tonnes/year. Bulgaria is the leader of its production, as in the case of lavender oil. Lavandin oil is cheaper than lavender oil. Thus, it is often used as an alternative for lavender oil. As a curiosity, it can be said that the characteristic purple fields that can be seen passing through Provence are mostly lavandin, not lavender. The actual lavender constitutes approx. 25% of the crops.

Lavandin essential oil is obtained from of flowers by steam distillation.

It has a characteristic pale yellow colour and a slightly floral scent similar to that of lavender oil, but more camphoric, belonging to the top note (of the head). Unlike lavender oil, it is perceptible by for 216 hours [165]. Lavandin oil is non-toxic, it does not cause irritation or allergies. Similarly as in the case of lavender oil, its main components are linalool and linalyl acetate (Fig. 60). What distinguishes it from the mentioned oil is definitely greater (even ten times) camphor content, because of which it is considered inferior and less expensive than the oil from narrow-leaved lavender [166]. The price of 1 kg of lavandin oil amounts to approximately 60 dollars [114]. Moreover, its composition includes: terpin-1-en-4-ol, borneol, lavandulol and eucalyptol (1,8-cineol). Detailed characterisation of the oil from large white lavender is reported in the ISO 3054:2017 standard [167]. Exemplary chromatogram of commercial lavandin oil is shown in Fig. 61.

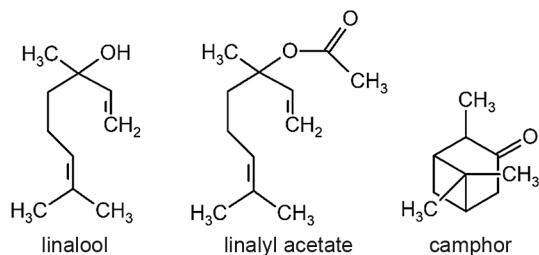


Fig. 60. Selected components of lavandin oil

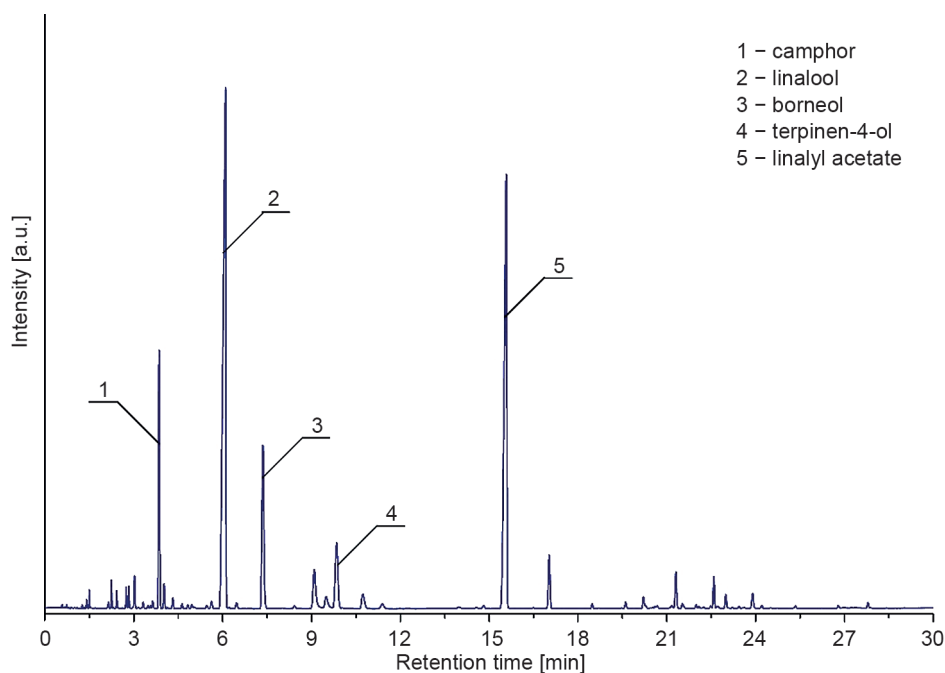


Fig. 61. Exemplary chromatogram of commercial lavandin oil

Lavandin oil finds application in cosmetics, household chemistry products, food products, and in aromatherapy.

Typically, it is used as a component of less expensive cosmetic products such as creams and lotions. It also serves as a fragrance in soaps and liquid laundry detergents.

The recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 15%.

Food industry applies lavandin oil as an aroma in, among others: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, and ice cream. The largest amount recommended by the FEMA may be used as a component for aromatisation of baked products (18 ppm) [165].

This oil has aromatherapeutical properties similar to those of lavender oil. It has a calming effect, relieves stress, regulates heart action. It is also used to treat colds, flu, headaches, sinusitis and bronchitis, as well as for rhinitis.

### 8.1.8. CLOVE BUDS OIL

This essential oil is obtained from dormant and dried floral buds of evergreen clove tree (*Syzygium aromaticum*, syn. *Eugenia caryophyllus*) belonging to the *Myrtaceae* family. Cloves and clove oil were already known in Antiquity. They were used in traditional medicine of Babylonia, Assyria, Greece, and China. The clove tree grows in tropical climate in, among others, the Maluku Islands (also called Moluccas or Spice Islands), eastern Indonesia, Tanzania, Sri Lanka, India, Brazil, Madagascar, Jamaica, and Guinea [168]. Indonesia is the largest clove producer, followed by Madagascar, Tanzania and Sri Lanka [169]. Indonesia is also the largest manufacturer of clove oil [170]. The price of clove buds oil ranges from 18 to 24 dollars for 1 kg [114].

Clove oil is obtained from comminuted and dried buds, or leaves and twigs. The first one has the highest quality. Flower buds of the clove tree may contain from 15 to 21% of volatile components. Global production of clove buds oil is estimated at approximately 100 tonnes, while that of lesser quality, obtained from leaves and twigs, amounts to even 2,000 tonnes. The difference results from the fact that the oil obtained from leaves and twigs is mostly a raw material for eugenol production. All clove oils are obtained by distillation with prolonged cohobation (from 8 up to 24 hours), enabling to increase the extraction yield to 18%. Clove buds oil has a spicy fragrance belonging to the middle note (of the heart), which after being applied on a blotter, is perceptible for 188 hours [171].

The main component of clove buds oil is eugenol (in some cases it constitutes even more than 90% of all components) [172]. Moreover, the oil contains eugenyl acetate (from several to a dozen or so per cent), and also  $\beta$ -caryophyllene, methyleugenol, isoeugenol, and farnesol (up to 2%) (Fig. 62). The requirements pertaining to clove buds oil are listed in the ISO 3142:1997 standard [173].

Exemplary chromatogram of clove buds oil is shown in Fig. 63.

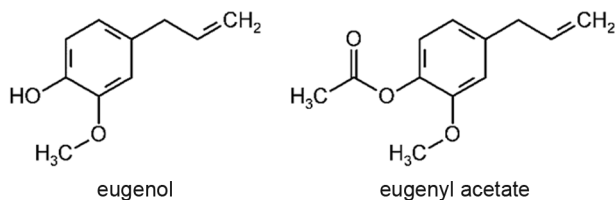


Fig. 62. Selected components of clove buds oil

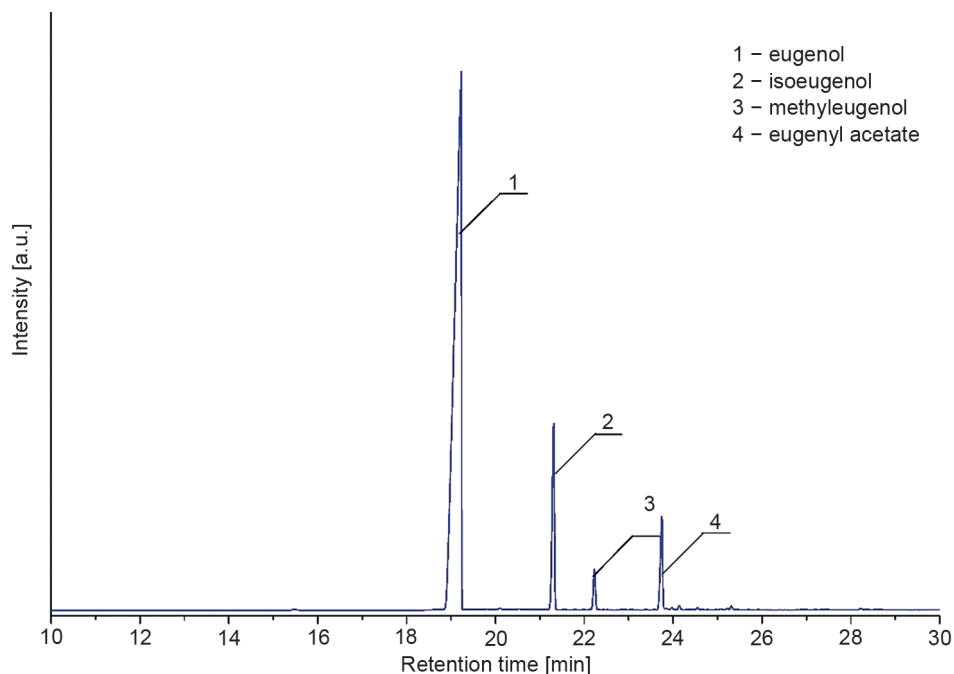


Fig. 63. Exemplary chromatogram of commercial clove buds oil

Clove oil finds application as a component of antibacterial and analgesic preparations, in dentistry for disinfection of oral cavity and relieving toothaches. It is also a natural insect repellent.

Cosmetic industry applies it for production of perfumery products, particularly those of oriental nature. Among the products including this oil, the following may be named: Hugo Man (Hugo Boss), Classic Blase (Eden), Green Tea (Elizabeth Arden), Arabie (Serge Lutens) or Chamade (Guerlain). Clove buds oil contains components being potential allergens. First of all, it is eugenol, whose content in the oil may exceed 90%, as well as farnesol (up to 2%), isoeugenol, benzyl alcohol, and benzaldehyde. Therefore, the maximum recommended content of clove buds oil is 6%.

Clove oil, as well as dried buds, is used in food products very frequently. These products include, e.g.: baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, spice blends, fruit ice cream, jellies, preserves, and meat products. Among the mentioned food products, the largest amount of clove buds oil recommended by the FEMA may be applied in chewing gum (1,800 ppm) [171].

Aromatherapeutical action of clove buds oil consists in reinforcing the immune system, stimulating and brightening the mind, and eliminating mental fatigue.

## 8.2. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM FRUITS

The majority of oils from this group is obtained by pressing from the so-called pericarp, commonly called peel or rind. Peel of fruits such as orange, lemon, lime, bergamot, grapefruit, and tangerine is used as the raw material. It should be noted that in this case, essential oils are obtained *de facto* from waste products generated by production of citrus fruit juices. Therefore, the prices of such oils will be affected not only by weather conditions (higher oil concentration in oil glands), but also by the demand for citrus fruit juices. In spite of the fact that the majority of essential oils from this group is obtained from citrus fruits, there are noteworthy exceptions, namely: may chang (*Litsea cubeba*) oil, vanilla oil, argan oil, juniper berry oil, oils from fruits of various anise plants or caraway.

### 8.2.1. SWEET ORANGE OIL

This oil is obtained from sweet orange (*Citrus sinensis*). The fruit originated from China, where it was used in traditional medicine. It has been known in this country for 4000 years. In 1450, Italian merchants brought sweet oranges to the countries of the Mediterranean basin. Christopher Columbus took with him orange seeds for his second trip to Haiti and the Caribbean in 1493. In 1520, Portuguese discoverers brought first orange trees to Europe. Hence the original name of the fruit, Portuguese orange. In the second half of the 16<sup>th</sup> century, the Spanish disseminated these plants in their colonies in South America and Mexico. The presence of orange tree plantations in the present territory of the United States is due to the Spanish explorer Juan Ponce de León, who brought the first specimens to Florida around 1513 [174].

Currently, orange trees are cultivated in, among others, Italy (Sicily), France, the United States (California), Israel, Brazil, Mexico, Argentina, Spain, China, Japan, and Cyprus [175]. In 2018/2019, global orange production was estimated at 267 million tonnes, from which 18,690 tonnes of orange concentrate could be produced. Orange oil is a relatively inexpensive, because the price of 1 kg is only 8–12 dollars [114].

Orange oil is obtained by cold pressing of orange fruit peels before or after pressing the juice. The yield of the oil extraction ranges from 0.3 to 0.5%.

Thus, it is obtained from waste product, as all citrus essential oils. Obviously, this affect the price of the final product, depending on the demand for orange juice. At present, it is one of the most popular fruit juices, so the orange oil manufacturers can count on a constant supply of raw material for its pressing. It is estimated that approximately 40% of commercially available oranges are processed to obtain juice and essential oil. The remaining 60% of the fruits is consumed directly. The large amount of processed oranges has an impact on the volume of global production

of this oil and its price (it is very cheap). It's because orange oil is manufactured in the largest amount among all essential oils (30% share). It is estimated that its production volume amounts to approximately 50,000 tonnes/year (that of all essential oils – 178,000 tonnes/year).

Sweet orange oil has a colour from yellow to orange, viscosity comparable with that of water, and a citrus fragrance belonging to the top note (of the head), perceptible after application on a blotter for 140 hours [176]. It is dominated by its main component – a terpene present in all citrus essential oils, namely limonene [175]. Apart the aforementioned compound,  $\beta$ -pinene and myrcene may be present in it (Fig. 64). Orange oil may contain also trace amounts of coumarin derivatives. The requirements pertaining to orange oil are listed in the ISO 3140:2011 standard [177]. Exemplary chromatogram of sweet orange oil is shown in Fig. 65.

Its huge popularity results from, first of all, the fact that it is readily miscible with many other oils obtained from, e.g.: bergamot, grapefruit, lemon, black pepper, cinnamon, clove, coriander, juniper, jasmine, patchouli, orange flowers, rose, orange leaves, may chang, pelargonium, rosewood, sandalwood, vetiver, olibanum resin, and ylang-ylang.

Sweet orange oil is applied for food, cosmetic, pharmaceutical, and aromatherapeutical purposes. The largest amounts of the oil are used for production of: baked products, liquors and non-alcoholic beverages, breakfast cereals, spices (famous orange oil for cakes and desserts), chewing gum, jellies, and ice cream. The largest FEMA-recommended amounts of this oil may be added to chewing gum (4,200 ppm) [176]. It should be noted that these are one of the larger amounts that can be used in food products among all the essential oils used for this purpose.

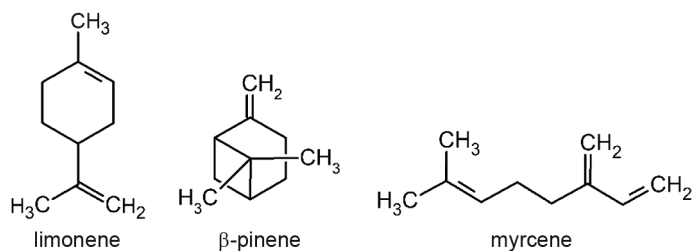


Fig. 64. Selected components of orange oil

Orange oil is used also in cosmetic industry as a component of, for example: perfumery products, shampoos, soaps, creams and balms, conditioners, and bubble baths. It is used in preparations for oily, mature and mixed skin. Very often, it is applied as a component of body creams and balms with a fresh smell. In perfumery products it found application, among others, in: Miss Dior Cherie L'Eau (Dior), Moschino Funny! (Moschino), and Marry me! (Lanvin).

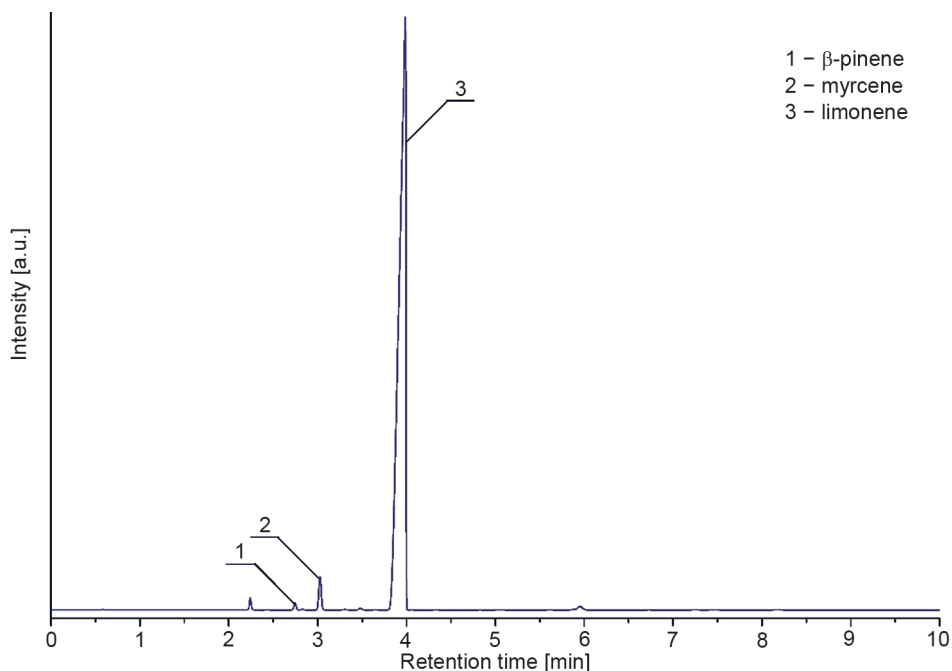


Fig. 65. Exemplary chromatogram of commercial oil from sweet orange

The presence of coumarin derivatives is the cause of phototoxic properties of orange oil. In case of products remaining on the skin, the recommended amount of orange oil in the final product should be higher than 2%. On the other hand, its recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 10%.

Sweet orange oil acts as an expectorant, cholagogue, antispasmodic, and stimulates the secretion of digestive juices. As an antiseptic, it found application in diseases of oral cavity and upper respiratory tract. Its aromatherapeutical properties consist in calmative and antidepressive effects. Also, it facilitates falling asleep. For this purpose, it can be used for relaxing baths and in air humidifiers. During bathing or massage, it is also released having a beneficial effect on the respiratory and nervous systems [178].

### 8.2.2. LEMON OIL

Lemon oil is obtained from the fruit of (*Citrus limon*). Lemon originates from Asia, from the area of Eastern Himalaya in India. In 900, this fruit was well known on the territory of present-day Iraq, and 300 years later it was popularised in the Middle East and China, from where it was brought by the Portuguese and Spaniards to Europe, and later to the Americas. Some sources report that lemon trees have appeared in the areas of Sicily and Spain (Andalusia) already in the 10<sup>th</sup> century,



and we owe this to the Moors ruling over these areas at that time [179]. At present, lemons are cultivated in Mexico, India, Argentina, Iran, Spain, the United States, Italy, as well as Turkey, Brazil, Egypt, and Australia. The best in terms of quality are Italian lemons (from Sicily). Estimated production volume of lemons was approximately 1.6 million tonnes in years 2018/2019.

Lemon oil is obtained by pressing the peel of lemon fruits. Its production yield amounts to approx. 4% in relation to the mass of whole fruit [180]. Lemon oil of a lesser quality is obtained as a result of distillation of solvent extraction. The price of lemon oil amounts to 27 dollars for 1 kg [114].

The main component of lemon oil – as in the case of all citrus oils – is limonene (Fig. 66). Content of this unsaturated hydrocarbon (terpene) in lemon oil may be as high as 97% [181]. Meanwhile, citral (a mixture of geranial and neral) is responsible for its characteristic smell. Content of this aldehyde in the oil may reach 10%. Most frequently, it ranges from 4 to 8%.

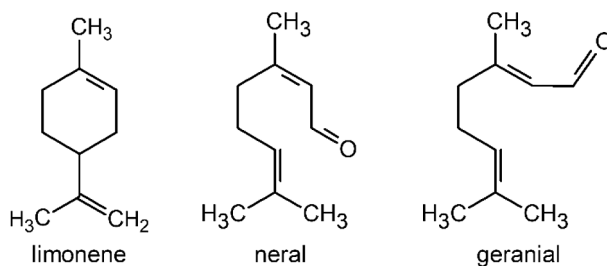


Fig. 66. Selected components of lemon oil

Lemon oil has a citrus fragrance belonging to the top note (of the head), which after being applied on a blotter, is perceptible for 4 hours [182]. It may contain also small quantities of  $\gamma$ -terpinene, bergapten, and coumarin derivatives. Physicochemical characterisation and composition of lemon oil originating from the most popular localities can be found in the ISO 855:2003 standard [183]. Lemon oil has antioxidant properties resulting from the presence of  $\gamma$ -terpinene [184, 185]. Exemplary chromatogram of the discussed oil is shown in Fig. 67. The presence of citral in its composition causes that it is most often falsified by using much cheaper lemongrass oil or even citral alone.

Lemon oil finds application in food industry, cosmetic industry, and aromatherapy. In the first case, it is used for manufacturing of such products as: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, spices, fruit ice cream, jellies, or meat products. Conventionally, the largest FEMA-recommended amounts may be present in chewing gum (1900 ppm) [182].

Large amounts of lemon oil are applied by cosmetic industry. Most frequently, it plays the role of a masking, perfuming, and skin-improving agent, thanks to

which it is effective in such problems as premature aging, rashes, boils, warts, herpes, blackheads, scabies, seborrhoea, acne, varicose veins, and freckles (eliminates discoloration or brightens them). It also firms the skin.

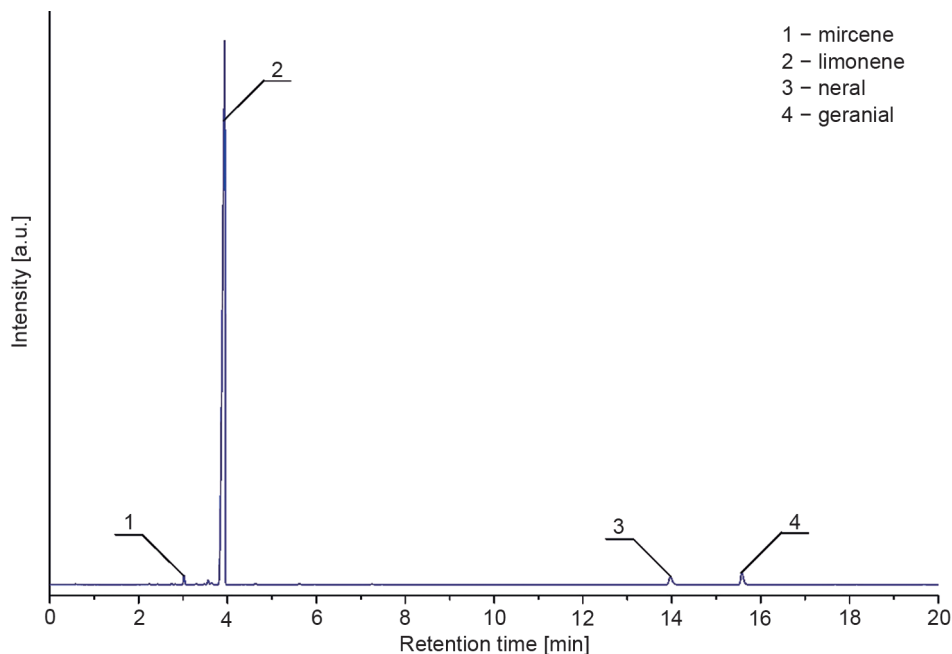


Fig. 67. Exemplary chromatogram of commercial lemon oil

Lemon oil is widely used in perfumery products with refreshing, sweet aromas with a fruity note. It is the most important component of older colognes of the citrus type. It is also used as the top note element in many other perfumery products [179]. As an example, the following may be named: Light Blue (Dolce&Gabbana), Acqua di Gioia (Giorgio Armani), Versace Man Eau Fraiche (Versace), Shalimar Souffle de Parfum (Guerlain), Ange ou Demon Le Secret (Givenchy) or Lacoste Challenge (Lacoste).

As orange oil, lemon oil contains coumarin derivatives, which may cause allergies in case of exposure of body covered with a preparation containing this oil to sunlight. Bergapten can be found in its composition too. However, according to the FEMA recommendations, the content of this compound in the final product should not exceed 0.0015% (15 ppm). In this connection, to meet the requirements of the Legislator regarding the presence of allergens, the amount of bergapten in lemon oil is reduced to a safe level.

Apart from bergapten, the oil contains also citral, whose amount in cosmetic products should be consistent with the recommendations. Therefore, the content of lemon oil in the final product in case of preparations remaining on the skin should

not exceed 2%, while its content in a fragrance concentrate used in cosmetic products should not exceed 10% [182].

In aromatherapy, lemon oil is used for massages to relieve anxiety and nervous tension. It can also be used as a remedy for arthritis, rheumatism and hypertension. Application of lemon oil in compresses aids treatment skin inflammation, varicose veins, as well as herpes. Lemon oil used for inhalations cures common cold and rhinitis.

### 8.2.3. GRAPEFRUIT OIL

This oil is obtained from grapefruit (*Citrus paradisi Macfad.*), being one of the most popular cultivated fruits. Grapefruit is a natural hybrid of sweet orange (*C. sinensis* Osbeck) and pomelo (*C. grandis* Osbeck). The first information about this fruit dates from 1750. It was discovered in Barbados (West Indies). At present, is cultivated in the United States (Florida, Texas), Israel, Argentina, Mexico, Brazil, South Africa, Cuba and Jamaica, as well as in Asia. Israel and the United States are the largest producers [186, 187]. Grapefruit oil exhibits antibacterial activity [188, 189]. It is obtained, as the majority of oils belonging to this group, by pressing of fruit peels. The content of the oil in the fruit amounts to approximately 2%, however, due to the characteristic sponge structure, the extraction yield is only 0.12%. It affects the oil's price, which is high compared to other citrus oils. It is not reduced even by the high availability of cheap raw material, which are the waste skins left after pressing the juice. The price of 1 kg of grapefruit oil amounts to 75 and 95 dollars for the oil obtained from the pink and the white variety, respectively [114].

Grapefruit oil has a characteristic bitter fragrance with citrus-fruity notes. This fragrance belongs to the top note (of the head). It is perceptible for 264 hours [190]. The main component of the discussed oil is limonene, whose content ranges from 85 to even 96%. Moreover, presence of myrcene, sabinene,  $\beta$ -pinene and  $\gamma$ -terpinene in an amount below 2.5% (Fig. 68) was found in grapefruit oil. However, the characteristic fragrance of grapefruit oil is caused by compounds present in less than 1%, namely: nootkatone, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, octyl acetate, citronelyl acetate, citral, and carvone [186]. Primary physicochemical and composition data enabling quality assessment of grapefruit oil, are listed in the ISO 3053:2004 standard [191]. Exemplary chromatogram of grapefruit oil is shown in Fig. 69.

Like many citrus oils, it is used as a flavouring agent in food and pharmaceutical products, fragrance in cosmetic products, and in aromatherapy.

Compared to orange or lemon oil, grapefruit oil is used in fewer food products. The most frequent of these include: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, fruit ice cream, and jellies. The largest amount of grapefruit oil recommended by the FEMA may be added to chewing gum (1,500 ppm) [190].

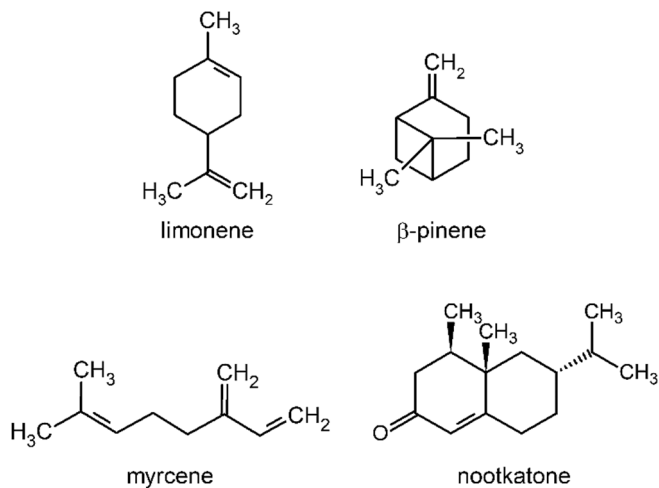


Fig. 68. Selected components of grapefruit oil

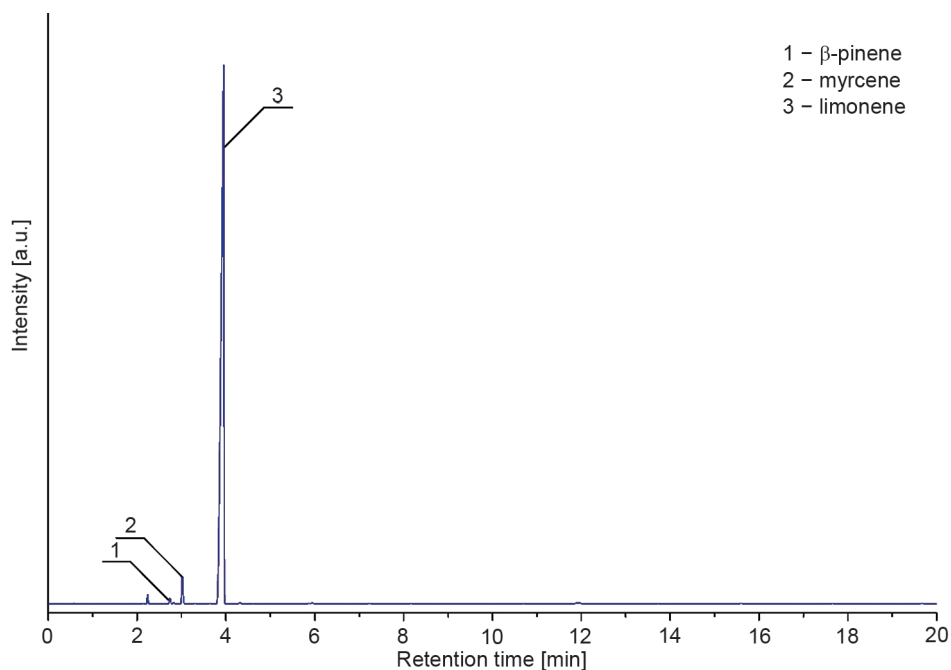


Fig. 69. Exemplary chromatogram of commercial grapefruit oil

Cosmetic industry applies grapefruit oil in perfumery products, as well as in body washes, shampoos, and bubble baths. In perfumery industry, it is used as a component of colognes with forest, fruit and citrus scent notes. As an example, the following may be named: London Colognes (Jo Malone's), Assam and Grapefruit (Jo Malone's), Aqua Allegoria Pamplelune (Guerlain) or Pink Grapefruit (Floris).

Grapefruit oil should not be used in skin care preparations exposed to UV rays, because of photosensitising effect of bergaptens, whose amount in the oil should not exceed 15 ppm. Moreover, as mentioned above, grapefruit oil may contain citral in an amount below 0.30%. Citral is an allergen and its maximum content in a cosmetic product is strictly defined. For these reasons, according to the recommendations, the content of grapefruit oil in the final product in case of preparations remaining on the skin should not exceed 4%, while its content in a fragrance concentrate should not exceed 8% [190].

On the other hand, in aromatherapy, grapefruit oil is used to combat depression, reduces nervous tension and neurosis. It helps in problems with liver and kidneys. Also, it finds application in drug addiction therapy.

#### 8.2.4. BERGAMOT OIL

Bergamot oil is obtained from fruits of bergamot citrus tree (*Citrus bergamia* Risso). It is the only case when citrus fruits are harvested mainly for production of essential oil [192]. The origin of this plant is not entirely clear. Some believe that its homeland was Calabria, where they emerged as a result of mutations of other species. Other sources state that it originates from Greece, Antilles or the Canary Islands, from which they have been brought to present-day Italy by Christopher Columbus. However, its name suggests that the homeland of this tree is Spain, namely the town of Berga. It is Spain from the bergamot trees originate which has become the beginning of plantation in Calabria. At present, bergamot trees grow in the Calabria region in southern Italy, as well as on small plantations in Greece, Turkey, Morocco, Iran, Ivory Coast, Argentina, and Brazil. The largest producer of bergamots is Italy, and more precisely the southern part of the Calabria region where more than 90% of available fruit comes from [193]. It should be mentioned that the plantations on which bergamot trees grow occupy a relatively small area of approximately 1,400 hectares [194].

As the majority of citrus oils, bergamot oil is obtained from the rind obtained from the fruit peel, most frequently by the Pelatrice method. To obtain 1 kg of the oil, 200 kg of fruit is necessary [194]. The price of bergamot oil amounts to 230 dollars for 1 kg [114]. The obtained oil has a bitterish taste and a sharp, fresh green-citrus fragrance with herbal notes, belonging to the top note (of the head). The colour of the oil ranges from dark yellow to green and depends on the season of its production. Bergamot oil contains from 93 to 96% of volatile substances [195]. Its composition was determined not earlier than in 1990s. It depends on the place of origin of the fruits. It should be mentioned that this oil contains the least amount of limonene among all oils obtained from citrus fruits (approximately 50% at maximum) [196]. The remaining 4–7% is constituted by non-volatile components, such as: pigments, waxes, coumarins, and bergaptens (Fig. 70).

The volatile fraction consists mostly of monoterpenes, mainly limonene (25–53%), and small amounts of  $\beta$ -pinene and  $\gamma$ -terpinene, as well as oxygen compounds responsible for the characteristic fragrance of bergamot oil. First of all, these are linalool and linalyl acetate. In the case of oil obtained by pressing, the ratio of linalool content to linalyl acetate content is constant and amounts to 0.38, and their total share in the oil's composition may reach 58%. Properties of Italian type bergamot oil, as well as its composition enabling its quality assessment, are listed in the ISO 3520:1998 standard [197]. Exemplary chromatogram of commercially available bergamot oil is shown in Fig. 71.

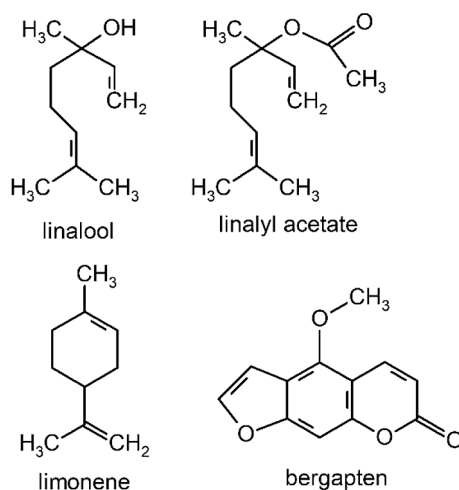


Fig. 70. Selected components of bergamot oil

Bergamot oil is perfectly miscible with many other oils, e.g. geranium oil, lavender oil, or oil from ylang-ylang flowers. It finds application in pharmaceutical products, mainly those used in dentistry, ophthalmology, gynaecology, and dermatology. It is listed in many European Pharmacopoeias.

Due to the pleasant aroma, the oil is used in the food industry as a flavouring and as a cosmetic agent in the production of perfumery and body care preparations.

In food products, bergamot oil is used for productions of baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, confectionery, ice cream, jellies, coffee, and tea (e.g. Earl Grey). The FEMA-recommended maximum content of this oil (one of the lowest among all citrus oils) is 90 ppm and pertains to confectionery [198].

The third industrial branch utilising bergamot oil is cosmetic industry, particularly its part connected with manufacturing of perfumery products. Bergamot oil is one of the most important essential oils, because it is included in the composition of the oldest commercially available perfumery product, namely Eau de Cologne. The formula of Eau de Cologne was developed in Cologne in the second half of the 17<sup>th</sup> century (1676) by an Italian perfumer Giovanni Paolo

Feminis, and later commercialised by his son-in-law Giovanni Maria Farina in the beginning of the 18<sup>th</sup> century (1709). Apart from Eau de Cologne, bergamot oil finds application in other perfumery products, such as toilet waters. At present, bergamot is a key component and plays an important role in more than 50% of all fragrances globally [194]. Perfumery products containing bergamot oil include: Eau Sauvage (Dior), Echte Kölnisch Wasser (Muehlens), Jicky (Guerlain), Chanel No. 22 (Chanel) Coco Mademoiselle (Chanel), L'Interdit (Givenchy), Challenge (Lacoste) or Chrome (Azzaro).

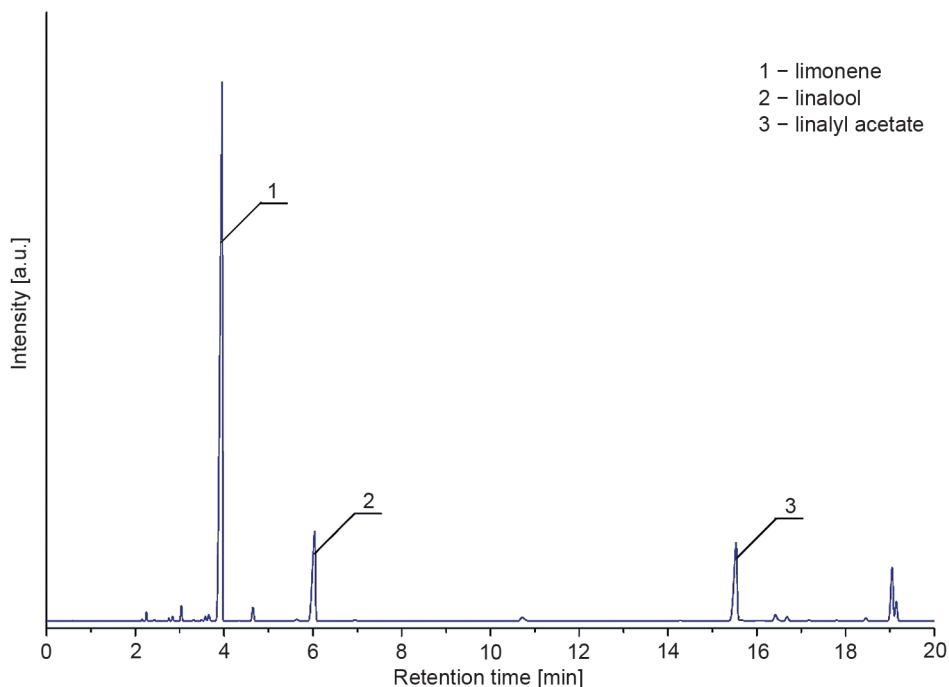


Fig. 71. Exemplary chromatogram of commercial bergamot oil

As mentioned above, bergamot oil contains photosensitising compounds: coumarins and bergaptens. It should be mentioned that photosensitising properties of bergamot oil resulting from the presence of bergaptens have been discovered already in 1916 [199]. In this connections, both coumarins, and bergaptens should be removed from the oil before its further use. The content of bergaptens in the oil should not exceed 15 ppm. Moreover, another allergen has been found in bergamot oil, namely citral in the amount smaller than 0.70%. For this reason, it should not be used in skin care preparations exposed to direct effect of UV rays. Because of this fact, the maximum recommended content of bergamot oil in the final product in case of preparations remaining on the skin is 0.4%, while the oil's content a fragrance concentrate – 4% [198].

Bergamot oil has several therapeutical properties, thanks to which it has found application in therapy as an antimicrobial agent in the case of pharyngitis, tonsillitis, in influenza, and as an antitussive agent, where it is often used in combination with lemon oil. Bergamot oil eliminates bad skin smell and bad mouth odour. Also, it exhibits favourable impact on the nervous system, cardiovascular system, and liver [200].

### 8.2.5. LIME OIL

Lime oil, called also limette oil, is obtained from the peel of the Key lime tree fruits (*Citrus aurantifolia* Swingle). It probably originates from Southeast Asia, from where lime trees were brought to Iran, Egypt and other northern African countries by Arab merchants approximately in the 10<sup>th</sup> century [201]. On the European continent, lime spread thanks to the Moors who brought it from Africa in the 13<sup>th</sup> century. Later, during Christopher Columbus's expeditions, lime trees were brought to North and South America, but their actual plantations on these continents were created in the 16<sup>th</sup> century by Spanish colonizers, who brought seedlings from West Indies. At present, lime is cultivated, first of all, in India, Mexico, Argentina, Peru and Brazil, as well as in Europe, Egypt, and Florida. Mexico is the largest lime producer in the world, with Peru and Brazil being its biggest competitors. Main importers of lime oil are: United States, Great Britain, Japan, Ireland, and Belgium. It is estimated that 60% of global production of this oil is used by food industry, while the other 40% finds applications in cosmetic industry and fragrances industry [202]. The price of lime oil amounts to approx. 31 dollars for 1 kg [114].

Lime oil is obtained by cold pressing of the peel or by steam distillation process [203]. The oil manufactured by the traditional pressing method has a better quality. Lime oil has a yellow to green colour and a fresh citrus fragrance belonging to the top note (of the head). The scent is perceptible for 20 hours, which is a relatively short duration while compared to other citrus fruit oils [204].

The main component of lime oil is limonene (52%) having a content comparable to that in bergamot oil. It is significantly less than in other citrus oils (Fig. 72).

Apart from the odoriferous substance mentioned above, also citral (geranial and neral isomers),  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -pinene, and small amounts of geranyl and neryl acetates are present in lime oil, as well as  $\alpha$ -terpineol and myrcene [205]. The requirements pertaining to lime oil are contained in the ISO 3519:2005 standard [206]. Exemplary chromatogram of commercial lime oil is shown in Fig. 73.

Lime oil is one of the more popular citrus oils. It results from the fact that it combines well in other essential oils, such as lavender oil, sage oil, orange flowers oil (Neroli oil), or ylang-ylang oil.

As already mentioned above, the largest recipient of lime oil is the food industry, using it for productions of baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum,



spice blends, dairy products, jellies and puddings, ice cream, and hard candy. Among the listed food products, the largest FEMA-recommended content of this oil may be used in chewing gum (3,100 ppm).

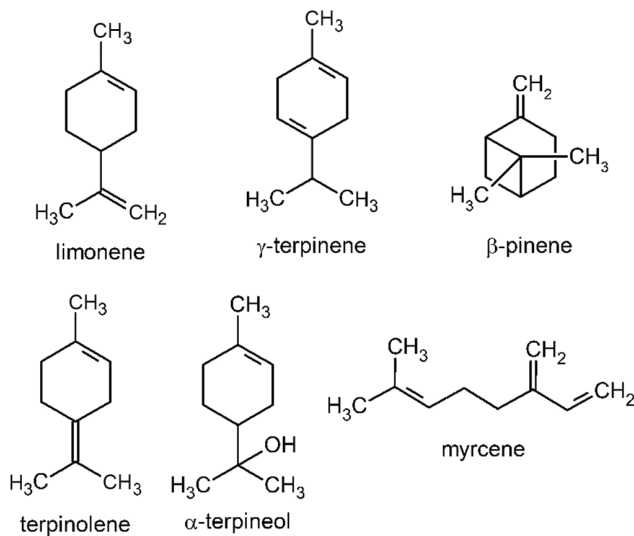


Fig. 72. Selected components of lime oil

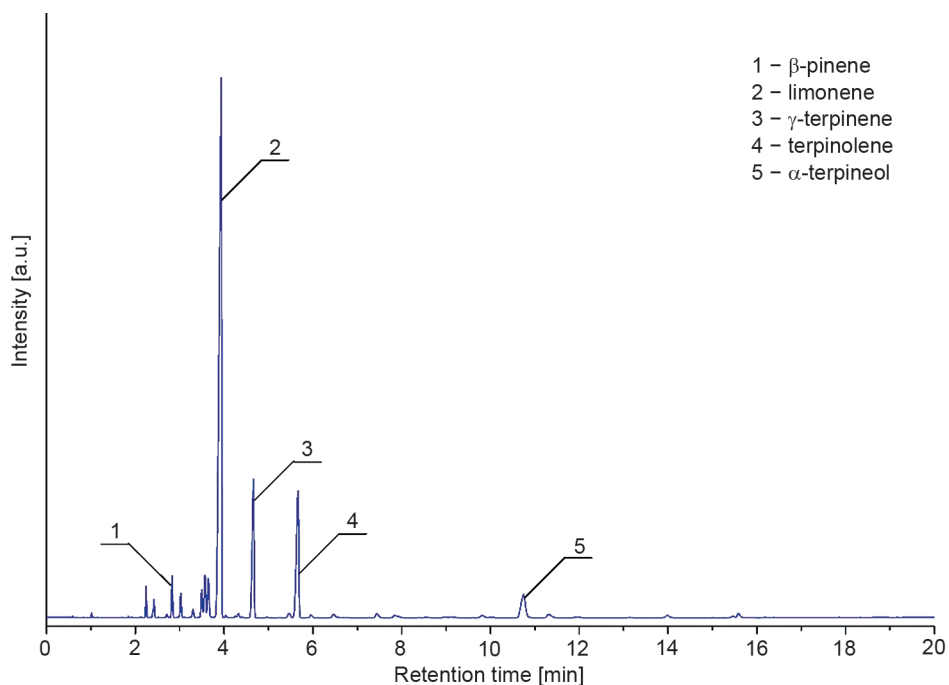


Fig. 73. Exemplary chromatogram of commercial lime oil

Also, lime oil finds application in cosmetic products, especially perfumery products. However, bergapten can be found in its composition too. Nonetheless, according to the IFR recommendations, the content of this compound in the final product should not exceed 0.0015% (15 ppm). Bergapten is removed from lime oil until it reaches a safe level. In connection with the presence of photosensitising substances, the content of lime oil in the final product recommended by IFRA in case of preparations remaining on the skin is 0.7% maximally, while the oil's content a fragrance concentrate – 15% [204].

Lime oil found application in the perfumery industry in such products as, e.g.: Acqua Di Gio Pour Homme (Giorgio Armani), L'Eau D'Issey Sport Polar Expedition pour Homme (Issey Miyake), Eternity Summer for Men 2009 (Calvin Klein), Nina (Nina Ricci), Oscar Marine Spirit for women (Oscar de la Renta), L'Homme L'Eau Boisee (Guerlain), and L'Eau par Kenzo Indigo pour Homme (Kenzo).

Lime oil is used for therapeutical purposes too, e.g., in states of depression, anxiety, malaise, and alcohol disorders. Also, it finds application in throat infections, colds, headaches of various origins, arthritis, and rheumatism.

#### 8.2.6. MANDARIN OIL

This essential oil is obtained from fruits of mandarin tree (also called tangerine tree). At this point, two types of this oil should be mentioned, namely the oil obtained from mandarin orange (*Citrus reticulata* Blanco) and the oil obtained from clementine (*Citrus clementina*) which is a hybrid of mandarin orange and sweet orange. In many cases, the same name – mandarin oil – is used for oils obtained from both these varieties.

Mandarin oranges are the largest and most diverse group of edible citrus fruits. It is estimated that global production of these fruits amounts to almost 20 million tonnes and mandarin orange is the second most popular citrus fruit after sweet orange. Tangerine tree (*C. reticulata*) originates probably – as numerous citrus fruits – from China, from where it has been brought to Japan and India, and then it has reached Europe via Arabia and North Africa. It came to the American continent with merchants and travellers not earlier than in the 19<sup>th</sup> century. Its name comes from the name of the island of Mauritius in the Indian Ocean, which was once called Mandara [207]. At present, tangerine trees grow in cool subtropical regions of Japan, in central China, India, Korea, Spain, Italy, Morocco, Turkey, South Africa, Mexico, Brazil, in southern United States, on the islands of the Caribbean Sea, and in Australia.

Three types of oil are produced from mandarin orange, having different colours: green, yellow, and red. They are obtained from fruits at various stages of ripening. Each of them is desired by a different industry branch. Green mandarin oil finds application mostly in the perfumery industry, while red mandarin oil is appreciated

for its characteristic taste and not fragrance. The price of mandarin oil depends on the oil's type. The red variety costs 81, the green one 82, and the yellow one 84 dollars for 1 kg [114].

The history of clementine oranges is shorter. The hybrid has been discovered or obtained (so far, there is no agreement on this issue) in Algeria probably at the end of the 19<sup>th</sup> or in the beginning of the 20<sup>th</sup> century. This fruit was named after the Trappist Père Clément.

Mandarin oil is obtained from mandarin orange pericarp by cold pressing. It has a sweet crisp citrus fragrance belonging to the top note (of the head). Probably, this fragrance is one of the sweetest scents among all essential oils. Its persistence lasts only 8 hours [208].

Main components of mandarin oil are: limonene,  $\gamma$ -terpinene, myrcene, and  $\alpha$ -pinene (Fig. 74) [209, 210]. The limonene concentration may reach almost 95%. The second important chemical compound is  $\gamma$ -terpinene present in the amount up to approximately 6%. Meanwhile, myrcene and  $\alpha$ -pinene occur in amounts up to 3%. The total content of the remaining components of mandarin oil, such as citronellol, methyl anthranilate, and perilla aldehyde amounts to 1% maximally. Characterisation of physicochemical properties and composition of mandarin oil, enabling its quality assessment, may be found in the ISO 3528:2012 standard [211]. Exemplary chromatogram of commercial oil is shown in Fig. 75.

Mandarin oil combines well with other citrus oils: bergamot or orange oil, and lavender oil, cinnamon oil, and clove oil.

The cosmetic industry uses this oil in perfumery products such as colognes, toilet waters with floral character, adding citrus and tropical scent accords to them, as well in hair care preparations. It is also a component of body cosmetics, which are not only to rejuvenate the skin, but also envelop the body with a beautiful fragrance. Among perfumery products containing mandarin oil, the following may be named, among others: Allure Homme Sport (Chanel), Jungle Elephant (Kenzo), Versense (Versace), Euphoria Deep (Calvin Klein), and Invictuse (Paco Rabanne).

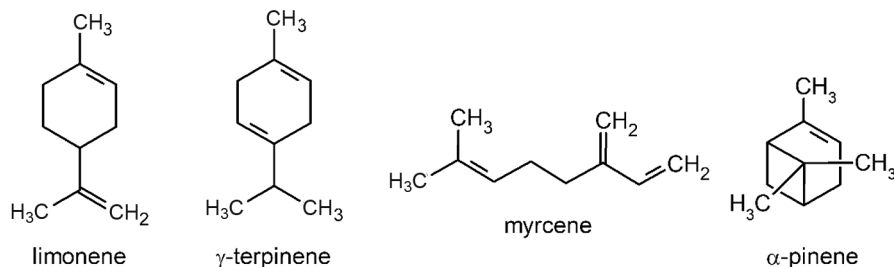


Fig. 74. Selected components of mandarin oil

Similarly as other citrus essential oils, mandarin oil contains furocoumarins, which are phototoxic compounds, as well as bergaptens. The content of furocoumarins is low and the presence of these substances in the oil is not of a major significance, provided that no other raw materials containing them are used. On the other hand, the presence of bergapten constitutes a problem. Its content in mandarin oil can amount to 250 ppm, and for the record, concentration of this compound in the final product cannot exceed 15 ppm. As mentioned above, this oil contains also small amounts of citronellol (<0.10%) and perilla aldehyde (<0.10%), being allergens, or N-methyl anthranilate (<0.50%), which is a phototoxic compound, as it forms nitrosamines while exposed to light. According to recommendations, the content of mandarin oil in a fragrance concentrate should not exceed 8% [208].

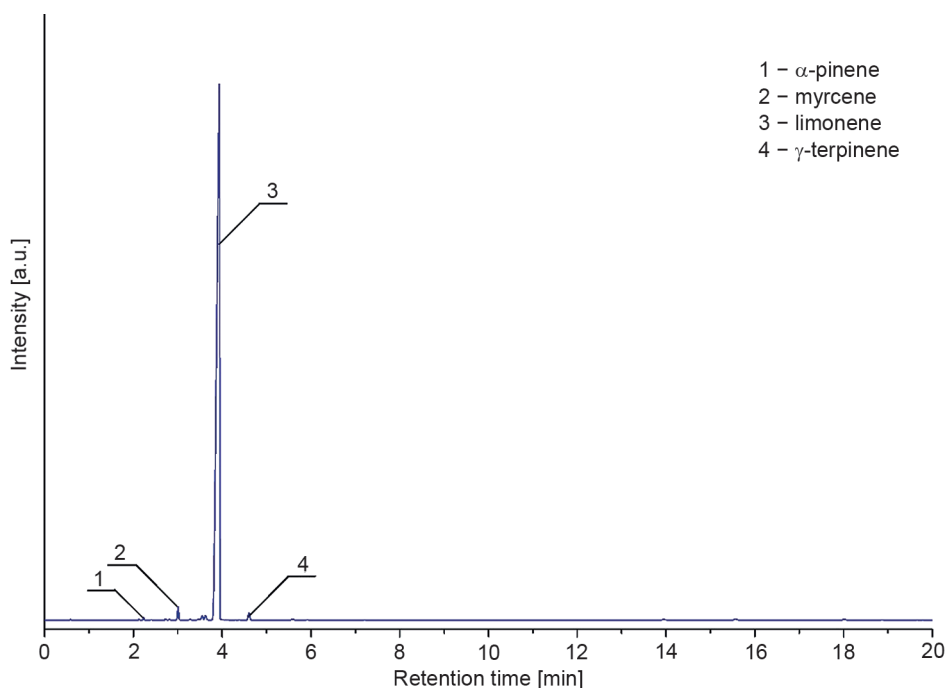


Fig. 75. Exemplary chromatogram of commercial mandarin oil

Food industry uses the discussed oil as an aroma in the production of: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, dairy products, jellies and puddings, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the highest content of mandarin oil may be used in hard candy (350 ppm).

Mandarin oil is one of the safest essential oils finding application in aromatherapy. It is suitable both for use by children and pregnant women. It has a calming effect, removes tension and nervous conditions. It is used also in insomnia.

### 8.2.7. JUNIPER OIL

Juniper oil is obtained from berry-like cones of common juniper (*Juniperus communis* L.). Bushes, more rarely small trees of common juniper grow in the northern hemisphere – in North America, Europe, as well as Asia. On the European continent, they are found from northern Scandinavia to southern Spain. They occur also in northern Africa. In nature, they may be found in mountainous areas very frequently. After Thuja, juniper bushes belong to the most popular ornamental plants, appearing in various plantings [212]. The oil obtained from juniper (both juniper fruits, and other parts of the plant) was known already in the Antiquity. It's because it was used in Egypt, China, India, Macedonia, and Greece.

In Europe, juniper oil was being obtained probably already in the 15<sup>th</sup> century. Most frequently, it was the domain of monks from monasteries located in today's Germany, Bohemia, Slovakia, Poland, and Austria. The oil is obtained by steam distillation of berry-like cones of common juniper. The processed plant material contains just approximately 2% of the essential oil. As with other oils, this content may change, similarly as its composition, depending on the latitude at which juniper bushes used to obtain the essential oil grew. This oil has a fresh, peppery, and woody-spice fragrance, belonging to the middle note (of the heart).

Most frequently, main components of the obtained oil are monoterpenes (almost 60%), among which  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene, and sabinene may be distinguished [213, 214]. Apart from the compounds mentioned above, approximately 10% of  $\beta$ -caryophyllene is present in the common juniper oil (Fig. 76). Accurate physicochemical data and composition of the juniper fruits oil are presented in the ISO 8897:2010 standard [215]. Exemplary chromatogram of commercial oil is shown in Fig. 77.

Juniper oil combines well with citrus oils, as well as with cypress oil, geranium oil, lavender oil, sandalwood oil, rosemary oil, or pine oil.

This oil finds application in cosmetic products and food products, as well as in medicine and aromatherapy. Cosmetic industry applies the discussed oil for production of lotions, shaving preparations, and in perfumery [216]. The perfumery products containing this oil include, e.g.: Eternity For Men (Calvin Klein), Polo Green Men (Ralph Lauren), Gucci Sport (Gucci), DKNY Men Summer 2015 (Donna Karan), Boss Number One (Hugo Boss), Silver Black (Azzaro), The Game (Davidoff), and Kenzo Pour Homme (Kenzo). According to recommendations, the content of oil from common juniper in a fragrance concentrate should not exceed 8%.

In food products, juniper oil is used for aromatisation of, among others, baked products, liquors and non-alcoholic beverages, ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA recommendations, the largest amount (95 ppm) may be used in liquors [217]. At this point, it should be mentioned that one of the most interesting applications of this oil is the flavouring of gin.

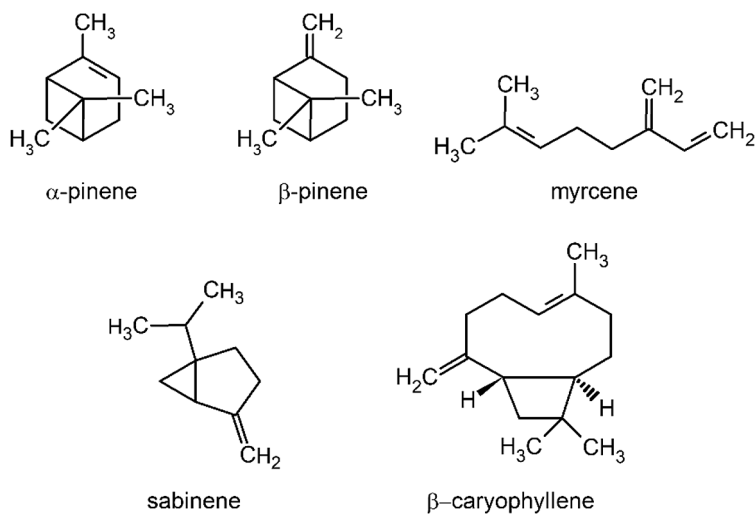


Fig. 76. Selected components of juniper oil

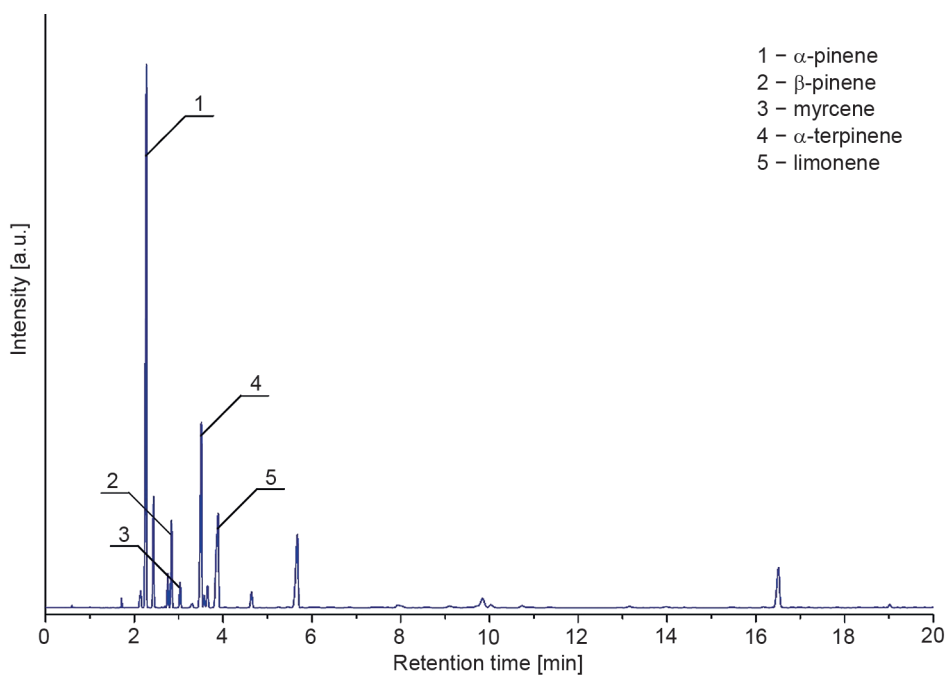


Fig. 77. Exemplary chromatogram of commercial juniper oil

Juniper oil has a wide range of applications in medicine and aromatherapy. First of all, it has a diuretic, antibacterial, antifungal, and stimulating effect. Moreover, it supports digestive process, accelerates wound healing, fights acne, as well as cellulite. It is also used in the fight against colds and throat infections, as it alleviates coughing

and reduces rhinitis. Additionally, it has antispasmodic, anti-rheumatic, and diaphoretic effects. It warms up and relaxes the muscles. In aromatherapy, not only it refreshes the air and repels insects, but also invigorates, improves concentration and soothes nerves.

### 8.2.8. MAY CHANG OIL

This oil is obtained from edible berries of a tree called aromatic litsea (*Litsea cubeba* Pers.). It originates from Southeast Asia. Its other name, popular in Asian countries, is may chang. At present, this tree grows in, among others Australia, New Zealand, North America, South America, China, Japan, and Taiwan [218]. It is often called “mountain pepper”, and its fruits are used as a spice. In ancient times in Asia, the oil of this exotic plant was mixed with almond oil and this mixture was used to perfume the body before meditation and prayers for mental cleansing.

The oil is obtained by steam distillation of may chang berries. As a result of this process, oil with bright yellow colour and strong citrus fragrance with herbal-fruity notes belonging to the top note (of the head) is obtained. The persistence of this fragrance is 44 hours [219]. It is comparable with the scent of lemongrass oil or lemon verbena oil, only slighter. The price of may chang oil amounts to 36 dollars for 1 kg [114]. It consists mostly of citral and limonene (Fig. 78). It contains also small amounts of citronellol and geraniol [220]. The requirements for physicochemical properties and composition of may chang oil may be found in the ISO 3214:2000 standard [221]. Exemplary chromatogram of commercial may chang oil is shown in Fig. 79.

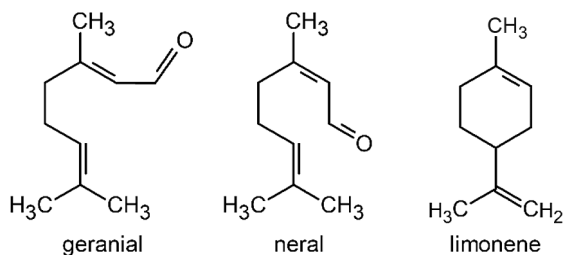


Fig. 78. Selected components of may chang oil

It combines well with such oils as: lavender oil, Neroli oil, ylang-ylang flowers oil, rose oil, sandalwood oil, olibanum resin oil, geranium oil, palmarose oil, vetiver oil, fennel oil, and tea tree oil. Due to this fact, may chang oil is widely used in cosmetic industry, household chemistry, food industry, pharmaceuticals, and aromatherapy [222].

In cosmetic industry, it is used in perfumery products, e.g., colognes and toilet waters with citrus and floral character. Among the products in this group, the

following can be mentioned: Ubar (Amouage), Malibu Lemon Blossom (Pacifica), Coriander (D.S. & Durga), and Verveine (Fragonard). This oil finds application in cosmetics for acne skin care, because it reduces secretion of sebum and acts as an antiseptic. Also, it is used often for soap perfuming, as well as in air fresheners.

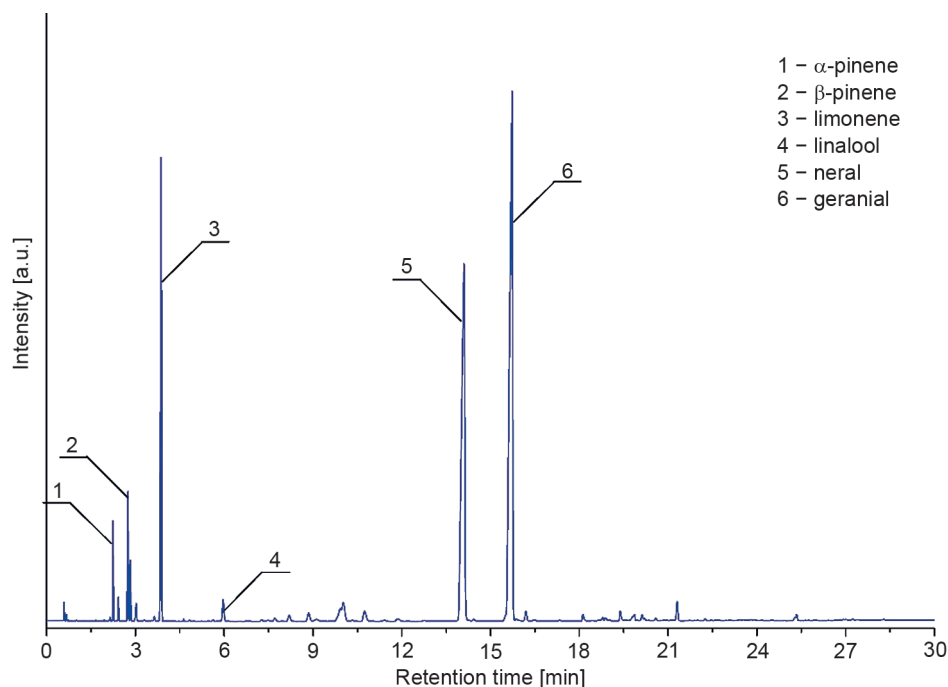


Fig. 79. Exemplary chromatogram of commercial may chang oil

One should remember that may chang oil is a potential allergen. It results mostly from the presence of citral (<86%). To a lesser degree, it is connected with citronellol (<1.5%) and geraniol (<1.5%). On account of that, the recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 9% [219].

In the case of food products, may chang oil finds application as a component of baked products, liquors and non-alcoholic beverages, spices, cheeses, dairy products, gelatins and puddings, meat products, and candy with filling. According to the FEMA recommendations, the highest content of may chang oil (520 ppm) can be found in jellies and puddings [219].

In medicine, this oil is used in antiseptic, antidepressive, and astringent preparations. On the other hand, its effect in aromatherapy consists in improvement of frame of mind, relieving colds and inflammations, and reducing ailments associated with rhinitis. It also has a calming, soothing effect, promotes relaxation and rest, as well as facilitates falling asleep [223].



### 8.2.9. ANISE OILS

The essential oil called anise oil is obtained from two different plants; namely anise or aniseed (*Pimpinella anisum* L.) and star anise called also staranise, Chinese star anise, or badian (*Illicium verum* Hook. f.). In this case, it should be mentioned that while these oils have a similar fragrance (determined by the presence of anethole), the plants used for their production belong to two different families: celery family (*Apiaceae*) in the former case and *Schisandraceae* in the latter.

#### 8.2.9.1. ANISE OIL (FROM *PIMPINELLA ANISUM*)

This essential oil is obtained from an oil-bearing plant called anise or aniseed. The plant originates from Asia Minor and Egypt. Currently, it is cultivated in Bulgaria, Romania, North Macedonia, Turkey, Russian Federation, Syria, Tunisia, Morocco, Iran, India, China, Japan, Chile, Argentina, and Mexico [224, 225].

For a long time, anise is highly appreciated for its fruit, often incorrectly called seed.

In traditional medicine, anise fruit is used as an analgesic in migraine headache, as well as carminative, flavouring, disinfecting and diuretic for a very long time [226].

This plant is also valued because of essential oil obtained from it. Main producers of the oil are, first of all, Turkey and China.

As already mentioned above, this essential oil is obtained from dried anise fruits by the steam distillation process. Ripe fruits are collected and dried in the period from August to September. Dried fruits contain from 1.5 to 4% of the essential oil [227]. Some literature sources report even 6% [228]. The obtained oil is colourless and has a characteristic sweet and pleasant anise fragrance, perceptible for 68 hours after its application on a blotter. This fragrance belongs to the top note (of the head) [229]. The price of 1 kg of anise oil amounts to approximately 115 dollars [114].

The main component of the essential oil responsible for its characteristic fragrance is trans-anethole, whose content may reach up to 93%. Apart from the aforementioned compound, the composition of this oil includes anethole isomer, namely methyl chavicol (estragole) in the amount of 0.5–5.0% (Fig. 80). Moreover, presence of other compounds was confirmed, such as: anise aldehyde (0.1–3.5%), linalool (0.1–1.5%),  $\alpha$ -terpineol (<1.2%), cis-anethole (0.1–0.4%) and ester of 2-methylbutanoic acid and pseudoisoeugenol (0.3–2.0%) [230]. Characterisation of physicochemical properties and composition of anise oil, enabling its quality assessment, are listed in the ISO 3475:2002 standard [231]. Exemplary chromatogram of commercial oil is shown in Fig. 81.

Anise oil is used for aromatisation of, e.g., food products, cosmetics, household chemistry, and medicaments.

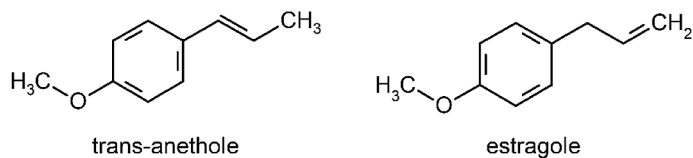


Fig. 80. Selected components of anise oil

In cosmetic products, this oil finds application in toothpastes, soaps, creams, and perfumery products [232]. In perfumery products it occurs in, among others: Allure Pour Homme (Chanel), Air (Kenzo), La Petite Robe Noire (Guerlain), Infusion de Mimosa (Prada), and La Nuit De L Homme (Yves Saint Laurent).

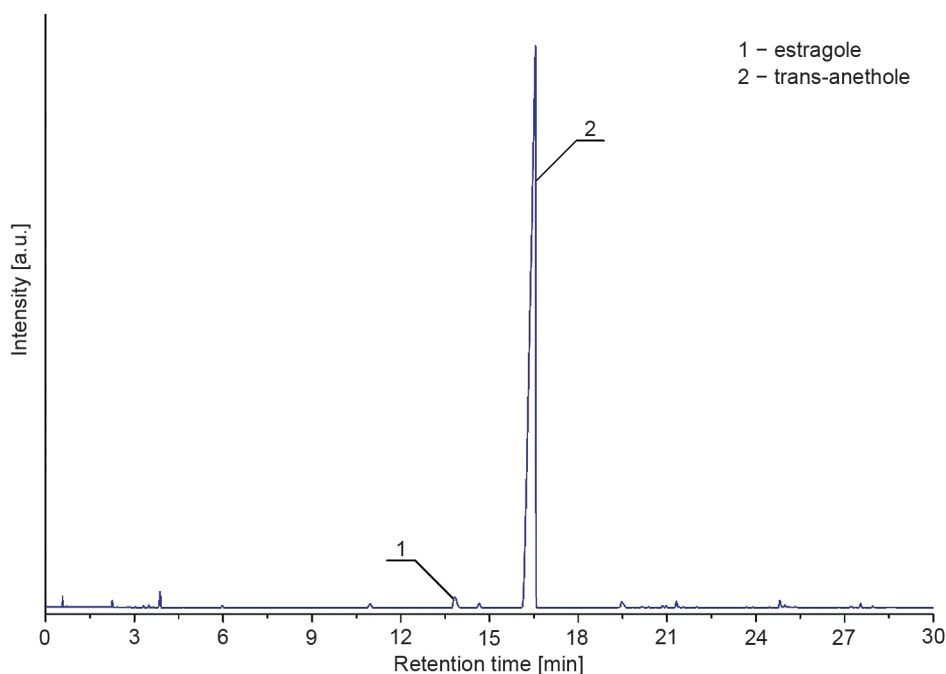


Fig. 81. Exemplary chromatogram of commercial anise oil

According to recommendations, the content of the oil in cosmetic products depends on their contact with human body. Namely, in case of products remaining on the skin, its content in the final product should not exceed 1%, while in washable preparations, this value may reach 2%. On the other hand, when the products does not contact with human body, the amount of the oil in the final product should not exceed 8%. The recommended maximum content of anise oil in a fragrance concentrate is 8% [229].

In food products, this oil finds application in baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, frozen dairy, fruit ice cream, sauces, and meat

products. According to the FEMA information, the highest content of the discussed oil amounting to 3,200 ppm is present in chewing gum [229]. However it is not chewing gum which is the most popular food product containing this oil. It is, however, a liquor – commonly known anisette.

This variety of anise oil has analgesic, expectorant (dilutes secretion in the respiratory tract), antibacterial, antifungal, carminative, and anti-fermentation effects. It has anaesthetic and diastolic effect on nonstriated muscles [226].

### 8.2.9.2. STAR ANISE OIL

The second oil from the anise group is the essential oil obtained from dried fruits of star anise (staranise), also called badian or Chinese star anise (*Illicium verum* Hook. f.). It is an evergreen tree belonging to the *Illiciaceae* family [233]. At present, it is cultivated almost only in China and Vietnam [234]. China is the largest manufacturer of star anise oil. Approximately 80–90% of star anise present in the global market grows mainly in Chinese provinces of Guangxi and Yunnan [233]. The majority of star anise originating from Vietnam also goes to the Chinese market. It is connected with the huge popularity of anise as a spice. It is because of the fact that star anise is one of the five most important spices in Chinese cuisine, among others used for meat dishes [234]. Star anise oil is much cheaper while compared to anise oil. Its price amounts only to 21 dollars for 1 kg [114].

This essential oil is obtained from dried fruits of star anise by the steam distillation process. Annually, from 8 to 12 kg fruits are collected from one mature tree. 4 to 5 kg of fresh fruits yield approximately 1 kg of dried fruits [233]. The yield of the oil extraction ranges from 2.5 to 5%. This oil has a greeny-yellow colour and characteristic anise fragrance similar to that of anise oil and fennel oil [235]. This fragrance belongs to the top middle note (top heart note). The main component of star anise oil is, similarly as in the case of anise oil, anethole (cis and trans isomers) in the amount of approx. 94%. Moreover, its composition includes: estragole, limonene, linalool,  $\alpha$ -terpineol, as well as  $\alpha$ -pinene (Fig. 82) [235]. The requirements to be met by an oil in order to be called star anise oil may be found in the ISO 11016:1999 standard [236].

Exemplary chromatogram of commercial star anise oil is shown in Fig. 83.

Star anise oil is used as a fragrance component in food and cosmetic products, including perfumery products, as well as in aromatherapy.

In cosmetic products, it is used for aromatisation of soaps; it is also a component of toothpastes, among others. Essential oil from star anise is used very often in perfumery products as a substitute of anise oil obtained from aniseed. It is connected with similar chemical compositions, and in consequence also fragrances, but most of all, with the lower price of 1 kg of the oil.

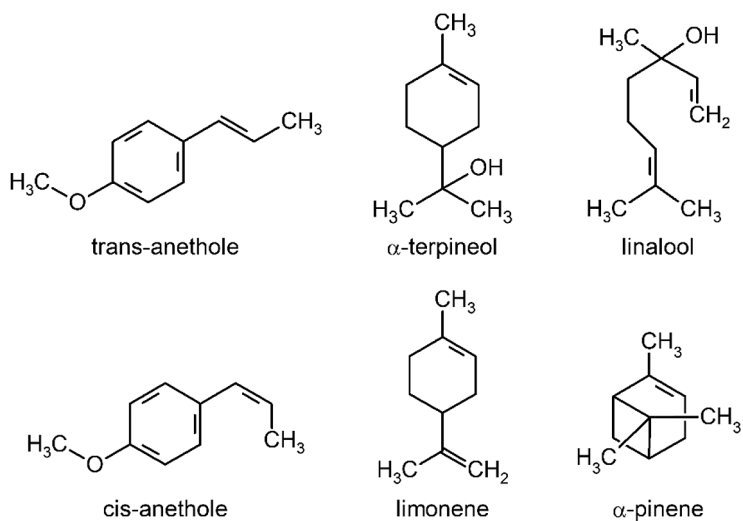


Fig. 82. Selected components of star anise oil

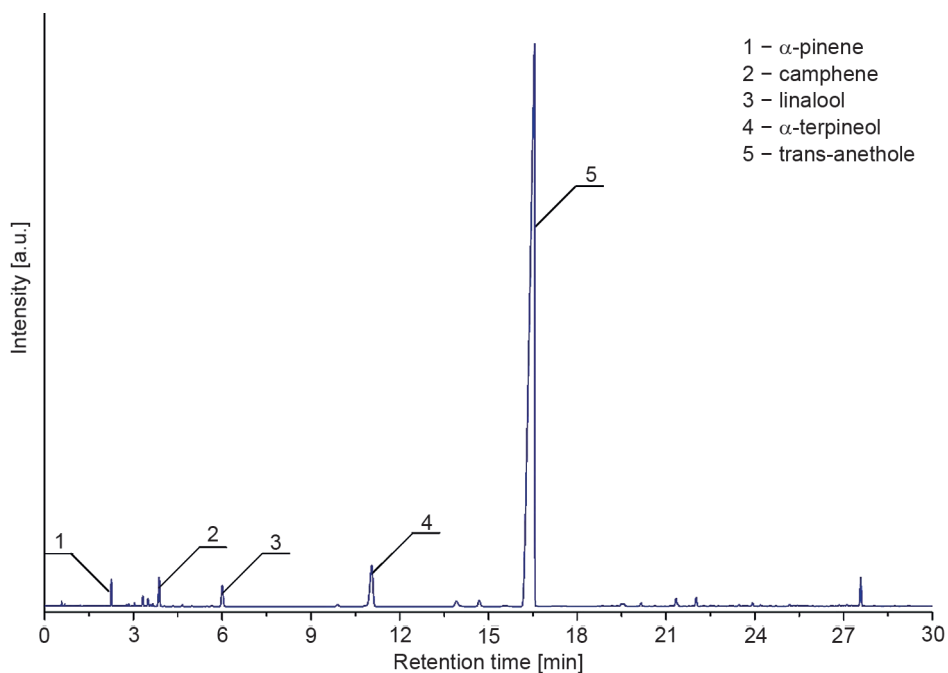


Fig. 83. Exemplary chromatogram of commercial star anise oil

According to recommendations, the content of star anise oil in cosmetic products depends on type of their contact with human body. In the case of products remaining on the skin, its content in the final product should not exceed 1%, in washable preparations – 2%, and in preparations having no contact with human body – 8%.

The recommended maximum content of star anise oil in a fragrance concentrate is 8% [237]. As may be noticed, these are identical recommendations as those valid for the oil obtained from aniseed.

In food products, this oil finds application in: baked products, liquors and non-alcoholic beverages, frozen dairy, fruit ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA information, the highest content of the discussed oil amounting to 230 ppm is present in baked products [237]. However, the most popular food products based on anise oil and trans-anethole isolated from it include liquors, among which the following may be named: anise liqueurs (French Anisette and Pernod, or Italian Sambuca), and anise brandy (Ouzo, Raki, Arak).

This oil is used in aromatherapy, to help alleviate coughing, colic, spasms, hiccup, and dyspepsia. It should be used moderately to avoid irritation. Star anise oil has similar pharmacological properties as anise oil obtained from aniseed. These are carminative, stimulating and diuretic, anti-rheumatic, and anti-flu properties [235]. Trans-anethole obtained from anise oil is also a component of Tamiflu® manufactured by Roche. It is estimated that approximately 66% of the obtained star anise oil is used to make this drug [238].

#### 8.2.10. CARUI OIL

This essential oil is obtained from ripe and fresh fruits of meridian fennel (*Carum carvi* L., called also caraway or Persian cumin), a plant belonging to celery family (*Apiaceae*). Caraway is a popular spice cultivated in Europe, Asia and North Africa. It also grows in the wild in Iceland, whole Russia including Siberia, Iran, the Himalayas, and Caucasus [239].

Caraway was used in folk medicine in the areas of Northern and Central Europe, Persia, Russia, North Africa, North America, and Indonesia. For therapeutical purposes, both the caraway fruit, and the essential oil are used [240]. Most frequently, caraway fruits were chewed or infusions made. It is because the fruits have antibacterial properties. In households, they were used particularly in the treatment of gastrointestinal ailments such as bloating and dyspepsia, as well as respiratory system and sleep problems. Tea base on caraway seeds has a pleasant effect on the stomach, has carminative properties and is used in treatment of flatulence and colic attacks [239].

This essential oil is obtained in hydrodistillation process of fresh caraway fruits. The fruits yield from 1 up to 6% of volatile substances [241]. In the case of caraway growing in Poland and considered one of the best as for quality, the oil is obtained from fruits with a yield of approximately 4%. Carui oil is a clear, colourless or slightly yellow liquid with a pleasant spicy aroma and savoury taste. The fragrance of this oil belongs to the middle note (of the heart). After application onto a blotter, it is perceptible for 20 hours [242]. Approximately 30 various chemical compounds

were identified in its composition. However, the main components are only carvone in the amount of 50 to 80% and limonene, present at a concentration below 50% (Fig. 84). The contents of these two substances constitute 95% of the total amount of all compounds present in this essential oil. The remaining components occur only in trace amounts. They include, among others, carvacrol,  $\alpha$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, linalool, carvenone, and p-cymene [243]. Guidelines pertaining to carui oil enabling evaluation of quality of the obtained oil are listed in the ISO 8896:2016 standard [244]. Exemplary chromatogram of commercial carui oil is shown in Fig. 85.

Carui oil finds application in cosmetic and perfumery products, food products, and medicinal preparations.

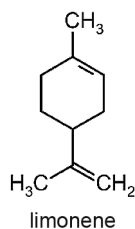
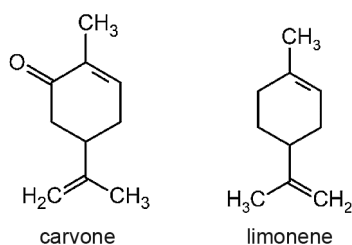


Fig. 84. Selected components of carui oi

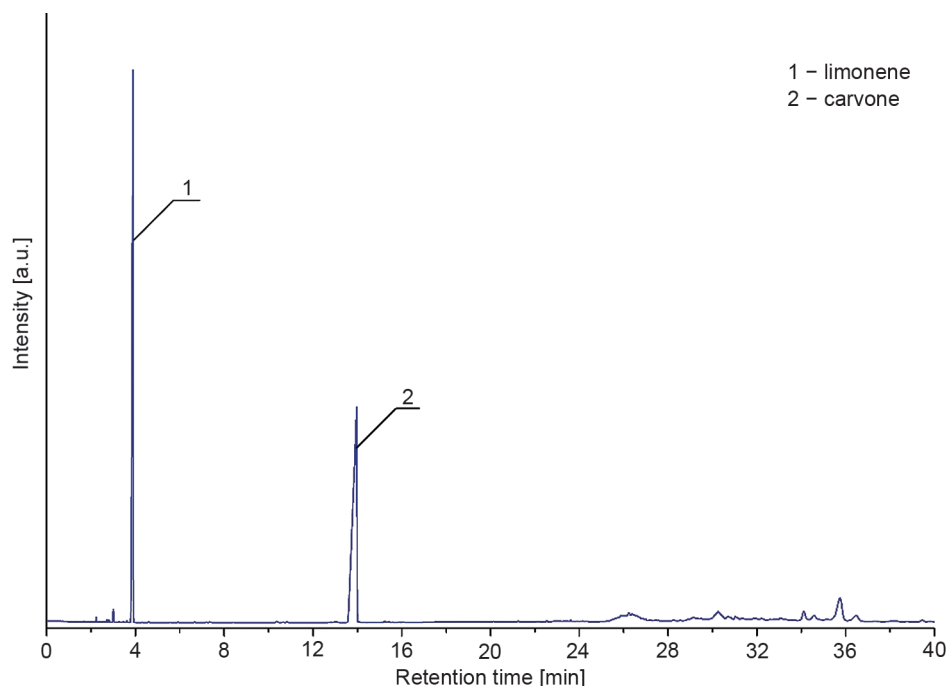


Fig. 85. Exemplary chromatogram of commercial carui oil

In cosmetic products it is used most frequently in, among others, bath foams, soaps, and shampoos. In perfumery products, it has been used already for a very long time, especially in products known since Old Indian times (Ayurveda). Moreover, it is added in trace amounts to toilet waters with leading floral notes.

As mentioned above, limonene and carvone are the main components of carui oil. These compounds may undergo oxidation easily, forming peroxides. According to the IFRA recommendations, the content of oxidation products should not be higher than 20 mmol/dm<sup>3</sup>. Moreover, the composition of this oil includes also compounds considered potential allergens, among which citronellol (<0.1%) and carvone (<50.0%) are noteworthy. Because of this fact, the recommended maximum content of carui oil in a fragrance concentrate is 10% [242].

Carui oil is a component of numerous food products. It is used in, among others, baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, spice blends, frozen dairy, fruit ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA information, the highest content of carui oil amounting to 150 ppm is present in baked products [242].

Carui oil contains a wide range of bioactive substances. It is a component of many preparation used in gastrointestinal tract disorders. It has a relaxant effect on nonstriated muscles, prevents flatulence, regulates intestinal peristalsis, increases the secretion of gastric juice and bile, and stimulates appetite. Also, it has a weak diuretic effect, expectorant effect, increases lactation, and stimulates the adrenal glands. Moreover, carui oil is added to some medicaments to improve their taste and fragrance [240].

Caraway essential oil is also known as an antibacterial agent, preventing growth of many bacteria and fungi, including: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Vibrio cholerae*, *Mycobacterium tuberculosis* [245].

## 8.3. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM LEAVES, STALKS AND TWIGS

This group comprises the highest number of essential oils amidst all commercially available oils. First of all, it results from a high diversification of raw materials which can be used for oil production. Both perennial plants, subshrubs, and bushes, as well as tree twigs may be used.

### 8.3.1. GERANIUM OIL

Despite its name, geranium oil is not obtained from geranium, but from a variety of *Pelargonium graveolens* L'Hér (sometimes called rose geranium), belonging to the *Geraniaceae* family. On the other hand, there is an oil obtained from a certain geranium variety, the so-called bigroot geranium, Bulgarian geranium, or rock

crane's-bill (*Geranium macrorrhizum* L.), but it is called zdravetz oil and produced in Bulgaria. This situation is caused by the fact that it is accepted that ornamental varieties are called pelargonium, but those from which the oils are extracted, are called geranium. At present, more than 700 different plant varieties belonging to this group are known. The most popular species is *P. graveolens* having pink to purple flowers and rasp-leaf pelargonium (*P. radens*) [246].

This plant originates from southern Africa. It was brought to Europe by Dutch soldiers in the 17<sup>th</sup> century (around 1690). The first European pelargonium plantations intended for production of essential oils were started in France, from where this plant got to French colonies in Africa and later spread throughout the continent. For purposes of industry manufacturing essential oils, pelargonium is cultivated in: France, Spain, Italy, Algeria, Morocco, Egypt, Congo, Kenya, Russia (Black Sea coast), Madagascar and Reunion island, India, and China. It is assessed that pelargonium of the highest quality grows on two islands (Madagascar and Reunion) located in south-eastern part of the Indian Ocean. Until recently, the production of geranium oil was dominated by the French island of Reunion and Algeria. Currently, the largest producers are Egypt and China [247]. Total volume of yearly production of this oil by the two mentioned countries ranges from 280 to 350 tonnes. Meanwhile, the global production is estimated in the range of 350 to 400 tonnes/year [248]. China is becoming an important manufacturer, producing approximately 100 tonnes of geranium oil annually. As a curiosity, it may be noticed that both Egypt, and China have not been manufacturing this oil before 1970 [249]. In the case of Egypt, the value of sales of geranium oil constitutes 45% of income generated by sales of all produced oils, absolutes, and concretes [248]. The price of 1 kg of geranium oil depends on its origin. For the oil manufactured in Egypt, it amounts to 88 dollars, while for the oil from China, it is as much as 205 dollars [114].

Today, several types of geranium oil are known, among which the most popular are: Bourbon oil from the island of Reunion with an intoxicating, rose aroma with a very strong note of mint, French oil with a mild rose note enriched with lemon and mint, and Chinese oil with the strongest aroma with a note of rose, lemon and mint [250].

In 1819, French chemist César Auguste Récluz obtained geranium oil for the first time, as a result of distillation of leaves of this aromatic plant. At present, this oil is obtained by steam distillation of both leaves, stalks, and flowers. The yield of this process is low, as it is only 0.15–0.20%, but pelargonium grows rapidly and in large amounts. 1 ha of its plantation may yield even 70 kg of the essential oil.

Geranium oil has pale green colour and floral fragrance resembling rose with a mint note. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). After application onto a blotter, it is perceptible for 28 hours [251]. The main components of the oil are citronellol and geraniol (Fig. 86).



Moreover, it contains rose alcohol ( $\beta$ -phenylethanol), rose oxide, isomenthone and esters of citronellol and geraniol, among which citronellyl formate is the most abundant [252]. Requirements for the oil obtained from pelargonium to be called geranium oil are published in the ISO 4731:2012 standard containing data on physicochemical properties and composition of most popular geranium oils, considering their origins [253]. Exemplary chromatogram of commercial geranium oil is shown in Fig. 87.

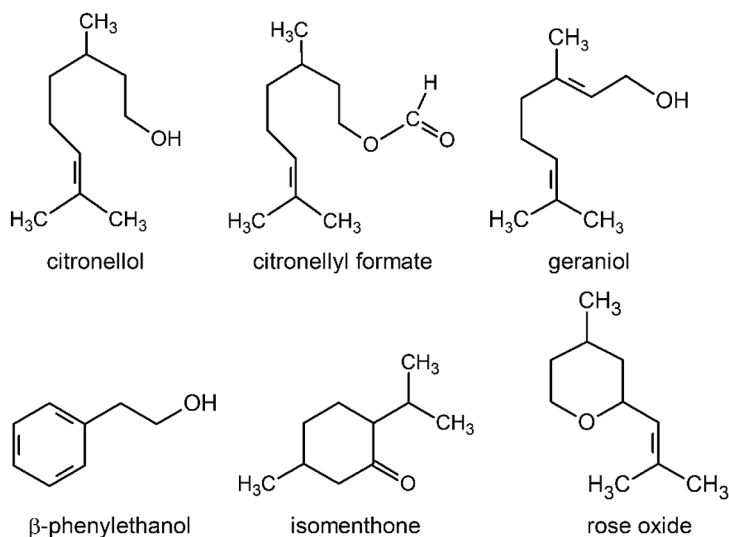


Fig. 86. Selected components of geranium oil

Geranium oil is well miscible with oils extracted from, among others: angelica, basil, laurel, bergamot, carrot seeds, cedarwood, citronella, clary sage, jasmine, lavender, lime, myrtle, orange flowers, orange, orange leaves, Roman chamomile, rose, rosemary and sandalwood. It is a very popular oil which results from the fact that, first of all, it forms fragrance compositions with many essential oils mentioned above and is relatively inexpensive.

It finds application in food industry and cosmetic industry, as well as aromatherapy.

In food products, it is used commonly as a spice and natural food preservative in, among others: baked products, chewing gum, jams, jellies and puddings, liquors and non-alcoholic beverages, ice cream, and dairy products. According to the FEMA recommendations, the highest content of this oil amounting to 210 ppm may be present in chewing gum [251].

However, the largest amount of geranium oil is used by the cosmetic industry. It is because the oil finds applications in perfumery products and soaps, creams, and lotions. It is very stable in alkaline environment [254]. In perfumery industry, it is an irreplaceable ingredient of floral compositions (it is present in almost all products

having the floral note). It is particularly true for the Bourbon variety. Geranium oil is often used as a substitute of more expensive rose oil. It may be found, among others, in perfumery products such as: Rive Gauche (Yves Saint Laurent), Men's Cologne (Pierre Cardin), and Calvin (Calvin Klein).

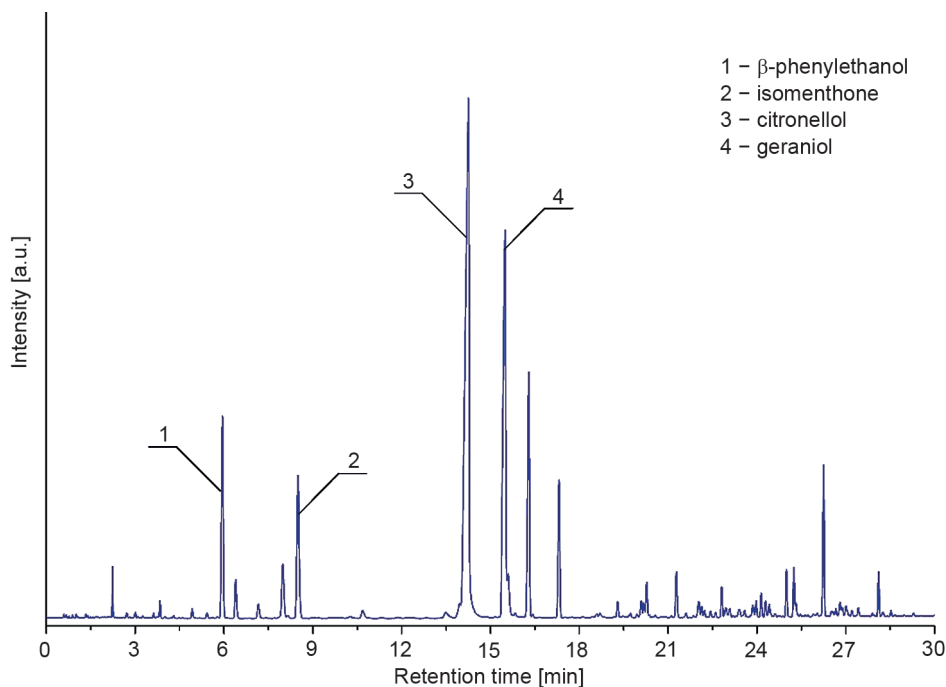


Fig. 87. Exemplary chromatogram of commercial geranium oil

Geranium oil contains large amounts of citronellol (<28%) and geraniol (<20%), classified as potentially allergenic chemical compounds. Moreover, this oil contains citral (<1.5%) which is another allergen. In this connection, the recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 10% [251].

Geranium oil has antibacterial and antiviral effects. It affects emotions and variable mental states favourably, therefore it is used in depression and nervous tension. It has sedative properties and regulates circulation of blood [250].

### 8.3.2. LEMON MYRTLE OIL

This oil is obtained from leaves of a tree called lemon myrtle, lemon scented myrtle, or lemon scented ironwood (*Backhousia citriodora* F. Muell.), a plant belonging to the myrtle family (*Myrtaceae*). Lemon myrtle oil got its botanical name *Backhousia citriodora* F. Muell. in 1853, after British botanist and missionary James Backhouse, who visited Australia in years 1832–1838 to observe fauna and flora of this country.

The common name of the plant alludes to the strong lemon scent emitted by its crushed leaves. Lemon myrtle is an Australian endemic plant. It grows in subtropical coastal forests of Queensland, New South Wales, and West Australia. It may be cultivated also in regions with a cooler and moderate climates, but it requires protection from frost in these cases [255].

Lemon myrtle is one of well-known tastes of Australian cuisine, and it is sometimes nicknamed “the King of lemon herbs”. Australian Aborigines have been used it in their traditional meals and for medicinal purposes for a long time. In 1990, lemon myrtle became a popular aroma in developing Australian traditional food industry and its main culinary additive [256]. Its leaves are often used in the form of dried flakes or concentrated flavouring essence to increase their stability. Lemon myrtle leaves and petals have a broad range of applications. The petals are used in Scottish lemon shortbread cookies and for aromatisation of noodles. Meanwhile, whole leaves are used in fried fish, served in macadamia nuts oil or other plant oils, as well as are an ingredient of teas and their blends. They replace bay leaf in pickles, soups, stews, gratins, and roasts. They complement the taste of chicken, lamb, kangaroo, and beef. Also, it may be used as a lemon flavour substitute in milk-based dishes, such as cheesecake, aromatised ice cream and sorbets. This solves the problems of sourness of lemon fruits [257].

Lemon myrtle oil was obtained for the first time in 1890 by a German doctor who sent this product to his home. Export of the oil, suspended by the outbreak of World War I, was recommenced not earlier than in 1920. Mainly, lemon myrtle oil found application in perfumery industry. During World War II, this oil was used for aromatisation of non-alcoholic beverages and as a fragrance blend applied as a substitute for lemon essence because of the commercial deficit of the latter. This situation has changed with the imports of lemongrass oil and may chang oil. At present, lemon myrtle oil is obtained solely for aromatherapeutical and other specialist purposes.

The essential oil from lemon myrtle is obtained by the steam distillation process of leaves and young twigs of lemon myrtle tree. The oil is obtained with a yield of 1 to 3%. It is transparent, has pale yellow colour, and characteristic, strong, citrus and sweet fragrance [258]. This fragrance belongs to the top note (of the head). The obtained essential oil is stored in stainless steel or glass containers. Plastics cannot be used as the packaging materials because of the fact that lemon myrtle oil causes their degradation [259]. Main components of lemon myrtle oil are: geranial, neral, and citronellal. Moreover, presence of linalool, myrcene, methylheptenone, isogeranial, and isoneral has been found in its composition (Fig. 88) [259, 260].

Chemical composition of lemon myrtle oil depends mainly on the chemotype of the raw material. Two chemotypes may be distinguished: citral and citronellal. The citral chemotype is the most common. Its generality results from, most of all, high citral content, from 90 to 98% [261]. It should be mentioned that it was lemon

myrtle oil from which pure citral was isolated for the first time, and until now, lemon myrtle oil is one of the most important raw materials for citral production, together with lemongrass oil [260]. On the other hand, the citronellal chemotype is rare. At present, it has no commercial value and may be used only as an insect repellent, which is connected with its high citronellal content [262]. The price of lemon myrtle oil originating from Australia amounts to approximately 380 dollars for 1 kg [114]. Exemplary chromatogram of commercial lemon myrtle oil is shown in Fig. 89.

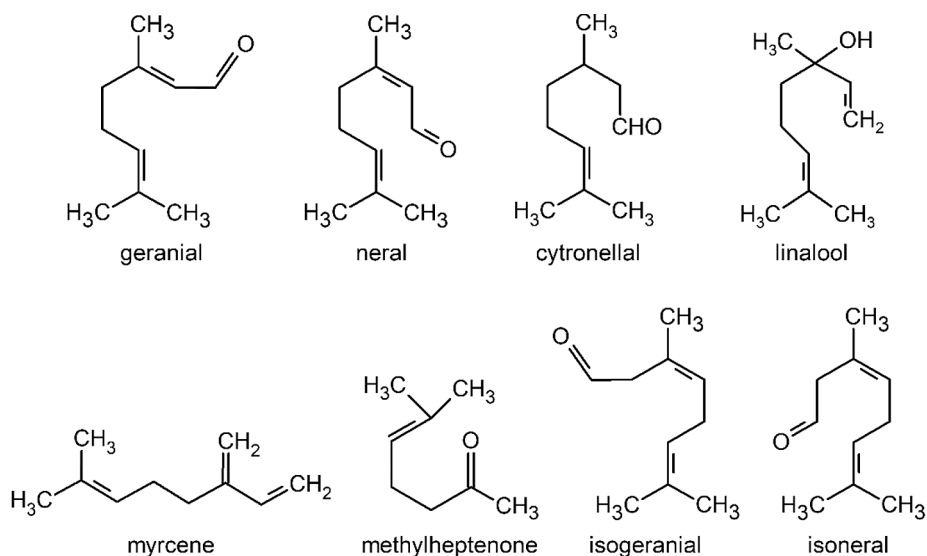


Fig. 88. Selected components of lemon myrtle oil

Lemon myrtle oil is perfectly miscible with such oils as: orange oil, lemon oil, bergamot oil, geranium oil, lavender oil, Neroli oil, peppermint oil, rose oil, rosewood oil, rosemary oil, and vetiver oil.

Currently, this oil finds applications in cosmetic industry, household chemistry, and aromatherapy.

In cosmetic products, it is an ingredient of, among others: perfumery products, deodorants, soaps, and face creams. Moreover, it finds application in air fresheners and cleaners such as washing powders and disinfectants [256].

As mentioned above, lemon myrtle oil contains, first of all, citral. This compound is considered a potential allergen. Apart from a mixture of geranial and neral, also another compound which may contribute into occurrences of allergic reactions is present in this oil, namely geraniol (<1.8%) [258].

Lemon myrtle oil is used as an expectorant, sedative, antibacterial, anti-rheumatic, analgesic, anticonvulsant, astringent, and antioxidant. It is used in therapy of skin conditions such as, for example, acne [263].

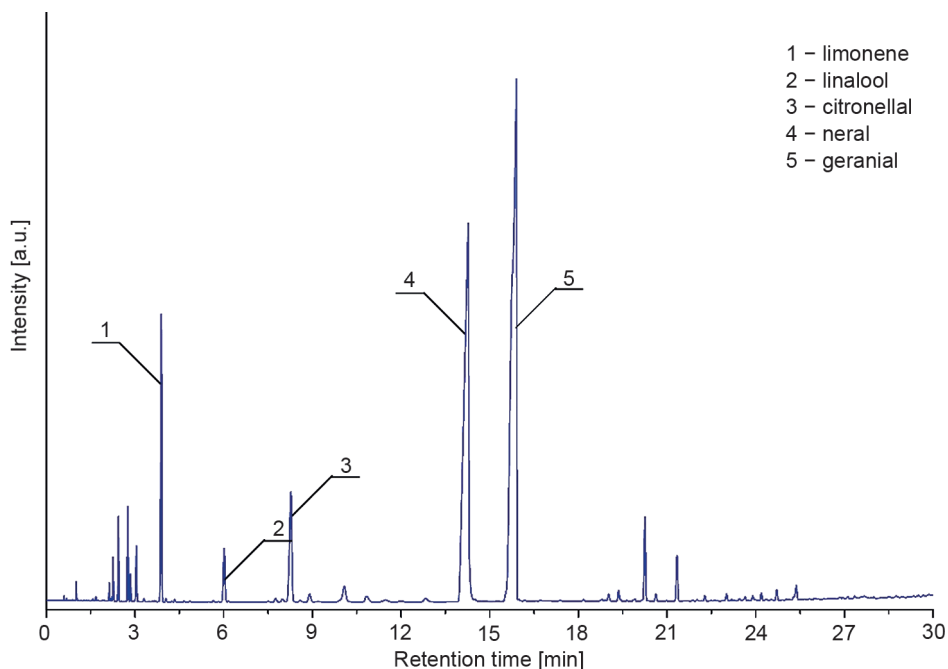


Fig. 89. Exemplary chromatogram of commercial lemon myrtle oil

### 8.3.3. CITRONELLA OIL

This oil is obtained from citronella (*Cymbopogon nardus* Rendle, *Cymbopogon winteratus winterianus* Jowitt ex Bor), a kind of grass belonging to the grasses family (*Poaceae*). Another name of this plant is citronella grass. It grows mainly in Africa, Burma, Sri Lanka, Java, Madagascar, Taiwan, India, Mexico, Guatemala, Honduras, Brazil, and Argentina [264, 265]. Till 1890, the largest exporter of citronella oil was Ceylon (present-day Sri Lanka). However, information appeared that the oil originating there was forged using kerosene. This was due to the fact that citronella oil is flammable and many people have believed that it has contained kerosene. At present, on the island of Java (Java variety citronella, *C. winterianus* Jowitt ex Bor), twice as much citronella oil is produced than in Sri Lanka (Ceylon variety citronella, *C. nardus* Rendle) [266]. Javanese oil is also the best in terms of quality. However, the largest producer of the Java variety oil is China, where from 800 to 1,500 tonnes of the oil have been manufactured in 2014–2015. Meanwhile, the production volume in Indonesia amounts to 250–500 tonnes/year. Global production of this oil amounted to approximately 1,800 tonnes/year [267]. However, in recent years, the global production volume of citronella oil has dropped sharply to approx. 700 tonnes in 2018, and its price is \$ 25 per 1 kg for a product from Indonesia and \$ 28 for that originating from China [114]. For a very long time, citronella oil has

been known as an insect repellent, particularly mosquito repellent. Fresh citronella leaves contain approximately 0.8–1.0% of the oil. From 15 to 20 tonnes may be obtained from 1 ha in the first year of cultivation and from 20 to 25 tonnes in the second year. This amount decreases in the case of older plants [268]. The first harvest takes place after approximately 6–8 months from the beginning of the cultivation and is repeated every 75–90 days in the period from April to late December [267]. After cutting, the citronella grass leaves are stored for 24 hours in a dry and well-ventilated place. After this time, citronella oil is obtained by the steam distillation process of harvested citronella leaves. Usually, the process lasts for 2.5 to 3 hours under atmospheric pressure. Approximately 80% of the oil is obtained in the first hour of distillation, in the second hour this value amounts to 19%, and in the last hour – only 1%. In this connection, most frequently, two or three receptacles for the individual fractions are used. Citronella oil is stored in containers made of glass or aluminium [269]. The obtained oil has yellow or slightly green colour, bitter taste, and rosy-green fragrance with a citrus note from citronellal. This fragrance belongs to the top note (of the head). It is perceptible for 28 hours after application on a blotter [270].

As mentioned above, citronella oil is extracted from two varieties of citronella grass. They contain more than 80 active compounds, but differ in their composition slightly. In both cases, the main components are citronellal, geraniol, citronellol, and geranyl acetate (Fig. 90). The largest part of them is obtained in the first hour of the distillation process. The Ceylon variety (*C. nardus*) contains 18–20% of geraniol and 5–15% of citronellal, while the Java variety (*C. winterianus*) contains 11–13% of geraniol and 32–45% of citronellal [265, 271]. Both varieties contain comparable amounts of citronellol (a dozen or so per cent) and geranyl acetate. Moreover, citronella oil contains also small amounts of eugenol, farnesol and methyleugenol. The chemical composition of commercial citronella oil from Java was regulated by the International Standards Organization (ISO) in 2001. The ISO 3848:2001 standard requires presence of 14 most important compounds in proper amounts to call an oil Java citronella oil [272]. Exemplary chromatogram of commercial citronella oil is shown in Fig. 91.

Citronella oil is well miscible with bergamot oil, cajeput oil, cedarwood oil, eucalyptus oil, geranium oil, lavender oil, lemon oil, Neroli oil, orange oil, peppermint oil, petitgrain, pine oil, rose oil, sage oil and ylang-ylang flowers oil.

This oil is one of the most popular essential oils. It results from its wide range of application. It is used in food industry, pharmaceutical industry, cosmetic industry including perfumery industry.

Also, it is a raw material for production of, e.g., geraniol, citronellal, hydroxycitronellal, and other valuable odoriferous ingredients. Moreover, is it one of essential oils most frequently used in aromatherapy and medicine.

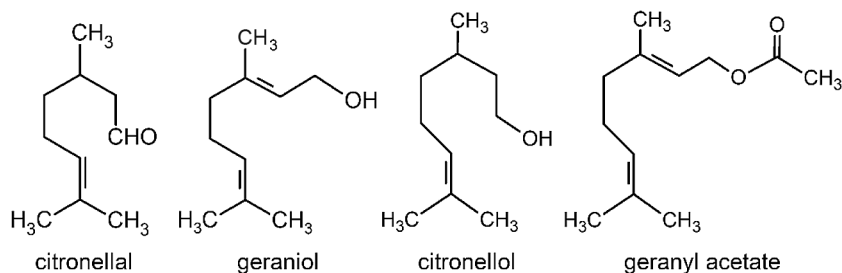


Fig. 90. Selected components of citronella oil

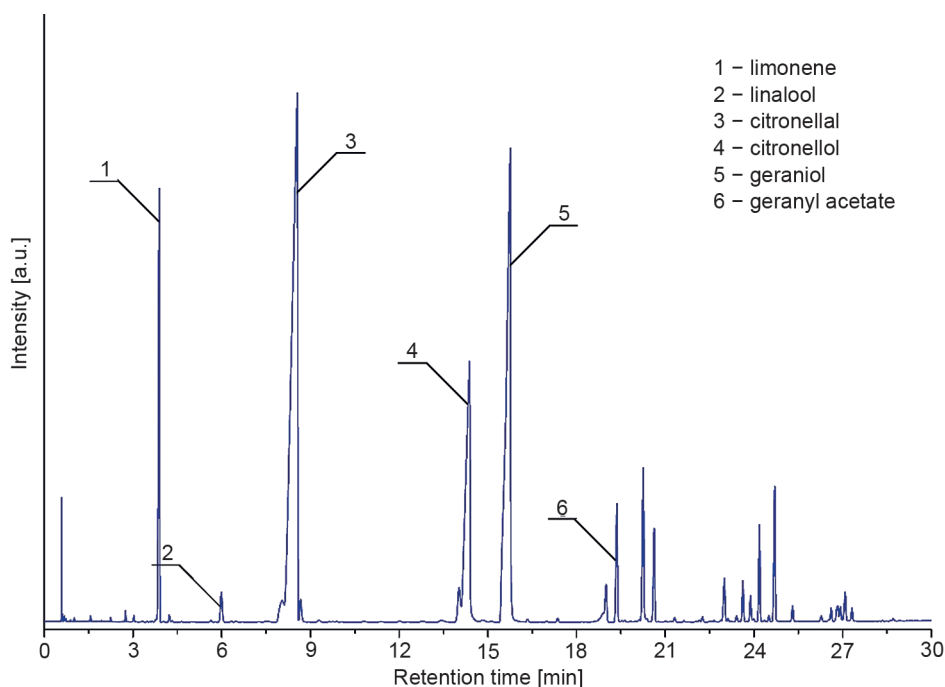


Fig. 91. Exemplary chromatogram of commercial citronella oil

In food products, it is an ingredient of baked products, non-alcoholic beverages, dairy products, ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the largest amount (26 ppm) of the discussed oil can be present in dairy and ice cream [270].

This oil is widely used in cosmetic industry, perfumery industry and household chemistry, to impart fresh floral green fragrance with citrus notes to the products. It is an ingredient of, among others, soaps, detergents, deodorants, and polishes. Also, it has been approved as a natural component of insect repellents [267].

Citronella oil contains compounds considered potential allergens. These are, first of all, geraniol (<25%), citronellol (<14%), eugenol (<3%), and farnesol (<1%).

Because of this fact, the recommended maximum content of citronella oil in a fragrance concentrate is 3% [270].

In medicine, citronella oil is used in antimycotic, antibacterial, anti-inflammatory, and analgesic preparations. It has antiseptic properties too. Moreover, it alleviates, among others digestive tract problems, nervous tension, depression, anxiety, apathy, fatigue, and an unpleasant smell of sweat [268].

#### 8.3.4. LEMONGRASS OIL

This oil is obtained from lemongrass, a kind of grass belonging – similarly as citronella grass – to the grasses family (*Poaceae*), originally occurring in Asia. The name “lemongrass” comes from the characteristic lemon scent emerging when lemongrass leaves are crushed. Two varieties are most popular: West Indian, called also Cochin grass or Malabar grass (*Cymbopogon flexuosus*), and East Indian (*C. citratus*). The first variety origins from the territories of India and Sri Lanka, while the second one – from southern India, Ceylon, Indonesia, and Malaysia [273]. At present, lemongrass grows in Asia (India, Thailand, Bangladesh, and China), Europe, Africa (Congo, Chad, Gabon, Tanzania, Comoros islands, and Madagascar), Australia, and South America (Guatemala, Brazil) [274]. In the case of East Indian variety, 1 kg costs 25 dollars [114].

The oil is obtained by steam distillation of lemongrass. As a raw material, freshly cut lemongrass or 3-days lemongrass stored in a shadowed place may be used. It has no significant impact on the quality and yield of the obtained oil, amounting to approximately 0.35% [273].

The obtained oil has a fresh, slightly lemon fragrance with an intense sweet and herbal note, and belongs to the top note (of the head). It is perceptible for 92 hours after application on a blotter [275]. Citral (a mixture of geranial and neral), which is main component of lemongrass oil, is responsible for the oil's characteristic fragrance. Content of this compound in the oil may reach even 85% and depends on the lemongrass variety used in the steam distillation process. The East Indian variety is richer in w citral in comparison to its West Indian counterpart (up to 85% compared to 76% at maximum) [274]. Moreover, lemongrass oil contains several per cent of geraniol, linalool, geranyl acetate, and small amounts of citronellol and eugenol (Fig. 92) [276]. Similarly as in the case of all essential oils, the requirements for lemongrass oil are contained in the ISO 3217:1974 standard [277]. Exemplary chromatogram of the discussed oil is shown in Fig. 93.

Lemongrass oil combines well with: lemon oil, orange oil, lime oil, palmarosa oil, rose oil (rose attar), eucalyptus oil, lavender oil, and geranium oil. It is used frequently in various products as a substitute for more expensive lemon oil. As mentioned in the section pertaining to lemon oil, lemongrass oil is very often used is forgery of lemon oil.



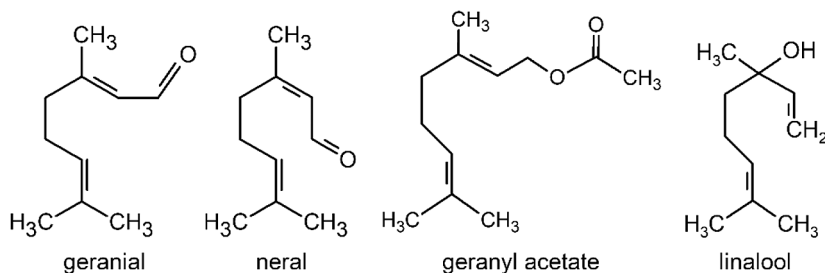


Fig. 92. Selected components of lemongrass oil

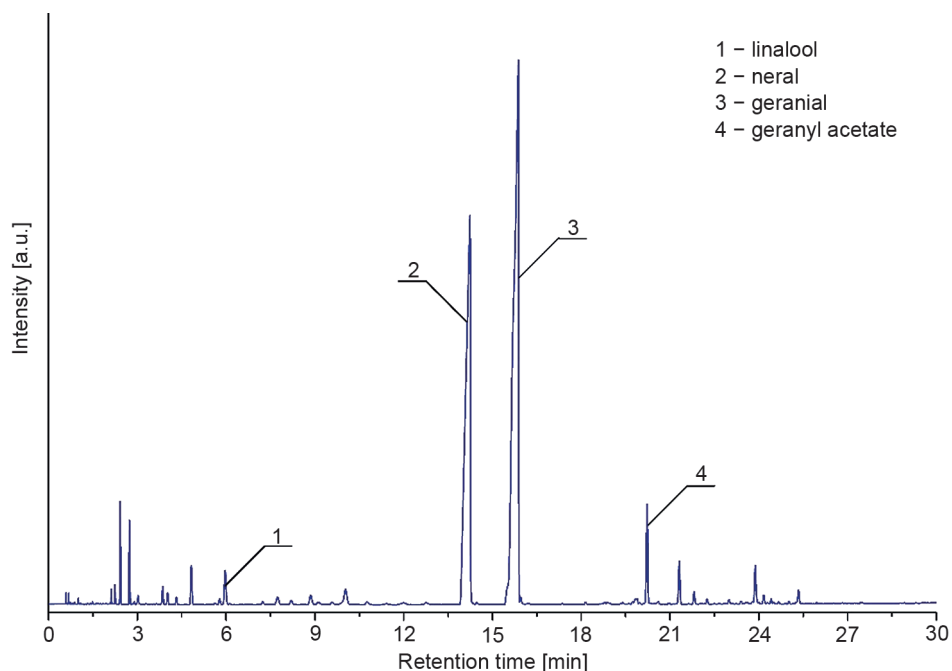


Fig. 93. Exemplary chromatogram of commercial lemongrass oil

The discussed oil is very popular and finds wide range of applications in various industries. First of all, it results from its low price. It is a raw material used in food products, cosmetic products (more rarely perfumery), and medical products. It has an aromatherapeutical effect. Moreover, it is an ingredient of insect repellents (against flies, mosquitoes, and ticks), as well as organic pesticides. In India, it is present in blends used as a refreshing additive in, among others, incense sticks. Citral isolated from lemongrass oil is used for production of vitamin A and E, and odoriferous compounds belonging to the ionone group [273].

In food products, this oil is used for aromatisation of, e.g., baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, dairy products, ice cream, jellies and puddings, hard candy and candy with filling. According to the FEMA recommendations

the highest content of lemongrass oil may be present in jellies and puddings, and candy with filling (290 ppm) [275].

In cosmetic industry, lemongrass oil is used as a perfuming ingredient in soaps, bath salts, refreshing deodorants, and antiperspirants. As mentioned above, lemongrass oil contains, first of all, citral (do 85%). This compound is considered a potential allergen. Apart from the mixture of geraniol and neral, also other compounds which may contribute into occurrences of allergic reactions after use are present in this oil. They are: geraniol (<8%), citronellol (<1%), and eugenol (<0.30%). Therefore, the content of lemongrass oil in a fragrance concentrate according to the FEMA recommendation should not exceed 10% [275].

Lemongrass oil finds application in medicinal products for both humans, and animals. It is used in shampoos for dogs and cats as a repellent against fleas, lice, and ticks.

In products intended for humans, it is used in anti-allergic, anti-inflammatory, anti-oedema, and sedative preparations. Also, it is an ingredient of medications for disinfection of the skin, digestive tract, and respiratory system.

In aromatherapy, it has anti-rheumatic, anti-acne, anti-fungal and anti-inflammatory effects. While inhaled, it expands the respiratory tract and stimulates the respiratory centre. It clears the sinuses by liquefying the residual mucus [273].

### 8.3.5. PALMAROSA OIL

Palmarosa oil is obtained from leaves of palmarosa (*Cymbopogon martini* Watson), called also Indian geranium, gingergrass, or rosha, a plant belonging to the grass family (*Poaceae*). The plant originates from India. At present, it is cultivated in tropical and subtropical countries [278]. Depending on the climatic conditions, approximately 30–40 tonnes of the plant material may be harvested from 1 ha annually. It translates into 220–250 kg of the oil. The highest yield is obtained after 2–4 years. This essential oil is obtained by the steam distillation process of leaves, flowers, stalks, and root. Before processing, the plant material is dried in shadow in a well ventilated place for 24–48 hours [279]. The obtained oil has colour from bright yellow to yellow, and a characteristic floral scent resembling rose oil with a herbal note. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). It is moderately volatile and perceptible for 60 hours after application on a blotter [280]. The characteristic fragrance of palmarosa oil results from the presence of, first of all, geraniol, which may constitute almost 85–86% of all components of the oil. Apart from the mentioned compound, also presence of several per cent of geranyl acetate and linalool was found (Fig. 94). Moreover, this oil contains citral and farnesol [281, 282]. Physicochemical properties and composition of lemongrass oil are contained in the ISO 4727:1988 standard [283]. Exemplary chromatogram of commercial palmarosa oil is shown in Fig. 95.

The discussed oil combines well with such oils as: geranium oil, rosewood oil, cedarwood oil, lavender oil, chamomile oil, and lemon balm oil.

Palmarosa oil finds applications in cosmetic products, food products, and aromatherapy. Additionally, it is a source of high-purity geraniol, which is a starting compound for synthesis of many others odoriferous compounds such as esters, for instance. Also, it is used as odorant in tobacco products and air fresheners.

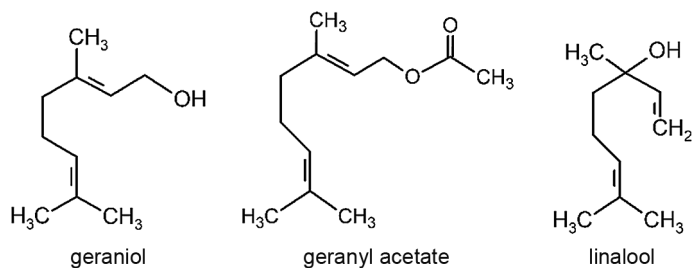


Fig. 94. Selected components of palmarosa oil

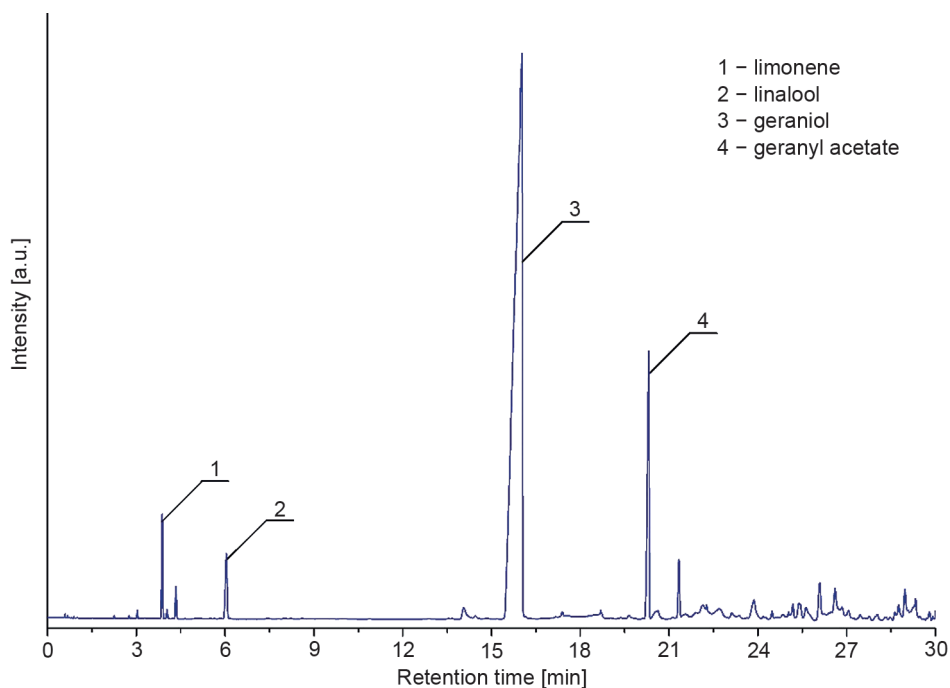


Fig. 95. Exemplary chromatogram of commercial palmarosa oil

In cosmetic products, it finds applications in manufacturing of soaps, conditioners for dry and damaged hair, and creams for mature skin care, because the oil hydrates and stimulates the skin, enhances cell regeneration, and reinforces it. In perfumery industry, it is used as an ingredient in floral scent compositions

resembling rose fragrance. That is why it often replaces rose oil in less expensive fragrance compositions.

Palmarosa oil contains up to 90% of geraniol and compounds considered potential allergens. These are, first of all, geraniol (<85%), farnesol (<1.2%), and citral (<1%). Because of this fact, the recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 8% [280].

Apart from cosmetic products, this oil finds application in food products. Among them, the following may be named, for instance: baked products, non-alcoholic beverages, dairy products, fruit ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the largest amount of palmarosa oil (13 ppm) may be present in baked products [280].

In aromatherapy, palmarosa oil is used for baths and massage in nervousness, stress, and exhaustion. It expands the respiratory tract and stimulates the respiratory centre. It cleanses sinuses too.

### 8.3.6. MINT OILS

Mint (*Mentha* L.) is one of the plants belonging to the *Lamiaceae* family. This group includes 240 various plant genera and 6500 species occurring all over the world. At present, approximately 30 mint species are known, but only a few of them are used for production of essential oil. These are, first of all, field mint (*Mentha arvensis* L.), spearmint (*M. spicata* L.), and peppermint (*M. x piperita* L.), garden mint (*M. crispata* L.), and watermint (*M. citrata* L.) [284]. Mint oils are the most popular oils obtained from plants belonging to the *Lamiaceae* family. They are manufactured mainly in: Argentina, Angola, Australia, Brazil, Bulgaria, China, France, India, Paraguay, Switzerland, Thailand, the United States, Italy, and Hungary [285].

#### 8.3.6.1. PEPPERMINT OIL

This essential oil is obtained from leaves of peppermint (*M. x piperita* L.). It is a hybrid between watermint (*M. aquatica*) and spearmint (*M. spicata* L.). Its origin is not known. Its dried leaves dating from 1000 BCE were found in Egyptian pyramids. Some sources state that peppermint was cultivated already in Ancient Egypt. Ancient Egyptians and Romans used this plant as a natural medication in case of digestive complaints. In his work *Naturalis Historia*, Pliny the Younger wrote that this mint variety was used for aromatisation of meals and wine by Ancient Greeks and Romans. Also Icelandic pharmacopoeias from the 13<sup>th</sup> century mention it. Meanwhile, in Western Europe, mint spread particularly in medicine around the mid-eighteenth century, when it was first used in England. This plant is cultivated in plantations in the territories of Europe, Asia, North and South America, and Australia [286].

Peppermint oil is the fifth most popular essential oil. For the first time, it was obtained by distillation in the 16<sup>th</sup> century. At present, global production of peppermint oil amounts to approximately 4,000 tonnes annually. Its main producer and exporter is the United States (80% of commercially available oil), to which peppermint was brought from England (to the New York state). In the United States, peppermint is cultivated in the area from the state of Washington to Oregon, and in Idaho. The composition of the obtained essential oil varies depending on the area of cultivation and climatic conditions. First of all, the variability pertains to menthofurane content. The desired content of this compound in the oil amounts to 2–3% [287]. Moreover, on the American continent it is also manufactured in Canada and Argentina, in many European countries (Anglia, Hungary, Russia France, Italy, Bulgaria), in Asia (China and India), South Africa, as well as in Australia, New Zealand, and Tasmania [288]. The price of 1 kg of peppermint oil amounts to approximately 40 dollars [114].

It is obtained by steam distillation of the epigeal plant part. The obtained oil is subjected to rectification or redistillation [289]. It is connected with the fact that pure oil from the first distillation has an unpleasant odour resulting from the presence of sulfur compounds (dimethyl sulfide). Additionally, other impurities are also removed during this process. The impurities got to the oil during steam distillation which is carried out usually in field conditions, at the place of harvest of the plant material [287]. The extraction yield of the essential oil ranges from 0.1 to 1%. Frequently, blending of oils obtained from different mint varieties is used. It is particularly true for the variety cultivated in Japan, namely field mint (*M. arvensis*). The oil is colourless or may have bright yellow or yellow-green colour. It has a characteristic mint fragrance with dominating cooling menthol note. This fragrance belongs to the top middle note (top heart note). It is perceptible for a relatively short time, only 16 hours [290].

Apart the already mentioned menthol (30.0–55.0%), this oil contains: menthone (14.0–32.0%), isomenthone (1.5–10.0%), 1,8-cineol (3.5–14.0%), limonene (1.0–5.0%), menthofurane (1.0–9.0%), menthyl acetate (2.8–10.0%), pulegone (4.0% max.), small amounts of carvone (1.0% max.) and isopulegol (0.2% max.) (Fig. 96) [291, 292]. Meanwhile, according to the *Polish Pharmacopoeia VIII*, peppermint oil should contain components in the following amounts: menthol (33.0–55.0%), menthone (14.0–32.0%), isomenthone (1.5–10.0%), 1,8-cineol (3.5–14.0%), limonene (1.0–5.0%), menthofurane (1.0–9.0%), menthyl acetate (2.8–10.0%), isopulegol (below 0.2%), pulegone (below 4.0%), carvone (below 1.0%). Physicochemical properties and composition of peppermint oil are contained in the ISO 856:2006 standard [293]. Exemplary chromatogram of commercial peppermint oil is shown in Fig. 97.

As mentioned above, peppermint oil is one of the most common oils. Both the oil itself, and its components and their derivatives are used in food products, cosmetics, pharmaceuticals, perfumery industry and odoriferous compounds industry.

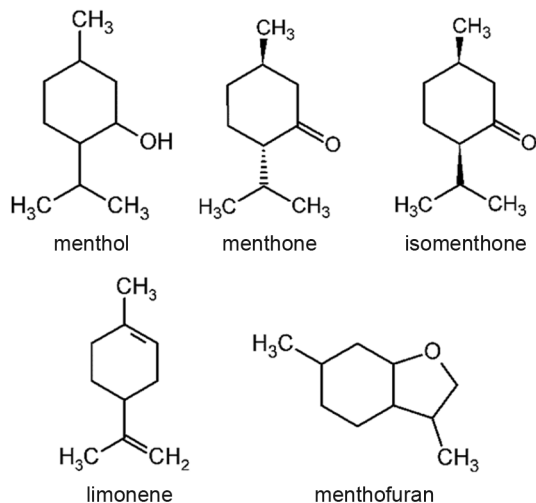


Fig. 96. Selected components of peppermint oil

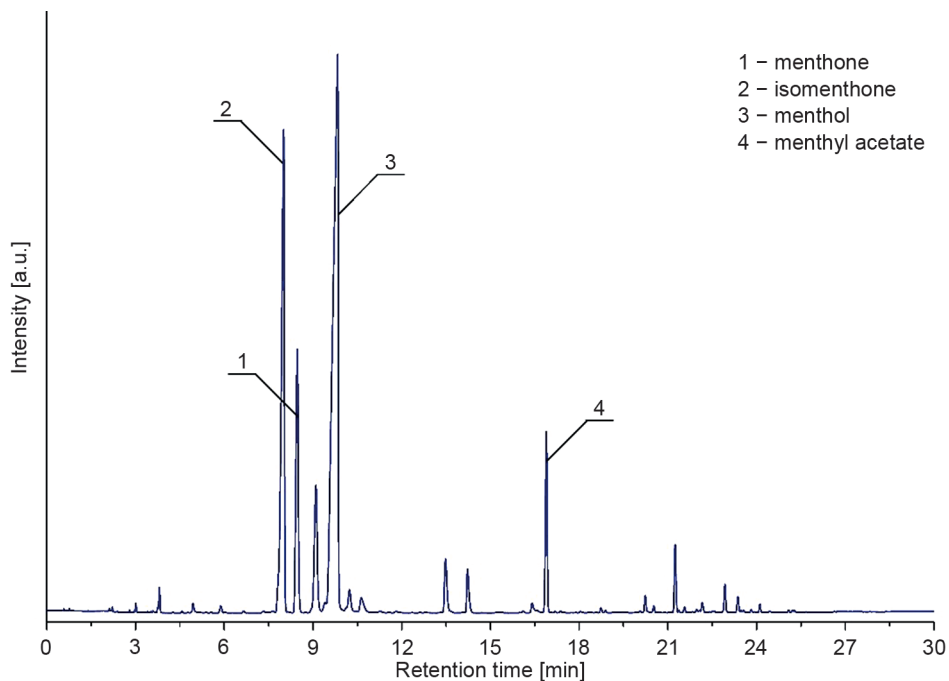


Fig. 97. Exemplary chromatogram of commercial peppermint oil

It is estimated that 55% of global production of peppermint oil is used by plant manufacturing chewing gum, next 34% is applied for aromatisation of toothpastes and cosmetics for oral cavity care, and only 10% finds application in food industry.

In food products, this oil finds application in aromatisation of baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, confectionery, dairy products, ice cream, puddings and jellies, hard candy, and meat products. Comparing to all other essential oils, peppermint oil is used in largest permitted amounts in this product group.

According to the FEMA information maximum content of this oil may be present in chewing gum (8,300 ppm) [290].

Apart from food and medicaments, peppermint oil finds application in numerous cosmetic products, such as soaps, creams, cosmetic masks, tonics, toothpastes, mouthwash preparations, and hand balms. Peppermint oil may contain small amounts of trans-hex-2-en-1-al (up to 0.1%), which is considered a potential allergen. According to recommendations, the content of this oil in a fragrance concentrate should not exceed 10% [290].

Besides the mentioned product groups, the discussed oil is used as an aromatising substance in tobacco products.

Peppermint oil belongs to most important therapeutical oils. It is included in many pharmacopoeias, among others, American, European, British, French, and Polish. Its therapeutical effect consists in alleviation of headaches, migraines of gastric origin, ailments related to influenza, as well as reduction of apathy, skin inflammations, irritations, and insect bites.

#### 8.3.6.2. FIELD MINT OIL

This essential oil is obtained from leaves of field mint (*M. arvensis*), also called corn mint or wild mint. It originates from Japan, from where it was brought to China and India, as well as many other countries. At present, it is cultivated in (besides the above countries): Brazil, the United States, Australia, Thailand, Angola, Argentina, and France [294].

Similarly as other mint species, it is used for therapeutical purposes. Its antiseptic properties and beneficial effect for digestion are valued. Traditionally, tea prepared from mint leaves is used in treatment of fever, headaches, digestive disorders, and various types of minor ailments. In Chinese medicine, it finds application as a cooling agent in the form of compress in case of high body temperature and influenza, as well as in some types of headaches, throat aches, and eye inflammation [295].

Besides the mentioned therapeutical applications of field mint, this species is also a raw material for industry of aromas and fragrances. First of all, essential oil is obtained from field mint. More than 22,000 tonnes of this oil are produced

annually. At present, the largest producer of this oil is India (annual output approximately 18,000 tonnes), but in the first half of the 20<sup>th</sup> century, the production was dominated by Japan, supplying approximately 70% of 800 tonnes of field mint oil which was commercially available in this period. The remaining 30% was manufactured in China. After World War II, the dominating role among manufacturers of field mint oil was taken over by Brazil, which became its largest producer in 1960s (annual output 5,000 tonnes) [296]. It resulted from the presence of approximately 20,000 immigrants from Japan, who arrived to Brazil in 1920s after a large earthquake which occurred in Tokyo. Some of the Japanese immigrants were farmers working on field mint oil cultivation, who brought the know-how about manufacturing of the essential oil. Till 1943, production of the essential oil from field mint in Brazil increased to approximately 80 tonnes [284]. Extremely high prices and instability of supply caused a decline of Brazilian production sector and rise of China as the main supplier in the 1980s and the first half of the 1990s. In the same period India has emerged among important manufacturers of field mint oil (annual output at the level of 6,000 tonnes), which has taken over the role of its main supplier in time and maintain this position to the present day [296]. It is estimated that this country produces 90% of field mint oil commercially available on the global market [297]. This oil mainly serves the purpose of menthol extraction in the dementholation process (2/3 of the produced oil) [284]. At present, one must pay 25 dollars for 1 kg of field mint oil, which is definitely a lower price while compared to that of peppermint oil [114].

Essential oil is obtained from field mint oil by the steam distillation process of dried leaves. The raw material used for this process is dried for two days. Field mint leaves are cut twice a year. In this way, from 125 to 150 kg of the oil may be harvested from 1 ha. It is obtained with a yield of 5%. As in the case of all raw mint oils, it is unsuitable for use directly after obtaining. It is connected with the presence of dimethyl sulfide, imparting this oil an unpleasant smell. As a result of the redistillation or repeated steam distillation process, mint oil with a characteristic strong mint scent belonging to the middle note (of the heart) is obtained [298].

As in the case of peppermint oil, main components of field mint oil are menthol, isomenthol, and menthyl acetate (Fig. 98). However, in comparison with peppermint oil, field mint oil is richer in menthol (70–90%), but contains less menthone (5–20%) and menthyl acetate (several per cent) [285, 299].

The main industrial application of field mint oil results from its composition, namely from the high menthol content, which is the highest among all oils obtained from various mint species.

It is because this oil is used for production of crystalline menthol. Crystals of menthol precipitate from the oil as a result of supercooling. The remainder after crystallisation is called dementholated (depleted) mint oil, most frequently commercially available as dementholated oil: rectified once, three times, and five



times. It is caused by the fact that pure field mint oil contains so high a content of menthol that precipitation of crystals of this compound may be observed already at room temperature. This oil may be used also for imitation of the oil with a composition characteristic for that obtained from peppermint. It is used frequently in blending of various mint oils too. Exemplary chromatogram of commercial dementholated field mint oil is shown in Fig. 99.

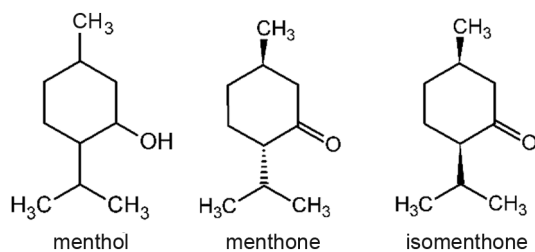


Fig. 98. Selected components of field mint oil

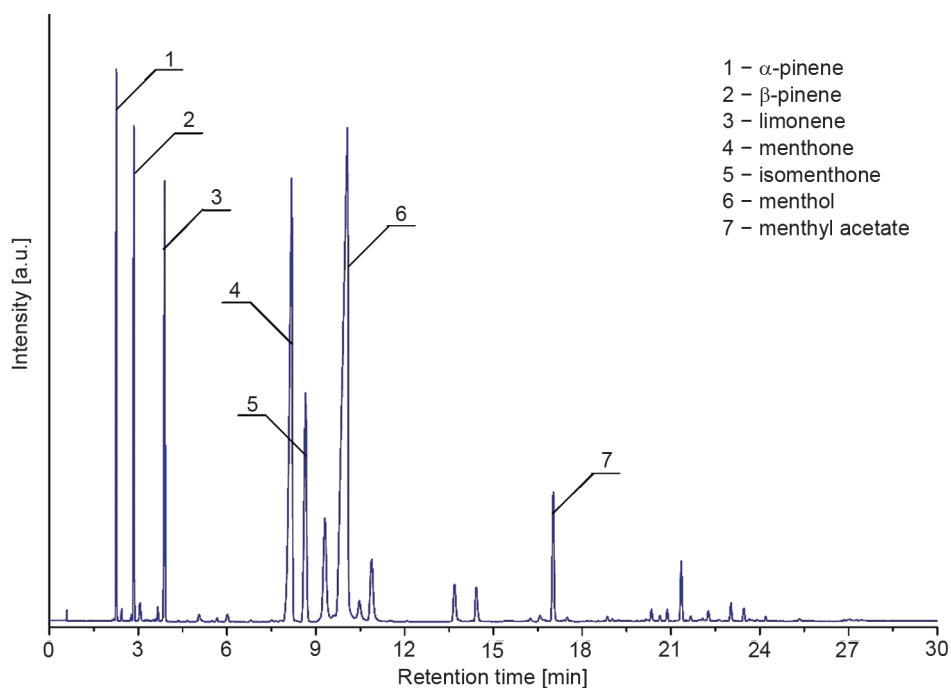


Fig. 99. Exemplary chromatogram of commercial dementholated field mint oil

Dementholated field mint oil is a colourless or bright yellow liquid with a strong, fresh, bittersweet fragrance of mint, slightly resembling the scent of peppermint oil. The following compounds are its main components: menthol, menthone,  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, menthyl acetate, isomenthone, phellandrene, piperitone, and

menthofurane [295]. The requirements for dementholated field mint oil are contained in the ISO 9776:1999 standard [300].

The oil finds application in some pharmaceutical preparations, such as: cough pills, herbal teas, and syrups [301].

In cosmetics, it is widely used in soaps, toothpastes, detergents, and perfumery products. There are no limitations for use of this oil, which would result from the presence of potentially allergenic compounds.

It is also used by food industry, particularly for aromatisation of baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, spice blends, frozen dairy, ice cream, jellies and puddings, instant coffee and tea, meat products, jams, and sweets. According to the FEMA information, the highest content (16,000 ppm) of this oil may be present in chewing gum [298].

### 8.3.6.3. SPEARMINT OIL

The last discussed oil from the mint oils group is obtained from spearmint (*M. spicata* L.), called also garden mint, common mint, lamb mint, or mackerel mint. It originates from the Balkan Peninsula and from northern and eastern regions of Turkey. At present, it grows in Europe (Albania, terrains of former Yugoslavia, Greece, Crete, Cyprus, Italy), as well as in Asia (Turkey, Lebanon, Syria, Japan), North America (mainly in the United States), Australia and New Zealand [302, 303]. As the other mint species, this plant is cultivated for therapeutical and culinary purposes, as well as for production of aromas.

Aromatic teas are prepared from its leaves. In folk medicine, it is used because of its carminative, antispasmodic, diuretic, antibacterial, antifungal and antioxidant properties. It is also useful in treatment of common cold and influenza, respiratory or digestive tract problems, hemorrhoids and stomach aches. Also, it frequently finds application as an addition to dishes, especially in Indian and Italian cuisines, where it is usually added as fresh or dried to fish or shellfish dishes both before and after they are cooked [304].

This essential oil is obtained by the steam distillation process of spearmint leaves. The obtained oil has a characteristic mint fragrance belonging to the middle note (of the heart), which is perceptible for 36 hours after application onto a blotter [305]. Unlike other oils described earlier, obtained from various mint species, spearmint mint oil does not contain menthol at all. The dominant component of this oil is carvone, with content which may range from 40% up to even 76%. This compound is also responsible for the characteristic fragrance of spearmint oil. Moreover, its composition includes: limonene, 1,8-cineol (eucalyptol) and small amounts of other monoterpenes (Fig. 100) [304, 306]. Requirements for oil obtained from spearmint herb so that it can be called mint oil, are found in the 3033:1988 standard,

containing data on its physicochemical properties and composition [307]. Exemplary chromatogram of commercial spearmint oil is shown in Fig. 101.

This oil is well miscible with such oils as: lavender oil, lavandula oil, jasmine oil, eucalyptus oil, basil oil, and rosemary oil. Also, it is used often in a combination with oil obtained from peppermint [305].

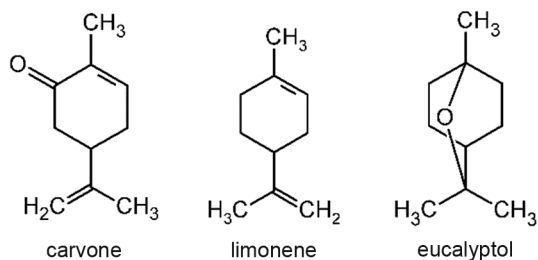


Fig. 100. Selected components of spearmint oil

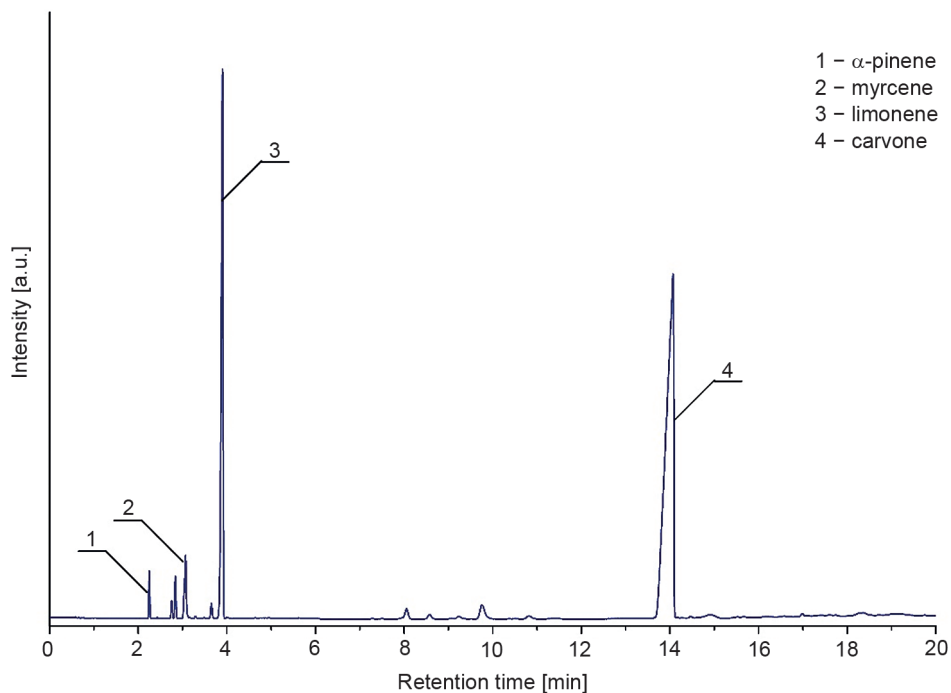


Fig. 101. Exemplary chromatogram of commercial spearmint oil

It finds application in cosmetic, food, and pharmaceutical products.

In the case of cosmetic products, it is often used as a component of perfumery products with fern or herbal fragrance notes, products having scent of food products, perfumed soaps, or fragrance blends used in diffusers and toothpastes. This oil does not contain compounds considered potential allergens. Thus, there are no IFRA-

-enforced limitations of its usability. Meanwhile, the recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 8% [305].

In food products this oil finds application in aromatisation of baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, spice blends, confectionery, dairy products, ice cream, puddings and jellies, hard candy, and meat products. Comparing to all other essential oils, spearmint oil is used in largest permitted amounts in this product group. According to the FEMA information, the maximum content of this oil (66,670 ppm) may be present in spices and it is the highest concentration of any essential oil in a food product [305].

This oil is ideal for ailments such as digestive problems, nausea, motion sickness, hiccups, flatulence, constipation, and diarrhoea. Also, it is a mild diuretic. Moreover, it is used in muscle relaxation associated with stomach aches and muscle cramps. In aromatherapeutical massage, it lowers nervous tension, stress, and is good for fatigue. Spearmint oil is effective in skin infections, cleansing pores and refreshing the skin.

### 8.3.7. PATCHOULI OIL

This oil is obtained from patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.), a plant belonging to the *Lamiaceae* family and originating from Southeast Asia. At present, it is cultivated in many tropical countries, among others, in Malaysia, India, Thailand, Philippines, Indonesia, China, the Caribbean, Madagascar, Mauritius, and Brazil [308]. Patchouli belongs to the plants used in many ways. In the Near East, dried patchouli leaves were used for perfuming clothes to protect them from moths. This plant was also used in sachets for protection against bedbugs. In Japan, China, and Malaysia it is used in natural medicine e.g. as an antidote against snake bites and as an insect repellent [309].

Patchouli oil is obtained by steam distillation of dry leaves. The process is carried out at a high temperature for at least 24 hours. The raw material is harvested in the morning hours and dried in a shaded, well ventilated place for at least 3 days. The yield of the oil production amounts to approximately 2.6% on average [310]. Annual output is evaluated at more than 1,600 tonnes [308]. The price for 1 kg of patchouli oil ranges from 45 to 60 dollars [309]. The obtained essential oil has colour from dark yellow, to orange, sometimes with a green hint, to dark brown. As it is distilled in steel apparatus, it may contain iron, which causes darkening of the oil as a result of a change in its oxidation state. Therefore, the iron should be removed before using the oil in various products [309, 311]. To this end, citric acid, tartaric acid or oxalic acid is added to the oil. As a result of the reaction, stable complexes are formed. Patchouli oil has an intense oriental, woody-spice-earthly fragrance classified to the bottom note (base note). It is perceptible for 400 hours [312].

The main component of patchouli oil is patchoulol [313]. Moreover, among others, norpatchoulol and  $\alpha$ -guaiene were identified in the oil's composition (Fig. 102). Physicochemical properties and composition of patchouli oil enabling the quality assessment of the obtained oil are listed in the ISO 3757:2002 standard [314]. Exemplary chromatogram of commercial patchouli oil is shown in Fig. 103.

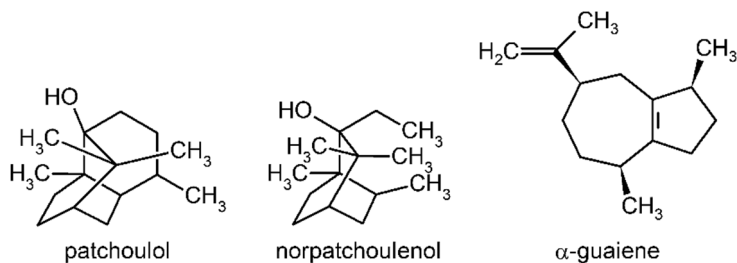


Fig. 102. Selected components of patchouli oil

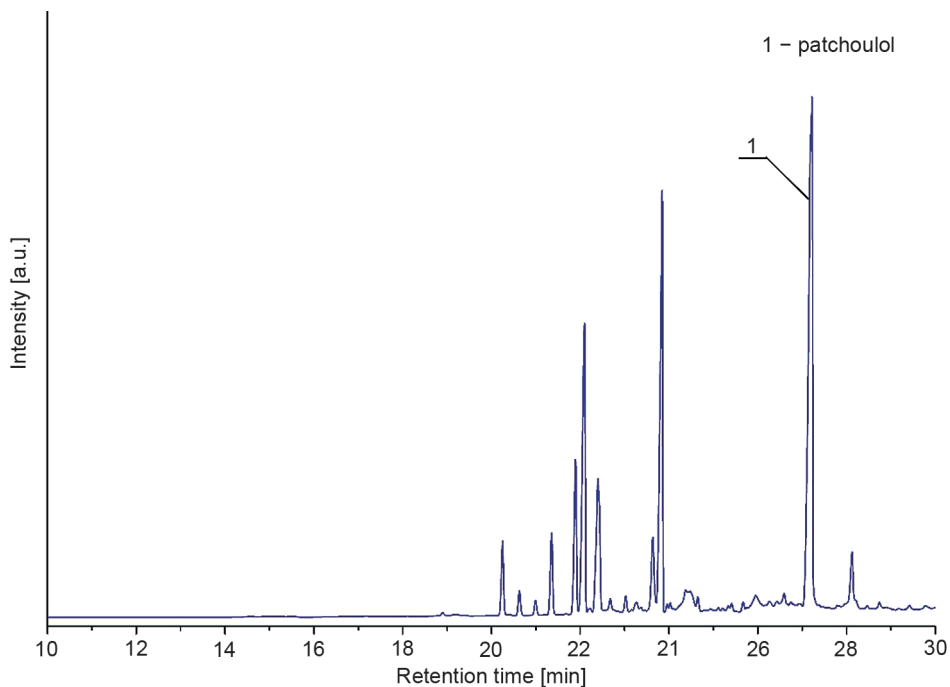


Fig. 103. Exemplary chromatogram of commercial patchouli oil

It is miscible with many essential oils, among which, the following can be named: vetiver oil, rosemary oil, olibanum oil, cedarwood oil, myrtle oil, jasmine oil, rose oil, citrus fruit oils, clary sage oil, lemongrass oil, geranium oil, and ginger oil.

Patchouli oil is an irreplaceable ingredient finding application mainly in medicine and aromatherapy, cosmetics, perfumery industry, and, to a slight degree,

in food industry. First of all, it results from the fact that it has no natural nor synthetic equivalent.

This oil is used for medical purposes for a very long time. It is particularly true in the countries where the patchouli plant grows. It helps in the treatment of urinary tract diseases. It is used also in alleviation of anxieties, depression [311], skin inflammation, acne, mycosis, and skin abrasions and injuries.

In aromatherapy, on the other hand, it has a strong calming and anxiolytic effect. It is because it reduces stress and allows for complete calming of the organism. In small doses, it has a tranquilizing effect, and in large doses – stimulating effect. Moreover, it has antidepressive and antiseptic properties. It increases libido by exerting a refreshing effect on the central nervous system [315].

In cosmetics, it primarily has a tissue regenerating effect. It acts therapeutically on rough, cracked skin, and irritations; it is recommended for oily skin prone to acne. Moreover, it is very beneficial for scars and stretch marks. Additionally, it is used as an ingredient of scent compositions in soaps, body care lotions, detergents, incense sticks, and various types of car scents.

The largest amount of patchouli oil is used by the perfumery industry. It is used mainly in floral, chypre, or fern compositions. Among many perfumery products, the following may be named, for instance: Eau Savage (Dior), Opium (YSL), Diorella (Dior), Miss Dior (Dior) Gentleman (Givenchy), Arpege (Lanvin), Tabu (Dana), Paloma Picasso (Paloma Picasso), Ysatis (Givenchy), and Angel (Thierry Mugler) [315].

There are no limitations in use of this oil, because it does not contain any allergenic substances. Meanwhile, the content of this oil in a fragrance concentrate does not exceed 10% [312].

Small amounts of patchouli oil are used also in food products. These include, first of all: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, dairy products, ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the highest content (220 ppm) of this oil may be present in chewing gum [312].

### 8.3.8. MELISSA OIL

This oil, called also balm oil or lemon balm oil, is obtained from lemon balm (*Melissa officinalis* L.), a plant belonging to the *Lamiaceae* family, similarly as mint. Lemon balm originates from southern Europe, from where it has spread to other territories [316]. At present, it grows in North Africa (Morocco, Tunisia), Europe (Germany, France, Italy, Romania, Bulgaria), Asia (West and Central Asia, Caucasus, Pakistan, northern Iran), North America, and New Zealand [317, 318]. It has been used in traditional medicine since ancient times. Decoctions and extracts of this plant were used very often by Greeks and Romans. Lemon balm was used as an addition to dishes, as well as, among others, to alleviate pain after bites and insect

stings. In the 16<sup>th</sup> century, French monks and nuns, and Swiss physicist and alchemist Paracelsus were preparing and using tonics called “elixirs of life,” containing lemon balm.

Melissa oil is obtained by steam distillation of fresh buds, leaves and twigs of lemon balm. The yield of the oil extraction is very low and amounts to approximately 0.01%. It has a bright yellow colour and a citrus fragrance classified as belonging to the top note (of the heart). It is perceptible for 120 hours after application on a blotter [319]. More than 100 of various kinds of components were identified in melissa oil. The main compounds include: citral (a mixture of geranial and neral), citronellal, linalool, geraniol, and  $\beta$ -caryophyllene oxide (Fig. 104) [320, 321].

Exemplary chromatogram of commercial melissa oil is shown in Fig. 105.

The oil is well miscible with many other oils, for example: lavender oil, geranium oil, and all kinds of floral and citrus oils.

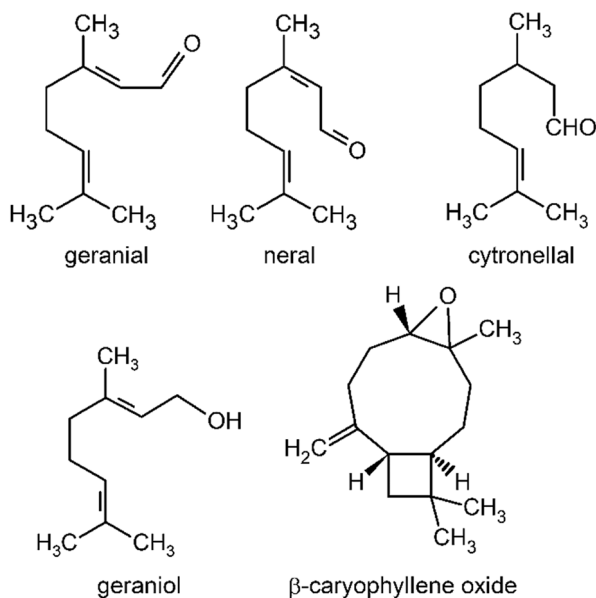


Fig. 104. Selected components of melissa oil

Melissa oil it is an ingredient finding applications mainly in medicine and aromatherapy, cosmetics, perfumery industry, and, to a slight degree, in food industry.

In the case of food products, this oil is used as an aromatising substance in baked products, non-alcoholic beverages, dairy products, ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the largest amount of melissa oil (60 ppm) may be present in baked products [319].

In cosmetics (particularly natural cosmetics), melissa oil constitutes a good fragrance ingredient of creams and body care products. Also, it is an ingredient of scent compositions applied in perfumery industry.

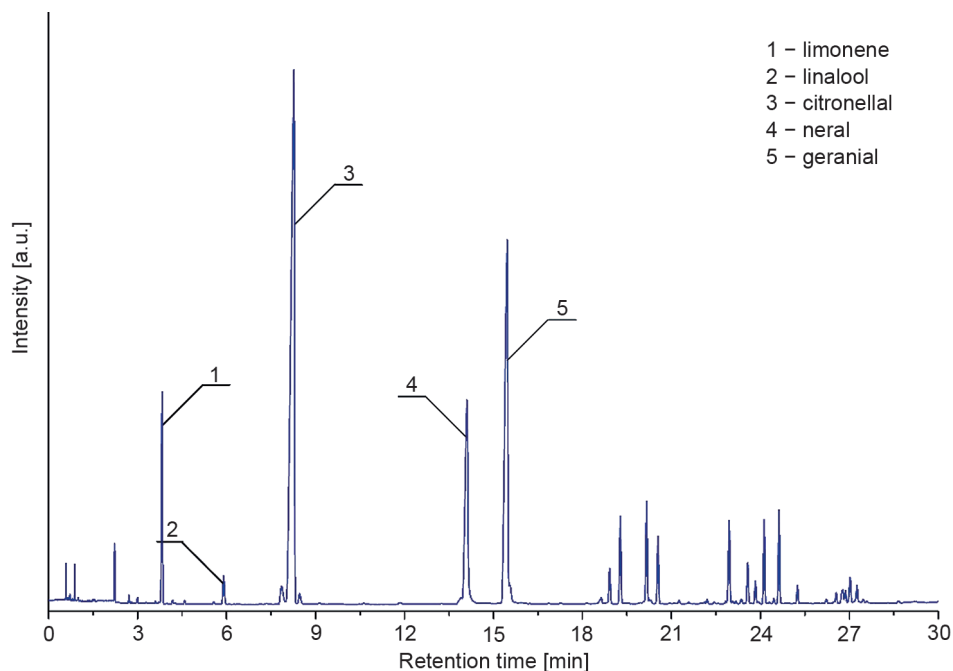


Fig. 105. Exemplary chromatogram of commercial melissa oil

Melissa oil has sensitising properties. Fixed, it is connected with its main component, namely citral (<52%), as well as the presence of geraniol (<5%) and citronellol (<3%).

According to recommendations, the content of this oil in the final product depends on the type of the product it's being added to [319].

In aromatherapy, lemon balm oil is considered one of the most valuable oils. It is used for problems with the respiratory system (asthma, bronchitis, chronic cough), the digestive tract (colic, indigestion, nausea, vomiting, and indigestion based on the nervous system), the circulatory system (regulation of heart rate, lowering blood pressure), and the nervous system (states of anxiety and depression) [318].

### 8.3.9. ROSEMARY OIL

This oil is obtained from rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), a plant belonging to the *Lamiaceae* family. It originates from Mediterranean countries, where it can be found growing naturally to the present day. On the other hand, its plantations are located all over the world [322]. The largest rosemary plantations are found mostly in the countries of the Mediterranean basin, such as: Spain, Morocco, Tunisia, France, and Italy [323]. Rosemary is one of the first herbs used in natural medicine. Its oil is considered one of the most effective essential oils. Fresh and dried rosemary leaves



are used in Mediterranean cuisine as a spice imparting a pleasant aroma and taste to dishes, and improving their digestibility. Rosemary was used not only in herbal medicine or as a spice, but also in religious rites of ancient Greeks and Romans. It has been used, and it is used to the present day, both fresh, and in its dried form. Rosemary and its oil have antimicrobial effect and repels cloth moths, common fruit flies, lice, mosquitoes, and other insects [324].

Rosemary oil is obtained by steam distillation of fresh rosemary leaves. The yield of the oil extraction process amounts to 1.5% maximally. The obtained oil has a bright yellow colour and a characteristic mint-herbal scent with woody and camphor notes. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). It is perceptible for 4 hours after application on a blotter [325]. Chemical composition of rosemary oil depends on the chemotype of the raw material. Three chemotypes may be distinguished: camphor (Spain), 1,8-cineol (Tunisia) and verbenone (France) [326]. In the first chemotype, the contents of 1,8-cineol (eucalyptol) and camphor amount to approximately 30% of each, while in the 1,8-cineol chemotype, the contents of these components amount to 50 and 10%, respectively. On the other hand, main components of verbenone oil are as follows:  $\alpha$ -pinene (15–30%), verbenone (15–50%), and 1,8-cineol (up to 20%) [327]. Moreover, borneol is present in all rosemary oils [328] (Fig. 106). The requirements for oils obtained from rosemary are contained in the ISO 1342:2012 standard [329]. Exemplary chromatogram of commercial rosemary oil is shown in Fig. 107.

This oil is perfectly miscible with other oils, such as: cedarwood oil, orange flowers oil and lemon oil, field mint oil, orange tree leaves oil, citronella oil, oregano oil, thyme oil, basil oil, olibanum oil, lavender oil, lavandula oil, pine oil, peppermint oil, and cinnamon tree leaves oil [325].

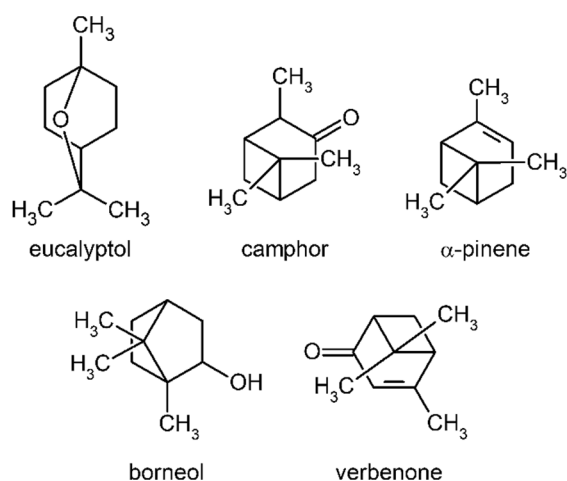


Fig. 106. Selected components of rosemary oil

Rosemary oil finds application in pharmaceutical products, food products, cosmetic products and household chemistry products.

It is applied as an ingredient of shampoos, soaps, deodorants, hair lotions, and perfumery products [326]. Also, it is used as a component of scented candles, detergents, and air fresheners.

It should be mentioned that rosemary has a very long history as an ingredient of perfumery products. It was included into the first known alcohol-based perfumery product, “the Queen of Hungary’s Water” called also “spirits of rosemary”. Actually, it was a tincture received as a gift probably from monks by Elizabeth of Poland, wife of the King of Hungary Charles Robert of House of Anjou. Rosemary oil is used also as an odoriferous substance in toilet waters and colognes, among which the following can be named: Amo (Salvatore Ferragamo), Platinum Egoiste (Chanel), L.12.12 White (Lacoste), Cool Water (Davidoff), Higher (Christian Dior), Acqua di Gio Profumo (Giorgio Armani,) and Zeta di Zegna (Ermenegildo Zegna).

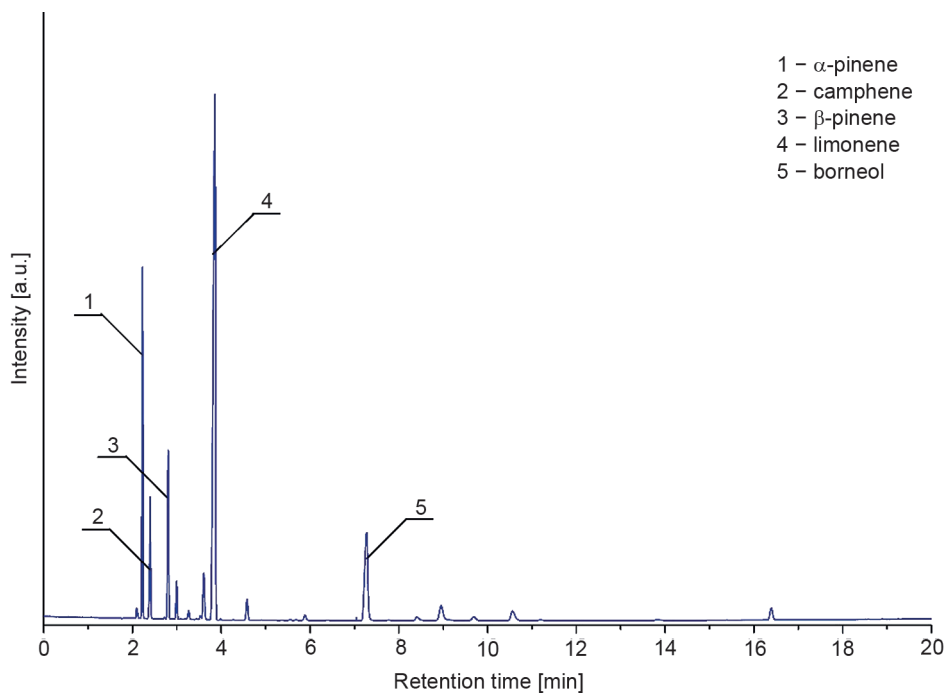


Fig. 107. Exemplary chromatogram of commercial rosemary oil

There are no limitations on use of rosemary oil which would result from the presence of allergens. According to recommendations, the content of this oil in a fragrance concentrate should not exceed 10% [325].

In food industry, rosemary oil finds application as an aromatising ingredient in baked products, non-alcoholic beverages, spices, dairy products, ice cream, hard

candy, and meat products. According to the FEMA recommendations, the highest content of rosemary oil (40 ppm) can be found in meat products [325].

Moreover, this oil is also a main component of some organic pesticides.

Rosemary oil has a wide range of applications in treatment and alleviation of various ailments. It is because it soothes muscle cramps, headaches, neuralgia, mental fatigue, and nervous exhaustion. It exhibits an antiseptic effect, due to which it is suitable for relieving intestinal infections, diarrhoea, enteritis, indigestion, and flatulence. It helps also with skin diseases, improving the blood supply to the scalp, thanks to which it promotes hair growth. In folk medicine, it is still used as an anti-rheumatic agent and in treatment of skin wounds [322, 326].

### 8.3.10. SAGE OILS

These oils are obtained from various sage species (*Salvia*) from the *Lamiaceae* family. At present, more than 900 different sage species are known, constituting the largest part of the *Lamiaceae* family. Only some of them are cultivated. Among them, common sage, *Salvia hispanica*, and clary sage are the most popular.

#### 8.3.10.1. COMMON SAGE OIL

This essential oil is obtained from common sage (*Salvia officinalis* L.). It results from the fact that it is one of the cheapest varieties in comparison to others, such as, for instance, lavender sage. Common sage originates from the Mediterranean region, from the territories of present-day Albania, former Yugoslavia, Greece and Italy. It can be found also outside these territories. Common sage is cultivated in many countries of the world. In Europe, their plantations are located in, among others: Croatia, Italy, Spain, Greece, France, where essential oil is also obtained from it [330]. Common sage was known already in the Antiquity as a medicinal plant, as well as magical. Greeks and Romans applied it in medicine and as an addition to dishes [331]. It was used, among others, as a medication for snake bites, vision problems, memory loss. In the Middle Ages, it was used as a medicine for colds, fever, epilepsy, liver diseases, and constipation. Meanwhile, Arabic scholars alleged that sage consumption extends life. Also currently, it is used as a medicinal plant in natural medicine of Mediterranean countries.

Sage leaves have disinfecting, anti-inflammatory, expectorant, diastolic, and astringent effects. They exhibit also antibacterial, fungi- and virustatic activities [332].

Sage oil, called also Dalmatian oil, is obtained by steam distillation of common sage leaves, both fresh, and dried. The requirements to be met by the sage herb to be used for production of the oil are listed in the ISO 11165:1995 standard [333]. The yield of the oil extraction amounts to approximately 2% and depends on the degree of drying of the herb. The obtained oil is colourless and has an intense

herbal-camphor aroma belonging to the middle note (of the heart). The fragrance is perceptible for 12 hours [334]. It originates from the main components of the oil, namely: camphor, 1,8-cineol, otherwise called eucalyptol, and  $\alpha$ - and  $\beta$ -thujone [335]. Moreover, common sage oil contains  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, camphene, as well as borneol and bornyl acetate [336, 337] (Fig. 108).

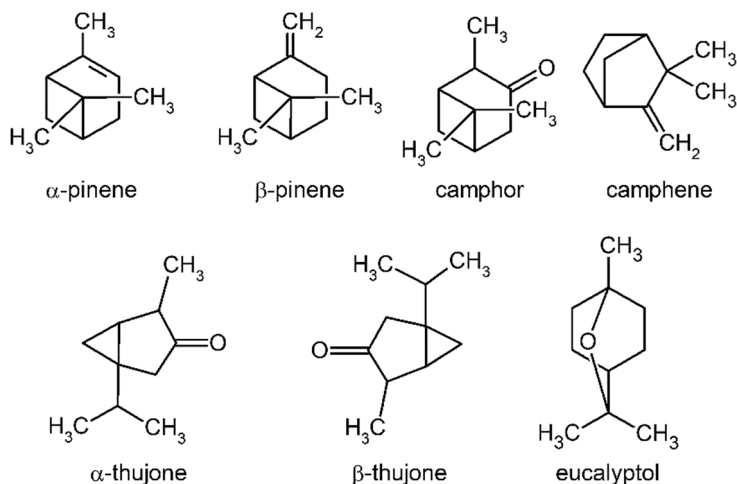


Fig. 108. Selected components of common sage oil

Exemplary chromatogram of commercial common sage oil is shown in Fig. 109.

Sage oil combines well with such oils as: citrus oil, juniper oil, geranium oil, lavender oil, rosemary oil, mint oil, and sandalwood oil.

It finds application in pharmaceutical products, food products, cosmetic products, and household chemistry. Moreover, this oil is also a component of some organic pesticides [338].

In food products, sage oil is used for aromatisation of baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, dairy products, ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA recommendations, the largest amount of this oil may be present in meat products (110 ppm) [334].

There are no limitations on use of sage oil which would result from the presence of allergens. Application of this oil in a fragrance concentrate in amounts up to 1% is recommended [334].

Sage oil has anti-inflammatory, antibacterial and fungicidal effects. It soothes sunburn. It finds application in care of, among others, oily skin, oily hair, dandruff, and acne skin, for relieving muscle and rheumatic pains. It relieves tension and restores vitality.

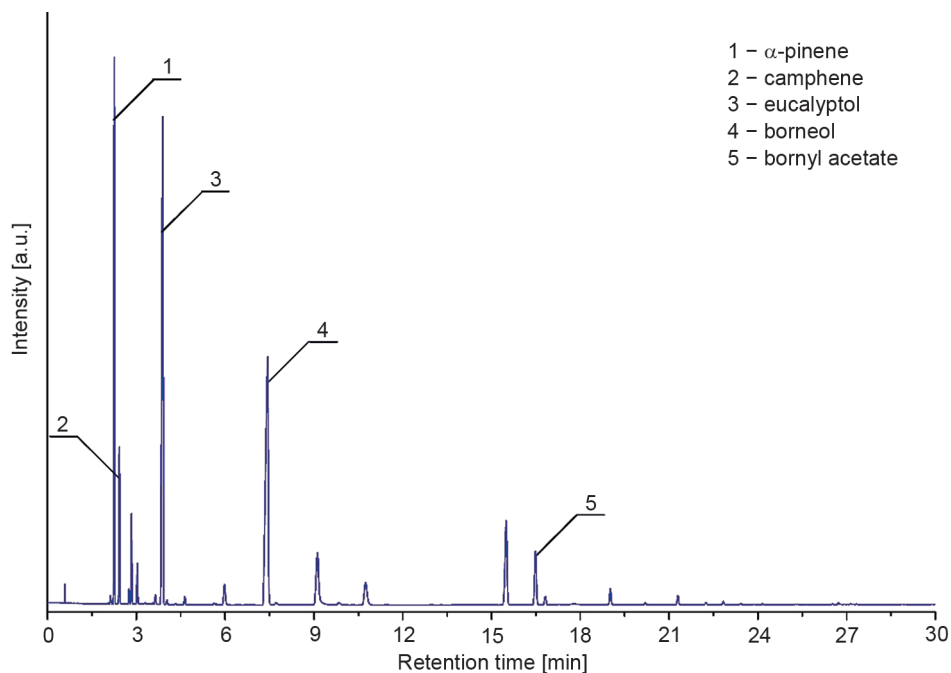


Fig. 109. Exemplary chromatogram of commercial common sage oil

### 8.3.10.2. CLARY SAGE OIL

This essential oil is obtained from clary sage (*Salvia sclarea* L.). In the Middle Ages, sage was called *Oculus Christi*, it means Christ's Eye. Its other name dating from this period is Clear eye.

Originally, this plant grew in Southern Europe. Clary sage adapted to dry climate with low humidity. At present, it is cultivated in Southern and Central Europe (France, Italy, Hungary, Russia, Great Britain), and in West and Central Asia, as well as in North America. Clary sage has been used in natural medicine for a very long time. Egyptians were using this medicinal herb to stimulate fertility. Medieval healer, Hildegard of Bingen, recommended a sage-based tonic for stomach ailments. Moreover, this plant was used, among others, in cases of digestive problems, skin disorders, inflammation and sore throat, and injuries. In German vineyards, clary sage was planted between the grapevine plants, because it was used for aromatisation of wine. In England, to where it was brought in 1562, clary sage was used instead of hops in brewing [339].

The largest manufacturer of clary sage oil is Russia. The price of 1 kg of the oil originating from this country amounts to 155 dollars. Also, there is a cheaper alternative, namely oil produced in France. In this case, the price of 1 kg of the oil slightly exceeds 110 dollars [114].

This essential oil is obtained by steam distillation of blooming clary sage. The plant material is harvested in the morning hours (lower temperature) and as fresh, subjected to the distillation process, to prevent escape of valuable components to the atmosphere. In a dry climate, the fertility of clary sage is low, but the plant produces a larger amount of the oil. The yield of the essential oil extraction depends on the altitude of the plantation. On high altitudes, the yield amounts to 0.15% (in relation to the fresh raw material). The obtained oil has a fresh, floral-herbal fragrance belonging to the middle note (of the heart). It is perceptible for 36 hours after application on a blotter [340].

Clary sage oil contains approximately 100 of various components. They are mostly oxygen derivatives of monoterpenes and, in small amounts, sesquiterpenes.

Linalyl acetate is the most abundant in this oil (45–87%). Moreover, the following compounds has been found in its composition: sclareol, linalool, nerol, geraniol,  $\beta$ -pinene,  $\alpha$ -thujone,  $\beta$ -thujone, borneol and small amounts of myrcene and camphor [341] (Fig. 110). Exemplary chromatogram of clary sage oil is shown in Fig. 111.

This oil is very well miscible with bergamot oil, black pepper oil, cedarwood oil, citronella oil, cypress oil, geranium oil, grapefruit oil, jasmine oil, juniper oil, lavender oil, lemon oil, lime oil, orange oil, Roman chamomile oil, sandalwood oil, tea tree oil, and ylang-ylang flowers oil [339].

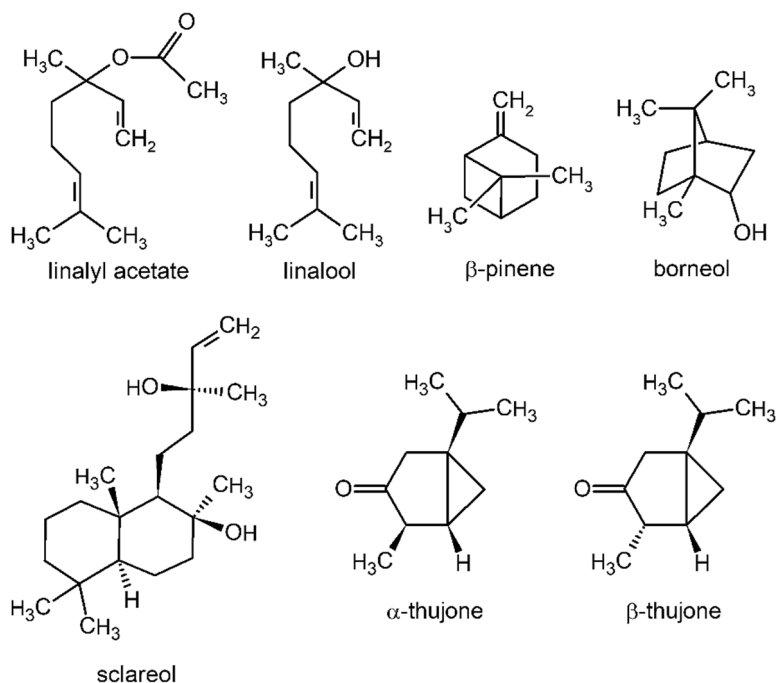


Fig. 110. Selected components of clary sage oil

Clary sage oil has found application not only in medicine, but also in cosmetics, food products, and aromatherapy.

In cosmetic industry, it is used as a fragrance in the production of soaps and perfumery products. In perfumery industry, this oil has been used for a very long time. It may be found in toilet waters from numerous manufacturers.

As an example, the following may be named: Versace Pour Homme (Versace), Egoiste Platinum (Chanel), Z Zegna Milan (Ermenegildo Zegna), Aqua Pour Homme (Bulgari), Antaeus (Chanel), or Aqua di Gio Essenza (Giorgio Armani). Clary sage oil contains compounds considered potential allergens by the IFRA. These are geraniol (<2.20%) and trans-hex-2-en-1-ol (<0.10%). The recommended maximum content of clary sage oil in a fragrance concentrate is 15%.

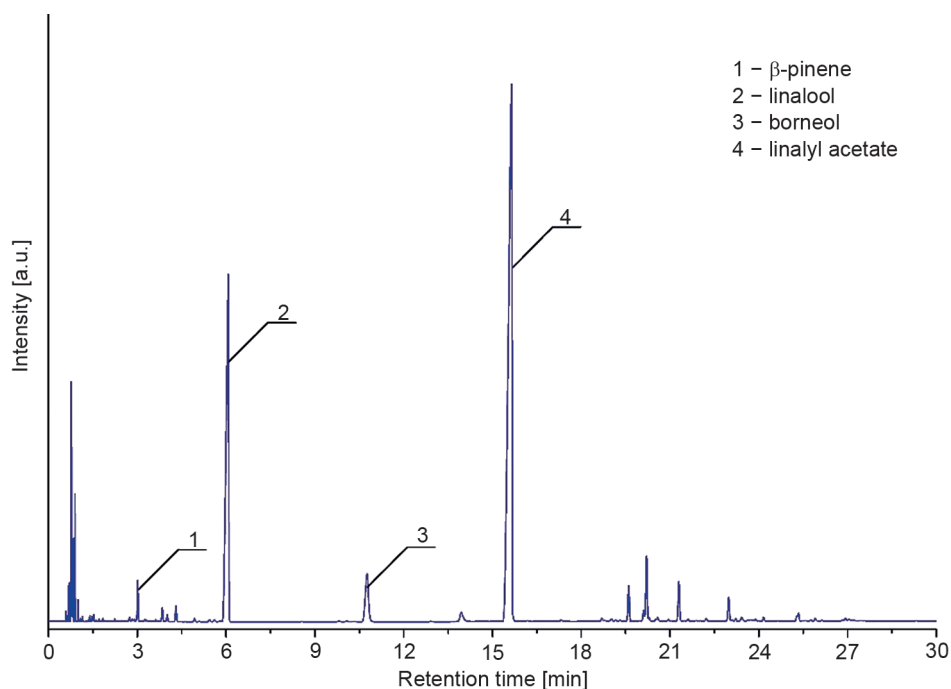


Fig. 111. Exemplary chromatogram of commercial clary sage oil

In food products, clary sage oil finds application as an aromatising ingredient in baked products, liquors (vermouths, wines, and liqueurs) and non-alcoholic beverages, frozen dairy, fruit ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendations, clary sage oil may be present in the largest amount (100 ppm) in liquors [340].

Meanwhile, this oil is used even more often in aromatherapy than that obtained from common sage. It is helpful in the treatment of neurotic conditions, stress, fear, paranoia, anxiety, and depression. It improves brain function by increasing physical and mental performance, as well as relieves headaches [339].

### 8.3.11. OREGANO OIL

This essential oil is obtained from oregano (*Origanum vulgare*), a perennial herb belonging to the *Lamiaceae* family. It is also called wild marjoram. This plant was cultivated already in Ancient Greece and Roman Empire. At present, it grows in North Africa, Europe, and Asia. Culinary use of oregano is the most popular. As a spice, it enriches the taste of soups, vegetables, tomatoes, meat dishes, poultry, sausages, and fatty sauces [342]. This plant has also been used in medicine since ancient times. In Greek traditional medicine, it was used in such ailments as: asthma, cramps, diarrhoea, and indigestion, as well as a remedy for colds and maintaining overall health [343].

Oregano essential oil is obtained by steam distillation of dried oregano herb. It contains up to 3% of the essential oil. The obtained oil has a characteristic herbal-green fragrance classified as belonging to the middle note (of the heart). The compounds responsible for the characteristic fragrance are mainly carvacrol and thymol [344]. The compounds are also responsible for the antibacterial properties of oregano oil [345]. Moreover, the composition of the discussed oil includes p-cymene and  $\gamma$ -terpinene (Fig. 112). The latter two are simultaneously precursors of carvacrol and thymol [343]. The contents of the individual components vary depending on the latitude of the oregano cultivation. It is interesting to note that in the case of the oil obtained from the plant cultivated in Turkey, it was found that its composition includes carvacrol (approx. 64%), p-cymene (approx. 13%), linalool (approx. 4%),  $\alpha$ -terpineol (approx. 3%) and terpinene-4-ol (approx. 2%); but thymol was absent completely [344]. Physicochemical properties and composition of oregano oil enabling its quality assessment are contained in the ISO 13171:2016 standard [346]. Exemplary chromatogram of commercial oregano oil is shown in Fig. 113.

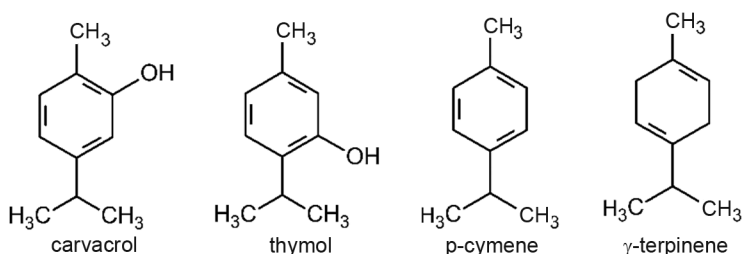


Fig. 112. Selected components of oregano oil



Oregano oil is applied mostly for therapeutical purposes. Most frequently, it is used in a diluted form, for example in edible oils. First of all, it has antiviral and antibacterial properties. It helps to fight the microorganisms responsible for skin infections. Also, it has antiparasitic effect, thanks to which it alleviates digestive problems.

This oil enhances immune system, increases the elasticity of joints and muscles, and cleanses the upper respiratory tract [347].

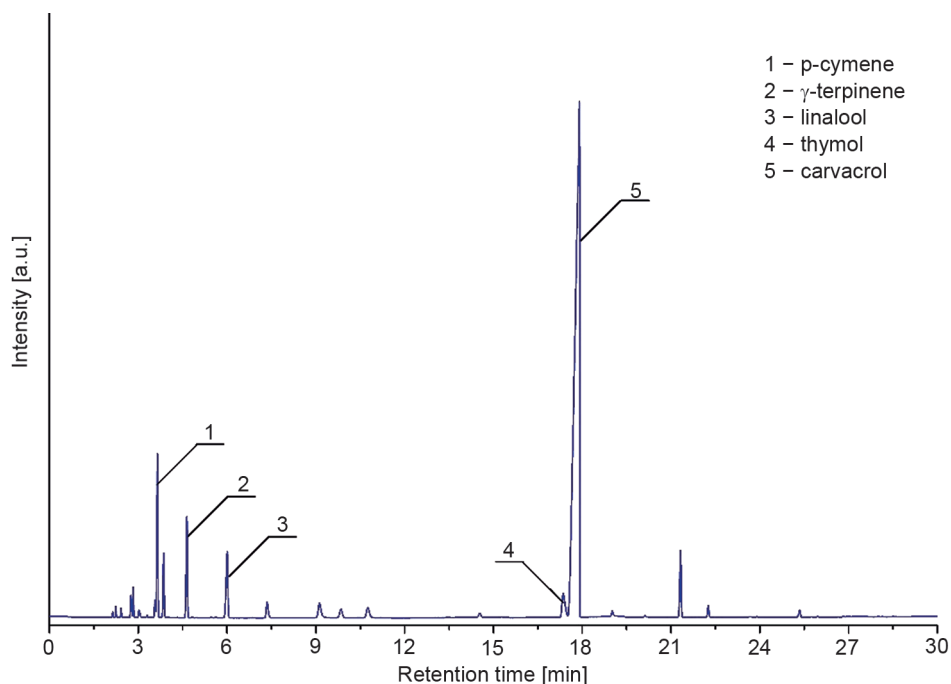


Fig. 113. Exemplary chromatogram of commercial oregano oil

### 8.3.12. BASIL OIL

This essential oil is obtained from various kinds of basil, mostly from great basil, also called sweet basil (*Ocimum basilicum* L.), a plant from the *Lamiaceae* family. Basil grows in the territories of Asia, Africa, and South America. More than 50 species of this plant are known. They differ in the cultivation method, appearance, and composition of aromatic compounds. Probably, the first cultivations of this plant were located in India. At present, basil is cultivated in many Asian countries and in the Mediterranean basin. The largest plantations are found in such countries as: France, Egypt, Hungary, Indonesia, Morocco, the United States, Greece, and Israel [348]. The largest producer and importers of basil oil is the United States.

The price of 1 kg of sweet basil oil amounts to approximately 13 dollars [114]. Mainly three basil varieties are known commercially, from which essential oils and dried leaves are obtained as final products. These are: French basil, having the sweetest fragrance and dark colour (the most valuable), American basil valued for its colour, sweet fragrance, purity and uniform shapes of leaves (very high quality), and Egyptian basil, known also as African basil or Reunion basil, having more camphorous fragrance (the cheapest) [348].

This essential oil is obtained as a result of hydrodistillation of basil leaves and blooming tops. Before the process, the raw material is dried for 1 to 3 days at a temperature below 40°C. The fragrance of the obtained oil will depend on its chemical composition. Basil oil may contain, among others: estragole (methylchavicol), linalool, 1,8-cineol (eucalyptol), linalool, *trans*-anethole, methyleugenol, eugenol,  $\alpha$ -bergamotene, citral, carvacrol (Fig. 114) [349, 350].

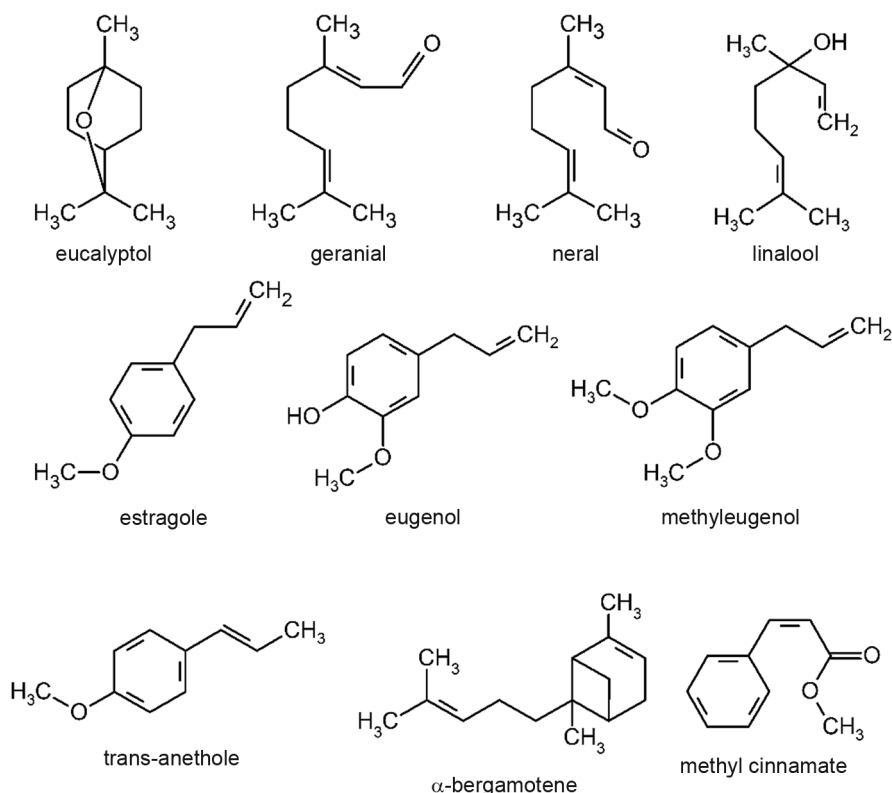


Fig. 114. Selected components of basil oil

The composition of basil oil depends on the chemotype of the raw material. Five chemotypes may be distinguished: Chemotype I, so-called estragole chemotype, contains estragole, also called methylchavicol as the main component (approx. 85%)

and several per cent of 1,8-cineol (eucalyptol). In chemotype II, linalool-estragole chemotype, linalool (approx. 41%) and estragole (approx. 22%) prevail, and also  $\alpha$ -bergamotene is present (approx. 8%). In chemotype III, called also methyleugenol chemotype, this compound is the main component (approx. 74%); additionally, it contains approx. 6% of limonene, 4% of  $\gamma$ -cadinene, and 3% of  $\beta$ -ocimene. The fourth, *trans*-anethole variety, consists of, mostly, *trans*-anethole (75%), linalool (17%), and carvacrol (3%). In the last chemotype, so-called methyleugenol-*trans*-anethole chemotype, mainly methyleugenol (42%) and *trans*-anethole (36%) are present [351]. Physicochemical properties and composition of the estragole chemotype of basil oil, enabling its quality assessment, are contained in the ISO 11043:1998 standard [352].

According to another classification, also taking under consideration the oil's composition, we are dealing with four types of basil oil. Type I is rich in estragole, type II – in linalool, type III – in methyleugenol, and type IV – in methyl cinnamate [353].

Irrespective of the adopted classification, basil oil, so-called European basil oil, is characterised by a high linalool and estragole contents, and is obtained from sweet basil. It has a herbal, fresh and slightly sweetish aroma. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). Exemplary chromatogram of commercial basil oil is shown in Fig. 115.

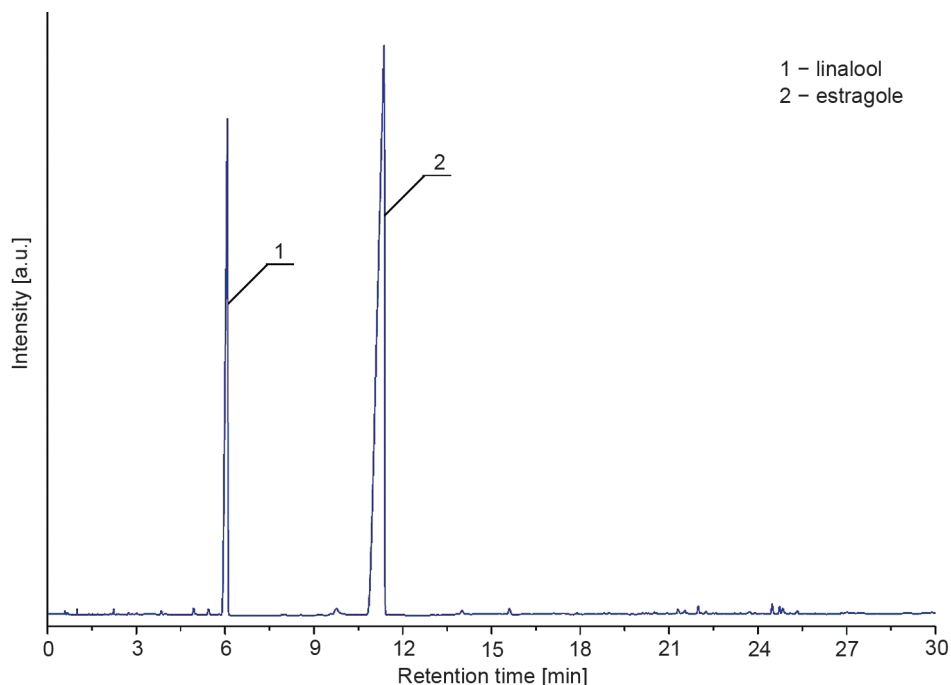


Fig. 115. Exemplary chromatogram of commercial oil from sweet basil

Basil oil combines well with such oils as: lavender oil, ylang-ylang flowers oil, cypress oil, spruce oil, lemon oil, orange oil, and bergamot oil.

It is used in food products, cosmetic products, and perfumery products, oral cavity care and tooth care products. In perfumery products, it is present, among others, in such products as: Euphoria Men Intense (Calvin Klein), The One (Dolce&Gabbana), Hugo XY (Hugo Boss), Hot Water (Davidoff), and Aqua Allegoria Mandarine-Basilic (Guerlain).

Basil oil improves blood circulation. It has an analgesic activity. Frequently, it is used in treatment of arthritis, wounds, burns, contusions, scars, sport injuries, post-operative wounds, sprains, and headaches. It helps with digestion and treats indigestion. It is also widely used in aromatherapy. It has soothing properties, provides clarity and mental strength. It alleviates nervous tension, mental exhaustion, melancholy, migraine conditions, and depression.

### 8.3.13. THYME OIL

This oil is obtained from common thyme herb, called also German thyme, garden thyme, or simply thyme (*Thymus vulgaris* L.), or possibly from Spanish thyme (*T. zygis* L.), plants belonging to the *Lamiaceae* family. Thyme is obtained from both areas where it grows naturally, and thyme plantations in many European countries, such as: France, Switzerland, Spain, Italy, Bulgaria, Portugal, and Greece [354, 355].

Thyme used for production of essential oil in Europe is cultivated mostly in Spain, France, Italy, and Bulgaria. The largest manufacturer of thyme oil is Spain. It is estimated that more than 90% of the oil comes from this country [355]. The price of 1 kg of the oil from Spain amounts to approximately 125 dollars [114].

Thyme oil is obtained by steam distillation of fresh or dried epigeal plant parts. The requirements to be met by the thyme herb to be used for production of the oil are listed in the ISO 6754:1996 standard [356]. First of all, they pertain to conditions of drying, as well as contents of volatile components, affecting significantly the quality of the obtained essential oil. Whole thyme leaves should contain at least 0.5% of the oil, which translates into 5 ml/kg of dried plant material [354]. Typical yield of the oil extraction amounts to approximately 1% and is achieved in the summer season. In the case of winter harvest, this values drops to 0.1%. Obviously, both the yield, and the composition are affected not only by the season, but also the latitude, environmental factors, as well as the distillation conditions. As a curiosity, the example of Switzerland may be named, where the oil is obtained from thyme plantation with the yield of 3% [355]. The oil obtained by distillation has a characteristic herbal-green fragrance belonging to the middle note (of the heart). After application onto a blotter, it is perceptible for 83 hours [357]. The main components of the oil are thymol and  $\gamma$ -terpinene [358, 359]. Apart from thymol (23–60%) and  $\gamma$ -terpinene

(18–50%), the following compounds are present in thyme oil: p-cymene (8–44%), carvacrol (2–8%) and linalool (3–4%) (Fig. 116) [360]. Exemplary chromatogram of commercial thyme oil is shown in Fig. 117.

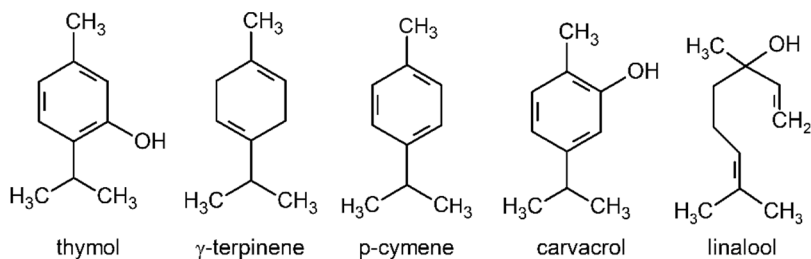


Fig. 116. Selected components of thyme oil

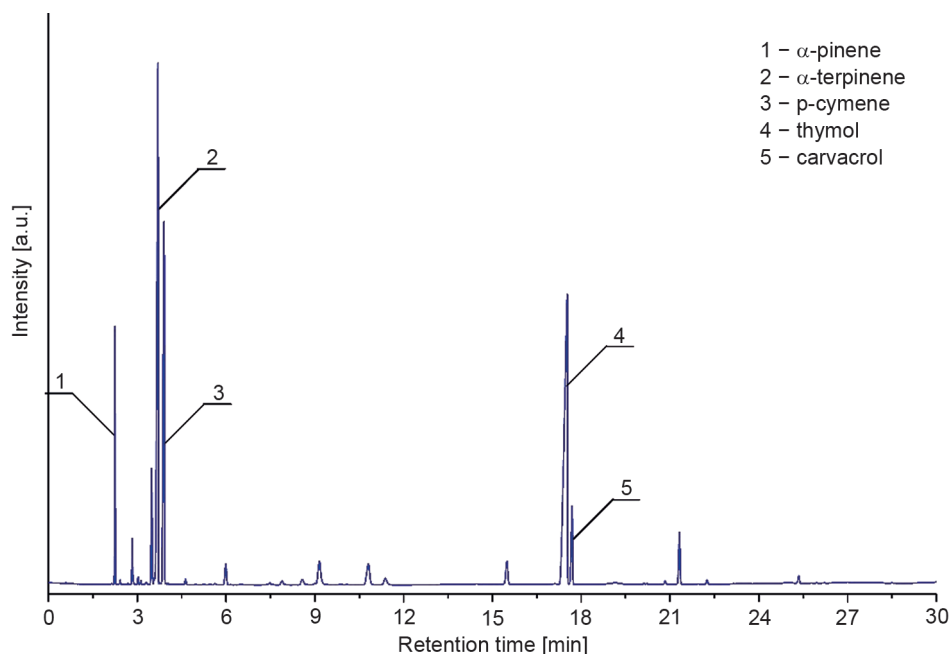


Fig. 117. Exemplary chromatogram of commercial thyme oil

Thyme oil is perfectly miscible with such oils as lavender oil, bergamot oil, lemon oil, grapefruit oil, rosemary oil, or pine oil.

Thyme oil is used by food industry and cosmetic industry. It is also a component of many medicaments. In food products, it is used as a preservative to maintain freshness of processed meat and butter. It is an aromatising additive used in low concentrations in, for example, baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing gum, ice cream, hard candy, and meat products already mentioned above. According to the FEMA data, among all food products, this oil is present

in the largest amount (27 ppm) in hard candy. However, the best known product containing thyme oil is Bénédictine.

In cosmetic products, it is used most frequently in the hydrolate form (tonics, lotions, aromatic waters etc.). It may be found in such perfumery products as: Pure XS (Paco Rabanne), Hugo (Hugo Boss), L'Homme Cologne Bleue (Yves Saint Laurent), The Beat (Burberry), Alien Man (Thierry Mugler), and CH Man Prive (Carolina Herrera). Trace amounts of trans-hex-2-en-1-al (<0.1%) were found in its composition, considered a potential allergen by the IFRA. The recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 2% [357].

This oil is used in the case of skin problems connected with oily skin, acne, dermatitis, eczemas, and insect bites. Also, it soothes such ailments as ischias and rheumatic pains.

Thyme oil may be a source of thymol, which is used, for example, as one of the active ingredients of Listerine® (mouthwash) [355].

#### 8.3.14. BITTER ORANGE LEAF OIL (PETITGRAIN)

Petitgrain is the third kind of the essential oil extracted from the same plant, namely orange. The word “petitgrain” means “little grain” in French. Initially, this oil was obtained as a result of distillation of unripe fruits [361]. Meanwhile, the term “petitgrain” itself pertains not only to the oil obtained from leaves of bitter orange, but also to those obtained from leaves and twigs of other citrus fruits, among which lemon (*petitgrain lemon*), mandarin orange (*petitgrain mandarine*), and bergamot (*petitgrain bergamot*) are the most popular.

The best petitgrain from the quality point of view, obtained from leaves of bitter orange (*C. aurantium*), is manufactured in France [361]. However, its largest producer is Paraguay, where this oil has been manufactured for more than a hundred years. Overall production of petitgrain in Paraguay amounts to 200 tonnes annually, constituting more than 80% of global output. Approximately 98% of the Paraguay's production volume is exported [362]. But petitgrain originating from Paraguay is of lower quality than that from France, because it is extracted from a plant being a hybrid of bitter orange (*C. aurantium*) and sweet orange (*C. sinensis*). Very frequently, petitgrain from leaves of bitter orange is forged using a mixture of the oil from leaves of bitter and sweet oranges, or even replaced with distilled orange oil or oil obtained as a result of steam distillation of unripe fruits and leaves of sweet orange [361].

Petitgrain is obtained by steam distillation of leaves and twigs of bitter orange tree. The first harvest of the raw material for distillation is carried out 5 years after planting and harvesting may last for a period of 35–40 years. Approximately 70–80% of all annual harvest is carried out between October and February, and the remaining 20–30% – in the period from April to June [362]. The yield of the extraction

process of the discussed oil amounts to approximately 0.2%. Bitter orange leaf oil is translucent, its colouring ranges from colourless to yellow and it has a characteristic citrus fragrance with woody notes. This fragrance belongs to the top note (of the head). After application onto a blotter, it is perceptible for 28 hours [363].

Bitter orange leaf oil contains from 91 to 96% of oxygen compounds. Among them, linalyl acetate (over 50%) and linalool (from 22 to 33%) are present in largest amounts. The remaining components are, most frequently, limonene,  $\beta$ -ocimene,  $\beta$ -pinene, and myrcene (Fig. 118). Moreover, presence of small amounts of aldehydes such as citral and hex-2-en-1-al was found in the oil. However, the total aldehydes content does not exceed 2% [131]. The requirements to be met by petitgrain obtained from leaves of bitter orange in France and Paraguay are listed in the ISO standards 8901:2003 [364] and 3064:2015 [365], respectively.

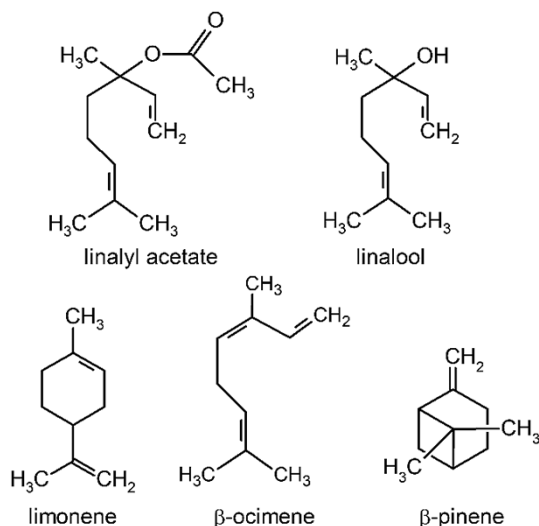


Fig. 118. Selected components of bitter orange leaf oil

Exemplary chromatogram of commercial oil from leaves of bitter orange is shown in Fig. 119.

Petitgrain is perfectly miscible with other oils, among which the following can be named: bergamot oil, cedarwood oil, cardamom oil, clary sage oil, carnation oil, olibanum oil, geranium oil, lavender oil, melissa oil, Neroli oil, orange oil, palmarose oil, rose oil, rosewood oil, sandalwood oil, vetiver oil and ylang-ylang flowers oil [361].

At present, this oil is widely used by the cosmetic industry, particularly the branch dealing with production of perfumery products, pharmaceutical industry, and food industry.

Cosmetic industry is the main recipient of petitgrain. It finds application as an ingredient of scent compositions for aromatisation of other products, but also is

a component of perfumery products, especially toilet waters and colognes, among which, the following can be named: Vision In A Dream Psychedelic (Clive Christian), Dio Addict (Christian Dior), Fleur d'Oranger Lavande Petit Grain (Yves Rocher), Lalique White (Lalique), Aqua Pour Homme Edition Limitee (Bulgari), Flor de Azahar (Zara), and Orange Leaves Eau de Cologne (L'Occitane en Provence). The main components of the oil include linalool. This compound may undergo oxidation easily, forming a peroxide. In this connection, an antioxidant (BHT or  $\alpha$ -tocopherol) should be added to the product. Moreover, the composition of petitgrain includes also compounds considered potential allergens, among which citral (<1%) and hex-2-en-1-al (<0.1%) are noteworthy.

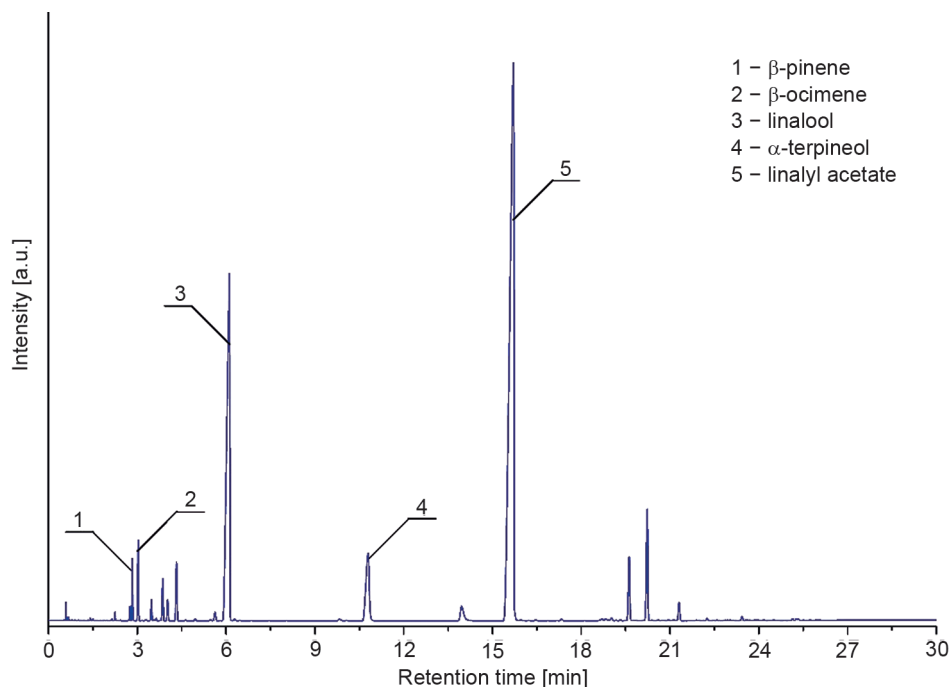


Fig. 119. Exemplary chromatogram of commercial oil from leaves of bitter orange

Because of this fact, the recommended maximum content of petitgrain in a fragrance concentrate is 15% [363].

Bitter orange leaf oil is used in small amounts in food industry. It finds application mainly as an aromatising ingredient in the production of baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, spices, dairy products, ice cream, jellies and puddings, and hard candy. According to the FEMA recommendations, the largest amount (17 ppm) of this oil can be present in baked products [270].



Petitgrain obtained from leaves of bitter orange is also recommended for use in aromatherapy. This is especially true for treatment of depression, because it alleviates anxiety, excitement, panic attacks, and stress. Additionally, supports the treatment of acne and athlete's foot [361, 366].

### 8.3.15. EUCALYPTUS OIL

This essential oil is obtained from southern blue gum (*Eucalyptus globulus* Labill.), a tree species belonging to the myrtle family (*Myrtaceae*). There are 800 of *Eucalyptus* species, including hybrids, but only 1% of them finds industrial application. *Eucalyptus* trees originate from Australia, where they have been known mostly as therapeutical plants. Australian natives used *Eucalyptus* for treatment of all wounds and injuries. At present, these trees may be found in the territories of North and South Africa, Asia and South Europe. Interspecific hybrids grow in Brazil, Congo, China, Indonesia, and South Africa. Moreover, small plantations are located in Philippines, Thailand, Malaysia, and South America (Argentina, Chile, Paraguay, and Uruguay) [367].

Southern blue gum is one of the most popular *Eucalyptus* species. It is a tree originating from southeastern Australia (Tasmania and southern Victoria). In the mid-19<sup>th</sup> century, this plant emerged in south-western Europe (Spain, Portugal) and North Africa, where it was planted for industrial purposes, mainly as a woody raw material and for production of chemical paper pulp. Currently, it is the main raw material for paper industry, cultivated all over the world in the areas with moderate climate (from Australia, to Asia, to Africa, to even North America). For example, eucalyptus forests in Europe occupy 1.3 million hectares, mostly in the Iberian Peninsula (more than 80%), France, and Italy [212]. The market of eucalyptus oil is dominated by China, producing up to 80% of the commercially available oil. In 2018, the production volume in this country was evaluated at 10,000 tonnes, and it constitutes a several-dozen per cent increase in comparison with 2017 (6,500 tonnes) [114]. Chinese plantations are located mostly in the southern part of the Yunnan province. Production of eucalyptus oil by steam distillation of leaves is not the main reason for planting eucalyptus trees, although, as mentioned, China is the largest producer of the oil. In China, these trees are commonly used for construction of wooden roofs in mines. Eucalyptus trees mature after five years of growth. To accelerate their growth, the foliage should be trimmed periodically. Thus, regardless of whether the oil is obtained or not, trimming of leaves is necessary. It is done twice a year for the first three years, and then this work can be done once a year [368]. The price of 1 kg of the oil from southern blue gum produced in China amounts to 24 dollars [114].

This oil is extracted from fresh eucalyptus leaves in the steam distillation process. The content of the oil in the plant material is evaluated at not less than 2%.

Distillation of the oil is carried out mainly in western and south-western parts of the Yunnan province, in small distilleries. The obtained raw oil is subjected to rectification in larger processing plants, of which there are about 10. They may process even 20,000 tonnes of raw eucalyptus oil annually and are able to deliver oil with any purity degree required by the customer, starting from 80% [368]. The yield of the process ranges from 1.3 to 2.7% [367]. The oil from southern blue gum is colourless; it has an oily consistency and a characteristic intense mint-camphor fragrance belonging to the top note (of the head). This scent is so strong that it repels mosquitoes, flies, fleas, and other insects. It is perceptible for less than 4 hours after application onto a blotter [369]. The characteristic fragrance results from the presence of 1,8-cineol (eucalyptol). This compound is the main component of the oil from southern blue gum [370, 371, 372]. Its content may reach even 84%. Moreover, the composition of the oil includes:  $\alpha$ -pinene, limonene, p-cymene, and globulol (Fig. 120). Obviously, as in case of other essential oils, the contents of the individual compounds may vary in rather broad range. The requirements for physicochemical properties and composition of raw and rectified oil from southern blue gum are

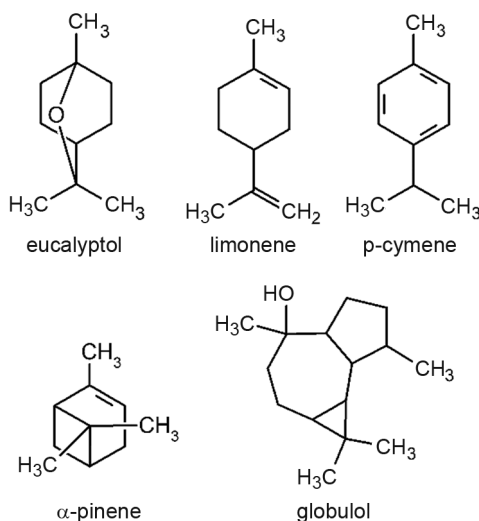


Fig. 120. Selected components of eucalyptus oil

listed in the ISO 770:2002 standard [373]. Exemplary chromatogram of commercial eucalyptus oil is shown in Fig. 121.

Eucalyptus oil is used in many fragrance compositions. It is well miscible with hyssop oil, cedar oil, rosemary oil, thyme oil, lavender oil, lemon oil, melissa oil, lemongrass oil, pine oil and, rose oil.

It has applications in pharmaceutical industry, cosmetic industry, household chemistry, perfumery industry, and food industry. Moreover, it is used in aromatherapy. It is also a component of insect repellents as well as biopesticides.

In cosmetic products and household chemistry, eucalyptus oil is present in, among others: soaps, detergents, ecological cleaning agents. It is used in production of ointments, lotions, creams, and as a component of toothpastes and mouthwashes.

There are no IFRA-issued limitations relating to usability of this oil in cosmetics. Meanwhile, the recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 20% [369].

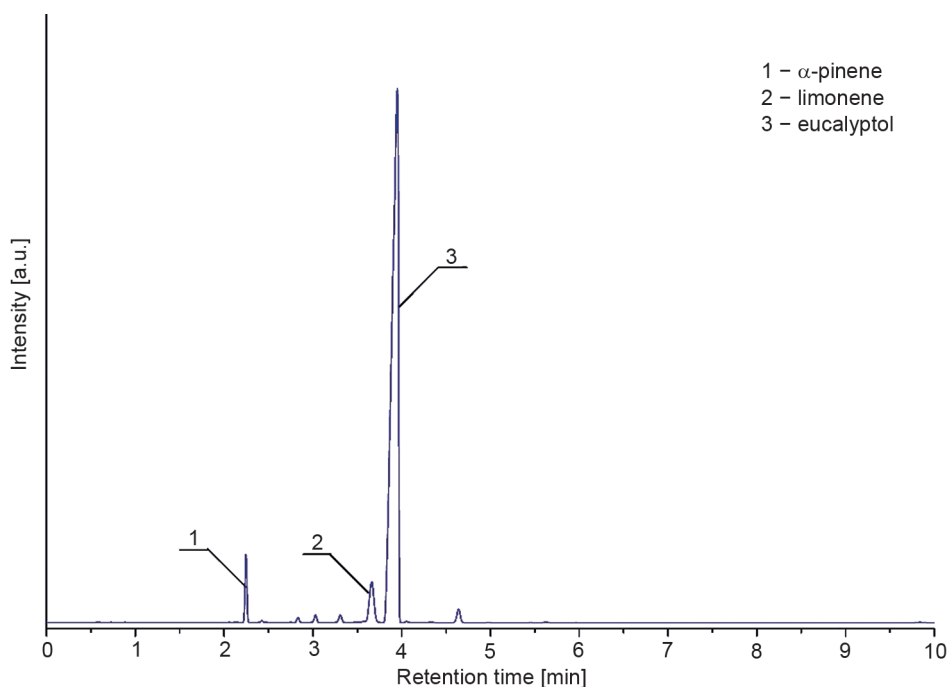


Fig. 121. Exemplary chromatogram of commercial eucalyptus oil

In food products, eucalyptus oil is used in small amounts as an aromatising ingredient, mostly in the production of baked products, liquors and non-alcoholic beverages, dairy products, ice cream, and hard candy. According to the FEMA recommendation, the highest content of this oil (130 ppm) may be present in hard candy [369]. Its presence in food products prevents from spoilage (antimicrobial properties).

In the case of application of eucalyptus oils for pharmaceutical purposes, content of 1,8-cineol (eucalyptol) of at least 70% is required. Oils obtained from some *Eucalyptus* species contain even from 80 to 95% of this compound. In the case of oils with a low eucalyptol content, it is added in an amount which enables reaching the required minimal content. Such oils find application in, first of all, preparations against cough and influenza symptoms. These are mostly drops, tablets, ointment, and inhalants.

Eucalyptus oil is also used in aromatherapy. Added to a bath, it has relaxing and regenerating effects. It purifies, improves mood, soothes aching muscles and joints, cares for hair and promotes their growth.

### 8.3.16. TEA TREE OIL

This essential oil is obtained from leaves and twigs of tea tree (*Melaleuca alternifolia* Cheel), a plant belonging to the myrtle family (*Myrtaceae*). Also two other species may be used as the raw material, namely snow-in-summer, also called narrow-leaved paperbark or flax-leaved paperbark (*M. linariifolia* Sm.), and creek tea-tree (*M. dissitiflora* Muell.) [374]. Tea trees originate from Australia (New South Wales). Their name, having nothing in common with actual tea plant, is due to Captain James Cook. Till 1770, they were completely unknown in the West. However, Aborigines used an infusion from leaves for medicinal purposes, among others. Following their example, Captain Cook used the leaves of this tree to brew a drink replacing tea. The obtained infusion had anti-scurvy properties.

Tea tree leaves were used by the natives for cuts, abrasions, burns, insect bites and infections. The first official information about their use as a medication by a doctor was published in "Medical Journal of Australia" in 1930. A surgeon from Sidney wrote about acceleration of wound healing, as well as antiseptic properties of an infusion from tea tree leaves.

During World War II, tea tree oil was used in ammunition factories in cutting machines to protect the workers' hands from infections caused by the contact with sharp metal snips [375].

At present, tea trees grow in Australia (states of New South Wales and Queensland), as well as Brazil, China, Indonesia, Kenya, Malaysia, Madagascar, South Africa, Tanzania, Thailand, the United States, and Zimbabwe [374]. The price of 1 kg of tea tree oil amounts to approximately 38 dollars [114].

Plants with low 1,8-cineol (eucalyptol) content are used for production of the oil. From among three chemotypes of *M. alternifolia*, chemotype I rich in terpinene-4-ol and containing up to 10% 1,8-cineol is used for this purpose. On the other hand, chemotype II is 1,8-cineol-rich, and chemotype III is terpinolene-rich [374, 376]. Both twigs, and leaves are raw materials for production of the oil. It is obtained by steam distillation of comminuted raw material. The yield of the oil extraction is approx. 0.6%. The obtained oil has a bright yellow colour and tart herbal-earthly, slightly acrid fragrance, classified as belonging to the top note (of the head). It is perceptible for 44 hours after application on a blotter [377].

The main component of the tea tree oil is terpinen-4-ol. Content of this compound in the oil amounts to more than 40%. Other components are  $\gamma$ -terpinene (approx. 20%) and  $\alpha$ -terpinene (approx. 20%). Moreover, the oil contains a few per cent of  $\alpha$ -terpineol, 1,8-cineol (eucalyptol), and  $\alpha$ -pinene (Fig. 122) [378].

The chemical composition of commercial tea tree oil was regulated by the International Standards Organization (ISO) in 1996. Despite the fact that it contains more than 100 of various components, the ISO 4730:2004 standard requires presence of only most important 15 of them so as to the oil can be called tea tree oil [379, 380]. The standard defines also that the terpinene-4-ol content should be in the range of 30 to 48%, while in the case of  $\gamma$ -terpinene, this value must be in the range of 10–28% [381].

Exemplary chromatogram of commercial tea tree oil is shown in Fig. 123.

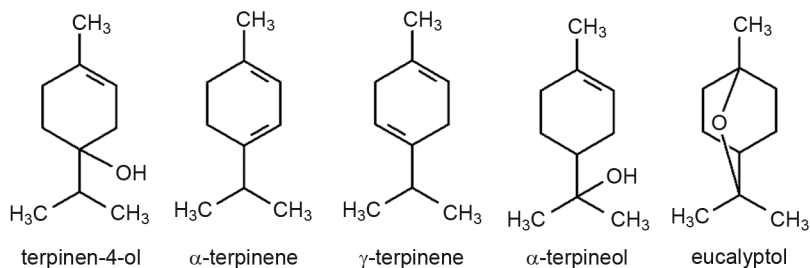


Fig. 122. Selected components of the tea tree oil

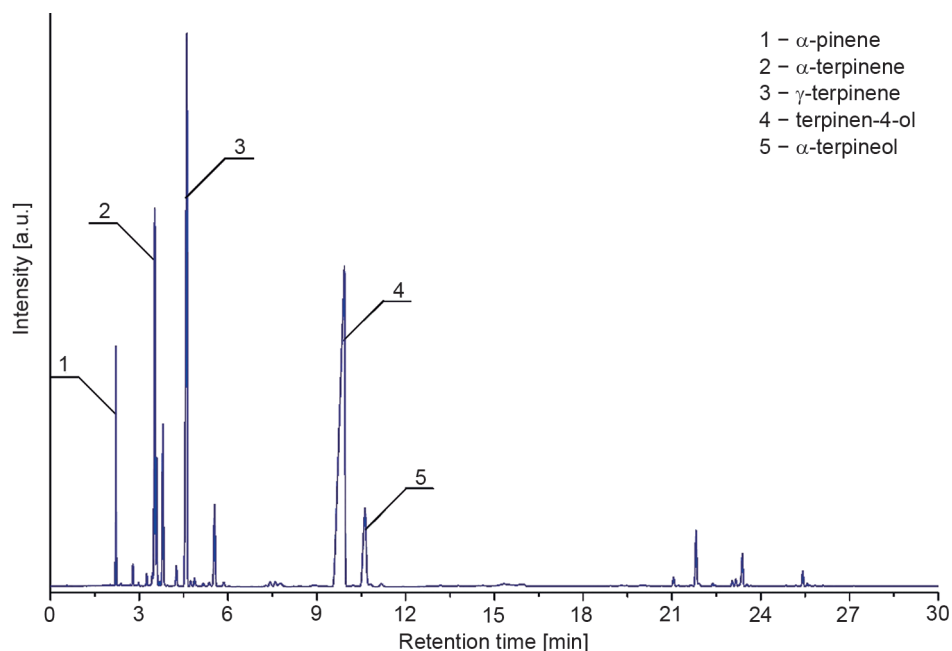


Fig. 123. Exemplary chromatogram of commercial tea tree oil

This oil is often mixed with such oils as: lavender oil, lavandula oil, clary sage oil, pine oil, ylang-ylang flowers oil, geranium oil, marjoram oil, clove oil, and nutmeg oil.

Tea tree oil is commonly used in medicine and aromatherapy, as well as in cosmetic products and food products.

In medicinal preparations, it is used for common cold, influenza, viral infections. Moreover, it finds application in skin infections, mycosis, and acne. It also alleviates burns. Tea tree oil is one of the few oils which may be used without dilution. It applies to topical administration.

In cosmetic industry, it is used, most frequently, in so-called cosmeceutics (cosmetics with therapeutical properties), among which, the following can be named: antiseptic creams, deodorants, soaps, powders, shampoos (most often, for oily hair), hair conditioners, toothpastes, and mouthwashes, as well as intimate hygiene products, and many others. It is rarely used in perfumery products. Most frequently, it is a carrier of herbal note then. However, there are no IFRA-issued limitations relating to usability of this oil. The recommended maximum content of tea tree oil in a fragrance concentrate is 3% [377].

In the case of food industry, this oil may be an ingredient of various products. However, its contents in food products are not high (of the order of several dozen ppm). Among this products, the following can be named, among others: baked products, liquors and non-alcoholic beverages, breakfast cereals, cheeses, chewing gum, jams, frozen dairy, soups, sugar substitutes, processed vegetables, instant coffee, jellies and puddings, and many, many others [377].

The last application increasing the demand for tea tree oil is aromatherapy. This oil is used, depending on the situation, in a pure form (topically) or in a diluted form (tea tree oil as an additive to cosmetics): baths, massages, douching, lavage [375].

### 8.3.17. NIAOULI OIL

Niaouli oil is obtained from leaves and young shoots of the evergreen niaouli bush (*Melaleuca quinquenervia*), otherwise called broad-leaved paperbark, paper bark tea tree, or punk tree. The name “paperbark” is connected with the fact that this tree loses intensely its thin white bark which can be found around it in the form of thin sheets resembling paper. The plant belongs to the myrtle family. It is closely related with tea tree and cajeput tree. Its size (20 m) matches that of the eucalyptus trees. Niaouli originates from New Caledonia [382]. At present, it grows in the regions of Pacific (Australia, New Caledonia, Malaysia, Vietnam) and Indian Ocean (Indonesia, Papua New Guinea, Madagascar), and in Africa (Egypt, Cameroon, Benin), as well as Florida [383]. In the beginning of the 20<sup>th</sup> century, cultivation of niaouli in Florida began, for the swamp reclamation. This decision proved to be wrong – the species dominated the landscape in a short time. It happened due to the amazing fertility of niaouli: the tree blooms several times a year and is producing a vast number of seeds non-stop. Also, the tree grows new sprouts from pieces of trunk and roots left in the ground after cutting [384].

Madagascar is the largest of all producers of niaouli oil. It is estimated that approximately 10 tonnes of this oil is produced annually in this country, with the majority exported to Europe and the United States. Niaouli tree and its oil have a long history of applications for numerous purposes in many cultures. In New Caledonia, they are credited with anti-malaria activity. It is connected with the presence of odoriferous components emitted by growing niaouli trees to the air. Niaouli oil is also used for purification of freshwater sources. In the Middle East, it is used for preparation of infusions helping in intestinal diseases. In French hospitals, it was used in obstetrics and gynaecology.

Niaouli oil is obtained by steam distillation, using leaves and young shoots as the raw material. It has a scent resembling eucalyptus oil, with a camphoric note [385]. This fragrance belongs to the top note (of the head). Similarly as in the case of eucalyptus oil, rosemary oil and cardamom oil, 1,8-cineol (45–65%), also called eucalyptol, is responsible for the characteristic aroma of niaouli oil (Fig. 124). This resemblance of the composition is often used for forging niaouli oil with the oil obtained from eucalyptus. Moreover, viridiflorol,  $\alpha$ -terpineol,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and limonene were found in its composition [386]. Exemplary chromatogram of commercial niaouli oil is shown in Fig. 125.

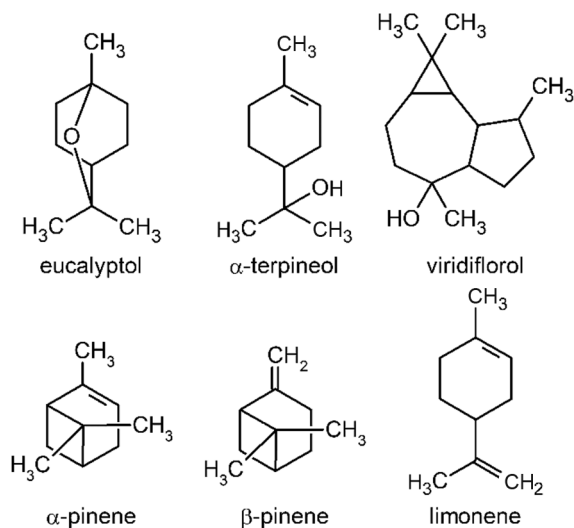


Fig. 124. Selected components of niaouli oil

Niaouli oil is often mixed with such oils as juniper oil, lavender oil, lemon oil, lime oil, rosemary oil, and myrtle oil.

As mentioned above, this oil has a long history of use. It is applied frequently in the production of pharmaceuticals, odoriferous substances, and antiseptics. On the other hand, it has no use in food products.

Most often, it is used in cosmeceutics, as well as perfumery products. In the latter case, it is an ingredient of toilet waters and colognes with floral, woody, citrus, and chypre notes. It is a popular substitute for tea tree oil.

The composition of niaouli oil includes a small amount of benzaldehyde (<0.50%), which is a subject to a limitation of use according to the IFRA, because of its sensitising properties.

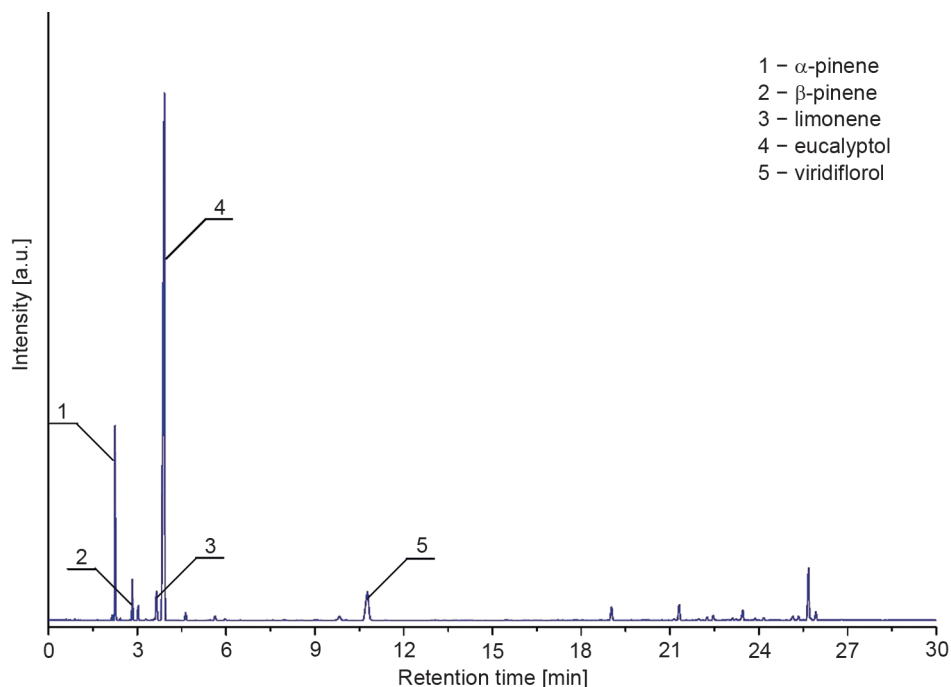


Fig. 125. Exemplary chromatogram of commercial niaouli oil

In aromatherapy, it has similar applications as tea tree oil, but unlike it, is milder and less sensitising in contact with the skin. Therefore, it is the best choice for persons with sensitive skin. It is used in common cold, cough and other infections, and enhances one's immunity. It alleviates joint and muscle aches, and pains related to blood circulation and heart diseases. Also, it improves the clarity of thinking and concentration. Moreover, it is used in case of breathing difficulties connected with bronchitis, asthma, and paranasal sinusitis. Most frequently, it is applied then in the form of blends with other essential oils, such as: peppermint oil, eucalyptus oil, pine oil, or myrtle oil. Rubbed into the skin, it warms up, and then exhibits anaesthetic and analgetic effects [385].



### 8.3.18. CAJEPUT OIL

Cajeput oil is obtained from fresh leaves of cajeput tree (*Melaleuca leucadendra* L.), called also weeping paperbark, long-leaved paperbark, or white paperbark and belonging to the myrtle family (*Myrtaceae*). This is the same family as in case of eucalyptus, tea tree, and niaouli described in previous subsections. Cajeput tree occurs in tropical climate. It grows wild in Malaysia, Indonesia, Australia, Papua New Guinea, southern Cambodia, Vietnam, and Thailand [387, 388]. It is cultivated as an ornamental tree in many regions. Therapeutical properties of cajeput tree leaves have been known for a long time. Aborigines prepare aromatic infusions from its leaves and buds, and they have used its leaves for wound care and inhalations.

Cajeput essential oil is obtained from leaves of cajeput tree growing mostly in Maluku Islands (an archipelago in the eastern part of the Malay Archipelago), West Timor, and Java (Indonesia), as well as northern Australia [388]. It should be mentioned that this oil was one of the first products imported to Europe. We owe this to Dutch merchants who achieved it in the 18<sup>th</sup> century. The largest manufacturer of cajeput oil is Indonesia. It is estimated that in 2014, from 300 to 350 tonnes of this oil were produced in this country. Vietnam comes second with the production output of 100 tonnes [388]. 1 kg of cajeput oil from Vietnam costs 44 dollars [114].

Cajeput oil is obtained by the steam distillation process of fresh leaves and twig tops of cajeput tree. Typically, from 0.4 to 1.2 kg of the essential oil is obtained from 100 kg of fresh plant material. It has a pale green to yellow colour and a scent belonging to the herbal fragrance group, resembling a combination of tea tree and eucalyptus. It belongs to the top note (of the head). The fragrance is perceptible for 144 hours after application on a blotter [389].

Eucalyptol (1,8-cineol) is the main component of cajeput oil, with contents which may range from 45 to 65%. It is responsible for the characteristic herbal fragrance of the oil. Four chemotypes of cajeput tree are known. The first chemotype contains eucalyptol (64.3%) as the main component, for the next two, it is methyleugenol (99%) and methylisoeugenol (88%), respectively. Meanwhile, the fourth chemotype contains both 1,8-cineol (21.3%), and viridiflorol (28.2%) [390]. The first, eucalyptol-rich variety is most popular, which is connected with its pharmaceutical activity [391].

Apart from 1,8-cineol, cajeput oil contains:  $\alpha$ -terpineol (9–16%), limonene (3–6%), linalool (3%), and  $\gamma$ -terpinene (0.7–3%) (Fig. 126) [388]. Exemplary chromatogram of commercial cajeput oil is shown in Fig. 127.

Cajeput oil is well miscible with, among others, such oils as bergamot oil, cypress oil, juniper oil, lemon oil, orange oil, pine oil, rosemary oil, and thyme oil.

Most frequently, it is used in cosmetic products and, in moderate amounts, in food products, medications and aromatherapy.

In cosmetics, it finds application as an odorant, an ingredient of skin protection preparation, as well as for topical alleviation of ailments, as a soothing agent. Also, it is used in mouthwashes.

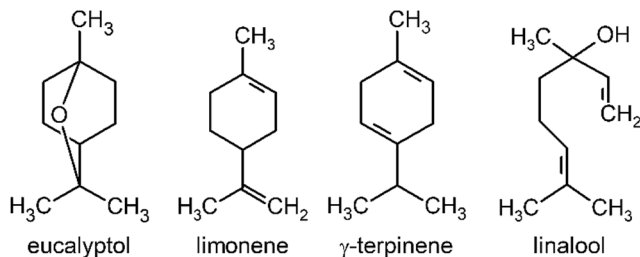


Fig. 126. Selected components of cajeput oil

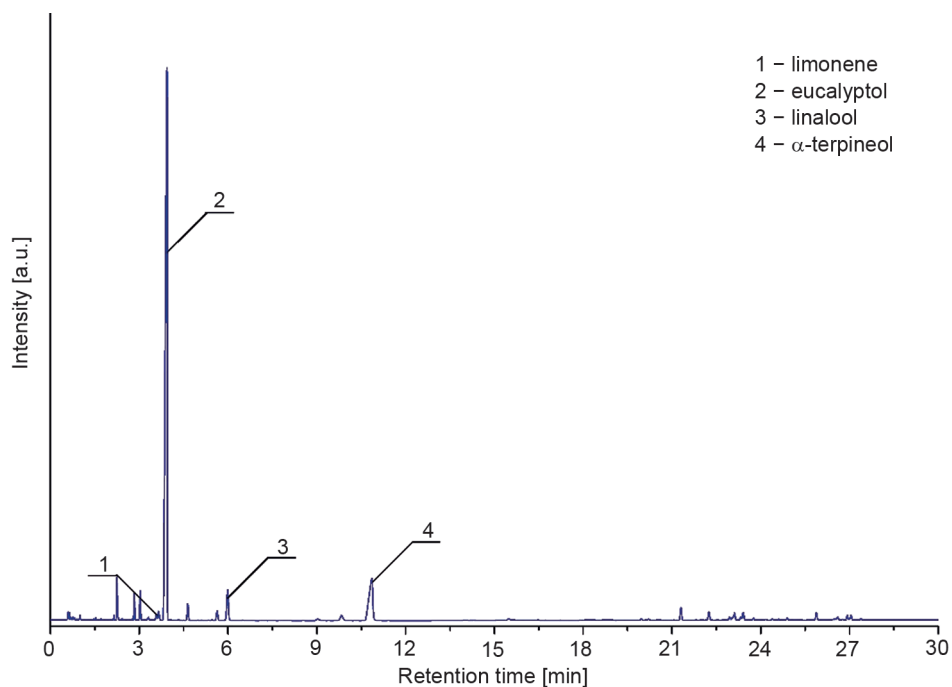


Fig. 127. Exemplary chromatogram of commercial cajeput oil

The described oil contains one compound considered potential allergen by the IFRA, namely geraniol (<0.40%). The recommended maximum content of cajeput oil in a fragrance concentrate is 8% [389].

In small amounts this oil is used also in food products, such as baked products, non-alcoholic beverages, dairy products, fruit ice cream, and hard candy. In the listed products, the highest content of cajeput oil according to the FEMA recommendation can be found in hard candy, 13 ppm [389].

In aromatherapy, this oil is used in mucolytic diffusers (for dilution of mucus in the respiratory tract). Moreover, it is applied in treatment of whooping cough, influenza, common cold, bronchitis, parasitic diseases, sinusitis, bacterial and fungal skin diseases. Oral application is limited to small amounts used as an expectorant, antiseptic, cholagogue, antispasmodic, and antiparasitic [389].

### 8.3.19. WINTERGREEN OIL

This essential oil is obtained from leaves of a bush called eastern teaberry (*Gaultheria procumbens*), a plant belonging to the heather family (*Ericaceae*). It is called also checkerberry, boxberry, or American wintergreen. Eastern teaberry is a plant originating from North America. It is thought that the American Indians have been the first to discover its application for the relief of muscle and joint pains. That is why the plant was called “mountain tea”, because an infusion made of its leaves was consumed by them [392]. Eastern teaberry is used also as a ornamental plant.

Wintergreen oil is obtained by the steam distillation process of dried leaves of eastern teaberry. It is because the dried plant material contains more methyl salicylate. The oil is obtained with a yield of 0.5–0.8% [392]. It has a characteristic mint fragrance, perceptible for 8 hours after application onto a blotter [393]. Methyl salicylate, with content in the oil reaching 99% [394], is responsible for this characteristic scent. Gaultherylene in another component of wintergreen oil (Fig. 128). In fact, it is a precursor of methyl salicylate. Moreover, the presence of trace amounts of  $\alpha$ -pinene, myrcene, and delta-3-carene was found in the oil [395]. Exemplary chromatogram of commercial wintergreen oil is shown in Fig. 129.

Wintergreen oil is miscible with many other oils, giving a synergic effect. The following oils may can be named as examples: oregano oil, mint oil, thyme oil, ylang-ylang flowers oil, narcissus oil, and vanilla oil.

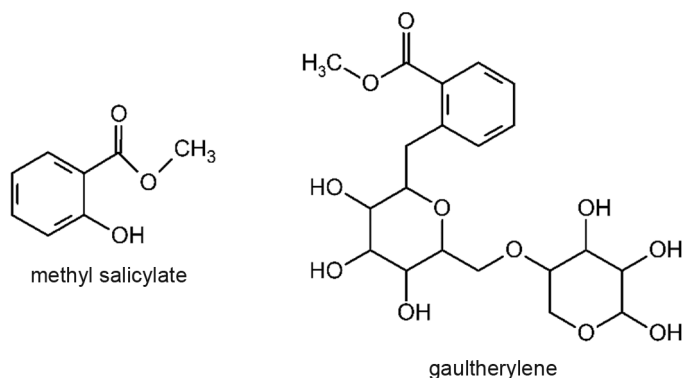


Fig. 128. Selected components of wintergreen oil

Wintergreen oil was used as a source of salicylic acid, yielding aspirin (acetylsalicylic acid) as a result of acetylation in the presence of sulfuric(VI) acid [396]. Currently, its role as a raw material in the pharmaceutical industry decreased. It is connected with the fact that synthetic salicylic acid is cheaper than the acid obtained from wintergreen oil [392].

This oil is used in medicine, cosmetic products and food products.

In medicine, most often, it is used as a component of various types of anti-arthritic ointments and pain relievers for muscles and joints. These therapeutical properties mostly result from the presence of methyl salicylate [392].

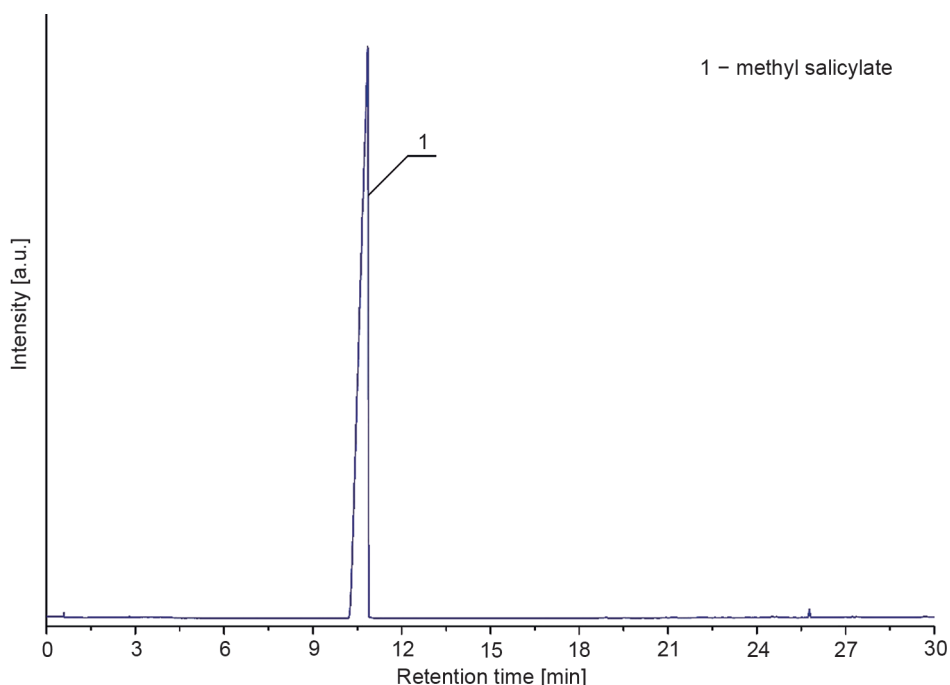


Fig. 129. Exemplary chromatogram of commercial wintergreen oil

Wintergreen oil is used in small amounts in cosmetic products. It is connected with the fact that in larger amounts, this oil may increase blood pressure and cause renal failure when overdosed. Most frequently, it is used as an aroma in toothpastes, as well as, in trace amounts, in perfumery products included into the floral group, based on narcissus, ylang-ylang, lily, or gardenia. Moreover, it may be found in herbal, woody, or fern compositions [393]. Owing to the presence of methyl salicylate, the content of this oil in cosmetic products should not exceed 0.13%, according to the IFRA recommendations. The recommended maximum content of the oil in a fragrance concentrate is 3%.

In the case of food products, wintergreen oil is used as an aromatising ingredient in, among others: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, frozen dairy, ice cream, and hard candy. According to the FEMA information, the largest amount (3,900 ppm) of this oil is used for aromatisation of chewing gum [393]. This chewing gum group includes popular Winterfresh chewing gum from Wrigley.

In the case of aromatherapy, wintergreen oil is used only externally and only in small amounts, which results from the presence of methyl salicylate mentioned above. The oil has the following properties: analgetic, soothing, antirheumatic, anti-arthritic, antispasmodic, antiseptic, carminative, diuretic, and other.

### 8.3.20. CYPRESS OIL

This essential oil is obtained from young twigs of Mediterranean cypress (*Cupressus sempervirens*), a plant belonging to the cypress family (*Cupressaceae*). It originates from the Mediterranean basin. The Mediterranean cypress grows in Southeast Africa (Libya, Tunisia), in the Middle East (Iran, Palestine, Jordan, Lebanon, Syria, Iraq, and Turkey), Southern Europe (Greece and Italy), and North America [212, 397].

Cypress is a tree mentioned already in the Bible. In Ancient Greece and Rome, the cypress tree was dedicated to gods of death and the underworld. Cypress trees are cultivated both for their valuable wood, and to obtain the essential oil. Cypress wood is hard and strong, and is used for furniture production to the present day. An interesting fact is that this wood was used for the doors of St. Peter's Basilica in the Vatican City.

On the other hand, cypress oil has been used in traditional medicine for a very long time, as well as for ornamental and construction purposes. Cypress twigs decoctions were used externally in common cold, cough, and bronchitis. The essential oil was used as an antiseptic and antispasmodic, as well as in cases of bothersome cough.

The oil is obtained by the steam distillation process of young cypress twigs. The yield of the oil extraction is approx. 0.50%. The price of 1 kg of the oil amounts to approximately 40 dollars [114]. The obtained product has a fresh herbal-woody fragrance, perceptible for 44 hours after being applied onto a blotter [398]. This fragrance belongs to the middle note (of the heart). The requirements to be met by cypress oil are listed in the ISO 20809:2017 standard [399].

24 various chemical compounds have been identified in the composition of cypress oil. Volatile compounds account for approximately 93% of all components present in the oil. More than 85% of them are monoterpenes. Additionally, 4% of oxygen monoterpenes (monoterpenoids), as well as 3% sesquiterpenes and 2% of their oxygen derivatives occur in it [400]. Main components of the cypress oil are as follows:  $\alpha$ -pinene (49%), delta-3-carene (22%), limonene (5%) and  $\alpha$ -terpinolene (5%) (Fig. 130). Moreover, also the presence of the following has

been found, among others: camphene,  $\beta$ -pinene, myrcene, p-cymene,  $\gamma$ -terpinene, carvacrol, and  $\beta$ -caryophyllene [397]. Exemplary chromatogram of commercial cypress oil is shown in Fig. 131.

Cypress oil is very well miscible with such oils as bergamot oil, grapefruit oil, lavender oil, lemon oil, pine oil, and sandalwood oil.

It is used in cosmetics, medicine and aromatherapy. On the other hand, it has no application in food products.

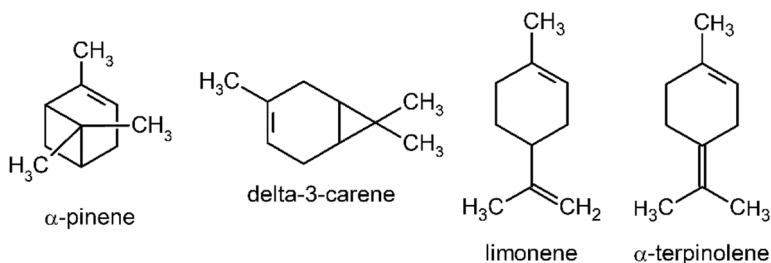


Fig. 130. Selected components of cypress oil

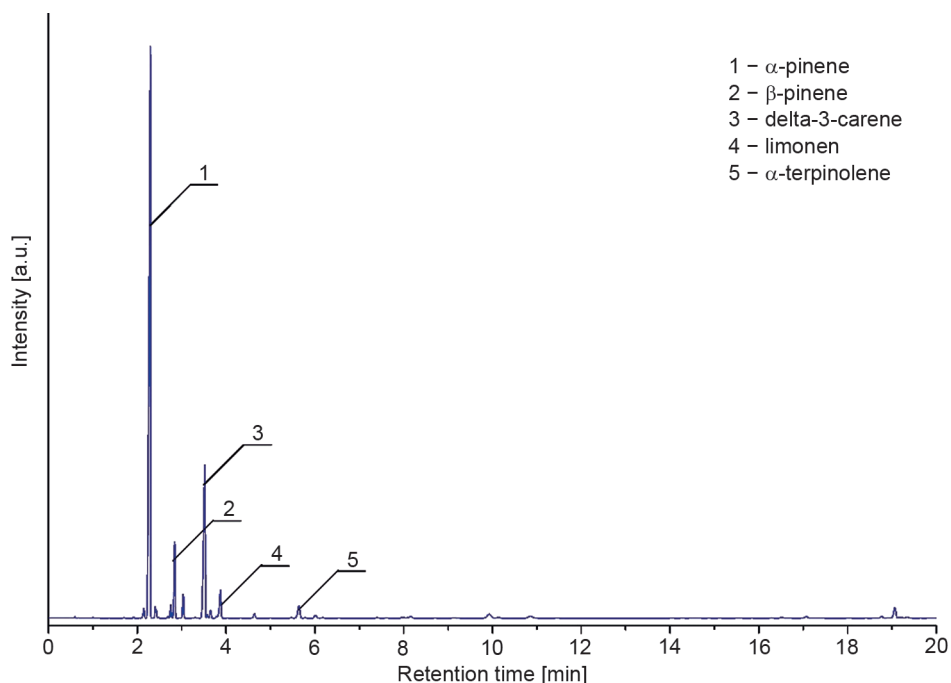


Fig. 131. Exemplary chromatogram of commercial cypress oil

Cypress is considered a medicinal plant. Its dried leaves are used in stomach aches, as well as in diabetes treatment. Meanwhile, dried fruits are applied for treatment of inflammations, toothache, laryngitis, and as a contraceptive. Moreover, its seeds

found application in treatment of wounds, ulcerations, bruises, eczemas, pustules and skin rash, and the essential oil from leaves is used externally and has antirheumatic, healing, antispasmodic, anaphoretic, antitussive, astringent, calming, and antiseptic properties. It regulates metabolism of fluids and regenerates the nervous system. Also, it may be used as an insect repellent and a component of insecticides [401].

Apart from applications in medicine and pharmacy, cypress oil is used as an ingredient of cosmetic products such as perfumery products, soaps, gels, foams, and tonics. First of all, it is present in anti-cellulite cosmetics. Moreover, it is used in various types of feet care creams, as well as in preparation for the capillary skin care.

Additionally, cypress oil finds application in perfumery industry, as an ingredient of scent compositions, for instance forest, fern, or chypre. It is used for preparation of hydrolates (lotions, tonics, aromatised waters etc.). The recommended maximum content of cypress oil in a fragrance concentrate is 2% [398].

### 8.3.21. CINNAMON LEAVES OIL

After orange, cinnamon is another example of a plant which can be used for production of various kinds of essential oils, having significantly different properties. Leaves, bark, and roots may be used as raw materials. The cinnamon plant group includes more than 300 various aromatic trees and shrubs. Only four species are economically significant to a high extent, considering their broad range of applications, particularly as spices in cuisines of many countries. These are: Ceylon cinnamon tree (*Cinnamomum verum* or *C. zeylanicum*) called also true cinnamon tree, Chinese cinnamon (*C. cassia*) called also Chinese cassia, Vietnamese cinnamon (*C. loureiroi*), and Indonesian cinnamon (*C. burmanni*) [402]. Among the four species mentioned above, the first two are utilised in production of essential oil on a large scale.

This essential oil is obtained from leaves of Ceylon cinnamon tree (*C. zeylanicum*), a tree species belonging to the laurels family (*Lauraceae*).

Ceylon cinnamon tree is cultivated mainly in Sri Lanka, but it can be found also on plantations in India, the Caribbean, and Brazil. On the other hand, Chinese cinnamon grows on plantations in China, Indonesia, Vietnam and many countries of Southeast Asia [403]. It is estimated that approximately 60–70% of commercially available cinnamon comes from Sri Lanka. Meanwhile, the area of cinnamon trees plantations amounts to 25,000 hectares. This country is also the largest producer of cinnamon oil, including that obtained from leaves. The price of 1 kg of the oil from Ceylon cinnamon tree produced in Sri Lanka amounts to 24 dollars [114].

Cinnamon oil is obtained by steam distillation of comminuted and dried leaves and young twigs of Ceylon cinnamon tree. The plant material is dried for 3 days. The distillation process is carried out in regional distilleries, where most frequently, the distillers contain 200 kg of the dried raw material. The distillation duration is 8–9 hours, and the oil is obtained with a yield of approximately 0.9%. The obtained

oil has a bright yellow colour and a very pleasant, intense, spicy fragrance belonging to the middle note (of the heart). It is perceptible for 304 hours after application on a blotter [404].

Eugenol is the main component of the oil from Ceylon cinnamon tree leaves (Fig. 132) [405]. The content of this compound may reach 95%.

Other compounds found in the oil are: cinnamic aldehyde, benzaldehyde,  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -phellandrene, methyleugenol, borneol, geraniol, caryophyllene,  $\alpha$ -terpineol, linalool, cinnamic alcohol, and trace amounts of more than 15 other chemical substances [406]. The properties of cinnamon oil obtained from Ceylon cinnamon tree leaves, as well as the composition enabling its quality assessment are contained in the ISO 3524:2003 standard [407]. According to this standard, main components of the oil include: eugenol (70–83%), benzyl benzoate (2–4%), eugenyl acetate (1.3–3%), acetate ester of cinnamic alcohol (up to 1.8%), and cinnamic aldehyde (up to 1.3%). Exemplary chromatogram of commercial cinnamon oil obtained from leaves is shown in Fig. 133.

Cinnamon oil from leaves is very well miscible with other oils, such as: cedarwood oil, carnation oil, lavender oil, rosemary oil, and ylang-ylang flowers oil.

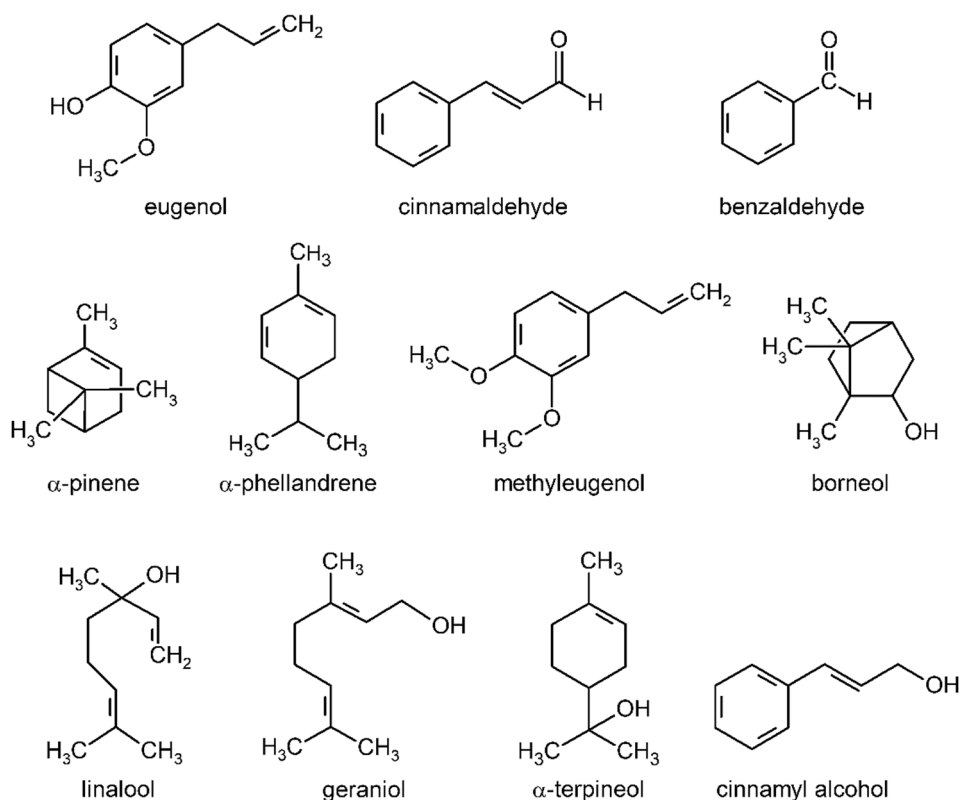


Fig. 132. Selected components of the cinnamon oil from leaves



This oil finds application in cosmetic industry (perfumery), as well as food industry and pharmaceutical industry. It is also used as a raw material for eugenol production.

In food products, cinnamon oil from leaves is used for aromatisation of, among others: baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, spice blends, frozen milk products, fruit ice cream, jellies and puddings, hard candy, and fruit products. According to the FEMA information, the highest content of the cinnamon oil (520 ppm) is present in chewing gum [404].

Oil from cinnamon leaves is used as a fragrance in perfumery products, industrial aromas, detergents, as well as in cosmetic products such as creams, soaps, lotions, and shampoos.

Cinnamon oil from leaves contains compounds considered potential allergens. Cinnamic aldehyde is the main allergen. According to the IFRA recommendations, the content of this compound in a cosmetic product should not exceed 0.1%. The following sensitising substances are present in this oil: eugenol (<89%), benzyl benzoate (<4%), benzaldehyde (0.2%), cinnamic alcohol (<1%), and cinnamic aldehyde mentioned above (<3%). The recommended maximum content of the oil obtained from Ceylon cinnamon tree leaves in a fragrance concentrate is 6% [404].

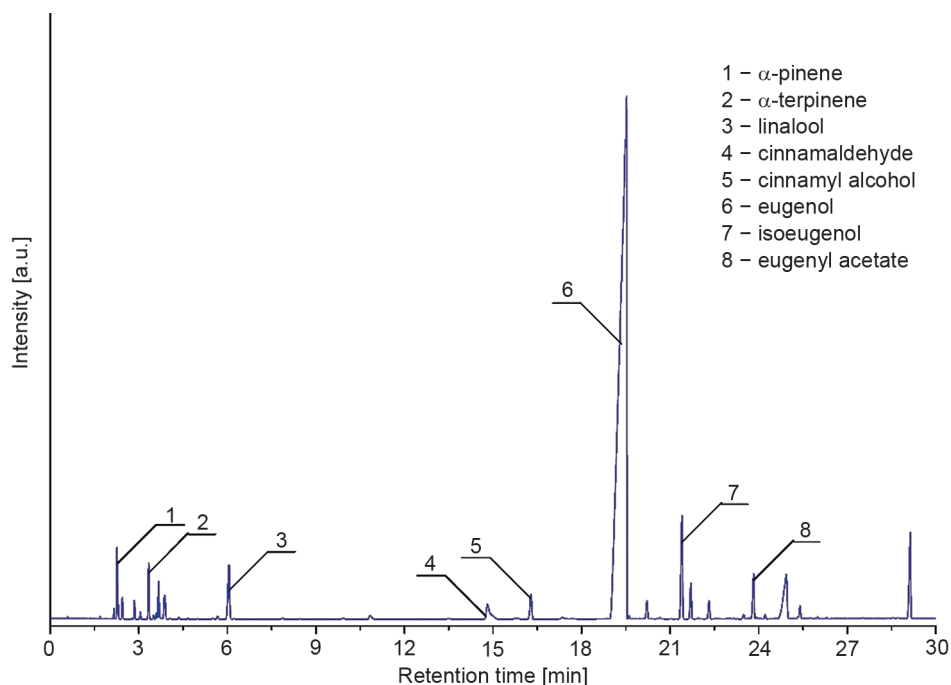


Fig. 133. Exemplary chromatogram of commercial cinnamon oil from leaves

For a very long time, this oil has been used by masseurs, herbalists, and alternative medicine practitioners. It is connected with its antibacterial and antiviral properties. It helps with upper respiratory infections, common cold, and rhinitis. It alleviates the symptoms of embolism and bronchitis. It improves mood and may help alleviate the symptoms of depression. It support blood circulation, ventilation of the organism, and metabolism. It alleviates muscle pains and cramps, as well as reduces rheumatic ailments.

### 8.3.22. SPRUCE OILS

This oil is obtained from different varieties of spruce (*Picea* A. Dietr.), a tree belonging to the pine family (*Pinaceae*). This family includes approximately 300 species of trees and bushes. Currently, 35 spruce species are known. Most frequently, the oil is obtained from young shoots of common spruce (*Picea abies*) and black spruce (*P. mariana*).

#### 8.3.22.1. COMMON SPRUCE OIL

This essential oil is obtained from young shoots of common spruce (*P. abies*) called also Norway spruce or European spruce. Common spruce is one of the most important trees in Europe, with a long-lasting tradition of cultivation. It has been cultivated since the 17<sup>th</sup> century. It grows mainly in northern Europe and subalpine regions of Alps and Carpathians. The largest spruce areas are located in Scandinavia, mostly in Norway and Sweden. From this species come the most popular Christmas trees, whose tradition began in Germany, along with extensive afforestation beginning in the 18<sup>th</sup> century. It is used in construction industry as a construction element, in woodwork, paper industry, and furniture industry. However, spruce wood is not durable and is not suitable for use when resistance to rot is required. The most interesting application of spruce wood is construction of musical instruments, such as grand pianos, violins, and cellos (tonewood for resonators). In the 16<sup>th</sup> century and in the beginning of the 17<sup>th</sup> century, Stradivarius and other outstanding Italian luthiers used spruce wood from forests of the southern part of Italian Alps for soundboards of their violins, particularly the wood from the “violin forest” in Parco naturale di Paneveggio (Trentino, north-eastern Italy) [212]. Essential oil obtained from spruce was used in the past in treatment of bruises, as well as cough and common cold.

Spruce oil is obtained by steam distillation of young shoots of common spruce. The obtained oil is colourless or has a bright yellow colour and a characteristic herbal-woody fragrance belonging to the top note. Bornyl acetate is responsible for the characteristic scent of spruce oil (Fig. 134). Apart from the mentioned compound, more than 50 various chemical substances have been identified in the

composition of common spruce oil. The compounds found, besides bornyl acetate, belong to monoterpenes ( $\alpha$ -pinene, camphene, limonene, myrcene), sesquiterpene hydrocarbons and alcohols, as well as diterpene alcohols [408]. Exemplary chromatogram of commercial common spruce oil is shown in Fig. 135.

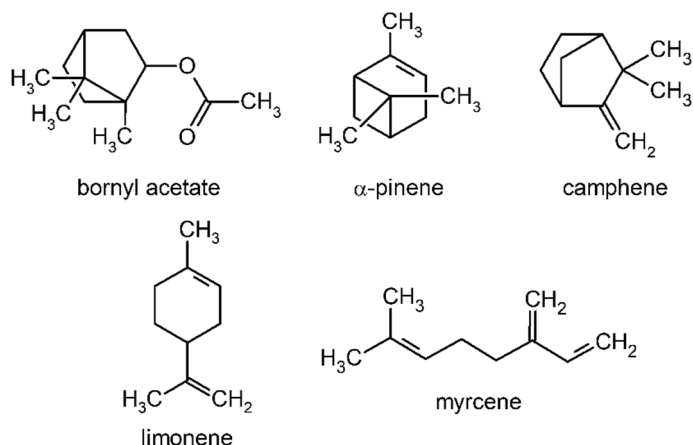


Fig. 134. Selected components of common spruce oil

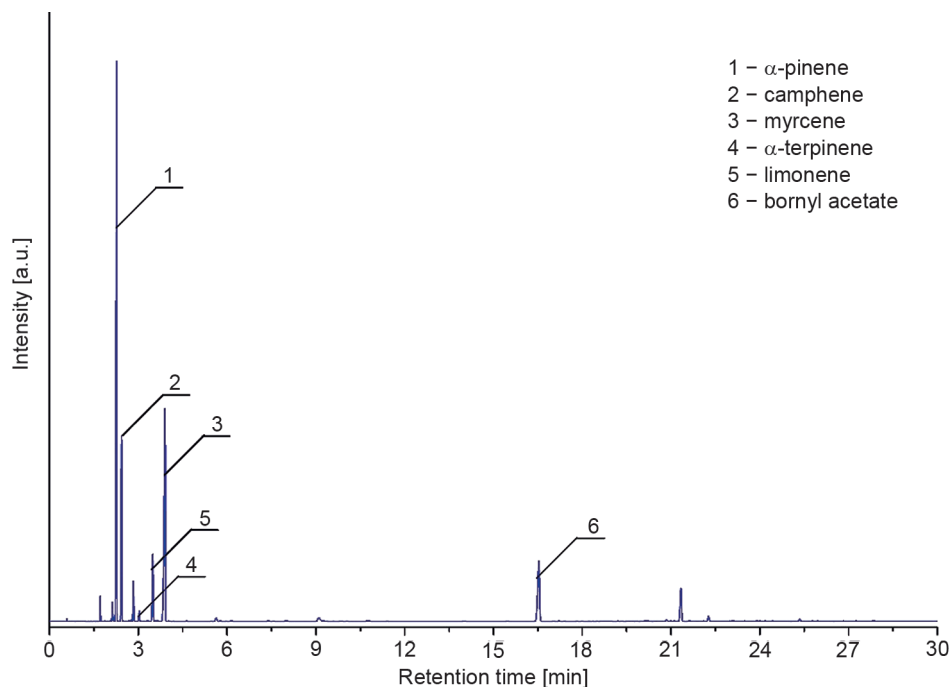


Fig. 135. Exemplary chromatogram of commercial common spruce oil

Spruce oil is well miscible with, among others, lavender oil, melissa oil, pine oil, lemon oil, and thyme oil.

This oil finds application in cosmetic products, as well as in aromatherapy and for disinfection and aromatisation of rooms. On the other hand, it is not used as an aromatising ingredient in food products.

In the case of cosmetic products, common spruce oil is present in, among others, deodorants, body balms, gels, milks, and creams. The recommended maximum content of common spruce oil in a fragrance concentrate is 8% [409].

In aromatherapy, this oil finds application in various kinds of foams and bath salts. It is used for common cold and reinforcement of the immune system. Most often, these are low-grade fever, general weakness of the body, or upper respiratory tract infections (such as sinusitis, laryngitis, bronchitis, angina). Moreover, this oil relieves stress, anxiety and eliminates nervous tension. As in the past, it is also used in treatment of wounds, abrasions, bruises; it accelerates regeneration of purulent wounds.

#### 8.3.22.2. BLACK SPRUCE OIL

This essential oil is obtained from needles and young shoots of black spruce (*P. mariana*). This tree originates from Canada. At present, it grows mainly in wetlands. It may be also found currently in the northern part of North America, in, among others, Newfoundland, Labrador Peninsula and northern Quebec, Hudson Bay area, eastern and southern Alaska, southern and central British Columbia, southern Manitoba, central and north-eastern Pennsylvania and Massachusetts [410]. Black spruce is mostly used as a raw material in paper industry, but also as a Christmas tree [411].

Black spruce and the oil obtained from it have been used for various purposes for a very long time. Native Americans used its resin as chewing gum. They used it also as a sealant and glue. They ate young black spruce shoots because of their nutritional properties. Meanwhile, they used spruce wood strips to make watertight baskets for food storage and cooking, as well as sleeping mats. In the 17<sup>th</sup> century, Captain Cook brewed tea from spruce needles and young shoots, and used it as a drug for scurvy. In 1849, miners in goldmines were eating spruce to prevent this illness. Spruce was also used in skin tanning. It is a soft wood and has been used often for construction of string instruments. Meanwhile, its resin was used as a glue for fixing of prostheses [412].

For a long time, black spruce oil was used in saunas, steam baths, as well as an additive to baths and for massage in spas.

This essential oil is obtained by steam distillation of needles and young shoots of black spruce. The needles and shoots are harvested from January to April, which enables the production of oil with the highest yield. The amount of the obtained

oil depends not only on the time of the raw material harvest, but also the age of the trees. It turns out that a 25-year-old tree produces twice as much of the oil as a 45-year-old tree [412]. The obtained oil is colourless or has a bright yellow colour and characteristic resinous-balmy scent. This fragrance belongs to the top note (of the head). Bornyl acetate is the main component of the oil with the content exceeding 20%. Moreover, camphene,  $\alpha$ -pinene, and borneol are present in its composition (Fig. 136) [413]. Exemplary chromatogram of commercial black spruce oil is shown in Fig. 137.

Black spruce oil combines well with other oils, such as: pine oil, cedarwood oil, galbanum oil, benzoin oil, lavender oil, and rosemary oil.

It finds application in cosmetic industry and aromatherapy. On the other hand, it is not used for aromatisation of food products.

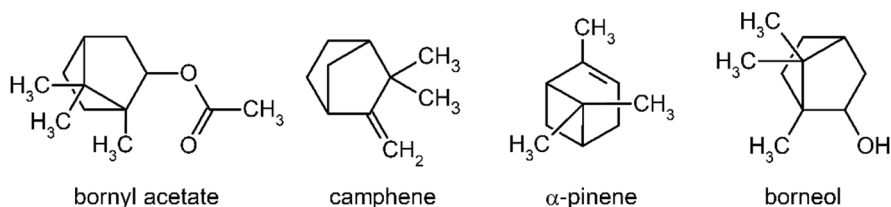


Fig. 136. Selected components of black spruce oil

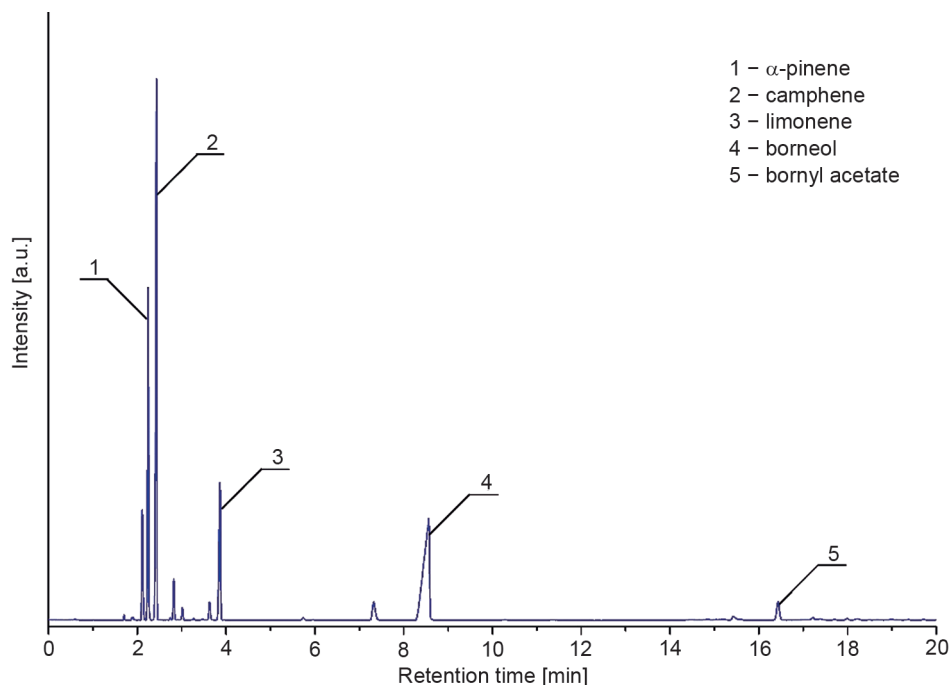


Fig. 137. Exemplary chromatogram of commercial black spruce oil

In the case of application of the discussed oil in cosmetic products, its recommended maximum content in a fragrance concentrate is 5% [414].

More often, this oil is used for therapeutical purposes. It is because it has antibacterial, diuretic, anti-inflammatory, fungicidal, antitussive, expectorant, and antispasmodic properties. Therefore, it is used in the case of bronchitis and sinusitis, rhinitis, fungal skin infections, gynaecological and intestinal ailments, acne, psoriasis, rheumatism and articular degenerative illness [412, 415].

### 8.3.23. PINE OIL

This oil is obtained from needles and young shoots of common pine (*Pinus sylvestris*) called also Scots pine, a tree belonging to the pine family (*Pinaceae*). At present, approximately 100 different pine varieties are known. Scots pine is the most common pine species and the second coniferous tree after juniper in the world. It occurs commonly in the areas from south-western Spain to the far eastern regions of Russia, and northern Scandinavia. It is estimated that in Europe, common pine grows on an area of approximately 28 million hectares, constituting 20% of all forest areas. It is very popular especially in Scandinavian countries. It is also planted very often in the United States, particularly the northern part.

Pine wood is used in construction industry as a construction element, in woodwork, paper industry, and furniture industry. It is easy to process and at the same time the most durable softwood. Unlike spruce wood it is moisture-proof. Millwheels were constructed from it, while in mining, it was used as a material for structures protecting mine excavations. It is also used often for soil recultivation, binds loose sands in weak soil types. In the whole Eastern Europe and former USSR, resin for industrial purposes was obtained from common pine [212]. Pine shoots are used as an expectorant, for preparation of syrups, as an additive to aromatic baths, and for distillation of oil [416].

The essential oil is obtained by the steam distillation process of needles and top twigs of common pine. The best quality oils come from plants growing in Northern Europe, and Asia (including Siberia). The oil is obtained from material harvested during spring and summer. Its extraction yield which may reach even 0.5%, is obtained in the case of young needles and shoots [417]. Lesser quality pine oils come from wood. Therefore, pine oil is frequently forged by blending various kinds of the oil. The obtained oil is colourless or bright yellow and has a pleasant balmy fragrance belonging to the middle note (of the heart). It is perceptible for 16 hours after application on a blotter [418].

The composition of pine oil, as in case of other oils obtained from trees belonging to the pine family, is dominated by compounds classified as monoterpenes. They constitute approximately 75% of all chemical compounds present in the oil. The remaining components comprise sesquiterpenoids (approximately 15%)

and oxygen derivatives of monoterpenes. Among all compounds occurring in pine oil, the following are present in largest amounts:  $\alpha$ -pinene (14–65%), delta-3-carene (0–61%),  $\beta$ -pinene (1–40%), limonene (0–34%), camphene (0–8%), and  $\beta$ -phellandrene (0–29%) (Fig. 138) [416]. Moreover, other monoterpenes, their oxygen derivatives, and sesquiterpenes were found in its composition. The following should be named:  $\gamma$ -terpinene,  $\beta$ -ocimene, 1,8-cineol (eucalyptol), citral, borneol, bornyl acetate, and  $\alpha$ -cadinol [417]. The chemical composition of pine oil may vary depending on the origin of the raw material and its age [416, 419, 420]. Exemplary chromatogram of commercial pine oil is shown in Fig. 139.

Pine oil combines well with other oils, among which, the following can be named, for instance: juniper oil, citronella oil, thyme oil, eucalyptus oil, tea tree oil, niaouli oil, cajeput oil, cypress oil, as well as spruce oil (obtained from both common spruce, and black spruce).

This oil finds application in cosmetic products, food products, and aromatherapy.

In cosmetic products it is used because of its refreshing properties. It may be found in such perfumery products as: Paco (Paco Rabanne), Obsession (Calvin Klein), Man (Mexx), Drakkar Noir (Guy Laroche), and Hugo Man (Hugo Boss). According to recommendations, its content in a fragrance concentrate should not exceed 10%.

Small amount of pine oil (several ppm) are used in baked products and non-alcoholic beverages [418].

Pine oil has expectorant, bactericidal, and diastolic activities. It is recommended for inhalation in upper respiratory tract diseases (bronchitis, cough, laryngitis, pharyngitis, rhinitis). Baths with an addition of this oil are applied in treatment of dermatoses; compresses and massages have a warming effect. Also, the oil strengthens the immune system – increases the immunity of the organism. It removes symptoms of mental fatigue and nervous exhaustion [416].

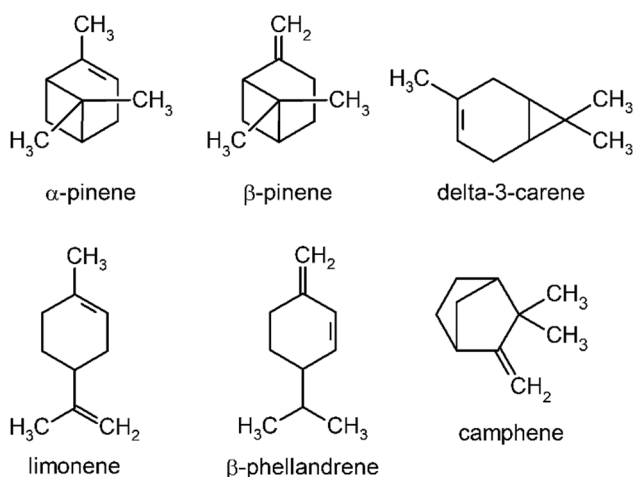


Fig. 138. Selected components of pine oil

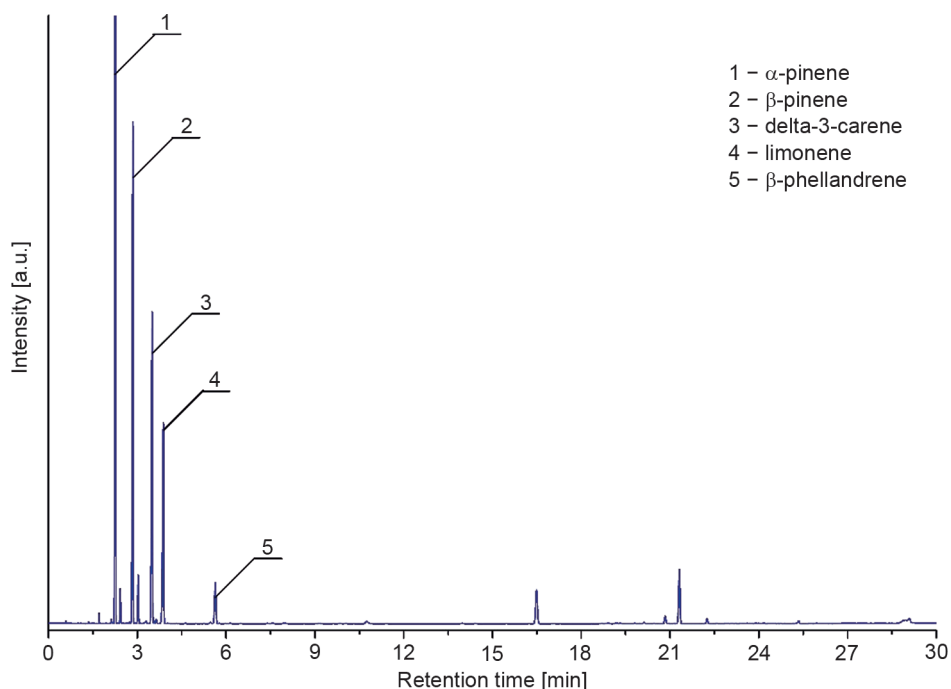


Fig. 139. Exemplary chromatogram of commercial pine oil

#### 8.3.24. FIR OILS

These oils are obtained from various species of fir (*Abies*), a tree belonging to the pine family (*Pinaceae*). This family includes approximately 300 species of trees and bushes. Currently, at least 48 various fir species growing on the northern hemisphere are known. Most frequently, this oil is obtained from young shoots of silver fir (*Abies alba*) and Siberian fir (*A. sibirica*).

##### 8.3.24.1. SILVER FIR OIL

This oil is obtained from young shoots of silver fir (*Abies alba*) called also European silver fir. Silver fir grows in the mountainous areas of Central Europe, as well as some regions of Southern and Eastern Europe, excluding Scandinavia, England, and the Iberian Peninsula. It may be found mainly in southern and eastern Germany, Czech Republic and Austria, as well as in the south of Europe in, among others: Bulgaria, Albania, Greece, and Italy. Occasionally, it occurs in eastern France [212]. In Poland, it occurs in the Carpathian Mountains, Sudetes, Świętokrzyskie Mountains, and Roztocze [421].



Wood harvested from fir is non-resinous, light and fine-grained, as well as easy to process, which makes it a good material for construction industry and furniture industry. In the 17<sup>th</sup> century, fir wood was used for ship masts. In the past, essential oils obtained from leaves were also used in treatment of cough and common cold. Similarly as common spruce, fir is also used as a raw material for paper production. In the 19<sup>th</sup>, fir was popular as the Christmas tree, but lately, it was replaced by the cheaper spruce from Norway [212].

The essential oil is obtained by the steam distillation process of young shoots of silver fir. The obtained oil is colourless or yellowish-green and has a characteristic woody fragrance belonging to the middle note (of the heart). It is perceptible for 24 hours after application on a blotter [422].

The main component of silver fir oil is  $\beta$ -pinene. Moreover, the following compounds were found in the composition of this oil, among others:  $\alpha$ -pinene, camphenes, limonene,  $\beta$ -phellandrene and bornyl acetate (Fig. 140) [423]. Exemplary chromatogram of commercial silver fir oil is shown in Fig. 141.

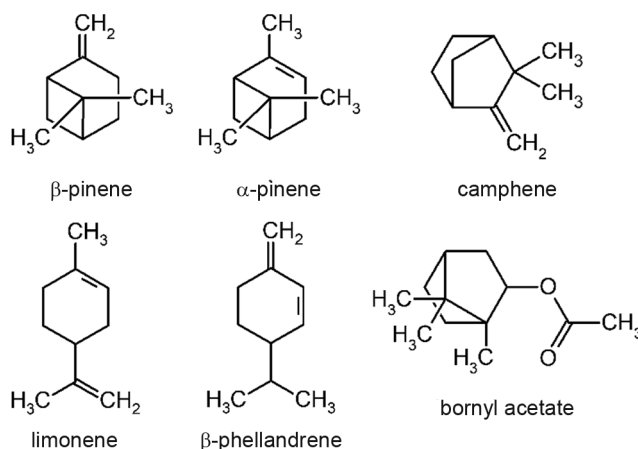


Fig. 140. Selected components of silver fir oil

Silver fir oil combines well with such oils as: cedarwood oil, citrus oils, geranium oil, lavender oil, sandalwood oil, and pine oil.

It is used for therapeutical purposes as well as in cosmetic products. On the other hand, it does not find applications in food products.

In cosmetics, this oil is used for production of air fresheners, soaps, bath preparations, and perfumery products. In cosmetics, it is an ingredient of perfumery products from colognes group, in which woody, fern, or green notes are the leading ones. As in the case of other oils from pine trees, the components present in silver fir oil (e.g., delta-3-carene) may be transformed into peroxides. According to the IFRA recommendations, the peroxide number of such an oil

cannot exceed 10 mmol/dm<sup>3</sup>. In this connection, an antioxidant (BHT or  $\alpha$ -tocopherol) should be added to the product.

Silver fir oil may also contain a small amount of carvone (<0.10%), which is considered a potential allergen. The recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is 5% [422].

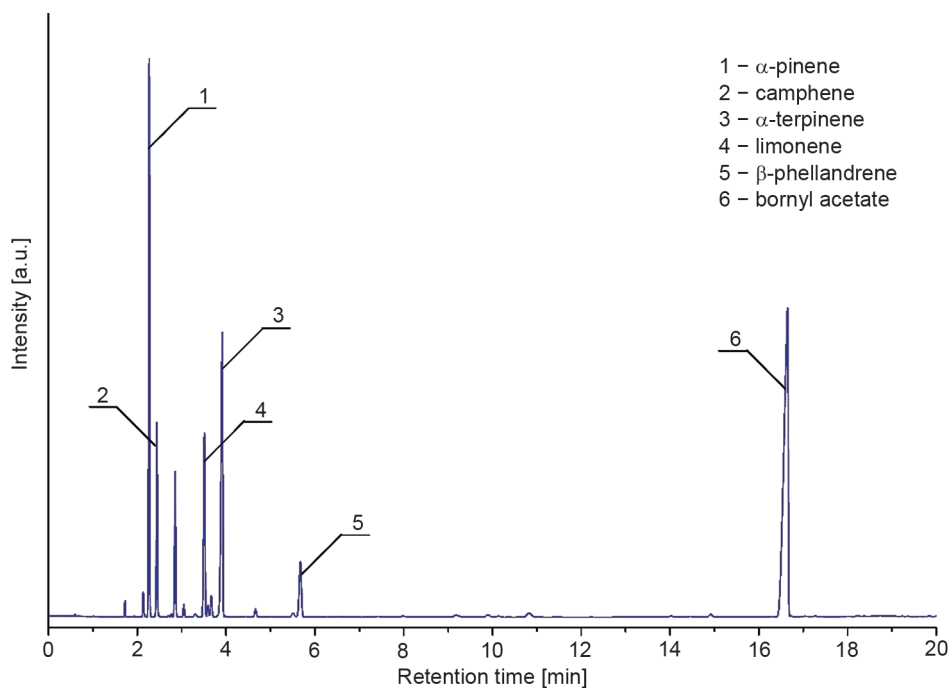


Fig. 141. Exemplary chromatogram of commercial silver fir oil

The essential oil extracted from silver fir finds application in, among others, respiratory tract diseases. Also, it has bactericidal and disinfecting effects. It relieves nervous tension and is also helpful in the treatment of cardiovascular disease. It is used in upper respiratory infections, fights cough and clears nose [421].

### 8.3.24.2. SIBERIAN FIR OIL (PICHTA OIL)

Pichta oil is obtained from needles and young shoots of Siberian fir (*Abies sibirica*), a tree belonging to the pine family. Siberian fir occurs in the ecologically clean areas of China, Kyrgyzstan, Russian Federation (Altai Mountains, Amur, Buryatia, Chita, Irkutsk, Khabarovsk, Krasnoyarsk Krai, Tuva, West Siberia, Yakutia), Turkey and Mongolia [424, 425]. Attempts to transfer Siberian fir to a more polluted environment of Central and Western Europe resulted in death of the trees.

Siberian fir is a tree of economic significance. Its wood is used in construction industry and paper industry [424].

The essential oil is obtained by steam distillation of needles and tops (up to about 30 cm) of young shoots covered with needles (the so-called fir foot). The obtained oil is colourless or has a bright yellow colour and characteristic balmy-woody, resinous scent. It belongs to the middle note (of the heart) and is perceptible for 16 hours after application onto a blotter [426]. The cost of purchase of 1 kg of pichta oil is 39 dollars [114].

The main components of pichta oil are as follows: bornyl acetate, camphene and  $\alpha$ -pinene (Fig. 142). Exemplary chromatogram of commercial pichta oil is shown in Fig. 143.

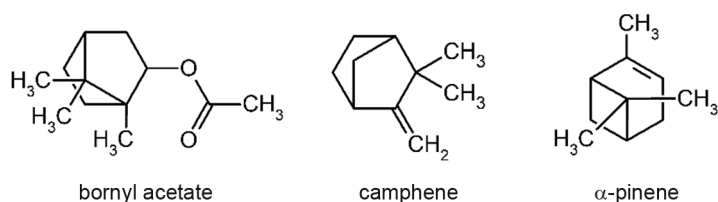


Fig. 142. Selected components of pichta oil

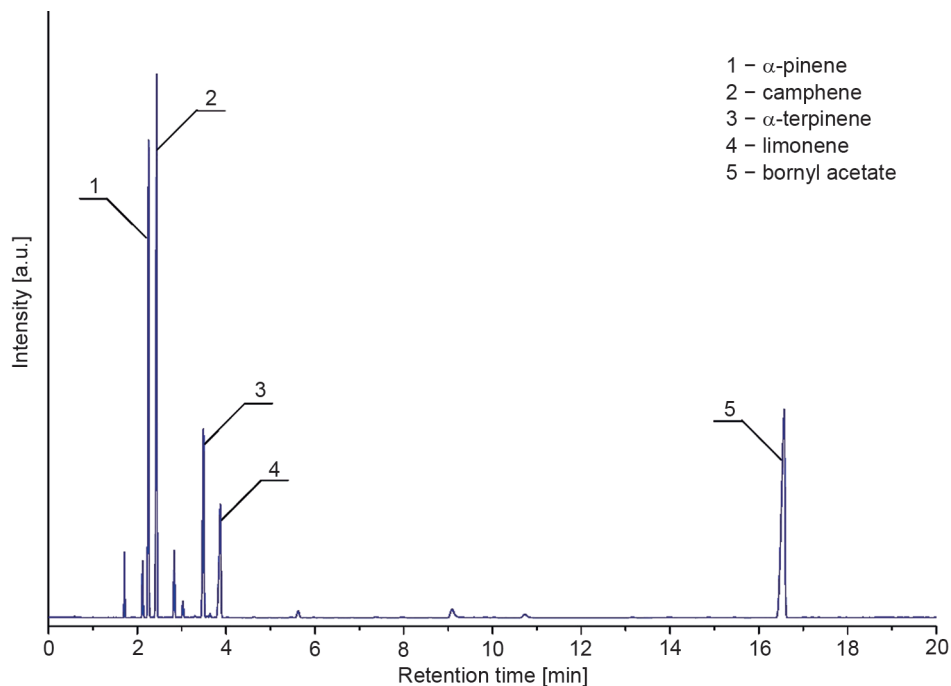


Fig. 143. Exemplary chromatogram of commercial pichta oil

Siberian fir oil combines well with the oils obtained from: pine, cedarwood, cajeput, benzoin, lavender, spruce, chamomile, lemon, basil, myrtle, and rosemary.

It is used for therapeutical purposes as well as in cosmetic products. On the other hand, its presence in food products is marginal.

In cosmetics, this oil it is an ingredient of bath preparations, soaps, shaving creams, and perfumery products. In the case of the latter, they include toilet waters and colognes for men and having the leading note of the fern group [411].

The components present in pichta oil (e.g. delta-3-carene) may be transformed into peroxides. According to the IFRA recommendations, the peroxide number of such an oil cannot exceed 10 mmol/dm<sup>3</sup>. In this connection, an antioxidant (BHT or  $\alpha$ -tocopherol) should be added to the product. Meanwhile, the recommended maximum content of the oil from Siberian fir in a fragrance concentrate is 12% [426].

In the case of food products, pichta oil is used only in a small number of products, and in small amounts. Among them, baked products, non-alcoholic beverages, frozen dairy, fruit ice cream, and hard candy may be named. According to the FEMA information, the highest content of this oil (5.2 ppm) may be present in hard candy [426].

Siberian fir oil is commonly used for therapeutical purposes in massages and inhalations. First of all, it is connected with its analgesic, antiseptic, antispasmodic, excitatory, and expectorant properties. Siberian fir oil is an ingredient of some antitussive agents. By warming, it relieves joint pain and muscle pains. Its warming effect is favourable in the case of combination of massages applied to alleviate muscle pains and the pains caused by rheumatic diseases or arthritis. It acts particularly effectively while combined with other oils exhibiting strong anti-inflammatory properties, such as oils obtained from German chamomile, juniper, lavender, Helichrysum, pine, spruce, and rosemary [411].

## 8.4. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM WOOD, RESIN AND BARK

This group comprises a relatively low number of essential oils amidst all commercially available oils. These oils are obtained as a result of distillation of comminuted wood fragments (cedarwood, sandalwood, agarwood and rose tree wood), resin obtained from the trees (*Boswellia* tree, camphor tree), and from bark (cinnamon tree, cherry birch).

### 8.4.1. SANDALWOOD OIL

This oil is obtained from Indian sandalwood (*Santalum album*), belonging to the sandalwoods family (*Santalaceae*). It is one of the most well-known and oldest tree species which have been used for commercial purposes for several thousand years.

Indian sandalwood grows in Asia (India, Sri Lanka, Timor, Indonesia, Malaysia, Cambodia, Vietnam, Burma, Thailand, China), on Pacific islands (Papua New Guinea, Fiji, Vanuatu, New Caledonia, Hawaii), and even in Australia. At present, India is its largest producer. It is estimated that approximately 90% of commercially available sandalwood comes from this country [427].

Sandalwood was used in many cultures for religious and meditative purposes. The wood itself and products obtained from it became an integral element in Buddhism and other religious beliefs. Sandalwood is dedicated to God Shiva. According to the Buddhists, sandalwood tree is inhabited by Goddess Lakshmi. Sandalwood sawdust is mixed with Arabic gum and other fragrant material to obtain incense sticks [428]. Sandalwood was being brought by trade routes from India to Egypt, Greece and Rome. In India, it was used as a material for furniture production, as well as incense in funeral rituals [429].

Sandalwood oil is one of more expensive essential oils. Even 40 years ago, 1 kg of this oil cost \$ 100, and now it is \$ 2,900 [430]. Sandalwood is very aromatic. This is due to the presence of essential oil occurring in both the ligneous part (approximately 4%), and in the roots (10%). This essential oil is obtained from sandalwood from the tree's core by steam distillation. The wood must be harvested from trees at least 30 years old, because the content of the oil in the tree increases with the tree's age. The distillation process is carried out for 24 to 72 hours [431]. Sandalwood oil is obtained with a yield not exceeding 6–7% [428]. The freshly obtained oil is colourless or slightly yellow, and has a characteristic sweetish-woody fragrance, belonging to the bottom note (basic or base note). It is perceptible for 400 hours after application on a blotter [432]. The quality of sandalwood oil depends on, first of all, the concentration of two main sesquiterpene alcohols, namely  $\alpha$ -santalol and  $\beta$ -santalol, imparting the characteristic pleasant aroma to the oil (Fig. 144). The total content of both these alcohols constitutes 90% of all volatile substances present in the oil [433]. The requirements to be met by sandalwood oil are listed in the ISO 3518:2002 standard [434]. Exemplary chromatogram of commercial sandalwood oil is shown in Fig. 145.

Sandalwood oil combines well with the oils obtained from: basil, black pepper, cassia, clary sage, cypress, fennel, olibanum resin, pelargonium, jasmine, lavender, lemon, myrtle, orange flowers, orange, palmarose, patchouli, rose, spruce, vetiver, and ylang-ylang flowers [429].

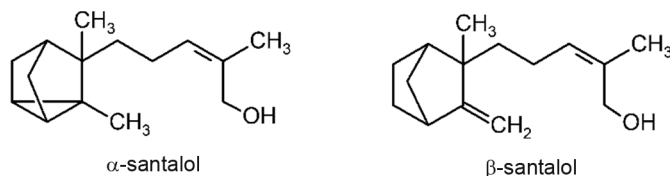


Fig. 144. Selected components of sandalwood oil

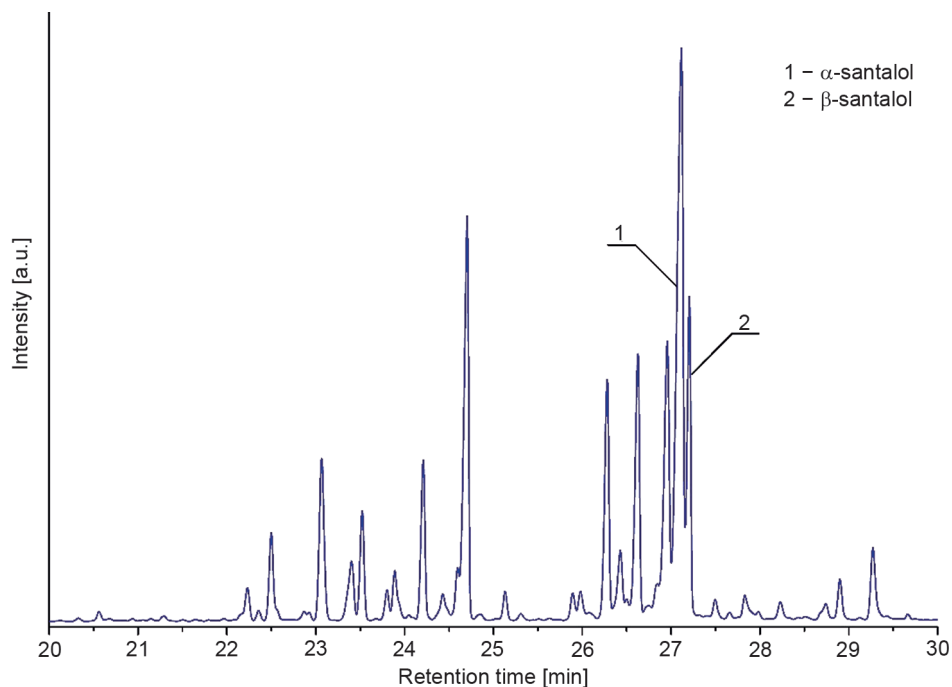


Fig. 145. Exemplary chromatogram of commercial sandalwood oil

It finds application in cosmetic products, as well as aromatherapy. Small amounts of this oil are used also in food products.

In the case of cosmetic products, perfumery industry is the main beneficiary. Sandalwood oil is a component of many products from this group, created both for women, and men. As an example, the following may be named: Chanel No. 5 (Chanel), Egoiste (Chanel), Chloe (Karl Lagerfeld), and Dior-Dior (Dior).

This oil does not contain potential allergens in its composition. In this connection, there is no limitation on applicability of this oil. Its recommended maximum content in a fragrance concentrate is 10%.

In the case of food products, small amounts of this oil are used for aromatisation of, among others, baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, or fruit ice cream [432].

It is used for alleviation of such ailments as: acne, dandruff, urinary bladder infections, carbuncles, bronchitis, constipation, cough, depression, diarrhoea, eczema, heartburn, hemorrhoids, impotence, infections, insomnia, pruritus, low libido, lymphatic hyperaemia, menstrual problems, nausea, nervous tension, repetitive nightmares, breathing problems, pharyngodynia, and aphthae [429].

### 8.4.2. ROSEWOOD OIL

This oil is obtained from wood of the rosewood tree (*Aniba rosaeodora* L.), called also “pau-rosa”, belonging to the laurels family (*Lauraceae*). This tree grows in South America in the Amazon region. It may be found in the Brazilian states of Amapá, Amazonas, and Pará, as well as Columbia, Ecuador, Guyana, Peru, Surinam, Venezuela, and French Guyana [435]. The wood obtained from rosewood tree is the main source of the essential oil. Industrial production of the oil dates from the 19<sup>th</sup> century. Brazil and French Guyana were the first countries in which rosewood oil was produced, with the latter being its largest manufacturer. Wild trees constituted the raw material. Rosewood oil is known for its antibacterial, antifungal, cytotoxic, antioxidant and antimutagenic properties. Frequently, it was used as the main component of high-quality perfumes, cosmetics, and therapeutical products. Apart from its cosmetic applications, it was a natural source of the monoterpene alcohol, linalool. That is why rosewood oil was produced in large amounts. Its intensive production, particularly in French Guyana in years 1875–1975 resulted in excessive logging of rosewood trees, leading to a significant reduction of their occurrence in this area and a gradual decline of production of rosewood oil coming from it. It catalysed an increase in the production of the discussed oil in Brazil. It should be mentioned that production of rosewood oil increased from 83 tonnes in 1935 to 481 tonnes in the middle of 1950. In years 1950–1960, average production on the level of 300 tonnes/year was suffice for Brazil to become the largest manufacturer worldwide. However, in 1970s, the situation changed. Both the production, and the sales of the oil dropped, which resulted from the lack of investments in this branch. The areas left after deforestation were not planted again, and no management of existing resources was organized [436].

After 2001, the production was noticeably limited, which was caused by the changes in the legislation of French Guyana, which prohibited felling of this tree species growing in the area of its natural occurrence [437]. At present, Brazil is the sole manufacturer of rosewood oil. At the request of this country, the rosewood tree was entered into the CITES database of endangered species (CITES – Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora, called also Washington Convention) [438].

This essential oil is obtained by steam distillation of minute woody rosewood fragments. The yield of the oil extraction ranges from 0.9 to 2.67%. It depends mainly on the tree’s age. Young rosewood trunks or trunks with a small diameter yield more oil in comparison with more mature and thicker trees (average value approximately 1%). This suggests that shorter cultivation lasting no more than 9 years is more profitable [439]. The obtained oil is colourless or slightly yellow and has a characteristic woody-floral, subtly rose fragrance belonging to the middle note (of the heart), perceptible for 12 hours after application onto a blotter [440].

The characteristic scent of rosewood oil results from the presence of linalool, with content which may range from 70 to even 90% [439].  $\alpha$ -Terpineol and geraniol are the other components (Fig. 146). Physicochemical characterisation and composition of rosewood oil, enabling assessment of properties of the obtained oil, are listed in the ISO 3761:2005 standard [441].

Exemplary chromatogram of commercial rosewood oil are shown in Fig. 147.

Rosewood oil forms fragrance compositions with such oils as: lemon oil, orange oil, grapefruit oil, lavender oil, patchouli oil, sandalwood oil, and ylang-ylang flowers oil. It is used in perfumery products and cosmetic products all over the world.

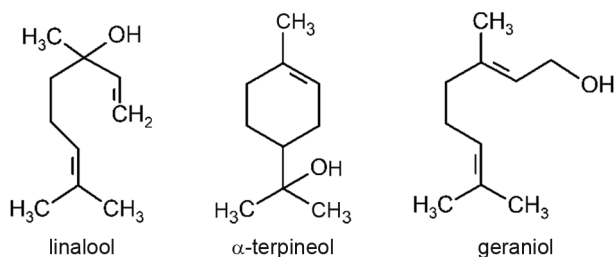


Fig. 146. Selected components of rosewood oil

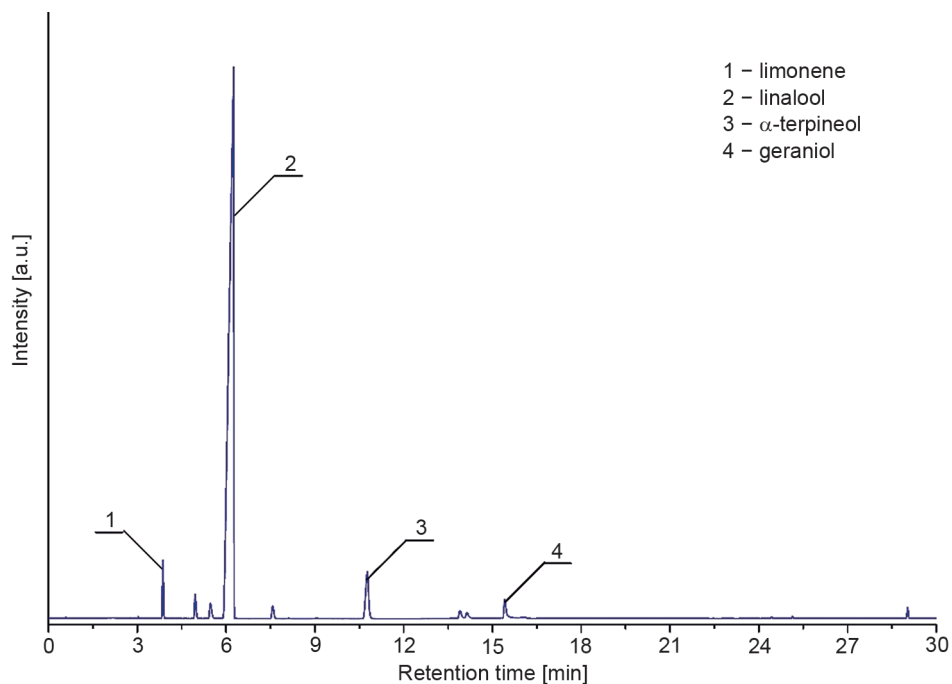


Fig. 147. Exemplary chromatogram of commercial rosewood oil



Because of a high linalool content, this oil, similarly as rose oil or coriander oil, is oxidised readily, forming peroxides. That is why, adding of antioxidants to the oil (BHT,  $\alpha$ -tocopherol) is recommended in an amount of approximately 0.1%. Rosewood oil contains also compounds considered potential allergens. It pertains to geraniol (content <2.5%) and benzyl benzoate (<1.6%). Its recommended maximum content in a fragrance concentrate is 20% [440].

Rosewood oil used to be the main source of natural linalool. However, with time, this raw material is gradually replaced with a competitive oil from Chinese camphor tree, which is, first of all, significantly cheaper, and may contain even 97.5% of linalool [439]. Very frequently, rosewood oil with added synthetic components is used for forgery of rose oil.

This oil has also analgetic, antispasmodic, antidepressive, antibacterial, antiseptic, and bactericidal properties. Moreover, it stimulates cells, facilitating their regeneration, as well as reduces insomnia and pain [442, 443]. It may be used in aromatherapeutical burners, in the form of inhalations, baths, and massages.

### 8.4.3. CEDARWOOD OILS

There are many different varieties of cedarwood oil known, having various physical and chemical properties. Many of them are manufactured by distillation of wood harvested from junipers and cypress trees, and not from genuine cedars. These are oils from eastern redcedar (*Juniperus virginiana* L.), Texan juniper (*J. mexicana* Schiede), Chinese weeping cypress (*Cupressus funebris* Endl.), and East African juniper (*J. procera* Hochst), plants belonging to the cypress family (*Cupressaceae*) [444]. On the other hand, in the case of cedar trees, belonging to the pine family (*Pinaceae*), they are: Atlas cedar (*Cedrus atlantica*), Cyprus cedar (*C. brevifolia*), Himalayan cedar (*C. deodura*), and Lebanon cedar (*C. libani*) [445]. Unlike the other essential oils extracted from coniferous trees, cedarwood oils do not have the scent typical for needles, because they are distilled from cedar wood, often from shavings and sawdust, obtained from processing of wood intended for construction purposes.

#### 8.4.3.1. EASTERN REDCEDAR OIL

This essential oil is obtained from eastern redcedar (*Juniperus virginiana*), a plant belonging to the cypress family (*Cupressaceae*). It is also called red cedar, Virginian juniper, eastern juniper, red juniper, pencil cedar, and aromatic cedar, and originates from North America. Under natural conditions, this tree occurs in cold climate, and typically, it is found at high altitudes [446]. Eastern redcedar grows in larger clusters from the central part of Virginia, to North Carolina, to Tennessee, central Kentucky and northern Alabama. On the other hand, it can also be found in a dispersed form

in some parts of Arkansas, southern Alabama, Mississippi, Texas, Florida, Iowa, and Oklahoma. In Oklahoma, for example, the area of redcedar is over 2,8 million hectare [447].

Various fragments of this tree have been used for medical purposes for a very long time. Infusions prepared from young shoots were used by Cherokee as a diaphoretic in common cold. Ointments for pruritus and skin diseases were prepared from eastern redcedar. Natives of North America used it also for treatment of rheumatism. Meanwhile, the colonists who arrived from Europe and settled in the area of north-western Arkansas and south-western Missouri applied berries of eastern redcedar in treatment of swelling, bronchitis, and heartburn. The oil obtained from this tree became a very important commercial product too [448].

Virginia cedar essential oil is produced by steam distillation of sawdust, finely comminuted wooden scrap material from production of cedarwood articles or from trunks and logs of eastern redcedar. The price of eastern redcedar oil amounts to approx. 34 dollars for 1 kg [114]. The obtained oil has colour ranging from light yellow to pale brown, and characteristic woody-balmy fragrance belonging to the middle note (of the heart) [449]. It is perceptible for 388 hours after application on a blotter [450].

The main components of cedarwood oil obtained from eastern redcedar are as follows:  $\alpha$ -cedrene,  $\beta$ -cedrene, cedrol, widdrol and thujopsene [451] (Fig. 148). The chemical composition of commercial Virginia cedar oil was regulated by the International Standards Organization (ISO) in 2004. It pertains particularly to the content of one of the compounds, namely cedrol. According to the ISO 4724:2004 standard, the content of this compound in eastern redcedar oil should not be higher than 14% [452]. Meanwhile in the United States, according to the standards published by the FMA (Fragrance Manufacturers Association), total content of cedrol and its isomers, which should range from 18 to 38% [449]. Exemplary chromatogram of commercial Virginia cedar oil is shown in Fig. 149.

This oil is well miscible with such oils as: bergamot oil, clary sage oil, Neroli oil, rose oil, juniper oil, sandalwood oil, cypress oil, vetiver oil, patchouli oil, and benzoin oil [450].

Eastern redcedar oil has many commercial applications. It is used in, among others, furniture care preparations, intended for restoration of cedar scent. It is also an ingredient of many cosmetic products and household chemistry products. On the other hand, it is not used as an aroma in food products.

In cosmetic products, it is used as a fragrance in shampoos, after-shave lotions, soaps and perfumery products. So far, there are no limitations on applicability of this oil, resulting from the presence of chemical compounds considered potential allergens.

The recommended maximum content of Virginia cedar oil in a fragrance concentrate is 20% [450].

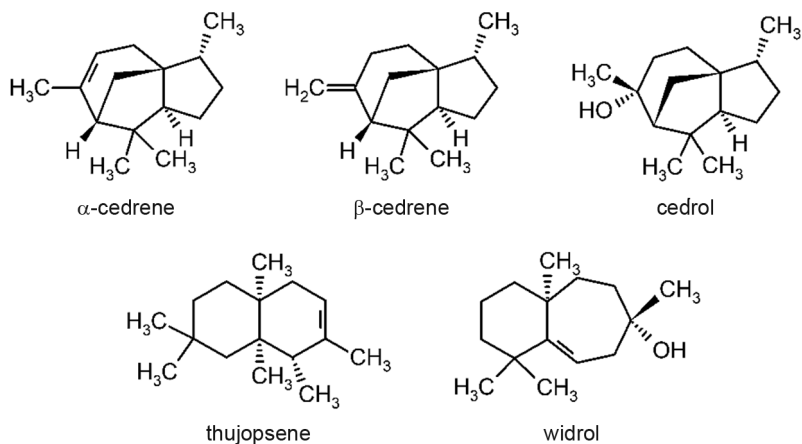


Fig. 148. Selected components of eastern redcedar oil

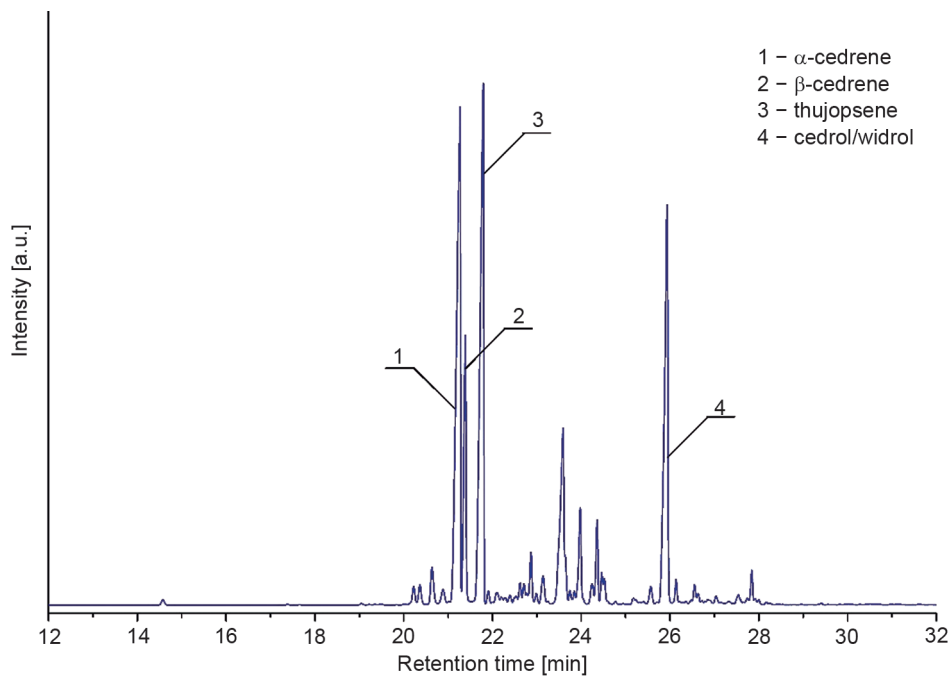


Fig. 149. Exemplary chromatogram of commercial eastern redcedar oil

In household chemistry products, this oil is present in air fresheners and detergents most frequently. It may also be found in insect repellents, massage oils, and incense sticks.

Aromatherapeutical application of eastern redcedar oil results from its properties, among which, the following can be named: antipruritic, antiseptic,

antispasmodic, astringent, diuretic, expectorant, supporting wound healing, calming, and (cardiovascular system) stimulating properties. In aromatherapy, this oil is used during massage, baths, inhalations, and in sauna.

#### 8.4.3.2. ATLAS CEDAR OIL

This essential oil is obtained from wood of Atlas cedar (*Cedrus atlantica*), a tree belonging to the pine family (*Pinaceae*). At present, it may be found in Atlas Mountains in Morocco and north-western Algeria. Atlas cedar cultivation began in this area in 1840, when the first forestations were carried out [453]. Atlas cedar trees are thought to originate from the famous Lebanese cedars that grow wild in Lebanon and Cyprus. Cultivars of the latter cedar tree are now protected from felling for lumber or production of the oil. Therefore, every essential oil offered as the Lebanon cedar oil is distilled from the Atlas cedar, most probably [444]. Atlas cedars may be easily distinguished from Lebanon cedars by the colour of their leaves. The former have bright green leaves, and the latter – dark green leaves [453]. Currently, Atlas cedar wood is also present in the red list of endangered species. Recently, a reduction of the area of its natural habitats by 25% has been ascertained, which is caused by frequent droughts taking place in its area of occurrence. For commercial purposes, Atlas cedar is cultivated in plantations. Their area in Morocco has approximately 132,000 hectares. They are located mainly in the central part of the Atlas Mountains. Every year, they provide from 80,000 to 100,000 cubic meters of logs for construction industry and furniture industry. This output constitutes approximately 90% of the total amount of various kinds of wood produced in this country [454].

It is thought that cedar wood was used by ancient Egyptians for embalmment, as well as for cosmetic and perfumery purposes. Moreover, it was a valuable construction material. It was also mentioned in the Bible. According to the Song of Solomon, cedar wood was used for construction of the Temple. It symbolised abundance, fertility, and spiritual strength as well. The word “cedar” originates from Arabic, where “kedron” means “power” [444]. In the past, wood from this tree was used for manufacturing of chests for bedding and clothing, because it was an effective way to protect against moths and other insects.

The essential oil is obtained by the steam distillation process of waste from cedar wood processing, mainly from shavings and sawdust. The obtained oil has yellow colour and balmy, sweet fragrance, perceptible for 192 hours after application onto a blotter [455]. This fragrance belongs to the bottom note (of the base, baseline note). It is considered the standard of woody fragrance, besides sandalwood oil. More than 100 various chemical compounds are found in the composition of the cedarwood oil of the Atlas type. These are mostly sesquiterpenoids, among which,  $\beta$ -himachalene,  $\alpha$ -himachalene and  $\gamma$ -himachalene are present in largest amounts [456]. Moreover, himachalol and  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -atlantone are found in the oil's

composition (Fig. 150) [457]. Exemplary chromatogram of commercial essential oil from Atlas cedar is shown in Fig. 151.

Atlas cedar oil combines well with many other oils, among which, the following can be named: vetiver oil, cypress oil, lavender oil, patchouli oil, Neroli oil, rosemary oil, chamomile oil, eucalyptus oil, pine oil, ylang-ylang flowers oil, olibanum oil, bergamot oil, orange oil, sandalwood oil, clary sage oil, and juniper oil.

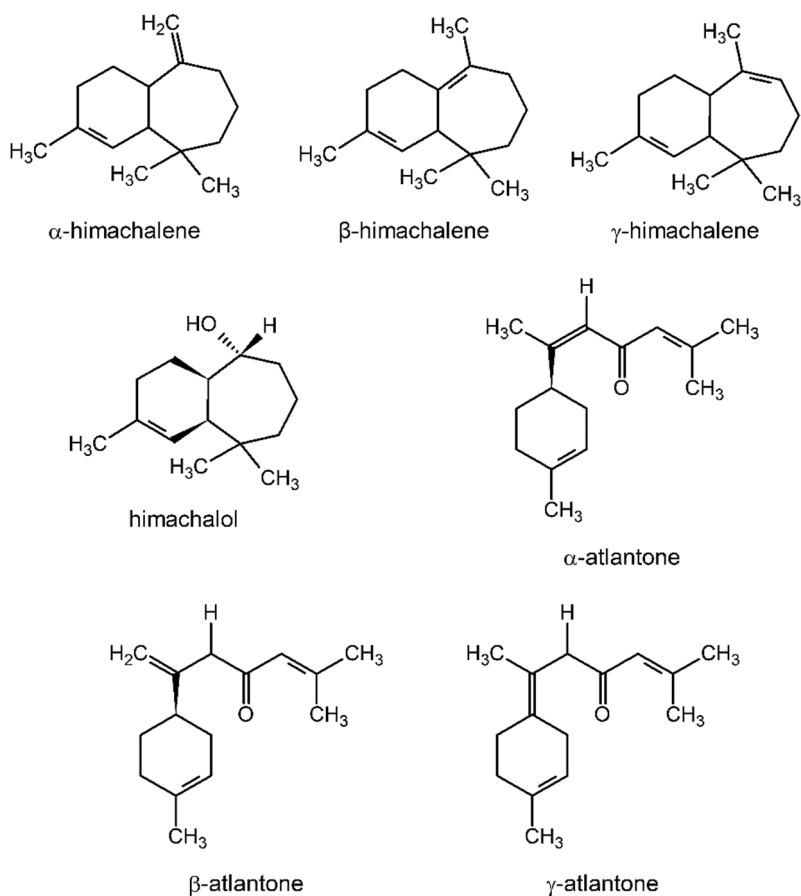


Fig. 150. Selected components of Atlas cedar oil

Cedarwood oil of the Atlas type is used in cosmetic industry and perfumery industry, in aromatherapy, as well as is used for production of insect repellents and insecticides. Perfumery industry is the largest beneficiary. It is connected with the unique fragrance of the oil and the ability to use it as a high-quality fragrance fixing agent in perfumery products. The oil from Atlas cedar may contain compounds easily undergoing to oxidation leading to peroxides. Peroxide concentration in the oil may not exceed  $10 \text{ mmole/dm}^3$ . In this connection, antioxidants are added

to the oil during the production process to prevent the peroxide formation [455]. There are no limitations on applicability of this oil, resulting from the presence of chemical compounds considered potential allergens. The recommended maximum content of Atlas cedar oil in a fragrance concentrate is 8% [455].

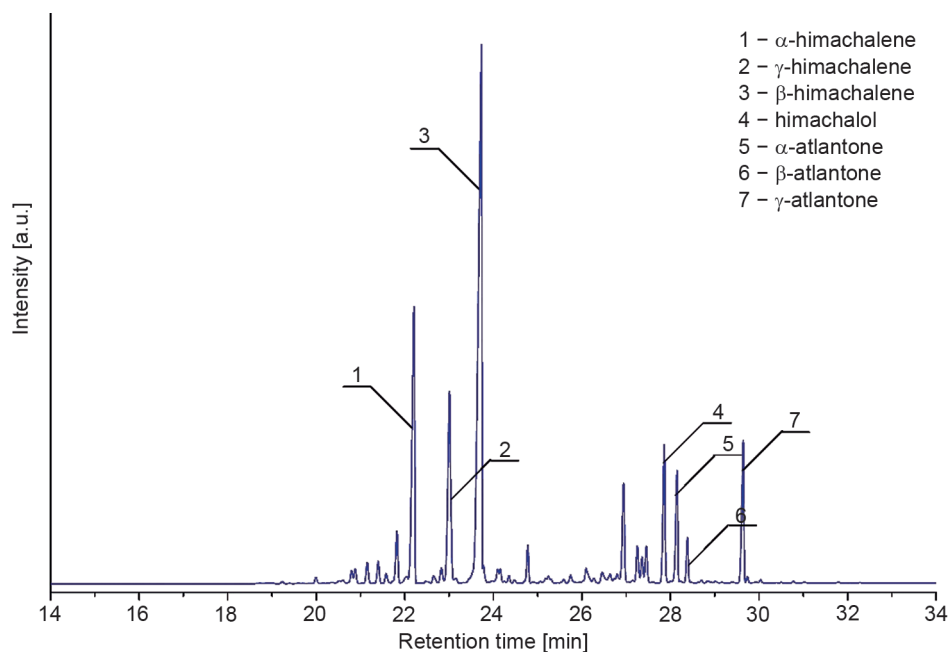


Fig. 151. Exemplary chromatogram of commercial Atlas cedar oil

Additionally, cedarwood oil exhibits therapeutical properties. It found application in prophylaxis and treatment of respiratory tract infections, utilising its antiseptic properties. Moreover, the oil has anti-inflammatory and diuretic effects, as well as stimulates the choleresis and secretion of gastric juice. It is used in treatment of some skin diseases, including acne. Analgetic effect of Atlas cedar oil was used in therapy of rheumatic diseases. The oil is used also as an anti-dandruff and antiseborrheic agent, and hair growth aid [458]. The chemical compounds contained in the cedarwood oil of the Atlas type, namely  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -atlantone, found application as components of medicaments. They are important components of anti-inflammatory and antineoplastic preparations [453].

#### 8.4.3.3. HIMALAYAN CEDAR OIL

This essential oil obtained from wood of Himalayan cedar (*Cedrus deodara*) called also deodar cedar, a tree belonging to the pine family (*Pinaceae*). Himalayan cedar grows in the area of Western Himalaya, Eastern Afghanistan, Northern Pakistan,

central Northern India, South-western Tibet, and Western Nepal, being an endemic plant there [459]. In addition to the regions mentioned, Himalayan cedar as an exotic plant occurs in Argentina, Canada, China, France, Germany, Spain, and Italy [460].

Himalayan cedar is one of the most important medicinal plants used in Ayurvedic medicine since ancient times. In natural medicine, oil extracts from this plant were applied in treatment of inflammations. They also helped, among others, in the treatment of dyspepsia, insomnia, cough, fever, bronchitis, skin and blood diseases, and vision problems. Additionally, various parts of the plant have their applications: wood extract is used in flatulence, rheumatism, nephrolithiasis, lung diseases and urinary tract disturbances, while bark extract is applied in treatment of fever, diarrhoea, and dysentery [461]. The cedar forests were a favourite place of residence and life of the inhabitants of ancient India, because they were dedicated to the Hindu God Shiva [462]. Interestingly, the bark of the Himalayan cedar contains large amounts of flavonoid dihydroquercetin [461]. Himalayan cedar is used for production of gynaecological V-Gel commonly used as an antiseptic [459].

India is the largest producer of Himalayan cedar oil. However, compared to other oils called cedarwood oils, it is produced in the smallest amount (even by several dozen times). This essential oil is obtained by steam distillation. Before commencing the distillation process cedar wood is comminuted into small pieces, which are processed into shavings and sawdust then. The extraction process of the essential oil is carried out for approximately 8 to 9 hours. After the distillation, the oil is stored in containers made of plastics [463]. The obtained oil has a yellow or yellow-brown colour and a sweet, woody, balmy fragrance resembling that of Atlas cedar oil, but with a slight camphoric note. This fragrance belongs to the bottom note (of the base, baseline note). After application onto a blotter, it is perceptible for 400 hours [464].

As in the case of Atlas cedar oil, sesquiterpene compounds are the main components, for instance:  $\beta$ -himachalene,  $\alpha$ -himachalene, and  $\gamma$ -himachalene. Moreover, himachalol and  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -atlantone are found in the oil's composition (Fig. 152) [463]. Exemplary chromatogram of commercial essential oil from Himalayan cedar is shown in Fig. 153.

Himalayan cedar oil is miscible with many oils, among which, the following can be named: patchouli oil, sandalwood oil, olibanum oil, rosemary oil, chamomile flowers oil, eucalyptus oil, cypress oil, juniper oil, vetiver oil, ylang-ylang flowers oil, clary sage oil, Neroli oil, bergamot oil, and pine oil.

First of all, it finds application in cosmetic products such as, for example, soaps, and in perfumery industry. This oil is not used in food industry. In perfumery products, it is a bottom note ingredient in products with leading forest, oriental or woody-floral fragrance note. Frequently, it plays also the role of perfume fixative, particularly in the latter perfumes.

As many oils from plants belonging to the pine family, Himalayan cedar oil may contain compounds which readily undergo to oxidation, forming peroxides, whose content cannot be larger than 10 mmol/dm<sup>3</sup>. In this connection, antioxidants are added to the oil during the production process to prevent the peroxide formation. There are no limitations on applicability of this oil, resulting from the presence of chemical compounds considered potential allergens. The recommended maximum content of the oil from Himalayan cedar in a fragrance concentrate is 5% [464].

As mentioned above its main components are himachalenes and atlantones. Their contents may be modified depending on the oil's applications. Essential oil enriched in atlantones is called perfumery-grade oil, however, when it contains a significant per cent of himachalenes (as a result of atlantones removal), it is called "super-rectified oil".

The presence of himachalenes and himachalol enables application of Himalayan cedar oil as a natural repellent [465].

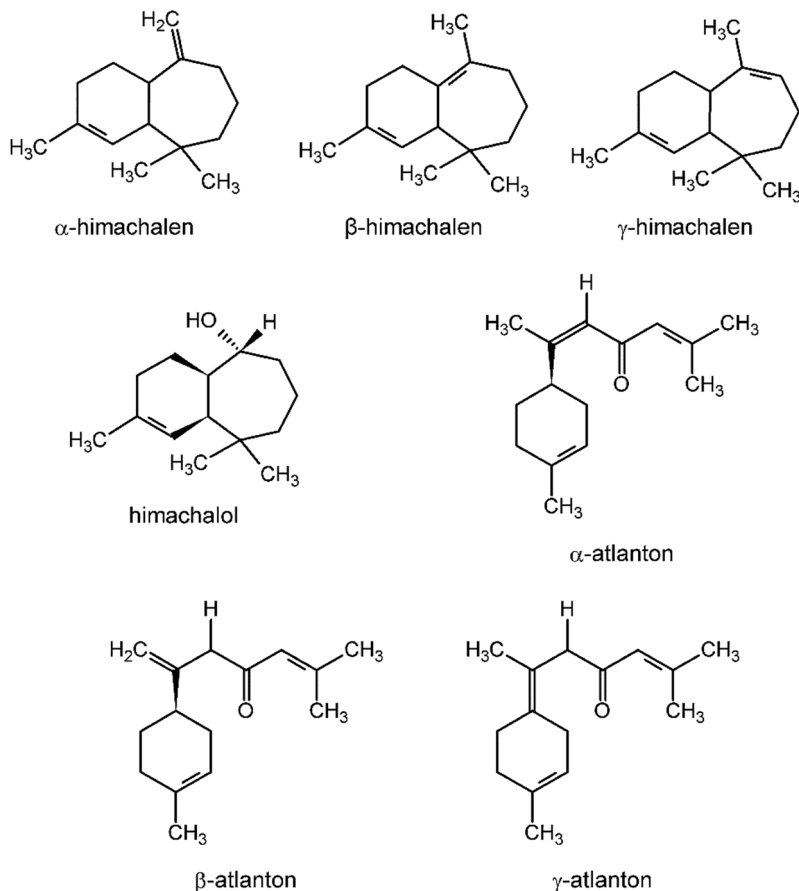


Fig. 152. Selected components of Himalayan cedar oil



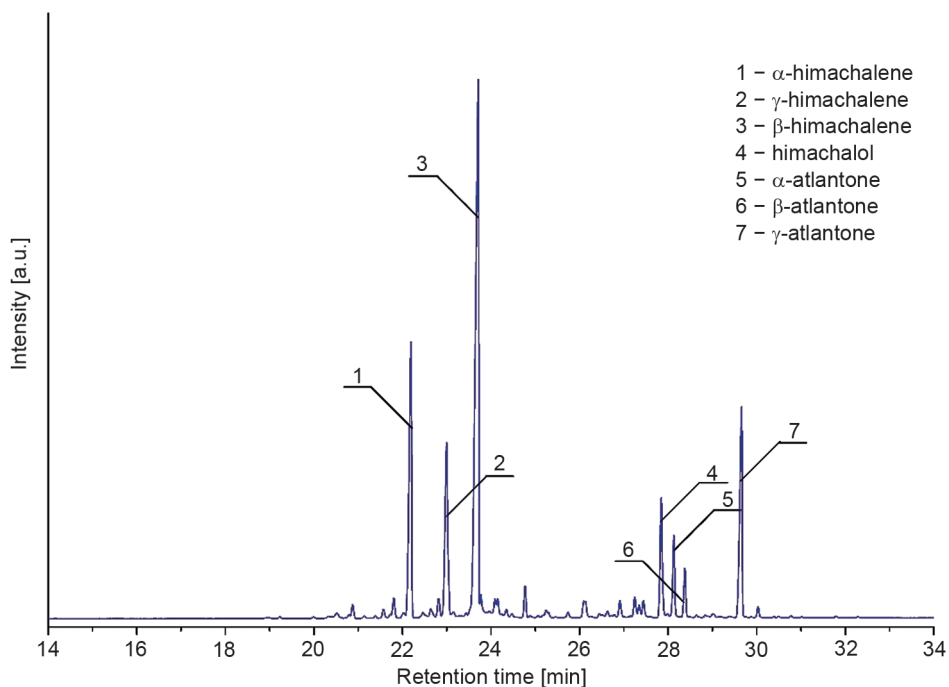


Fig. 153. Exemplary chromatogram of commercial Himalayan cedar oil

Essential oil obtained from Himalayan cedar has antiseptic, antiseborrheic, diuretic, astringent, fungicidal, calming, circulation-stimulating and mucolytic properties. Moreover, it is used as an expectorant and aphrodisiac.

#### 8.4.4. CAMPHOR OIL

Camphor oil is a natural essential oil obtained from camphor tree (*Cinnamomum camphora*), called also camphorwood or camphor laurel, a plant belonging to the laurels family (*Lauraceae*). Originally, this tree could be found in the areas of southern China, Taiwan, Japan, Vietnam, and Korea [466]. At present, it occurs also in Australia (New South Wales) [467] and in southern United States (particularly Florida) [468].

Camphor tree is cultivated as an ornamental plant, a good construction material, and a raw material for production of furniture, musical instruments and sculptures. The camphor tree wood is valued because of its hardness, unique brown-yellow colour, and resistance to insects [469]. Additionally, it is a source of camphor and camphor oil. In medicine, this plant may be applied in treatment of muscle pains, inflammations and rheumatic pains. In other industries, it is used for production of raw rubber, lacquers, celluloid, and cosmetics [466].

Since ancient times, the oil has been used as an ingredient in dishes. In China, during the reign of the Tang dynasty, it was an addition to a special dessert for the emperor. To this day, it is used for culinary purposes in India, where it may be bought in food stores [469].

Essential oil from camphor tree is obtained by steam distillation of comminuted wood fragments. Chemical composition of camphor oil depends on the chemotype of the raw material. Two chemotypes may be distinguished: camphoric and 1,8-cineolic. In the first chemotype, camphor content reaches 84%, while 1,8-cineol is present in the amount of several to a dozen or so per cent. In the second case, 1,8-cineol (eucalyptol) is the main component of the oil, with content amounting to more than 30% [467]. Most frequently, the camphor chemotype is used to obtain natural camphor. Raw camphor, being a solid, is isolated from camphor oil after cooling. Pure camphor is obtained by single or repeated sublimation of raw camphor or by recrystallisation [470]. The oil remaining after separation is called depleted camphor oil. Its composition is similar to that of the second chemotype-oil called 1,8-cineolic chemotype. Camphor oil of chemotype II has a crisp, slightly spicy, pleasant fragrance similar to that of eucalyptus oil, perceptible for 4 hours after application onto a blotter [471]. This characteristic scent is due to the presence of eucalyptol (1,8-cineol). Apart from the mentioned eucalyptol, camphor oil contains camphor and camphene (Fig. 154).

Exemplary chromatogram of commercial camphor oil is shown in Fig. 155.

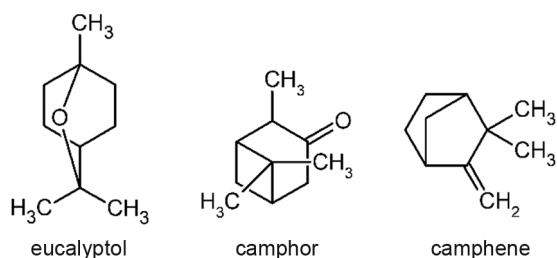


Fig. 154. Selected components of camphor oil

Camphor oil combines well with cajeput oil, myrtle oil, niaouli oil, citrus oils, melissa oil, lavender oil, chamomile oil, rose oil citronella oil, and cardamom oil. Most frequently, it is used for aromatherapeutical purposes as the aforementioned blends [472].

This oil finds application in cosmetics, food industry (in small amounts), as well as in medicine, in the form of alcohol-based preparations: ointments and balms, as well as disinfectants used in dentistry. Taking into account the cosmetic products, there are no limitations on applicability of this oil, resulting from the presence of chemical compounds considered potential allergens. Meanwhile, the recommended maximum content of camphor oil in a fragrance concentrate is 5% [471].

In the case of food products, it is an ingredient of baked products and non-alcoholic beverages. According to the FEMA information, the highest content of camphor oil (48 ppm) is present in baked products [471].

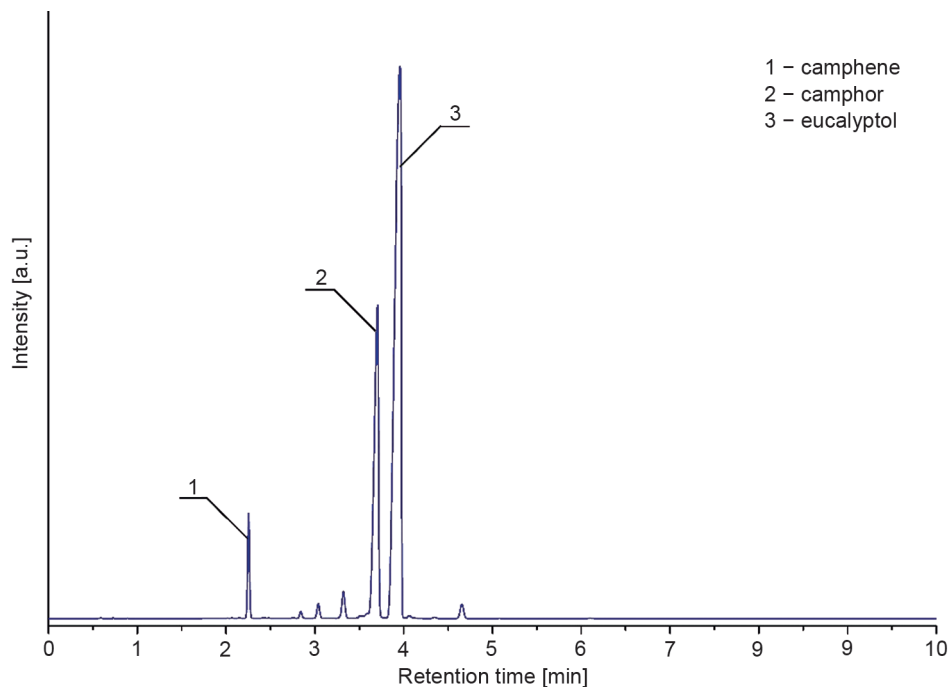


Fig. 155. Exemplary chromatogram of commercial camphor oil

Camphor oil is used most frequently in medicine and aromatherapy. It is connected with its properties, among which, the following can be named: analgetic, antibacterial, antidepressive, anti-inflammatory, antirheumatic, antispasmodic, antiviral, carminative, diaphoretic, diuretic, expectorant and antipyretic properties. Moreover, it has a calming effect, stimulates the central nervous system, adrenal gland, and respiratory system [472].

#### 8.4.5. OLIBANUM OIL

Olibanum oil is produced from oleoresin of *Boswellia*, a genus of plant from the torchwood family (*Burseraceae*). Approximately 20 *Boswellia* species are known, occurring, first of all, in dry regions of North-east Africa, the Arabian Peninsula, and Asia. It may be found in, among others: Yemen, Oman, Somalia, Ethiopia, India, China, and Madagascar [473].

Oman is the oldest exporter of olibanum resin from where it has been sold and sent to other parts of the world for thousands of years, especially to Mediterranean

countries [474]. The *Boswellia* resin (olibanum) has been a valuable commodity for peoples inhabiting North Africa for at least 5,000 years. The Arabic term “luban”, being a synonym of “incense”, means purity and white.

Among the ancient Romans, olibanum had the same status and value as gold. In the times of pharaohs, it was used for corpse embalment. It was found in the tomb of Egyptian pharaoh Tutankhamen, who died in 1323 BCE. Moreover, ancient Egyptians thought that olibanum clumps are the sweat of gods dripping to Earth. According to records in the New Testament, incense was one of the precious gifts offered to Baby Jesus by the Three Wise Men from the East [475]. Apart from the use for religious ceremonies, olibanum was applied in various societies for alleviation of infectious diseases, as well as to scare away evil spirits. It is also mentioned in various traditional medicinal texts – Indian, Chinese, and Persian. Such information may be found, for example, in Ayurveda (Indian medicine system developed in ancient times), where olibanum is described as an effective drug in blood purification, diuretic, or skin conditioner. Moreover, olibanum resin alleviates also leprosy, ulcers, fistulas, diarrhoeas, fever, chronic skin diseases, haemorrhages, and rheumatism [473].

French priests brought this exotic fragrance to Europe [475]. Its other name, frankincense originates from the French word franc, meaning prolific, rich or true incense [473].

Olibanum essential oil is produced from oleoresin of *Boswellia* trees. For this purpose, deep incisions are made in tree trunks. After several weeks, milky sap is released from the tree’s interior and solidifies in contact with air, forming an oily gum resin. The obtained gum resin is subjected to steam distillation. The oil is obtained with a yield of approximately 5%. It has a characteristic balmy-woody fragrance with a floral-fruity hint. The fragrance belongs to the base note (basic note) and is perceptible for 188 hours after application onto a blotter [476].

Monoterpenes, constituting more than 97% of all compounds present in the oil, are the main components of olibanum oil. The remaining almost 3% are sesquiterpenes, mainly caryophyllene [477]. Among the substances from the first group,  $\alpha$ -pinene occurs in the largest amount. Moreover, presence of several per cent of camphene,  $\beta$ -pinene, myrcene, limonene, and  $\beta$ -ocimene was found (Fig. 156). Exemplary chromatogram of commercial olibanum oil is shown in Fig. 157.

Olibanum oil is miscible with such oils as: bergamot oil, fir oil, pink grapefruit oil, myrrh oil, palmarose oil, sandalwood oil, ylang-ylang flowers oil, and rose oil.

It finds application in cosmetic products, food products and medicinal products.

In cosmetic applications, it is recommended for mature and overdried skin. It moisturizes and tightens the skin, closing dilated capillaries. Its intensive scent is often used in unisex, floral and oriental perfumery products, among which, the following can be named: Lacoste pour Femme (Lacoste), Beauty (Calvin Klein),

Bleu de Chanel (Chanel), Versace Pour Homme Dylan Blue (Versace), and Bentley for Men Intense (Bentley).

Olibanum oil does not contain ingredients considered potential allergens. Its recommended maximum content in a fragrance concentrate is 8% [476].

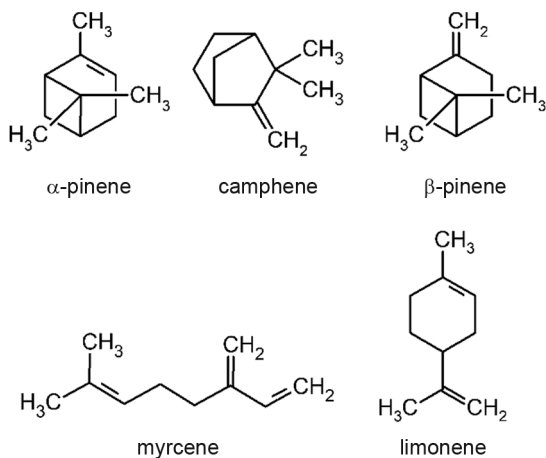


Fig. 156. Selected components of olibanum oil

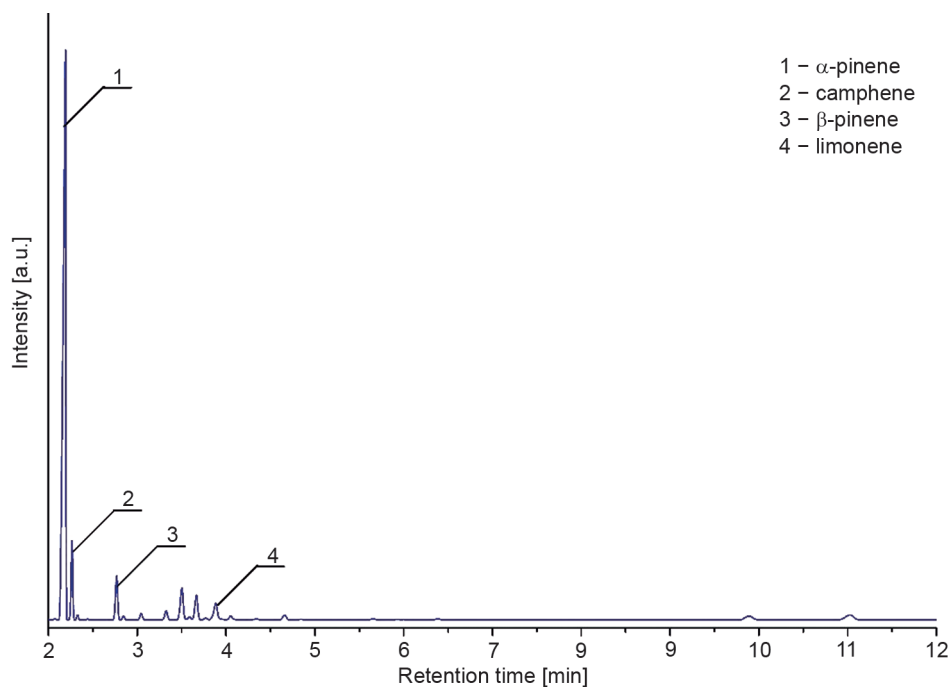


Fig. 157. Exemplary chromatogram of commercial olibanum oil

In the case of food products, use of olibanum oil is marginal. Only in small amounts (several ppm), it is an ingredient of baked products, non-alcoholic beverages, frozen foods, or fruit ice cream. According to the FEMA information, the largest amounts of the oil is found in baked products (3.7 ppm) [476].

Olibanum oil is used for medical purposes in analgetic and anti-inflammatory preparations. It finds application also in alleviation of rheumatic diseases and joint degeneration.

Moreover, it has antibacterial, antifungal, anti-inflammatory, antibacterial, antioxidant, antiseptic, antispasmodic, antiviral, carminative, and expectorant properties.

#### 8.4.6. CINNAMON BARK OIL

This essential oil is obtained from Ceylon cinnamon tree (*Cinnamomum zeylanicum*), a tree species belonging to the laurels family (*Lauraceae*), which, as mentioned in the sections on cinnamon oil obtained from leaves, grows mainly in plantations in Sri Lanka, India, the Caribbean, and Brazil [403].

Cinnamon bark has been known as one of the most frequently used spices in many cuisines of the world for thousands of years. It is very popular in Mexican cuisine, where it is used in various desserts, such as apple pie, doughnuts, and cinnamic buns, as well as spicy candy. Moreover, it is an aromatising ingredient of coffee, tea, hot cocoa, and various liqueurs. In the Middle East, on the other hand, in Turkish and Persian cuisine, cinnamon is often used as a seasoning for chicken and lamb based meat dishes, as well as various thick soups, drinks and sweets. In Indian cuisine, it is a perfect spice added to meats and poultry.

In Ayurvedic medicine (a system of Indian medicine developed in antiquity), cinnamon bark was used as an anti-emetic, anti-diarrheal, anti-flatulent drug, and a stimulant. Moreover, Egyptians used it for embalmment. In the 16<sup>th</sup> century, Portuguese conquistadors discovered cinnamon tree in Sri Lanka, from where the spice was imported to European countries in the 16<sup>th</sup> and 17<sup>th</sup> centuries. Meanwhile, during the Dutch colonization of a part of Asia, cinnamon cultivation began in Java in the 17<sup>th</sup> century, and the Dutch East India Company became the main exporter of cinnamon to European Countries. Although the cultivation of Ceylon cinnamon tree has declined over the years, Sri Lanka is still the main producer of high-quality cinnamon oil, widely used both in pharmaceutical industry, and food industry [402]. The superiority of Sri Lanka over other manufacturers of the oil results from a broad genetic pool of cinnamon trees in this country. It is connected with the presence and protection of many wild cinnamon trees, supplying new genes to those cultivated in the plantations [478]. The price of 1 kg of the oil from Ceylon cinnamon tree originating from Sri Lanka amounts to 315 dollars [114].

Cinnamon oil is produced by steam distillation of comminuted bark of Ceylon cinnamon tree. The bark contains up to 4% of the essential oil, which is obtained with a yield of approximately 1% [479]. The obtained oil has a bright yellow colour and a characteristic, strong, spicy fragrance belonging to the middle note (of the heart). It is perceptible for 372 hours after application on a blotter [480].

Cinnamic aldehyde, eugenol, and linalool (Fig. 158) are the main components of cinnamon oil. The aldehyde content in cinnamon oil from bark may reach 90%, while eugenol is present in it in an amount of several to a dozen or so per cent. Other components of the oil are as follows: 1,8-cineol (eucalyptol),  $\beta$ -caryophyllene, and cinnamyl acetate [479]. In the case of the oil production from leaves of cinnamon tree, the situation is reverse. Such oil contains eugenol as the leading component (up to even 88%), and the content of cinnamic aldehyde does not exceed a dozen or so per cent. Taking onto account the content of eugenol in this oil, its composition is close to that of clove buds oil. Also its price is significantly lower in comparison to that of cinnamon oil from bark. It amounts to 24 dollars for 1 kg [114]. The third type of the oil from cinnamon tree is obtained from a mixture of bark and root of the tree. It differs from the previous oil types by the presence of large amounts of camphor (even 60%). The two latter oil types are considered lower quality oils [481]. Sometimes, they are used in forgery of cinnamon bark oil. Exemplary chromatogram of commercial cinnamon oil is shown in Fig. 159.

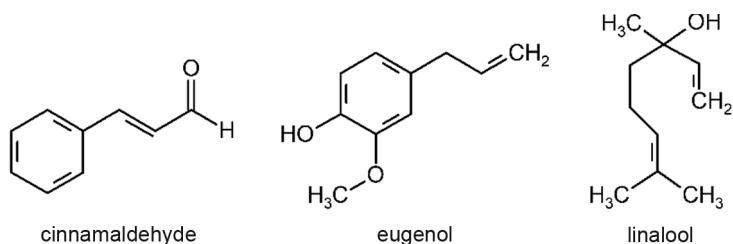


Fig. 158. Selected components of cinnamon bark oil

Cinnamon is used mostly in the industry of aromas and essences because its fragrance. Therefore, it may be an ingredient of many various food products, perfumery products and therapeutical preparations [482].

In food products, cinnamon oil is used for aromatisation of, among others, baked products, non-alcoholic beverages, chewing gum, fruit ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA information, the highest content of the cinnamon oil (620 ppm) is present in chewing gum [480]. Additionally, in the case chewing gum this oil is used not only for its pleasant fragrance, but also because of its refreshing properties and ability to remove bad odour from the mouth.

In the case of cosmetic products, the oil is an ingredient of oral cavity care products, as well as skin care products, because it moisturizes and greases it perfectly. Moreover, it is applied in hair care preparations (it nourishes, moisturizes

and regenerates them). It is used in such perfumery products as, for example: Boss Bottled (Hugo Boss), Dolce Vita (Christian Dior), Boss In Motion (Hugo Boss), Joop Homme! (Joop), Sander For Man (Jill Sander), and L'Eau d'Issey pour Homme (Issey Miyake).

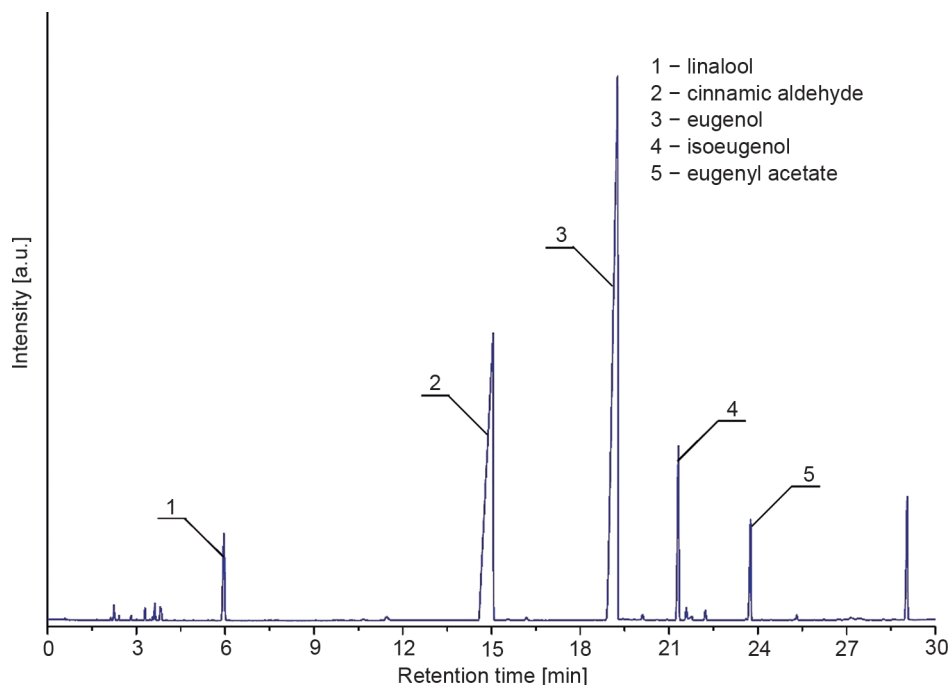


Fig. 159. Exemplary chromatogram of commercial cinnamon oil

Cinnamon oil contains compounds considered potential allergens. Cinnamic aldehyde is the main allergen. According to the IFRA recommendations, the content of this compound in a cosmetic product should not exceed 0.1%. The composition of this oil includes the following sensitising substances: eugenol (<3%), benzyl benzoate (<2%), benzaldehyde (0.87%), cinnamic alcohol (<1%), and cinnamic aldehyde mentioned above (<90%). The recommended maximum content of the oil obtained from Ceylon cinnamon tree in a fragrance concentrate is 6% [480].

Cinnamon oil has a wide application in medicine. It may be used in treatment of rhinitis. It improves blood circulation in the whole body, particularly hands and feet. It has a bactericidal effect, soothes skin inflammations. Cinnamon oil increased brain activity, improves memory and concentration.

Moreover, it repels some mosquito species and is used as an ingredient of various mosquito repellents, often in combination with other essential oils, for example geranium oil, mint oil, and lemongrass oil [481].



## 8.5. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM SEEDS

This group, similarly as the previous one, includes a relatively small number of essential oils. Oils from this group are obtained by distillation of plant seeds, for instance: coriander, carrot, fennel, or cardamom.

### 8.5.1. CARDAMOM OIL

This essential oil is obtained from seeds pods of true cardamom (*Elettaria cardamomum*), a herbaceous plant belonging to the ginger family (*Zingiberaceae*). The plant originates from Indian coast. At present, it is cultivated in: Guatemala, Tanzania, Sri Lanka, Salvador, Vietnam, Laos, Cambodia, and India [483]. This type of cardamom plant is known also as green cardamom. Moreover, there is also a type of big red/black cardamom seeds (*Amomum subulatum* Roxb), called also black cardamom, hill cardamom, Bengal cardamom, greater cardamom, Indian cardamom, Nepal cardamom, winged cardamom, big cardamom, or brown cardamom, growing mainly in Ethiopia, India, Nepal, and Bhutan. The first type is the most popular one from these two [484].

It is estimated that global production of dried cardamom seeds amounts to approximately 36 thousand tonnes/year, with Guatemala being its largest manufacturer and exporter (annual output of more than 20 thousand tonnes). India is the second largest manufacturer, using 90% of cardamom produced in the territory of this country. 60% of commercially available cardamom is used by India, United Arab Emirates, and Saudi Arabia. European countries, Japan and United States take further places. Such a big popularity of cardamom is not affected by the fact that it is the third most expensive spice in the world after saffron and vanilla [485]. It also promotes various types of forgery. Namely, cardamom grains are replaced by grains of a different species. Therefore cardamom seed pods are marketed, being significantly harder to imitate.

Cardamom belong to the group of spices known for centuries. Some say it is as old as the humankind. This plant grew already in royal gardens of Babylon in 720 BCE It was mentioned in old Hindu texts, as well as in writings of the Greek scholar and philosopher Theophrastus in the 4<sup>th</sup> century BCE, and Dioscorides in the 1st century BCE. In Ayurvedic medicine (a system of Indian medicine developed in antiquity) was used as a medication. At present, it is still is used w India for numerous ailments, such as: bronchitis, renal problems (including kidney stones), sitophobia, and general disorders of the urinary tract. Moreover, it is applied in the case of digestion problems, mild flatulence, and constipation. That is why cardamom grains are often chewed after meals. On the other hand, Arabs have used and are still using it for aromatisation of coffee. Cardamom was brought to Europe in 1214, approximately [486].

This essential oil is obtained by hydrodistillation. Dried seed pods containing cardamom grains are used as a raw material. As a matter of fact, the pod itself does not contain essential oils, this method warrants avoiding mistakes connected with frequent forgery of cardamom grains. The obtained oil is colourless or has a pale yellow colour and characteristic intensive, strong, warm and spicy fragrance resembling that of eucalyptus [487]. This fragrance belongs to the top note (of the head). The purchase price of 1 kg of the oil from cardamom seeds amounts to 315 dollars (for oil originating from Kerala in India) [114].

The characteristic scent of cardamom oil results from the presence of 1,8-cineol (eucalyptol) and terpinyl acetate. These compounds are present in the oil in amounts of approximately 55 and 30%, respectively. Moreover, the following compounds were found in its composition (several per cent each), among others:  $\alpha$ -terpineol, terpinene-4-ol, limonene, and sabinene (Fig. 160) [484]. The requirements pertaining to cardamom oil are described in the ISO 4733:2004 standard [488]. Exemplary chromatogram of cardamom oil is shown in Fig. 161.

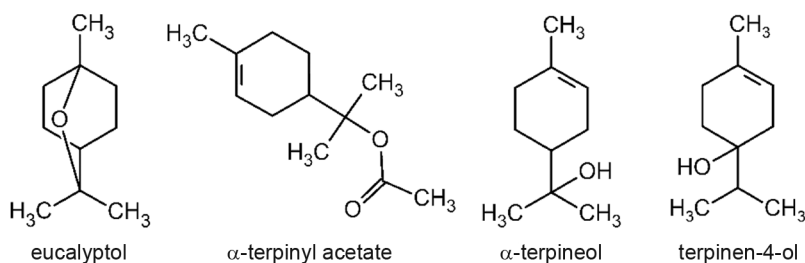


Fig. 160. Selected components of cardamom oil

Cardamom oil is well miscible with other oils, such as: rose oil, sandalwood oil, cedarwood oil, ginger oil, orange oil, cinnamon oil, and myrtle oil. It finds application in aromatherapy, cosmetic products, perfumery products, and food products.

In cosmetic products it is present, most frequently, in natural lip preparations, balms, as well as slimming and firming creams. In the case of perfumery products, it is an ingredient for creation of fresh, herbal, oriental-spicy compositions, particularly in fragrances for men. For instance, the following perfumery products may be named: Gentleman 2017 (Givenchy), Dolce&Gabbana pour Homme (Dolce&Gabbana), Emporio For Him (Giorgio Armani), Versense (Versace), 1 million (Paco Rabanne), Emporio Stronger With You (Giorgio Armani), and L.12.12 White (Lacoste). Cardamom oil contains geraniol (<1.2%) and citral (<0.6%), considered allergens. Because of this fact, the content of this oil in a fragrance concentrate should not exceed 12% [487].

Cardamom oil is a very popular ingredient of food products. It may be found in, among others: baked products, liquors and non-alcoholic beverages, chewing

gum, spice blends, frozen dairy, puddings and jellies, sauces, hard candy and stuffed candy, and meat products. According to the FEMA information, the highest content of cardamom oil (4,500 ppm) is present in chewing gum [487].

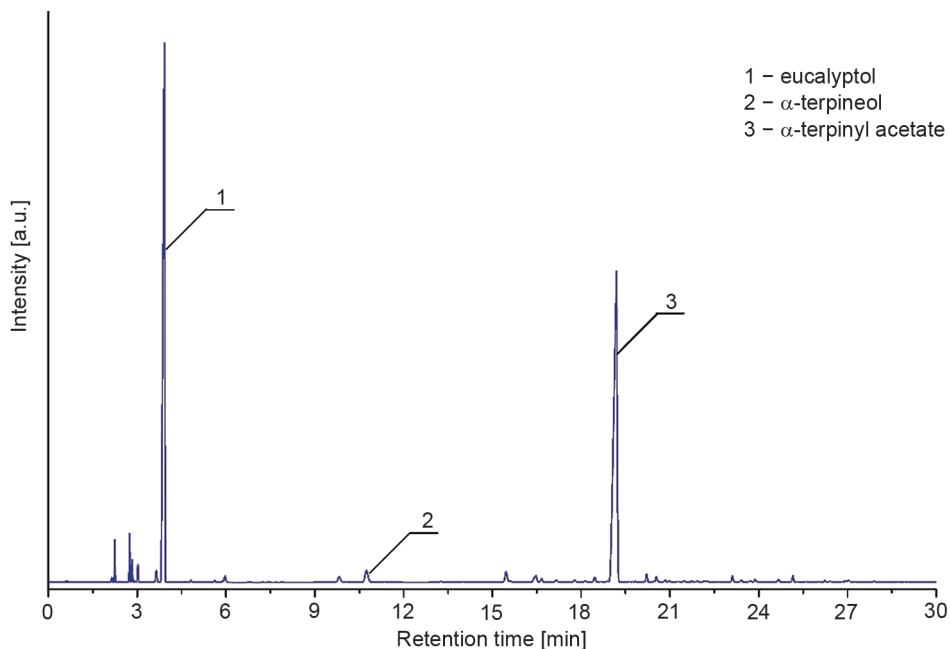


Fig. 161. Exemplary chromatogram of cardamom oil

Because of its soothing scent, this oil is used in aromatherapy. It alleviates gastric disturbances, nausea, indigestion, cough, and headaches. It eliminates fatigue and restores a good mood.

### 8.5.2. CARROT SEED OIL

This essential oil is obtained from seeds of wild carrot (*Daucus carota*) called also bird's nest or bishop's lace, a plant belonging to the celery family (*Apiaceae*) [489]. Primarily, it was cultivated as a medicinal plant. Carrot originates from Asia, where it grew in a wild form. Probably, it was domesticated in Afghanistan, and later got through to the Mediterranean countries. At present, it grows in Africa (Algeria, Libya, Morocco, Tunisia); Asia (Russian Federation, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Tajikistan, Turkmenistan, Uzbekistan, Afghanistan, Pakistan, Iran, Iraq, Palestine, Jordan, Lebanon, Syria, Turkey); Europe (Belarus, Estonia, Lithuania, Moldova, Russian Federation's European part, Ukraine, Austria, Belgium, Czech Republic, Germany, Hungary, Liechtenstein, Luxembourg, the Netherlands, Poland, Slovakia, Switzerland, Denmark, Ireland, Norway, Sweden, United Kingdom, Albania, Bosnia

and Herzegovina, Bulgaria, Croatia, Greece, Italy, North Macedonia, Montenegro, Romania, Serbia, Slovenia, France, Portugal, Spain) [490]. In many countries, it is treated as an invasive weed threatening local flora. It is considered a serious problem in Afghanistan, Greece, Hungary, and Poland. It is also a major weed in Sweden, Jordan, Puerto Rico, Tunisia and Mauritius, as well as Austria, Canada, Egypt, England, Germany, Iran, Iraq, the United States, former USSR countries, and Western Polynesia [491].

Wild carrot is one of the most popular vegetables. It is consumed in a raw form or as an ingredient of various boiled dishes. Moreover, it may be roasted, fried, and pickled, or served in a combination with meat, in stew, roast, soups, or curry. Roasted carrot was also used as a surrogate of coffee. Carrot seed oil was used in flavoured liqueurs and perfumes. Additionally, various carrot parts were applied for medicinal purposes. Already the ancient Egyptians used this plant, among others, as a stimulant, diuretic and anti-diarrhoea medium [490].

Carrot essential oil is obtained by steam distillation of dried wild carrot seeds. The process yield does not exceed 1%. Usually, it ranges from 0.3 to 0.6%. The obtained oil has characteristic earthy-herbal fragrance, perceptible for 96 hours after application onto a blotter [492]. This fragrance belongs to the bottom note (of the base, baseline note). Main compounds present in the discussed oil include carotol (up to even 67%), geranyl acetate (from 51 to 77%),  $\alpha$ -pinene (up to 51%), as well as sabinene (from 1.5 to 60%) [491] (Fig. 162). Moreover, myrcene and limonene were found in its composition [493].

Exemplary chromatogram of commercial essential oil obtained from carrot seeds is shown in Fig. 163.

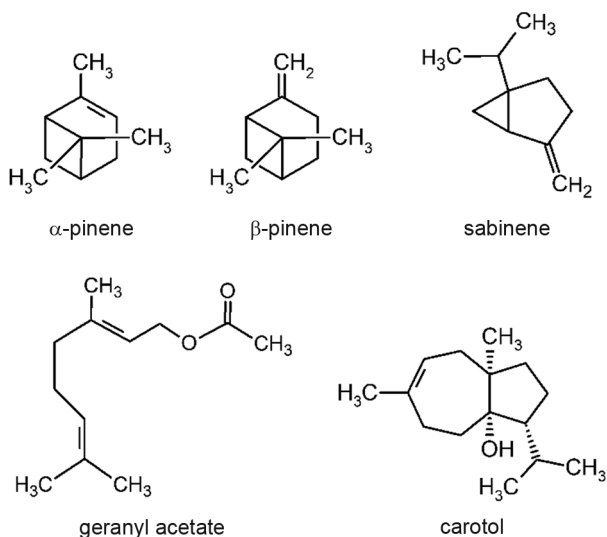


Fig. 162. Selected components of carrot seed oil

Wild carrot seed oil combines well with oils obtained from bergamot, lemon, orange, pelargonium, cedarwood, and rosemary.

This oil is used in cosmetics and perfumery industry, and, in small amounts, in food products.

In cosmetic products, it is an ingredient of skin regenerating, moisturizing, and oiling preparations. It is recommended for mature and ageing skin. It improves its elasticity because of erythrocyte stimulating effect. In perfumery industry, it is applied in product with chypre, fern, oriental, fanciful, earthy, and leathery leading fragrance notes.

Carrot seed oil contains methyleugenol (<0.5%), geraniol (<2.0%), and citral (<2.6%), known for their sensitising properties. Therefore, according to recommendations, the content of this oil in a fragrance concentrate should not exceed 4% [492].

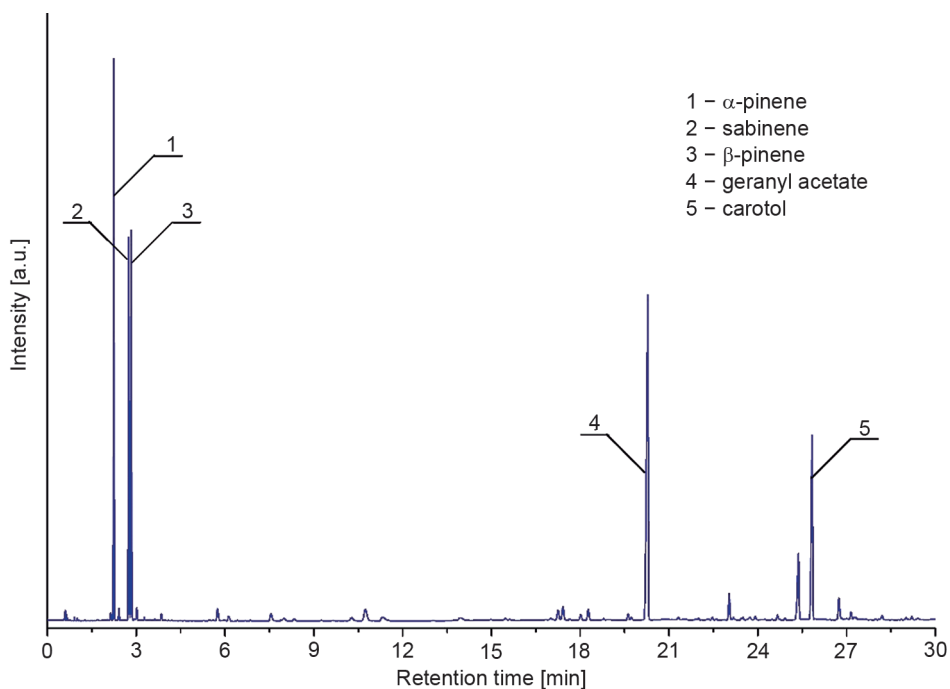


Fig. 163. Exemplary chromatogram of commercial carrot seed oil

Carrot seed oil is used as an aromatising ingredient in food products only in small amounts. It may be found in, among others, baked products, non-alcoholic beverages, spice blends, frozen dairy, puddings, jellies, soups, and hard candy. It should be mentioned that content of this oil in the products is on the level of several ppm. There is one exception from this rule, namely, according to the FEMA information, its content in spice blends amounts to 15 ppm [492].

Because of its properties, the essential oil from carrot seeds, is useful in treatment of skin problems, such as ulcers, albinism, pruritus, boils, eczema, and psoriasis. It may contribute into alleviation of stress and exhaustion. It is applied for massage and baths. Moreover, it is considered a perfect blood purifier, due to its detoxicating impact on the liver. It is used in treatment of jaundice and other liver diseases [492].

## 8.6. ESSENTIAL OILS OBTAINED FROM ROOTS AND RHIZOMES

The last group of discussed oils is constituted by oils obtained from roots and rhizomes. The most popular ones include: angelica, ginger, calamus, iris, lovage, and vetiver.

### 8.6.1. GINGER OIL

This oil is obtained from root and rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Rosc), a plant belonging to the ginger family (*Zingiberaceae*). Probably, it originates from tropical regions of Southeast Asia (present-day territory of north-eastern India). In the Middle Ages, it was brought from India to the other parts of the world. At present, ginger grows also in: Nigeria, Sierra Leone, Indonesia, Bangladesh, Australia, Nepal, Mexico, Fiji, Jamaica, Haiti, and Hawaii [494, 495]. This plant is one of the most commonly used spices and medicinal agents.

Ginger rootstock is used as a drug in traditional Chinese, Indian, and Arabic medicine since ancient times. It has diaphoretic, antidiastolic, antispasmodic, expectorant, blood circulation-stimulating, astringent, appetite-stimulating, anti-inflammatory, and diuretic properties. Moreover, it imparts taste and piquancy to the food and drinks, and is consumed mostly in the form of fresh paste, dried powder, slices preserved in syrup, candy (crystallised or “stem” ginger), or aromatic teas [496].

Ginger is planted at the turn of April and May, and harvested after approximately 7–8 months (December–January), when the leaves start turning yellow and gradually wilt. The harvest consists in digging up the rhizomes. They are washed and dried to improve their colour [497].

Ginger oil is obtained by steam distillation of dried and comminuted ginger rhizomes and root. The obtained oil has a characteristic honey-spicy fragrance, belonging to the bottom note (baseline note). The content of the oil in some kinds of fresh ginger may significantly exceed 4% (per dry mass). However, distillation of dried commercial ginger usually allows for obtaining the oil with a yield in the range of 1 to 2.5%. This value is affected by a series of factors, including ginger cultivation, the degree of maturity during the harvest, preparation and drying techniques, age of the plant, and, to a certain degree, the distillation method. The highest oil yields are

obtained using partially comminuted ginger from Nigeria [498]. The price of ginger oil ranges from 113 to 130 dollars for 1 kg [114].

More than 50 chemical compounds were found in ginger oil. These are, for instance: monoterpenoids, mostly phellandrene, camphene, 1,8-cineol (eucalyptol), linalool, limonene, citral, geraniol, citronellol, borneol, and sesquiterpenes, mainly  $\alpha$ -zingiberene,  $\beta$ -bisabolene,  $\beta$ -sesquiphellandrene and zingiberol, as well as aliphatic acids and aldehydes (Fig. 164) [497, 499]. The requirements for oils obtained from ginger rhizomes are contained in the ISO 16928:2014 standard [500]. Exemplary chromatogram of commercial ginger oil is shown in Fig. 165.

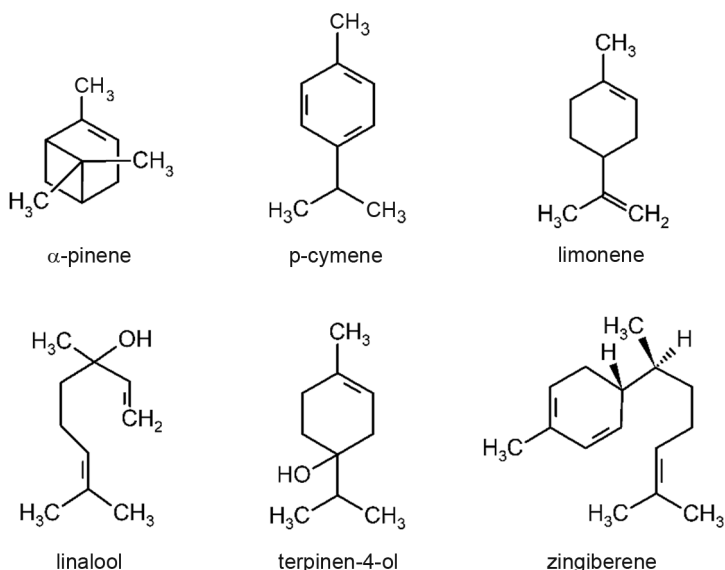


Fig. 164. Selected components of ginger root oil

Ginger oil is well miscible with other essential oils such as, among others: citrus oils (particularly lemon oil, lime oil, and orange oil), cardamom oil, cinnamon oil, benzoin oil, olibanum resin oil, cedarwood oil, sandalwood oil, and rosewood oil, carnation oil, vetiver oil, coriander oil, Neroli oil, and patchouli oil [501].

This oil finds application in cosmetic industry, food industry, and medicine.

In cosmetic products, it may be found, first of all, in skin care cosmetics, particularly for acne skin (soaps, creams, masks, and cleansing agents). Moreover, it is used in perfumes, toilet waters, hydrolates, and fragrance compositions. In perfumery products it occurs in, among others: Euphoria Men (Calvin Klein), Challenge (Lacoste), Boss The Scent Private Accord (Hugo Boss), and Pure XS (Paco Rabanne).

There is no limitation of applicability of this oil in cosmetic products. It is because it contains no compounds which could be considered potential allergens.

The recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is up to 12% [501].

Also, ginger oil finds application in food industry, as an aromatising ingredient. It may be found in such products as, among others, baked products, non-alcoholic beverages, spice blends, frozen dairy, fruit ice cream, hard candy, and meat products. According to the FEMA information, the highest content of ginger oil (47 ppm) is present in baked products [501].

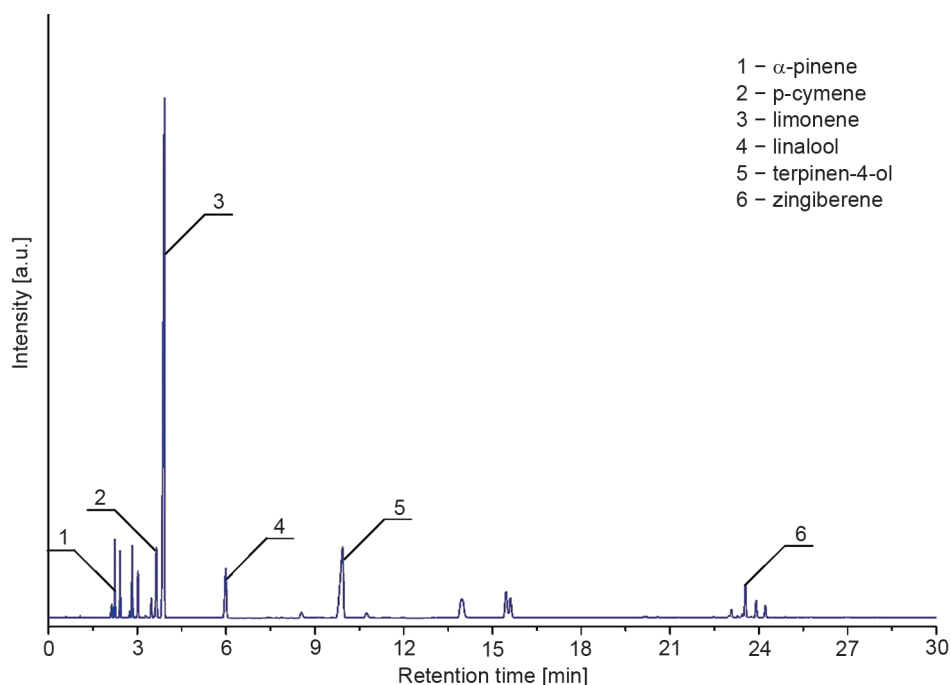


Fig. 165. Exemplary chromatogram of commercial ginger root oil

Essential oil from ginger rhizomes is used as a medicine for swelling, ulcers, loss of appetite, abdominal pain, diarrhoea, toothache, gingivitis, in motor diseases, as well as in anti-inflammatory preparations [495].

### 8.6.2. VETIVER OIL

This oil is obtained from root of vetiver (*Vetiveria zizanioides* Roberty), a plant belonging to the grass family (*Poaceae*). The plant originates from the territories of India, Pakistan, Bangladesh, Sri Lanka, and Malaysia. At present, it grows in countries having subtropical climate. Haiti, Indonesia, Guatemala, India, China, and Brazil are its main producers. It is cultivated also in Malaysia, Japan, Angola, Congo, Argentina,



Guyana, Jamaica, Mauritius, Honduras, Philippines, and Dominican Republic [502]. The global annual output of vetiver is estimated at 250 tonnes [503, 504].

In many cultures, baskets, mats and curtains are plaited from the roots of vetiver grass. Tightly woven mats and curtains are practically waterproof. Meanwhile, in Haiti, dried grass is used for house roofing [505]. Vetiver grass is very popular in folk medicine as an antiseptic and toning agent. It is applied in treatment of nervous tension, in rheumatic conditions, inflammation, and muscle strain and pains. It helps fight insomnia.

The yield of harvest of vetiver grass root depends on a series of factors, such as: soil condition, root age, time of harvest, drying and distillation techniques. The average root yield may amount to 3–4 tonnes per hectare in case of two-year-old plantations [502].

Distillation of the oil from vetiver root is carried out for commercial purposes in Brazil, China, Haiti, India, Indonesia, and Dominican Republic. Limited amounts are produced also in Vietnam, Salvador, Madagascar, Reunion, and Nepal. Chemical composition of vetiver oil varies depending on the region of cultivation of the raw material [506]. The best oil is obtained from grass cultivated on Reunion Island and in Haiti [507]. It is obtained by steam distillation of dried, and then soaked in water and comminuted roots. It has a woody fragrance despite the fact it is obtained from grass roots. The annual output amounts to approximately 300 tonnes. The yield of the oil extraction is approx. 2%. The price of the oil from vetiver grass is 290 dollars for 1 kg in the case of Indonesian product, and 330 dollars for the product from Haiti [114].

Vetiver oil is obtained by the steam distillation process of vetiver grass roots. The obtained oil has a red-brown colour and, as mentioned above, a characteristic woody fragrance belonging to the bottom note (baseline note). The fragrance is perceptible for 400 hours [508] after application onto a blotter.

More than 50 various chemical compounds were found in the composition of vetiver oil. They belong mostly to the groups of sesquiterpene alcohols (30–42%), sesquiterpene ketones (14–22%), and sesquiterpene hydrocarbons (2–4%). Moreover, small amounts of esters, particularly sesquiterpene alcohol and carboxylic acid esters were identified (Fig. 166) [505]. Among selected compounds, the following can be named, for instance:  $\alpha$ -valerenol (approx. 20%),  $\beta$ -vatiene (approx. 7%), longiverbenone (3.5%), germacrene (approx. 4%), aristolene (3%), selin-6-en-4-ol (3%), and globulol (approx. 2%) [509]. Physicochemical properties and composition of the oil from vetiver grass are contained in the ISO 4716:2013 standard [510]. Exemplary chromatogram of commercial vetiver oil is shown in Fig. 167.

Vetiver oil is well miscible with oils obtained from: bergamot, black pepper, sandalwood, clary sage, coriander, olibanum resin, pelargonium, ginger, grapefruit,

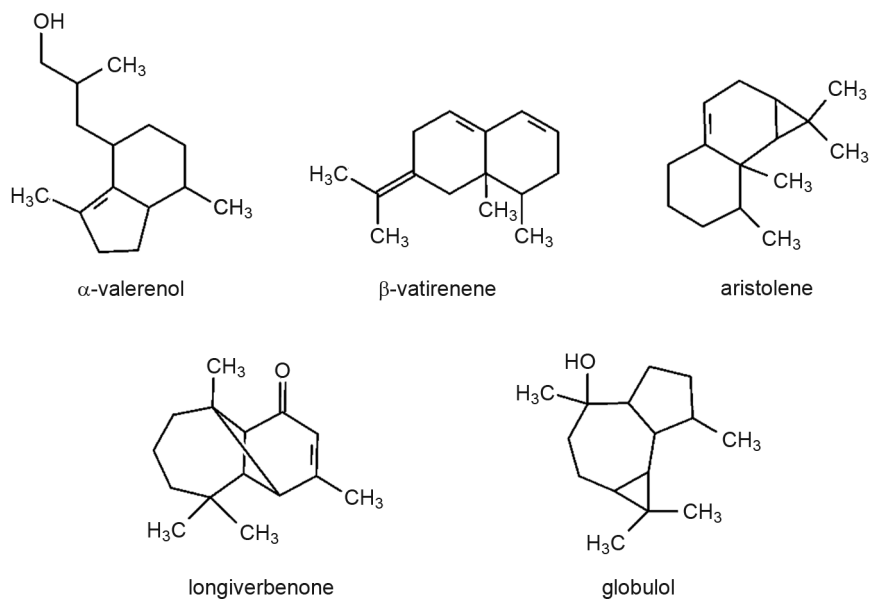


Fig. 166. Selected components of vetiver oil

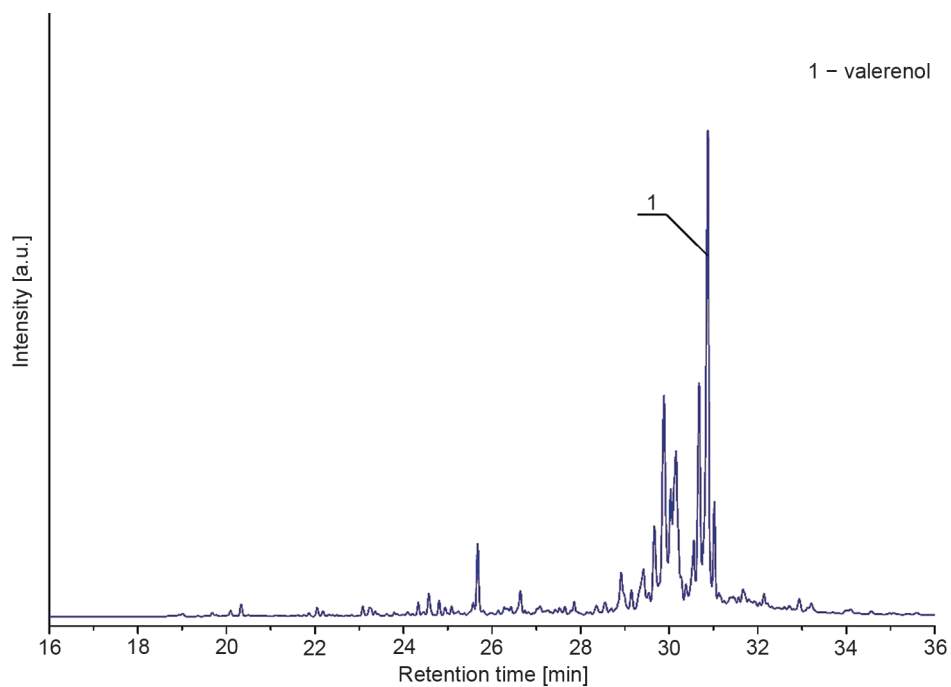


Fig. 167. Exemplary chromatogram of commercial vetiver oil

jasmine, lavender, lemon, lemongrass, orange flowers, patchouli, rose, rosewood and sandalwood, violets, and ylang-ylang [505].

Vetiver grass oil finds application in cosmetic products. These are, first of all, skin care preparation and perfumery products. In the case of the first product group, this oil is used as an ingredient of cosmetics for sensitive skin, which results from its antiseptic, toning, and detoxifying properties. It also normalizes the activity of the sebaceous glands in the skin. It acts rejuvenating on the skin and strengthens the connective tissue. Moreover, vetiver oil replenishes moisture deficiencies in dehydrated and dry skin, and even prevents stretch marks [511].

Despite the fact that it has a typical woody fragrance and is suitable for use rather in products for men, it finds application also in perfumes for women. Perfumery products containing vetiver oil include: Boss sport (Hugo Boss), Bulgari pour homme (Bulgari), L'Anarchiste (Caron), Coco Mademoiselle (Chanel), Kenzo Pour Homme (Kenzo), Encre Noire (Lalique), Platinum Egoiste (Chanel), Chanel No. 5 (Chanel), and Eros (Versace).

There is no limitation of applicability of this oil. It is because it contains no compounds which could be considered potential allergens. The recommended maximum content of this oil in a fragrance concentrate is up to 12% [508].

Also, vetiver oil finds application in aromatherapy. It helps in treatment of acne, addictions, anxieties, and arthritis. It is also an aphrodisiac. Moreover, it is used for alleviation of skin inflammations, bruises, eczemas, cracked feet skin, nail infections, other infections, nervous exhaustion, neuralgic pains, problems with sinuses, rheumatism, ulcerations, cramps, aphthae, and wounds [505].

# *Technologie olejków eterycznych*

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	242
2. Historia olejków eterycznych .....	243
3. Bezpieczeństwo stosowania olejków eterycznych.....	248
4. Światowy rynek olejków eterycznych.....	254
5. Metody otrzymywania olejków eterycznych .....	270
5.1. Laboratoryjne metody otrzymywania olejków eterycznych.....	270
5.1.1. Destylacja z parą wodną.....	270
5.1.2. Hydrodestylacja.....	273
5.1.3. Wyłaczanie na zimno .....	276
5.1.4. Ekstrakcja jako metoda wspomagająca produkcję modyfikowa- nych olejków eterycznych.....	277
5.2. Przemysłowe metody otrzymywania olejków eterycznych.....	281
5.2.1. Metody oparte na procesie destylacji z parą wodną.....	282
5.2.1.1. Hydrodestylacja .....	283
5.2.1.2. Destylacja wodno-parowa .....	285
5.2.1.3. Bezpośrednia destylacja z parą wodną .....	286
5.2.2. Metody wyłaczania na zimno.....	288
5.2.2.1. Proces Pellatrice .....	292
5.2.2.2. Proces Sfumatrice .....	293
5.2.2.3. Proces FMC.....	295
5.2.2.4. Proces Brown Inc.....	296
6. Metody badań olejków eterycznych .....	300
6.1. Klasyczne metody badań olejków eterycznych.....	300
6.2. Instrumentalne metody badań olejków eterycznych.....	304
7. Zastosowanie olejków eterycznych.....	308
8. Charakterystyka wybranych olejków eterycznych.....	316
8.1. Olejki eteryczne pozyskiwane z kwiatostanu i pąków .....	323
8.1.1. Olejki różane .....	323
8.1.1.1. Olejek z róży damasceńskiej.....	324
8.1.1.2. Olejek z róży stulistnej .....	328
8.1.2. Olejek z kwiatów goździka .....	330
8.1.3. Olejek nerolowy.....	332

---

8.1.4. Olejek z ylang-ylang.....	335
8.1.5. Olejek z lilaka pospolitego .....	338
8.1.6. Olejek lawendowy .....	340
8.1.7. Olejek lawandynowy.....	344
8.1.8. Olejek z pąków goździkowca .....	346
8.2. Olejki eteryczne otrzymywane z owoców .....	348
8.2.1. Olejek z pomarańczy słodkiej.....	348
8.2.2. Olejek cytrynowy .....	351
8.2.3. Olejek grejpfrutowy .....	353
8.2.4. Olejek bergamotowy .....	355
8.2.5. Olejek limonkowy .....	358
8.2.6. Olejek mandarynkowy .....	361
8.2.7. Olejek jałowcowy.....	363
8.2.8. Olejek z owoców werbeny egzotycznej .....	366
8.2.9. Olejki anyżowe.....	368
8.2.9.1. Olejek z biedrzeńca anyżu .....	368
8.2.9.2. Olejek z anyżu gwiaździstego .....	370
8.2.10. Olejek kminkowy .....	372
8.3. Olejki eteryczne otrzymywane z liści, łodyg i gałązek.....	375
8.3.1. Olejek geraniowy.....	375
8.3.2. Olejek mirtu cytrynowego .....	378
8.3.3. Olejek cytronelowy .....	381
8.3.4. Olejek z trawy cytrynowej.....	384
8.3.5. Olejek palmarozowy .....	386
8.3.6. Olejki z mięty.....	388
8.3.6.1. Olejek z mięty pieprzowej.....	388
8.3.6.2. Olejek z mięty polnej.....	392
8.3.6.3. Olejek z mięty zielonej .....	394
8.3.7. Olejek paczulowy .....	397
8.3.8. Olejek melisowy .....	399
8.3.9. Olejek rozmarynowy.....	401
8.3.10. Olejki szalwiowe.....	404
8.3.10.1. Olejek z szalwii lekarskiej.....	404
8.3.10.2. Olejek z szalwii muszkatołowej.....	406
8.3.11. Olejek z oregano .....	409
8.3.12. Olejek z bazylii.....	410
8.3.13. Olejek tymiankowy .....	413
8.3.14. Olejek z liści pomarańczy gorzkiej (petitgrain) .....	415
8.3.15. Olejek eukaliptusowy.....	418
8.3.16. Olejek z drzewa herbacianego .....	421
8.3.17. Olejek niaouli.....	424

---

8.3.18. Olejek kajeputowy.....	426
8.3.19. Olejek golteriowy .....	428
8.3.20. Olejek cyprysowy .....	431
8.3.21. Olejek z liści cynamonowca.....	433
8.3.22. Olejki świerkowe .....	436
8.3.22.1. Olejek ze świerku pospolitego.....	436
8.3.22.2. Olejek ze świerku czarnego .....	438
8.3.23. Olejek sosnowy.....	440
8.3.24. Olejki z jodły.....	442
8.3.24.1. Olejek z jodły pospolitej.....	443
8.3.24.2. Olejek z jodły syberyjskiej (pichtowy) .....	445
8.4. Olejki eteryczne otrzymywane z drewna, żywicy i kory drzew.....	447
8.4.1. Olejek sandałowy .....	447
8.4.2. Olejek z drzewa różanego.....	449
8.4.3. Olejki cedrowe .....	452
8.4.3.1. Olejek cedrowy Wirginia (z jałowca wirginijskiego) .....	452
8.4.3.2. Olejek cedrowy Atlas.....	454
8.4.3.3. Olejek cedrowy himalajski.....	457
8.4.4. Olejek kamforowy .....	460
8.4.5. Olejek z żywicy olibanowej.....	462
8.4.6. Olejek z kory cynamonowca.....	465
8.5. Olejki eteryczne otrzymywane z nasion .....	468
8.5.1. Olejek kardamonowy .....	468
8.5.2. Olejek z nasion marchwi .....	471
8.6. Olejki eteryczne otrzymywane z korzeni i kłączy .....	473
8.6.1. Olejek imbirowy .....	473
8.6.2. Olejek wetiwerowy .....	476
Literatura .....	480
Summary .....	506
Streszczenie .....	506
Zusammenfassung.....	507

## 1. WSTĘP

Otrzymywanie olejków eterycznych na skalę przemysłową ewoluowało przez wieki, począwszy od bardzo pracochłonnych technik, takich jak mechaniczne wydzielanie z naowocni owoców cytrusowych, techniki *enfleurage* z płatków kwiatowych, aż po techniki hydrodestylacyjne i destylację z parą wodną. Do pozyskania mieszanin bogatych w olejki eteryczne stosuje się również techniki ekstrakcyjne. Zmieniały się one na przestrzeni wieków. Stosowano różne sposoby prowadzenia ekstrakcji i różne rozpuszczalniki. W nowszych rozwiązaniach stosuje się nawet rozpuszczalniki w stanie nadkrytycznym. Jednakże techniki te nie prowadzą do otrzymania czystych olejków eterycznych, chociaż odegrały one i nadal odgrywają istotną rolę w przemyśle.

W monografii przedstawiono zarys historii rozwoju metod pozyskiwania przez człowieka olejków eterycznych, nierozzerwalnie związanego z zaspokajaniem potrzeby użycia ich w coraz to nowszych celach lub z zastosowaniem nowych technik aplikacyjnych. Zwrócono również uwagę na aspekt bezpieczeństwa użytkowania olejków eterycznych. Wiele z zagrożeń dla człowieka wynikało dotychczas z braku wiedzy na temat rzeczywistego składu tych olejków oraz braku świadomości oddziaływań związków na nasz organizm. Możliwa dziś ocena bezpieczeństwa stosowania olejków eterycznych wynika z coraz lepszych metod analitycznych i umiejętności badania wpływu związków chemicznych na organizm ludzki w znacznie szerszym niż kiedyś zakresie.

W dalszej części omówiono laboratoryjne i przemysłowe metody pozyskiwania olejków eterycznych oraz metody badania ich właściwości. Szczegółowo scharakteryzowano poszczególne olejki eteryczne, grupując je ze względu na części roślin, z których są pozyskiwane. I tak wyróżniono te otrzymywane: z kwiatostanów i pąków kwiatowych, z owoców, nasion, liści, łodyg i gałązek, z kory drzew i bezpośrednio z drewna, z żywicy, korzeni oraz kłączy.

Dodatkowo zaprezentowano również przykładowe chromatogramy dla handlowych olejków eterycznych opisanych w monografii. Analizę wykonano w laboratorium Katedry Technologii Chemicznej i Procesów Rafineryjnych Politechniki Krakowskiej z zastosowaniem chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wyposażonego w kolumnę kapilarną VF-1ms (15 m × 0,25 mm × 0,25 μm).

Wszystkie ilustracje w publikacji, które nie mają podanych źródeł, zostały wykonane przez autorów.



## 2. HISTORIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

W wyniku ewolucji wiele roślin rozwinęło zdolność wytwarzania i gromadzenia lotnych substancji zapachowych w różnych narządach. Gromadzone substancje odpowiadały w roślinach za różne funkcje. Wynikająca ze stacjonarnego trybu życia roślin konieczność wabienia owadów, które miały zapylić kwiaty, sprawiła, że olejki eteryczne pojawiły się w kwiatach i pąkach. Olejki mające zapewnić odpowiednią przestrzeń roślinie, blokując wzrost konkurencyjnych organizmów, w tym własnych siewek, pojawiły się w liściach, korze i korzeniach. Lotne związki chroniące przed patogenami mogły zostać ulokowane w dowolnej części rośliny, w tym w korzeniach, kłączach, korze, żywicy oraz w nasionach i owocach. Bardzo szerokie wykorzystanie olejków eterycznych przez rośliny sprawiło, że dziś możemy pozyskiwać tę grupę związków właściwie z każdej ich części. Wybór zależy od składu, przeznaczenia danego olejku i jego zawartości w danej części rośliny.

Człowiek bardzo wczesnie odkrył zalety olejków eterycznych. W sposób naturalny, poprzez obserwację otaczającej go przyrody, odkrywał rolę i właściwości substancji emitowanych do otoczenia przez rośliny. Dostrzegał, że pachnące substancje nie tylko odstraszały lub przyciągają do siebie owady i inne zwierzęta, ale również oddziałują na niego samego. Niektóre potrafią poprawiać mu samopoczucie, inne łagodzą ból. Gdy nauczył się, jak pozyskiwać wonne substancje, zobaczył, że niektóre z nich przyspieszają gojenie ran, a inne powodują reakcje uczulające. Zobaczył, że wiele ziół i wyizolowanych z nich olejków eterycznych ułatwia przechowywanie innych produktów żywnościowych. Odkrycia w tym zakresie zaczęły budować wiedzę człowieka o właściwościach substancji odpowiedzialnych za zapach roślin i stały u podstaw opracowywania przez niego wydajnych metod pozyskiwania olejków eterycznych.

Korzystanie przez człowieka z surowców roślinnych w sposób celowy przysparzało wielu problemów. Przy zmiennych warunkach związanych z klimatem i trudnościami w dostępie do konkretnych roślin wynikającymi z faz ich rozwoju i ich miejsca występowania, niejednokrotnie odległego od obszarów zamieszkałych, człowiek odczuł potrzebę pozyskania i gromadzenia cennych substancji w taki sposób, by mieć możliwość korzystania z nich nawet wtedy, gdy w najbliższym otoczeniu ich brakowało. Dobierał miejsca i pory zbiorów. Wybierał najbardziej wydajne gatunki

roślin. Odkrywał sposoby przetwarzania świeżych surowców i przechowywania uzyskanych olejków eterycznych.

Już w pierwotnych kulturach człowiek doceniał rośliny aromatyczne jako surowiec do produkcji żywności, substancji leczniczych, smakowych i zapachowych. Używał olejków eterycznych do opóźniania psucia się innych płodów rolnych i odstraszania szkodników. W końcu używał ich nawet do obrzędów pogrzebowych.

Wraz z rozwojem człowieka i jego wędrówkami rozpowszechniała się wiedza o roślinach olejkodajnych, co przyczyniło się do wzrostu zapotrzebowania na te substancje w miejscach, gdzie nie były bezpośrednio dostępne. Dzięki temu na przestrzeni wieków wzrósł międzynarodowy handel roślinami aromatycznymi i produktami z nich uzyskanymi na różnych etapach przetwórstwa. Powszechne stosowanie aromatycznych produktów roślinnych, rosnący zysk z handlu nimi i międzynarodowe stosunki gospodarcze wpłynęły na próby przeniesienia upraw do miejsc odległych od ich pierwotnego występowania. Próby te jednak nie zawsze kończyły się sukcesem, przede wszystkim ze względu na panujące w nowym miejscu warunki klimatyczne. Problem ten próbowano rozwiązać, intensyfikując badania w poszukiwaniu nowych gatunków dających analogiczne olejki eteryczne oraz nad tworzeniem krzyżówek roślin bogatszych w cenne olejki.

Historia otrzymywania olejków eterycznych na większą skalę jako środków perfumujących oraz leczniczych rozpoczyna się wraz z powstaniem wielkich starożytnych cywilizacji: Egipcjan, Asyryjczyków, Greków, Rzymian i Chińczyków. Cywilizacje te z pewnością korzystały z doświadczeń swoich poprzedników, ale to one dopiero potrafiły udokumentować swoje osiągnięcia tak, że wiedza o tym dotrwała aż do dziś. Źródłem olejków eterycznych dla Egipcjan były rośliny pochodzące z Indii, Chin, Afryki oraz krajów basenu Morza Śródziemnego. Rozwijała się wiedza dotycząca pozyskiwania olejków eterycznych oraz tworzenia różnych form użytkowych preparatów perfumeryjnych. Wiadomo, że Egipcjanie już w 3000 roku p.n.e. używali substancji aromatycznych do wytwarzania perfum, przygotowywania substancji o zastosowaniach medycznych oraz stosowali je w celach religijnych [1]. Jednym z wynalazków były pachnące stożki nakładane przez kobiety na głowę, sporządzone z mieszaniny tłuszczu i olejków eterycznych. Rodzaj tłuszczu był dobierany tak, by powstała mieszanina wolno topiła się w temperaturze ciała, wydzielając powoli uwieczniony zapach. Znano dwa sposoby uzyskiwania i utrwalania woni. Obydwa związane były z utwaleniem aromatu w tłuszczach. Pierwszy polegał na umieszczaniu płatków kwiatów pomiędzy warstwami stałego tłuszczu, drugi to maceracja płatków w gorącym tłuszczu. Egipcjanie opracowali również zestawy olejków eterycznych do balsamowania zwłok, gwarantujące zahamowanie rozkładu ciała. Do uzyskania takich mieszanek stosowano przede wszystkim mirrę, cedr, olibanum i galbanum, wykorzystując ich antyseptyczne działanie. Oprócz zabalsamowanego ciała w sarkofagach umieszczano dodatkowo naczynia z mieszkanką tych samych olejków. Według przekazów miało to służyć zmarłemu w dalszym życiu, w rzeczywistości gwaran-

towało aseptykę sarkofagu przez dłuższy czas. O skuteczności opracowanej metody dowodzą współczesne odkrycia archeologiczne.

Egipcjanom przypisuje się również odkrycie i doskonalenie techniki destylacji używanej do wytwarzania olejków eterycznych [2, 3]. Jednak współczesne badania cywilizacji doliny Indusu (obszar dzisiejszego Pakistanu) wskazują, że to jej należy przypisać odkrycie metody destylacji. Dowodzą tego znajdowane na tamtym terenie naczynia z okresu wcześniejszego niż egipski, świadczące o umiejętności destylacji oliwy i izolacji składników lotnych przez ludność doliny Indusu. (Alembik do procesu destylacji pochodzi z roku około 3500 p.n.e.) [1, 4]. Istnieje bardzo dużo dowodów archeologicznych świadczących o wysokim poziomie rozwoju cywilizacji Indusu, jednak największym problemem dla badaczy tej kultury jest brak dłuższych dokumentów zawierających słowo pisane, a tym samym brak możliwości rozszyfrowania języka, którym posługiwali się ludzie zamieszkujący dolinę Indusu. Brak dokumentów wynika najprawdopodobniej ze stosowanego przez współczesnych nietrwałego materiału, na którym pisano (np. liści bananowca) [4]. Następcy tej cywilizacji, Hindusi, wykorzystywali olejki do celów medycznych, ponadto praktykowali metodę perfumowania różnych części ciała zapachami, po posiłku obmywali dłonie w wodzie perfumowanej, a także okadzali wnętrza swoich domów.

Starożytni Grecy oraz Rzymianie przejęli wiedzę na temat otrzymywania substancji wonnych od Egipcjan. Między innymi zapisy na temat pozyskiwania i stosowania olejków eterycznych można znaleźć w pracach Herodota (425 roku p.n.e.) i pracach Hipokratesa spisanych przez uczniów po jego śmierci. Można tam znaleźć np. opis korzyści zdrowotnych dla człowieka, jakie wynikają z masażu i kąpieli z użyciem olejków eterycznych. Ówczesni uczeni rozwinęli wiedzę o źródłach olejków eterycznych, wiążąc je z ziołolecznictwem. Wielkość terytorium, na którym panowali w okresach swojej świetności, oraz osiedlanie się Graków i Rzymian w nowych ośrodkach, do których przynosili własne tradycje i osiągnięcia, uzupełniane zdobyczami podbitych ludów, przyczyniły się do tego, że wiedza ta stała się znana w całym ówczesnym świecie i korzystały z niej wszystkie podbite rejony. Wykształcono ludzi zajmujących się zbieraniem, uprawą i suszeniem roślin zielarskich. Otrzymywanie olejków było w rękach filozofów i medyków, co gwarantowało odpowiedni dobór roślin, metod izolacji oraz opis działania danego olejku. Rynek zbytu wonnych substancji w starożytnej Grecji i Cesarstwie Rzymskim gwarantowały elity używające przy każdej okazji kadzideł i olejków do ciała [2]. Metody stosowane przez Greków i Rzymian były rozwijane w krajach arabskich, w których łączyły się szlaki handlowe Zachodu i Dalekiego Wschodu. W okresie tym pojawiła się w procesie destylacji olejku różanego modyfikacja polegająca na zastosowaniu chłodnicy w kształcie spirali. Zmianę tę przypisuje się Awicennie lata (980–1037).

Jedną z konsekwencji wypraw krzyżowych było rozwinięcie handlu z krajami Środkowego oraz Dalekiego Wschodu. I tak XII i XIII wiek odznaczyły się sprowadzaniem do Europy różnego rodzaju przypraw, ziół i egzotycznych pachnideł. Olejki

eteryczne egzotycznych roślin stały się wówczas produktem pożądanym przez najbogatszych tego okresu.

W epoce średniowiecza odsunięto się jednak od szerokiego stosowania substancji zapachowych, traktując je jako źródło zła. W końcu pochodziły one z rejonów świata, w których panowała inna religia. Jednakże u jej schyłku, na przełomie XV i XVI wieku, sporządzono pierwszą wodę toaletową na bazie alkoholu. Nadano jej nazwę Woda Królowej Węgier. Był to alkoholowy destylat z rozmarynu i tymianku. Używano go głównie jako toniku do twarzy, środka do odświeżania oraz w celach leczniczych i uspakajających. O ogromnym znaczeniu tego preparatu dla średniowiecznej społeczności świadczy to, co wiadomo dzisiaj o wszystkich jego składnikach. Wszystkie one mają właściwości silnie dezynfekujące i bakteriobójcze. W dzisiejszych czasach ekstrakty z tymianku i rozmarynu przeżywają swoją drugą młodość, pojawiając się w preparatach leczniczych dróg oddechowych i pokarmowych oraz w nowoczesnych preparatach dezynfekcyjnych do pomieszczeń mających kontakt z żywnością.

Epoka renesansu była w Europie odrodzeniem wiedzy o dotychczasowych osiągnięciach starych cywilizacji. Zwiększyło się również zapotrzebowanie na substancje zapachowe. To sprawiło, że proces destylacji został uprzemysłowiony, co w konsekwencji przyczyniło się do uniezależnienia produkcji olejków eterycznych od importu.

Następne stulecia (wiek XVII i XVIII) korzystnie wpłynęły na rozwój preparatów zapachowych. Olbrzymią popularnością cieszyły się pachnące esencje octowe i perfumy. Mieszkańcy miast, w których dominowały raczej nieprzyjemne zapachy życia codziennego, poszukiwali źródła zapachowej ucieczki w łąkach, sadach i lasach. Spełniała to marzenie woda kolońska będąca kilkuprocentowym alkoholowym roztworem olejków eterycznych. Pierwsza fabryka produkująca Eau de Cologne została założona w Kolonii w 1709 roku (receptura opracowana przez Johanna Marię Farinę). W składzie wody kolońskiej znalazły się olejki: bergamotowy, cytrynowy, pomarańczowy, lawendowy, rozmarynowy, neroli. Produkt odniósł olbrzymi sukces i był kupowany przez wszystkie dwory ówczesnej Europy. Preparat początkowo stosowano głównie wewnątrz, jednak po ukazaniu się dekretu Napoleona nakazującego ujawniać skład preparatów stosowanych leczniczo twórcy zmienili przeznaczenie wody kolońskiej i stała się ona produktem wyłącznie do użytku zewnętrznego.

Wiek XIX to wiek odkryć naukowych i rozwoju przemysłu. Opracowano metody analityczne, które umożliwiły rozróżnianie indywidualnych składników w złożonych mieszaninach. Udało się w wielu przypadkach wyizolować poszczególne związki i podjęto się prób syntezy ich odpowiedników. Nie zarzucono oczywiście pozyskiwania naturalnych olejków eterycznych, znajdowano jednak dla nich coraz to nowsze zastosowania. Pod koniec XIX wieku powstało wiele przedsiębiorstw zajmujących się pozyskiwaniem związków zapachowych. Główne ośrodki wytworzyły się we Francji, w Niemczech, Szwajcarii i Stanach Zjednoczonych.

Początek wieku XX to fascynacja właściwościami terapeutycznymi olejków eterycznych. Dobrym przykładem mogą być prace René-Maurice'a Gattefosségo, który po odkryciu właściwości bakteriobójczych esencji lawendowej zajął się poszukiwaniem innych olejków eterycznych o właściwościach antyseptycznych, bakteriobójczych i przeciwzapalnych. Jego prace doprowadziły do stworzenia w 1937 roku określenia „aromaterapia” opisanego w książce *Aromathérapie: Les Huiles Essentielles, Hormones Végétales* [5]. W czasie II wojny światowej olejki eteryczne stosowano z powodzeniem jako środki antyseptyczne, m.in. podczas ratowania życia żołnierzy [6].

Rozkwit miast wysokorozwiniętych w krajach Europy i na innych kontynentach sprawia, że prowadzone tam kiedyś uprawy roślin olejkodajnych nie są obecnie wystarczające. Dlatego współczesnym źródłem surowcowym do produkcji olejków eterycznych są uprawy znajdujące się w krajach rozwijających się, często stanowiące ich naturalne zasoby. Produkcja olejków eterycznych i wytworzonych z ich udziałem leków, substancji zapachowych i smakowych jest nadal realizowana w krajach wysoko uprzemysłowionych, co gwarantuje wysoką jakość produktów i spełnianie coraz wyższych wymagań specyfikacji międzynarodowych. Rozwój przemysłu olejków eterycznych jest coraz ważniejszy dla krajów rozwijających się, gdyż może dla nich stanowić istotne źródło dochodów, zwłaszcza przy braku innych surowców. Wymaga to jednak inwestowania w rozwój rolnictwa, zakończenia rabunkowej gospodarki uprawami oraz poszukiwania najlepszych odmian roślin olejkodajnych. Konieczna jest również budowa w pobliżu upraw wysokowydajnych instalacji do otrzymywania olejków eterycznych, zapewniających odpowiednią jakość kultywacji [7].

Popyt na naturalne olejki eteryczne wciąż rośnie razem ze wzrostem świadomości ekologicznej społeczeństw i popytu na wszystkie produkty naturalne. Pomimo świadomości, że działanie lecznicze i antyseptyczne olejków eterycznych jest słabsze niż syntetycznych substancji farmakologicznych, dąży się do zastępowania syntetycznych preparatów, tam gdzie to tylko możliwe, ze względu na znacznie lepszy bilans oddziaływania ich na całe środowisko człowieka. Jednocześnie zaawansowane techniki analityczne pozwalają obecnie na precyzyjne określenie składu olejków eterycznych i wytypowanie składników, których nadmiar wpływa niekorzystnie na nasz organizm. W konsekwencji tworzone są przepisy określające maksymalne stężenia składników, jakie mogą znajdować się w gotowych produktach.

### 3. BEZPIECZEŃSTWO STOSOWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Olejki eteryczne podlegają uwarunkowaniom prawnym dotyczącym bezpieczeństwa ich stosowania oraz objęte są również normami jakościowymi dotyczącymi jakości poszczególnych olejków. Podlegają one również normom metodycznym określającym sposoby badania ich jakości. Historycznie najstarszym uwarunkowaniem prawnym dotyczącym substancji chemicznych, do których należą olejki eteryczne, jest amerykańska lista GRAS (*Generally Recognized as Safe* – Powszechnie Uznane za Bezpieczne). Pierwsza lista powstała w 1958 roku. Kryterium wpisania substancji na listę jest „uznanie przez ekspertów posiadających wiedzę naukową i praktyczną do oceny bezpieczeństwa substancji, że w oparciu o przeprowadzone badania i procedury substancja jest bezpieczna w zamierzonych warunkach stosowania”. W 1966 roku powołano RIFM (*Research Institute for Fragrance Materials* – Instytut Badania Substancji Zapachowych). Instytut ten ma za zadanie gromadzenie i weryfikację danych badawczych dotyczących stosowania substancji zapachowych. Kolejno w 1969 roku powstała IOFI (*International Organisation of Flavour Industry* – Międzynarodowa Organizacja Przemysłu Aromatów), która zajmuje się bezpieczeństwem środków aromatyzujących, między innymi zastosowaniem olejków eterycznych. W 1973 roku powstało IFRA (*International Fragrance Association* – Międzynarodowe Stowarzyszenie Substancji Zapachowych), natomiast w 1979 roku stworzono IFEAT (*International Federation of Essential Oils and Aroma Trade* – Międzynarodowa Federacja Handlu Olejkami Eteryicznymi i Aromatami) [8].

Kolejnymi organizacjami zajmującymi się przemysłem zapachowym są amerykańskie FEMA (*Flavor and Extracts Manufacturers Association* – Stowarzyszenie Producentów Aromatów i Ekstraktów w Stanach Zjednoczonych) i FMA (*Fragrance Materials Association of the United States* – Stowarzyszenie Substancji Zapachowych Stanów Zjednoczonych). Do europejskich organizacji zaliczamy EFFA (*European Flavor and Frgrance Association* – Europejskie Stowarzyszenie Aromatów i Zapachów), stowarzyszenie to zostało utworzone w 1961 roku w Belgii. Zajmuje się ono m.in. zagadnieniami legislacyjnymi i ustalaniem dobrych praktyk produkcyjnych. Kolejną europejską organizacją jest EFEO (*European Federation of Essential Oils* – Europejska Federacja Olejków Eterycznych). Została ona utworzona w 2002 roku i jej zadaniem jest koordynowanie działań organizacji narodowych [3].



Najważniejszą rolę w dziedzinie bezpieczeństwa stosowania olejków eterycznych odgrywa IFRA. Stowarzyszenie to wydaje tzw. Standardy IFRA (*IFRA Standards*). Standardy te określają maksymalne stężenie substancji zapachowych w wyrobach kosmetycznych. Opracowywane są one na podstawie ilościowej oceny ryzyka (QRA – *Quantitative Risk Assessment*). QRA obliczane jest z kolei poprzez zastosowanie czynników oceny uczulenia (SAF – *Sensitization Assessment Factors*) oraz obliczenie poziomu narażenia konsumenta (CEL – *Consumer Exposure Level*) podczas zastosowania produktu. Następnie, korzystając z tych parametrów, oblicza się dopuszczalny poziom narażenia (AEL – *Acceptable Exposure Level*) i porównuje się go z poziomem narażenia konsumenta. Stosunek AEL i CEL musi sprzyjać bezpiecznemu stosowaniu substancji potencjalnie powodującej uczulenie skóry [9, 10]. IFRA podzieliło produkty konsumenckie na 11 kategorii, które zostały określone przez grupę specjalistów QRA (Tabela 1). W zależności od grupy, w której znajduje się dany produkt, obliczana jest maksymalna, bezpieczna do stosowania, zawartość olejków eterycznych w produkcie. Przykładowo eugenol, jeden ze składników olejku goździkowego, w zależności od tego, w której kategorii ma zostać zastosowany, limitowany jest odpowiednio do 0,2% dla produktów z kategorii 1 i 2; 0,5% dla produktów z kategorii 3–5, 8–10. Dla produktów z kategorii 6 maksymalne stężenie eugenolu wynosi 4,3%, natomiast dla kategorii 7 – 0,4%.

Tabela 1

Kategorie i klasy wyrobów wg IFRA [11]

Kategorie	Przykładowe wyroby	Przykładowe limity stężeń dla cytralu [%]
1	Preparaty do ust	0,04
	Zabawki	
2	Dezodoranty, antyperspiranty	0,05
3	Wody toaletowe stosowane po goleniu	0,20
	Perfumy stosowane po goleniu	
	Preparaty do oczu, okolic oka	
	Balsamy po goleniu	
	Kremy, balsamy, oleje dla niemowląt	
	Tampony	
4	Wody toaletowe na skórę nieogoloną	0,60
	Perfumy na nieogoloną skórę	
	Preparaty do układania włosów typu spray	
	Kremy do ciała, oleje, balsamy, perfumy stałe, kremy zapachowe każdego rodzaju	

### 3. BEZPIECZEŃSTWO STOSOWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

5	Kremy do twarzy, preparaty do makijażu	0,30
	Kremy do rąk	
	Maseczki do twarzy	
	Chusteczki odświeżające	
6	Preparaty do higieny jamy ustnej	1,00
7	Chusteczki do higieny intymnej i dla niemowląt	0,10
	Repelenty na owady stosowane na skórę	
8	Preparaty do demakijażu	1,40
	Preparaty do układania włosów typu „non-spray”	
	Preparaty do paznokci	
	Pudry, talki	
9	Mydła w kostce i płynie	5,00
	Żele, pianki, sole, oleje i inne produkty do kąpieli i pod prysznic	
	Szampony i spłukiwane odżywki do włosów	
	Preparaty do zmywania twarzy, kremy do golenia	
	Chusteczki higieniczne, papier toaletowy, podpaski i wkładki dla kobiet	
10	Odświeżacze powietrza w aerozolu	2,50
	Preparaty do prania, płukania, czyszczenia i szorowania, mycia naczyń, szampony dla zwierząt	
	Pieluszki i ściereczki do dezynfekcji toalety	
11	Wszystkie preparaty perfumowane niemające kontaktu ze skórą, odświeżacze powietrza, kadzidełka, świece, farby, pasty do podłóg i mebli	Nielimitowany
	Wszystkie preparaty mające przypadkowy kontakt ze skórą	

Tabela 2

#### Olejki eteryczne uwzględnione w standardach IFRA [11]

Lp.	Nazwa olejku	CAS	Rekomendacja IFRA	Maksymalna zawartość w wyrobie [%]
1	acetylowany olejek wetiwerowy	84082-84-8	ograniczony	w zależności od kategorii produktu od 0,17 do 5
2	olejek z korzenia omanu wielkiego (elecampane)	97676-35-2	zabroniony	-
3	olejek z korzenia arcydzięgla	8015-64-3	ograniczony	0,8
4	olejek bergamotowy	908007-75-8	ograniczony	0,4
5	olejek z gorzkiej pomarańczy	68916-04-1	ograniczony	1,25



6	olejek z liści boldo	8022-81-9	zabroniony	-
7	olejek cade	8013-10-3	zabroniony	-
8	olejek komosy piżmowej	8006-99-3	zabroniony	-
9	olejki cytrusowe	-	ograniczony	max. 15 ppm bergaptenu (5-methoxypsoralen) w wyrobie
10	olejek kostusowy	8023-88-9	zabroniony	-
11	olejek kuminowy	8014-13-9	ograniczony	0,4
12	olejek grejfrutowy wyciskany	8016-20-4	ograniczony	4,0
13	olejek cytrynowy wyciskany	8008-56-8	ograniczony	2,0
14	olejek limetkowy wyciskany	8008-26-2	ograniczony	0,7
15	olejek z kory massoia	85085-26-3	zabroniony	-
16	olejek melisowy	8014-71-9	ograniczony	w zależności od kategorii produktu od 0,04 do 5
17	olejek rutowy	8014-29-7	ograniczony	0,15
18	olejek santolinowy	84961-58-0	zabroniony	-
19	olejek sawinowy	8024-00-8	zabroniony	-
20	olejek z nagietka	91722-29-1	ograniczony	0,01
21	olejek werbenowy	8024-12-2	zabroniony	-

Pomocnym narzędziem do sprawdzenia maksymalnej bezpiecznej zawartości olejków eterycznych w wybranym produkcie jest strona <http://www.eocalc.com> [12]. Na stronie tej, na podstawie standardów IFRA oraz z uwzględnieniem 11 kategorii produktów kosmetycznych, obliczana jest maksymalna zawartość olejków eterycznych w wybranym produkcie kosmetycznym w przeliczeniu na ilość produktu. Na przykład sporządzając 50 g perfum na bazie alkoholu (kategoria 4) oraz używając do tego mieszaniny olejków eterycznych składającej się przykładowo z 20% olejku z mięty pieprzowej, 20% olejku ze słodkiej pomarańczy, 20% olejku z kardamonu, 20% olejku z korzenia imbiru oraz 20% olejku z rozmarynu, możemy użyć maksymalnie po 2,5 g każdego z olejków. Jednak gdybyśmy chcieli sporządzić taką samą ilość kosmetyków do ust (kategoria 1), stosując ten sam zestaw olejków eterycznych, możemy użyć jedynie 0,125 g każdego z olejków [12].

Osobną grupę stanowią olejki eteryczne przeznaczone do aromaterapii. Olejki te muszą być zarejestrowane w Krajowym Rejestrze Informacji o Kosmetykach. Olejki

są również objęte normami jakościowymi: Normami Polskimi (PN), normami europejskimi (CEN) oraz normami międzynarodowymi (ISO).

Normy ISO dotyczą takich aspektów związanych z olejkami eterycznymi jak metody oceny jakości olejków eterycznych i metody pobierania oraz przygotowywania próbek do celów analitycznych, a także określają zasady pakowania, kondycjonowania oraz przechowywania olejków eterycznych oraz zasady ich etykietowania i oznaczania pojemników zawierających je. Ponadto opracowano normy określające jakość poszczególnych olejków eterycznych.

Na opakowaniu olejku stosowanego w aromaterapii muszą znaleźć się następujące informacje:

1. Określenie wyrobu: „Olejek eteryczny”, „Naturalny olejek eteryczny”;
2. Nazwa olejku (rośliny) w języku polskim z dokładnym określeniem części rośliny, z której otrzymano olejek;
3. Pełna nazwa olejku według INCI (poprzedzona słowem „Ingredients”), uzupełniona nazwami składników olejku wymaganymi przez 7 poprawkę do dyrektywy kosmetycznej UE (jeśli występują w olejk);
4. Nazwa i adres producenta lub dystrybutora umożliwiające szybki kontakt;
5. Określenie terminu przydatności do użycia;
6. Przeznaczenie/sposób użycia [13].

W polskim prawie zagadnienia dotyczące olejków eterycznych do 31 grudnia 2018 roku regulowała Ustawa o kosmetykach z 30.03.2001 roku (Dz.U. 42 poz. 473 z późniejszymi zmianami). W art. 3 pkt 7 tej ustawy podano definicję kompozycji zapachowej: „substancja pochodzenia syntetycznego, naturalnego lub mieszanina, służące do nadania kosmetykowi zapachu”. W art. 6 zapisano w ust. 2, że oznakowanie opakowania jednostkowego kosmetyku, z zastrzeżeniem ust. 3, umieszczone na pojemniku i opakowaniu jednostkowym zewnętrznym zawiera następujące informacje: pkt 8 – wykaz składników określonych zgodnie z nazwami przyjętymi w Międzynarodowym Nazewnictwie Składników Kosmetycznych (INCI), poprzedzony wyrazem „Składniki” lub „Ingredients”, obejmujący: b) kompozycje zapachowe i aromatyczne określone wyrazem „Zapach” lub „Aromat” lub ich odpowiednimi nazwami przyjętymi w INCI, z uwzględnieniem substancji w nich występujących, które zostały umieszczone na liście, o której mowa w art. 5 ust. 3 pkt 2, i muszą być wymienione niezależnie od funkcji, jaką pełnią w kosmetyku. W art. 11 pkt 1 zapisano, że producent kosmetyku jest zobowiązany udostępnić do kontroli udokumentowane informacje obejmujące ilościowy i jakościowy skład kosmetyku, a w przypadku kompozycji zapachowych i aromatycznych jej nazwę lub numer kompozycji oraz imię i nazwisko lub nazwę oraz adres dostawcy poszczególnych składników kosmetyku [14]. Obecnie ustawa została zastąpiona przez Ustawę o produktach kosmetycznych z dnia 4 października 2018 roku (Dz.U. z 2018 r. poz. 2227), ze zmianami wprowadzonymi 12 lipca 2020 roku.

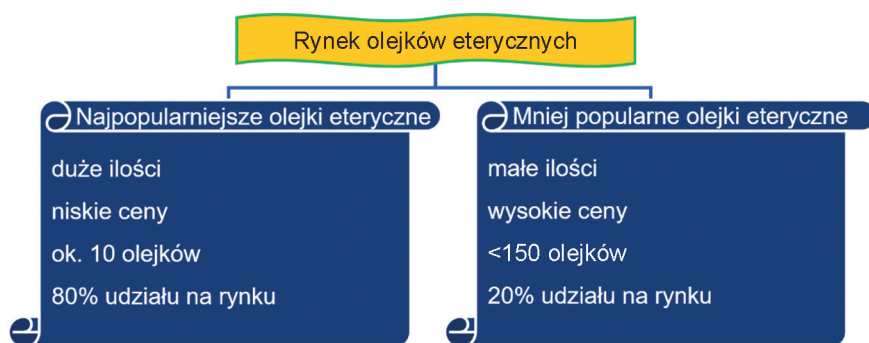
W Polsce obowiązują również przepisy unijne: Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 roku dotyczące produktów kosmetycznych [15]. W 2003 roku (dyrektywa 2003/15/WE) do załącznika III (*Wykaz substancji, które mogą być zawarte w produktach kosmetycznych wyłącznie z zastrzeżeniem określonych ograniczeń*) dyrektywy o kosmetykach 76/768/EEC dołączono 26 substancji zapachowych, które na podstawie badań dermatologicznych uznano za potencjalne alergeny [16]. Oznacza to, że substancje te mogą powodować reakcje alergiczne u osób wrażliwych na substancje zapachowe. Te substancje to aldehyd pentylowocynamonowy, alkohol benzylowy, alkohol cynamonowy, cytral, eugenol, hydroksycytronellal, izoeugenol, alkohol pentylocynowo-pentylowy, salicylan benzylu, aldehyd cynamonowy, kumaryna, geraniol, aldehyd hydroksymetylopentylocyklohekseno karboksylowy, alkohol anyżowy, cynamonian benzylu, farnesol, aldehyd 2-(4-tert-butylobenzyl) propionowy, linalol, benzoesan benzylu, cytronellol, aldehyd heksylcynamonowy, d-limonen, węglan metyloheptynu, 3-metylo-4-(2,6,6-trimetylo-2-cykloheksen-1-ylo)-3-buten-2-on, ekstrakt mchu dębowego i ekstrakt mchu drzewnego [17]. Zgodnie z tą poprawką obecność którejś z wymienionych substancji w produkcie musi być uwzględniona w wykazie składników, określonym w art. 6 ust. 1 lit. g), gdy jego stężenie przekracza: 0,001% w produktach pozostających na skórze lub 0,01% w produktach zmywalnych. Składniki objęte tą listą dotyczą zarówno składników syntetycznych, jak i związków zawartych w olejkach eterycznych (np. limonen, cytral, linalol, eugenol, izoeugenol).

Osobną grupę stanowią olejki eteryczne znajdujące zastosowanie w farmacji jako substancje czynne lub jako składniki aromatyzujące w przemyśle spożywczym. Jakość tych olejków określana jest przez farmakopee, np. *Farmakopeę Polską*. Farmakopea określa właściwości olejku, takie jak wygląd czy zapach i smak. Określa ona również właściwości olejku eterycznego, takie jak gęstość względna, współczynnik załamania światła, skręcalność optyczna, rozpuszczalność w etanolu, czy określa profil chromatograficzny badanego olejku. W farmakopei opisana jest procedura określania właściwości olejku metodą chromatografii cienkowarstwowej oraz chromatografii gazowej.

Dodatkowo olejki eteryczne objęte są również numeracją CAS (*System Chemical Abstracts Service Registry*). System ten obejmuje numery i nazwy identyfikujące każdą substancję.

## 4. ŚWIATOWY RYNEK OLEJKÓW ETERYCZNYCH

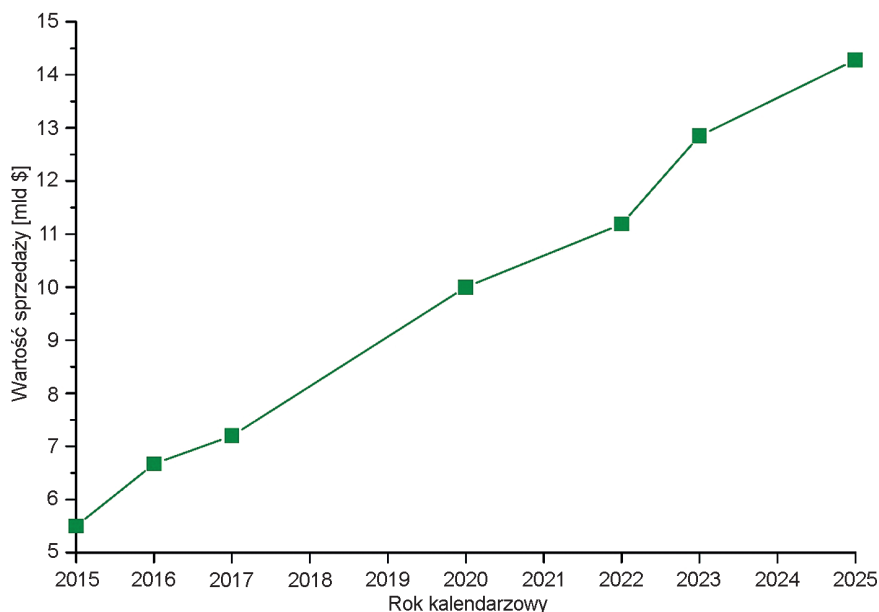
Na świecie znanych jest blisko 3000 roślin, z których można pozyskać olejki eteryczne, jednakże tylko 300 z nich może mieć znaczenie komercyjne jako surowiec. Wpływ na tę sytuację mają dwa główne czynniki. Mianowicie, biorąc pod uwagę stężenie zawartych w nich substancji lotnych, można stwierdzić, że otrzymywanie konkretnego olejku jest mało opłacalne. Drugim powodem jest wrażliwość składników olejków na warunki stosowane w trakcie ich pozyskiwania. Pod wpływem temperatury i pary wodnej wiele związków może ulegać rozkładowi, czy to termicznemu, czy też hydrolyzie. Spośród wspomnianych powyżej 300 potencjalnych źródeł surowców roślinnych tylko 50% z nich jest uprawianych w celu otrzymania olejków eterycznych [18]. Olejki te są przedmiotem obrotu komercyjnego w Europie i na świecie. Około 90% z nich to olejki niszowe. Należy podkreślić, że 15 najpopularniejszych olejków eterycznych ma 80% udział w rynku (rys. 1). Są one bowiem tanie, co związane jest z ceną surowca oraz łatwym i wydajnym jego pozyskiwaniem. Stąd też wytwarzane są w dużej ilości. Do najpopularniejszych olejków eterycznych należą: pomarańczowy, cytrynowy, limonkowy, z mięty polnej, z mięty pieprzowej, z mięty zielonej, eukaliptusowy, z trawy cytrynowej, goździkowy, z drzewa cedrowego, z werbeny egzotycznej, lawendowy, sasafrasowy (gwajakowy), kamforowy, z kolendry, grejpfrutowy oraz paczulowy. Spośród wymienionych olejków eterycznych w największej ilości wytwarzany jest olejek pomarańczowy. Udział tego olejku w światowej produkcji wynosił w 2015 roku około 30%, a wartość jego sprzedaży wyniosła 1,36 mld dolarów.



Rys. 1. Rynek olejków eterycznych

Udział pozostałych olejków w rynku to tylko 20%. Powodem tej sytuacji jest ich niewielka produkcja wynikająca z wysokich kosztów surowców roślinnych oraz niskiej wydajności pozyskiwania, co przekłada się na późniejszą cenę produktu końcowego. Olejki te często nazywane są niszowymi olejkami eterycznymi. Rynek dla nich jest mniej konkurencyjny i czasem cena może podlegać negocjacjom. Olejki niszowe pozyskuje się z unikalnych surowców. Przykładami takich olejków są olejek z rozmarynu, różany oraz z rumianku. Olejki eteryczne wytwarzane są na całym świecie, od Azji poprzez Europę, obie Ameryki, Afrykę po kontynent australijski. Producentami są przede wszystkim kraje rozwijające się (65% światowej produkcji). W Azji znaczącymi producentami olejków eterycznych są: Chiny i Indie, a następnie Indonezja, Sri Lanka i Wietnam. Na kontynencie afrykańskim produkcja zdominowana jest przez Maroko, Tunezję, Egipt i Algierię. Inne kraje, takie jak chociażby Wybrzeże Kości Słoniowej, Republika Południowej Afryki, Ghana, Kenia, Tanzania, Uganda i Etiopia, odgrywają mniejszą rolę. Również Ameryka Północna jest znaczącym producentem olejków eterycznych. Stany Zjednoczone, Kanada i Meksyk posiadają szeroką gamę naturalnych aromatycznych materiałów roślinnych, z których pozyskiwane są olejki. Natomiast Argentyna, Paragwaj, Urugwaj, Gwatemala, Brazylia i wyspa Haiti specjalizują się w ich produkcji. Oprócz wyżej wymienionych znaczących producentów olejków eterycznych, produkcją w mniejszej skali zajmują się takie kraje jak: Francja, Niemcy, Tajwan, Japonia, Jamajka i Filipiny [19].

Rynek olejków eterycznych jest jednym z najszybciej rosnących. Światowa produkcja olejków zwiększa się co roku. Na podstawie różnych analiz ekonomicznych

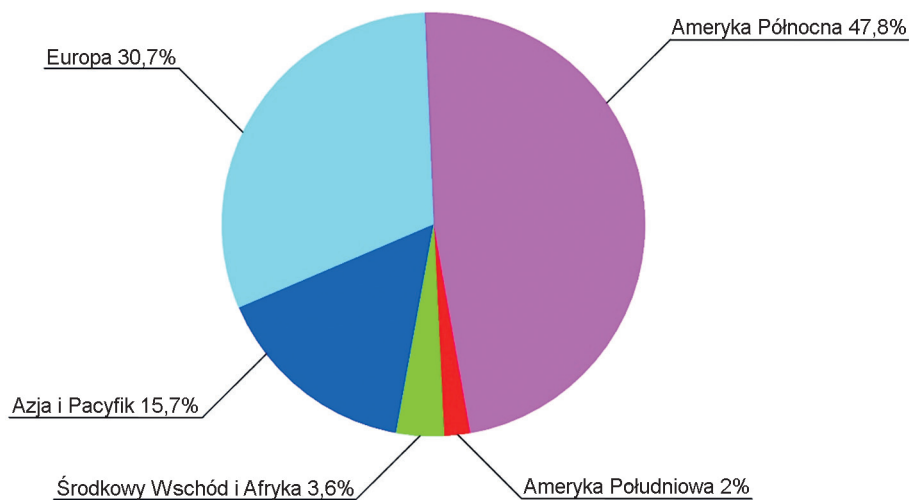


Rys. 2. Wartość sprzedaży olejków eterycznych na całym świecie w latach 2015–2025 [20]

szacuje się, że w 2025 roku wielkość produkcji przekroczy 400 tys. ton, a wyprodukowane olejki eteryczne zostaną sprzedane za ponad 14 mld dolarów (rys. 2) [20]. Wartość ta jest prawie dwukrotnie większa niż w 2017 roku.

Jako ciekawostkę można podać, że w 1990 roku wyprodukowano tylko 45 tys. ton olejków o wartości niewiele ponad 600 mln dolarów [21]. Rosnący popyt jest czynnikiem przyczyniającym się do wzrostu produkcji olejków eterycznych. Sytuacja ta wiąże się zarówno ze wzrostem popularności substancji pochodzenia naturalnego, które coraz częściej wypierają związki syntetyczne w produktach kosmetycznych i spożywczych, jak i ze zwiększeniem zainteresowania olejkami eterycznymi w zastosowaniach aromaterapeutycznych.

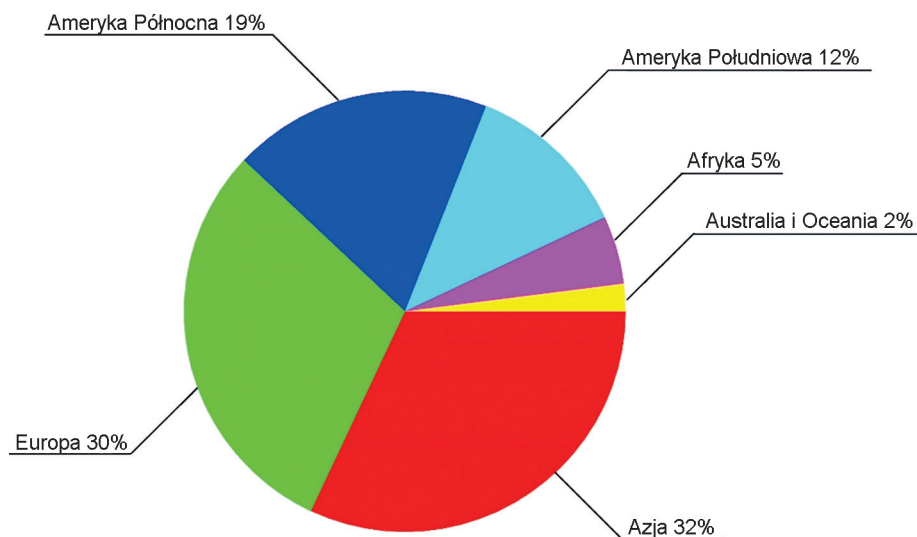
W 2017 roku wartość rynku olejków eterycznych wynosiła ponad 7 mld dolarów. Na rys. 3 zaprezentowano udział w rynku olejków eterycznych poszczególnych regionów świata w 2017 roku. Jak można zauważyć, największy udział, 47,8%, ma Ameryka Północna, co daje wartość około 3,5 mld dolarów. Największym beneficjentem są Stany Zjednoczone, będące największym rynkiem nie tylko w tym regionie, ale również na całym świecie. Zgodnie z danymi szacunkowymi w 2025 roku udział Ameryki Północnej zwiększy się do 49%. Drugim rynkiem w rankingu są kraje europejskie z udziałem wynoszącym niewiele ponad 30% i wartość ta minimalnie się zmieni w 2025 roku. Kolejne miejsca zajmują kraje regionu Azji i Pacyfiku, Środkowego Wschodu i Afryki oraz Ameryki Południowej [22].



Rys. 3. Udział w rynku olejków eterycznych poszczególnych regionów świata w 2017 roku

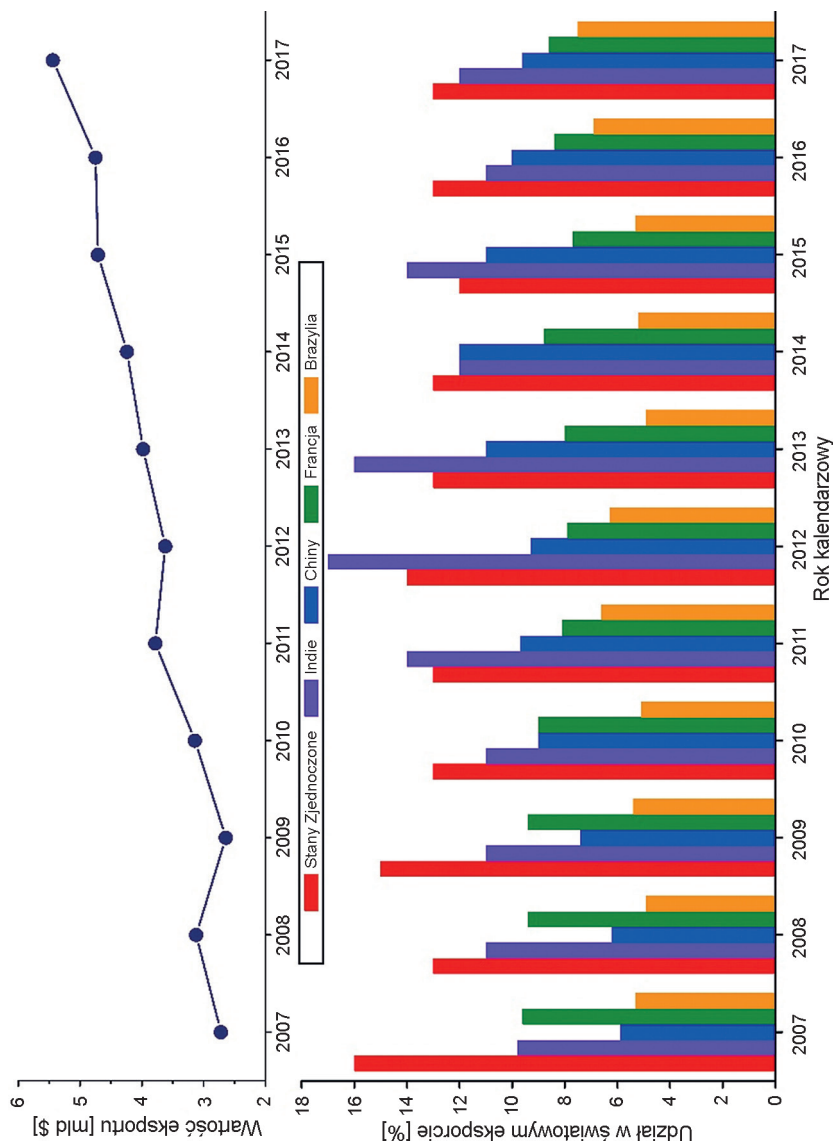
Jak wspomniano powyżej olejki eteryczne wytwarzane są przez firmy zlokalizowane na różnych kontynentach, wśród których główną rolę odgrywają Europa i Azja. To również z tych kontynentów eksportowane jest najwięcej olejków eterycznych. W 2017 roku wartość światowego eksportu wynosiła prawie 5,5 mld dolarów,

a udział producentów z Europy i Azji przekraczał 60% (rys. 4). Trzecią pozycję zajmuje Ameryka Północna z udziałem na poziomie 19%. W tym miejscu należy wspomnieć, że na kontynencie tym znajdują się trzy kraje, które odpowiadają za prawie cały eksport. Są to Stany Zjednoczone, Kanada oraz Meksyk. Natomiast w Europie i Azji jest o wiele więcej krajów, które zajmują się produkcją i eksportem olejków eterycznych [23].



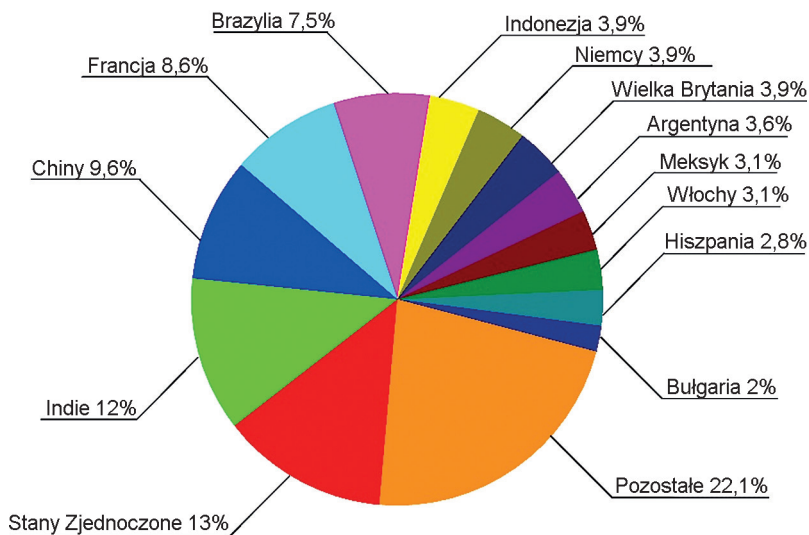
Rys. 4. Udział procentowy w wartości światowego eksportu olejków eterycznych poszczególnych kontynentów w 2017 roku [23]

Analizując dane za okres od 2007 do 2017 roku dotyczące udziału w światowym eksporcie olejków eterycznych pięciu najbardziej znanych eksporterów, można zauważyć, że w ostatnich latach do największych należą trzy z nich, a mianowicie Stany Zjednoczone, Indie oraz Chiny (rys. 5). Dopiero na czwartej pozycji znajduje się przedstawiciel Europy (Francja). Europy, która jest drugim co do wielkości eksporterem (rys. 5). W 2017 roku Stany Zjednoczone wyeksportowały prawie 38 tys. ton olejków eterycznych o wartości około 0,73 mld dolarów. Nabywcami były Kanada, Chiny, Japonia, Wielka Brytania, Singapur, Niemcy, Holandia, Irlandia oraz Szwajcaria. Niewiele mniejszy udział (12%) w sprzedaży zagranicznej wytworzonych substancji miały Indie (rys. 6) [23]. Wyeksportowały one olejki eteryczne w ilości 29,5 tys. ton o wartości 665 mln dolarów między innymi do: Stanów Zjednoczonych, Iranu, Chin, Francji, Niemiec i Wielkiej Brytanii [24]. Trzecie miejsce w rankingu zajmują Chiny z eksportem wynoszącym 21,4 tys. ton i wartym 522 mln dolarów. Głównymi odbiorcami olejków eterycznych wytwarzanych na terenie Chin są: Stany Zjednoczone, Indie, Indonezja, Niemcy, Wielka Brytania, Francja oraz Hiszpania.



Rys. 5. Udział procentowy w wartości światowego eksportu olejków eterycznych największych eksporterów w latach 2007–2017 [23]





Rys. 6. Udział procentowy w wartości światowego eksportu olejków eterycznych poszczególnych krajów w 2017 roku [23]

Pierwszy na liście przedstawiciel krajów europejskich, Francja, w 2017 roku wyeksportował głównie do Stanów Zjednoczonych, Niemiec, Wielkiej Brytanii, Szwajcarii, Holandii, Hiszpanii, Japonii, Włoch, Belgii, Brazylii oraz Singapuru prawie 6,9 tys. ton olejków eterycznych o wartości przekraczającej 460 mln dolarów.

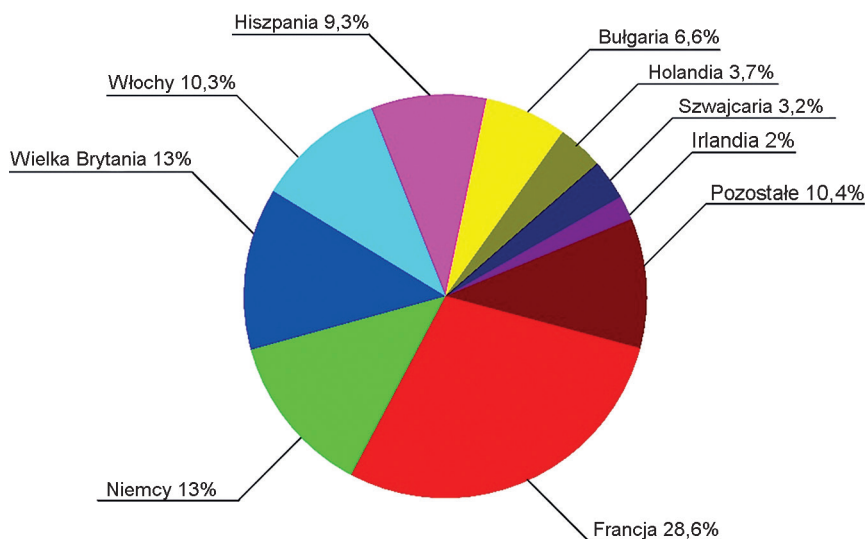
Francja jest wiodącym dostawcą zarówno olejków eterycznych produkowanych w kraju, jak i tych wysokiej wartości ponownie eksportowanych.

Na wysoką pozycję kontynentu europejskiego w wartości światowego handlu olejkami eterycznymi składa się eksport z wielu krajów (rys. 7). Wielkość eksportu w 2017 roku to około 58 tys. ton, a jego wartość to ponad 1,6 mld dolarów.

W tym miejscu należy wspomnieć o tym, że mamy do czynienia z trzema grupami eksporterów. Pierwsza grupa to kraje produkujące i eksportujące olejki. Przykładami mogą być tutaj Włochy, Hiszpania i Bułgaria. Druga to kraje, które są tzw. reeksporterami. Nabywają one olejki eteryczne od innych krajów i po ich przetworzeniu (np. po odterpenowaniu) lub bez obróbki sprzedają. Takimi reeksporterami są chociażby Niemcy, Wielka Brytania i Holandia. Ostatnia grupa to państwa, na terenie których prowadzona jest produkcja, ale również modyfikacja składu olejków zakupionych w innych krajach i ich eksport.

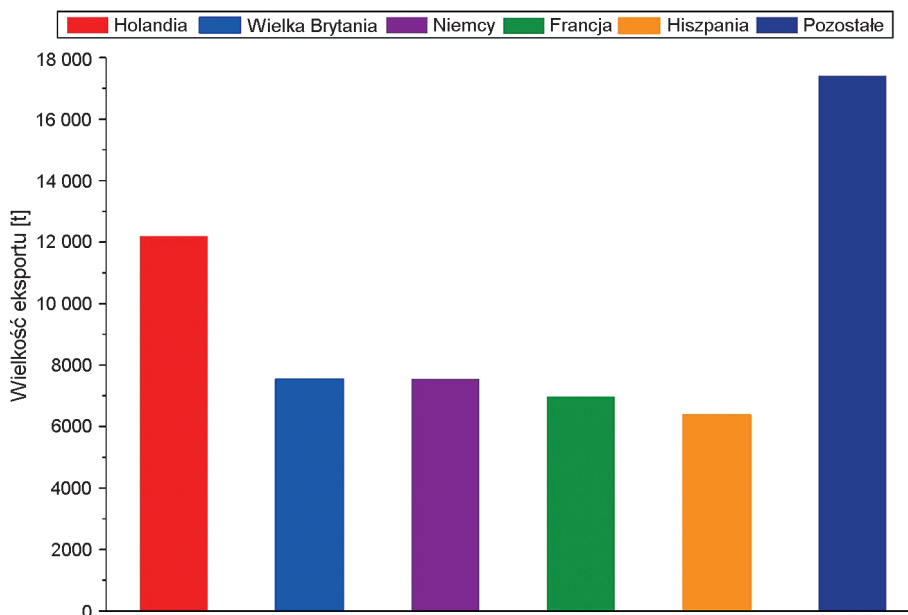
Największym europejskim eksporterem w 2017 roku była Francja z udziałem wynoszącym prawie 29%. Kolejne pozycje w rankingu zajęły: Wielka Brytania i Niemcy (z 13% udziałami) oraz Włochy, Hiszpania i Bułgaria (udziały odpowiednio 10,3, 9,3 i 6,6%).

Biorąc pod uwagę ilość wyeksportowanych olejków eterycznych, można stwierdzić, że wiodącym krajem była Holandia (rys. 8). Sprzedaż zagraniczna tego kraju to



Rys. 7. Główni eksporterzy olejków eterycznych w Europie w 2017 roku [23]

około 12 tys. ton. Na drugim miejscu *ex aequo* z ponad 7 tys. ton znalazły się Wielka Brytania i Niemcy. Kraje te zajmują się głównie reeksportem. Dopiero na czwartym miejscu znalazła się Francja, której eksport wyniósł prawie 7 tys. ton. Kraj ten pełni rolę zarówno eksportera olejków eterycznych wytwarzanych na swoim terytorium,



Rys. 8. Wielkość europejskiego eksportu olejków eterycznych w 2017 roku [25]

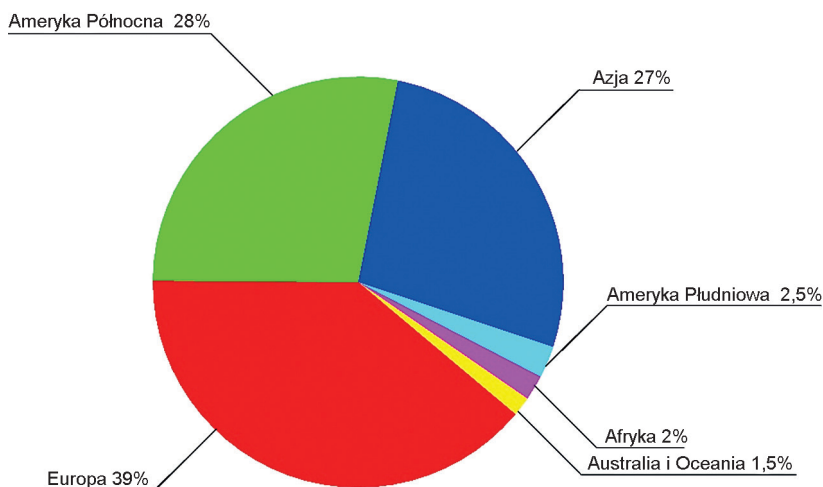
jak i reeksportera. Głównymi kierunkami eksportu w Europie były Niemcy, Francja i Wielka Brytania. Natomiast poza kontynentem europejskim to przede wszystkim Stany Zjednoczone, Chiny i Japonia [25].

W rankingu eksporterów Polska znajduje się na bardzo odległym miejscu ze sprzedażą na poziomie 500 ton i obrotem 3,5 mln dolarów. Polskie firmy sprzedają olejki eteryczne głównie do Wielkiej Brytanii, Austrii, Holandii, Rosji i Rumunii. Pozycja ta związana jest głównie z tym, że Polska nie dysponuje bogatymi źródłami surowców, z których można otrzymać olejki eteryczne. Jest to konsekwencją warunków klimatycznych uniemożliwiających uprawę roślin olejkodajnych, szczególnie tych, które należą do pożądaných surowców.

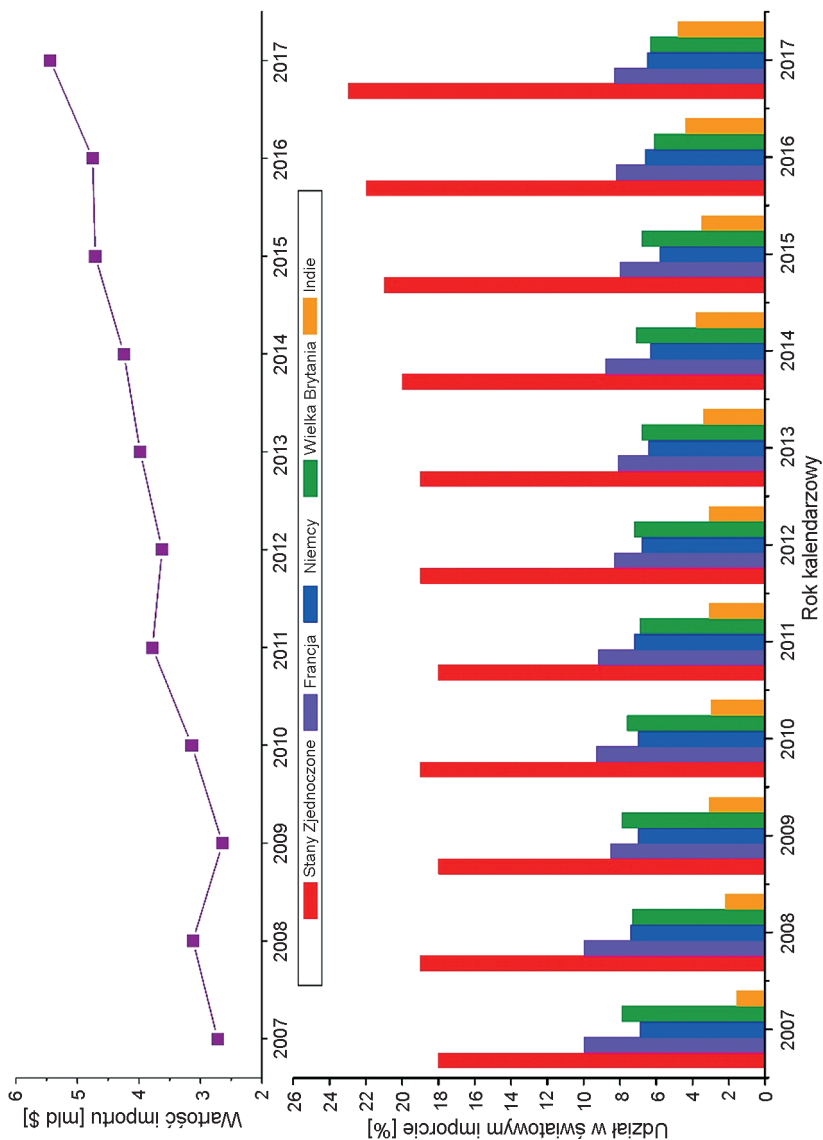
W przypadku importu jeszcze bardziej widoczna jest przewaga Europy nad pozostałymi kontynentami (rys. 9).

W 2017 roku udział krajów europejskich w wartości światowego importu wynosił 39%. Złożyło się na to 87 tys. ton olejków eterycznych o wartości przekraczającej 2 mld dolarów. Drugie miejsce w tym rankingu z wynikiem 28% zajmowała Ameryka Północna, wyprzedzając Azję o 1% (rys. 9).

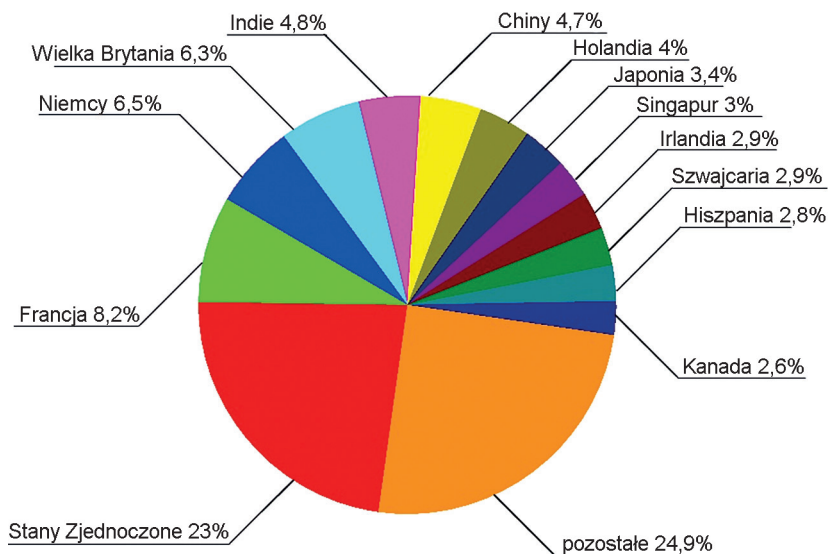
Nadmienić należy, że ponad 80% udział w imporcie krajów Ameryki Północnej w 2017 roku miały Stany Zjednoczone. Wartość tego importu to około 1,2 mld dolarów. Na rys. 10, przedstawiającym dane dotyczące udziału w światowym imporcie pięciu największych importerów w okresie od 2007 do 2017 roku, można zauważyć dominującą rolę Stanów Zjednoczonych jako importera olejków eterycznych, którego udział w 2017 roku to prawie 1/4 światowego importu (rys. 11).



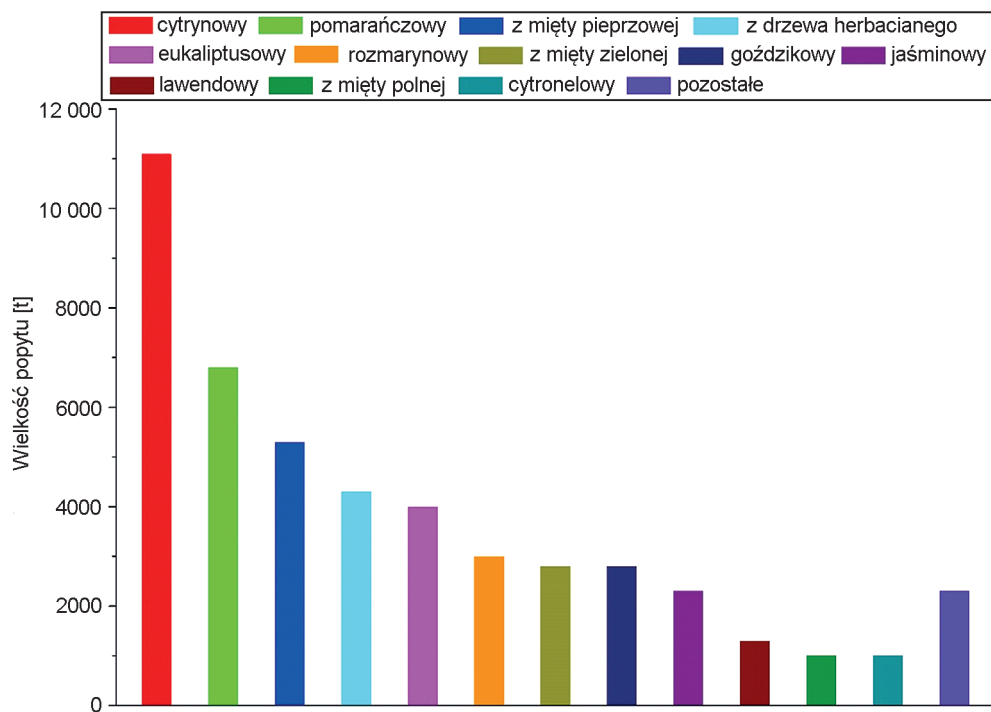
Rys. 9. Udział poszczególnych kontynentów w wartości światowego importu olejków eterycznych w 2017 roku [26]



Rys. 10. Udział procentowy w wartości światowego importu olejków eterycznych największych importerów w latach 2007–2017 [26]



Rys. 11. Udział w światowym imporcie olejków eterycznych największych importerów w 2017 roku [26]



Rys. 12. Popyt na olejki eteryczne w Stanach Zjednoczonych w 2017 roku [27]

W rankingu tym oprócz powyższego kraju znajduje się aż trzech przedstawicieli Europy. Są to Francja, Wielka Brytania oraz Niemcy. Obecność tych krajów w rankingu nie powinna dziwić, gdy weźmie się pod uwagę rolę, jaką odgrywają w światowej ekonomii.

Pozycję Stanów Zjednoczonych można wytłumaczyć również tym, że jest to największy rynek zbytu wielu produktów, nie tylko olejków eterycznych. Jako przykład można podać ropę naftową, której ten kraj jest również największym importerem. W 2017 roku popyt na olejki eteryczne w Stanach Zjednoczonych wyniósł ponad 40 tys. ton. Najpopularniejszy był olejek cytrynowy, którego sprzedano ponad 11 tys. ton. Kolejnymi były olejki pomarańczowy i z mięty pieprzowej (rys. 12) [27].

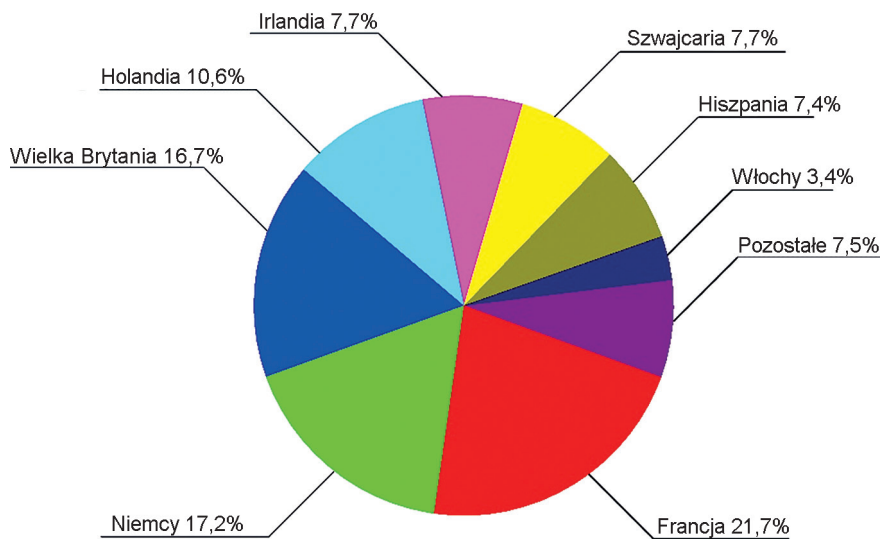
Zgodnie z szacunkami w ciągu najbliższych lat ilość tych olejków sprzedanych na rynku amerykańskim ulegnie podwojeniu. W 2017 roku w Stanach Zjednoczonych sprzedano olejki eteryczne na kwotę ponad 2,5 mld dolarów, a w 2022 roku szacuje się, że będzie to prawie 4,5 mld dolarów. Porównywalną wartość sprzedaży osiągają wszystkie kraje europejskie razem wzięte.

Jak wspomniano powyżej, największym importerem w Europie ze względu na wartość sprzedanych olejków jest Francja. Kolejne miejsca zajmują Niemcy, Wielka Brytania, Holandia, Irlandia, Szwajcaria, Hiszpania i Włochy (rys. 13) [26]. Udział powyższych krajów w imporcie europejskim wynosi ponad 90%.

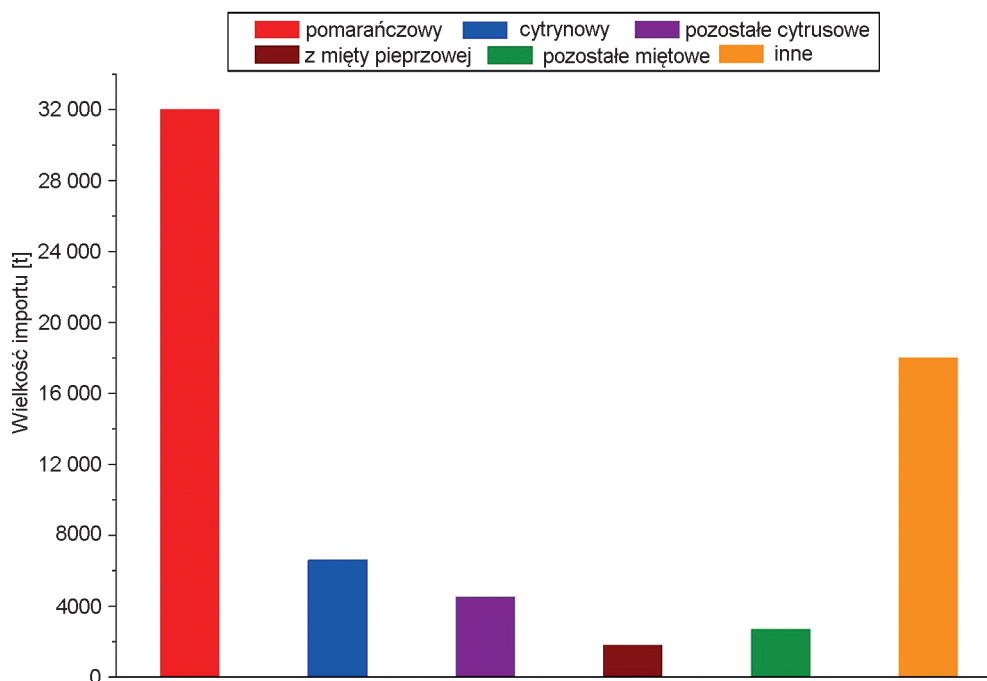
W 2017 roku na rynek europejski zaimportowano 87 tys. ton różnego rodzaju olejków eterycznych, spośród których możemy wyróżnić trzy grupy, mianowicie: cytrusowe, miętowe oraz pozostałe. Dwie pierwsze grupy charakteryzują się od lat wielką popularnością i stosunkowo niską ceną, natomiast ostatnia to olejki wytwarzane w mniejszych ilościach, których cena jest zdecydowanie wyższa. Duża popularność olejków cytrusowych i miętowych (rys. 14) wynika z ich powszechnego zastosowania szczególnie w przemyśle spożywczym. Grupa trzecia to zwykłe olejki eteryczne, które są używane w produktach kosmetycznych [28].

Zgodnie z danymi statystycznymi udział olejku pomarańczowego w imporcie wynosił ponad 36% (32 tys. ton). Jego wiodącym importerem są Niemcy. W 2017 roku kraj ten sprowadził ponad 1/3 olejku pomarańczowego, który trafił na rynek europejski. Wartość jego importu w ciągu ostatnich pięciu lat zwiększyła się o 14%. Jest to związane ze wzrostem cen olejku pomarańczowego na rynkach światowych. Niemcy są liderem w imporcie prawie wszystkich olejków pochodzenia cytrusowego z wyjątkiem cytrynowego (rys. 15) [29]. Kraj ten jest też ważnym i stabilnym importerem olejku z mięty pieprzowej oraz innych olejków miętowych (pozyskanych z różnych odmian mięty). Olejki te są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym.

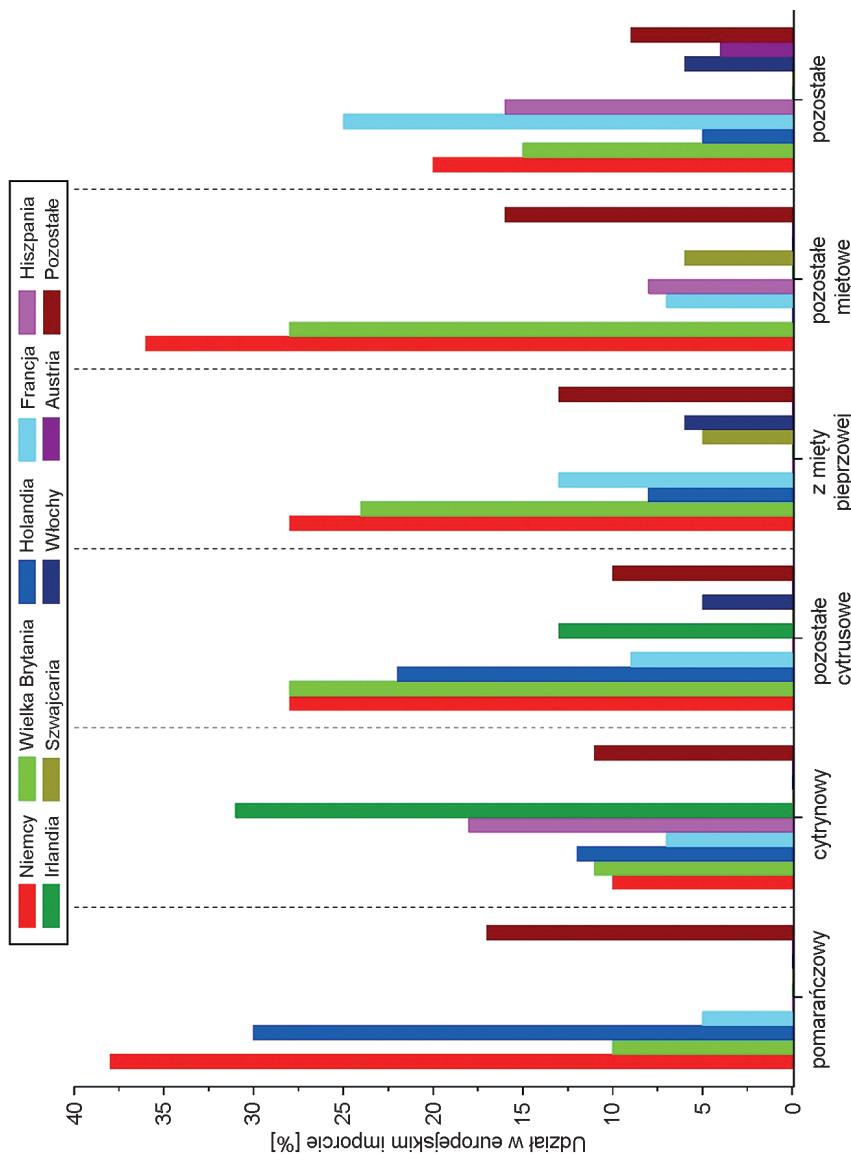
Drugim ważnym europejskim importerem olejków eterycznych jest Wielka Brytania. Odgrywa ona dużą rolę w przywozie olejków z owoców cytrusowych, z wyłączeniem cytrynowego i pomarańczowego, z mięty pieprzowej i innych odmian mięty. W ciągu ostatnich pięciu lat liczba importowanych olejków była stosunkowo stabilna, podczas gdy ich wartość wzrosła.



Rys. 13. Główni importerzy olejków eterycznych w Europie w 2017 roku [26]



Rys. 14. Wielkość importu najważniejszych olejków eterycznych na rynek UE w 2017 roku [28]



Rys. 15. Udział w wielkości europejskiego importu olejków eterycznych w 2017 roku [29]



Natomiast Holandia jest jednym z wiodących importerów olejków pomarańczowego i cytrusowych. Ponad 90% olejku pomarańczowego i 62% innych olejów cytrusowych (z wyłączeniem cytrynowego) pochodzi z krajów rozwijających się.

Francja jest głównym importerem olejków o tzw. wyższej wartości stosowanych w kosmetykach. Stąd też wynika pozycja tego kraju w rankingu największych światowych importerów, który bierze pod uwagę nie ilość sprowadzonego towaru, ale wartość, jaką on posiada. Ta grupa produktów zawiera szeroką gamę olejków, takich jak: rozmarynowy, z werbeny egzotycznej, drzewa herbacianego, ylang-ylang i rumianku. Rynek francuski jest szczególnie atrakcyjny pod względem olejków specjalistycznych stosowanych w branży kosmetycznej i można uznać go za centrum tego przemysłu w całej Europie [21].

Irlandia importuje przede wszystkim olejek cytrynowy. Dodatkowo liczy się ona również jako nabywca pozostałych olejków cytrusowych z wyłączeniem pomarańczowego. Sytuacja ta czyni Irlandię drugim największym importerem olejków eterycznych po Wielkiej Brytanii.

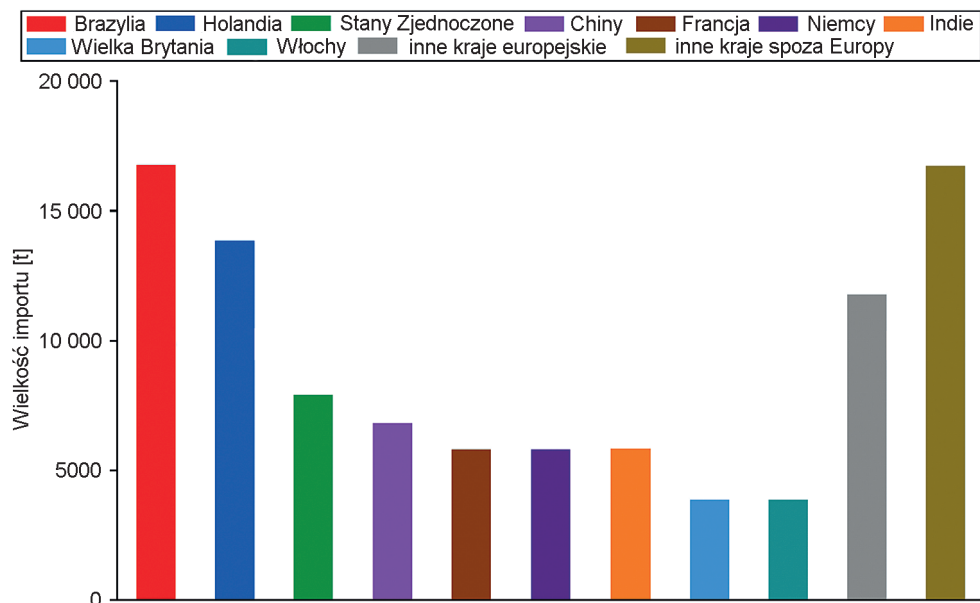
Podobnie jak w przypadku eksportu udział Polski w globalnym imporcie jest niewielki. W 2017 roku wartość importu olejków eterycznych wynosiła 15 mln dolarów. To wartość kilkukrotnie większa w porównaniu do tej dotyczącej eksportu. Powodem takiej różnicy jest stosunkowo niewielka w Polsce liczba surowców umożliwiających pozyskanie tych aromatycznych produktów. Na rynek polski olejki eteryczne trafiają głównie z Niemiec, Indii, Stanów Zjednoczonych, Chin, Francji, Brazylii oraz Włoch i Hiszpanii [26].

Na rynek europejski olejki eteryczne trafiają z różnych regionów świata. Na rys. 16 przedstawiono głównych dostawców olejków eterycznych na rynek europejski. Natomiast w tabeli 3 wymieniono dostawców i ich główne produkty.

Jak można zauważyć, mamy w tym miejscu do czynienia ze wspomnianymi już w przypadku eksportu trzema różnymi typami dostawców olejków. Dodatkowo jeden lub kilka krajów może zdominować handel olejkami w Europie (tabela 3). Przykładem takiej sytuacji jest olejek pomarańczowy, którego dostarczanie na rynek europejski stało się domeną Brazylii, Holandii i Niemiec.

W 2017 roku głównym dostawcą była Brazylia z ponad 16 tys. ton (rys. 16). Kraj ten będący producentem i eksporterem dostarczył do Europy oprócz innych olejków eterycznych (np. z drzewa różanego) największą ilość olejku pomarańczowego (41%) spośród wszystkich sprzedawców (tabela 3).

Niektóre kraje europejskie działają głównie jako reeksporterzy. Olejki eteryczne, które znajdują się w ich ofercie, interesują podmioty wytwórcze z tego względu, że kraje te są w stanie zaoferować ich duże ilości. Dotyczy to szczególnie olejków, które w Europie wytwarzane są w ograniczonej ilości, takich jak: pomarańczowy i miętowe otrzymane z innych odmian mięty niż pieprzowa, oraz tych pozyskiwanych w mniejszych ilościach, mających dużą wartość, cenionych przede wszystkim przez przemysł kosmetyczny.



Rys. 16. Główni dostawcy olejków eterycznych na rynek europejski w 2017 roku [25]

Tabela 3

Główni dostawcy olejków eterycznych do Europy w 2017 roku [25]

Dostawca	Typ dostawcy	Główny produkt (rodzaj olejku)	Udział w wielkości europejskiego importu
Holandia	reeksporter	pomarańczowy	31% – 10 000 ton
Niemcy	reeksporter	pomarańczowy	4,2% – 1300 ton
Francja	producent/reeksporter	olejki różnego rodzaju	12% – 2200 ton
Włochy	producent/reeksporter	cytrynowy, pozostałe cytrusowe	22% – 1300 ton 12% – 600 ton
Brazylia	producent	pomarańczowy	41% – 13 000 ton
Stany Zjednoczone	producent	z mięty pieprzowej, miętowe różnego rodzaju	38% – 700 ton 16% – 450 ton
Indie	producent	z mięty pieprzowej, miętowe różnego rodzaju	31% – 600 ton 51% – 1500 ton
Chiny	producent	z mięty pieprzowej, miętowe różnego rodzaju	16% – 450 ton 24% – 4600 ton
Indonezja	producent	olejki różnego rodzaju	8,8% – 1700 ton
Madagaskar	producent	olejki różnego rodzaju	4,3% – 800 ton
Argentyna	producent	cytrynowy	30% – 1740 ton
Meksyk	producent	pozostałe olejki cytrusowe	16% – 800 ton

Jako przykład takiego dostawcy będącego reeksporterem można podać Holandię. Kraj ten niewiele ustępuje Brazylii w ilości olejków eterycznych dostarczanych odbiorcom europejskich. W 2017 roku Holandia sprzedała w Europie około 14 tys. ton olejków (rys. 16), wśród których 10 tys. ton stanowił olejek pomarańczowy (tabela 3) [25]. Głównym miejscem bezpośredniej dystrybucji olejków eterycznych do różnych krajów jest port lotniczy w Rotterdamie. Holandia pośredniczy w światowym imporcie. Wielu importerów, w tym również Niemcy, sprowadza olejki eteryczne właśnie poprzez porty holenderskie, tylko niewielu z nich ma siedzibę w Holandii.

Kraje będące reeksporterami dodają odpowiedni procent do ceny olejków eterycznych. Jest on zwykle zależny od wielkości partii. Wartości procentowe są niższe dla dużych, a wyższe dla małych partii. Pokrywają one koszty związane z transportem lotniczym, przeładunkiem i kontrolą jakości.

Trzecim największym dostawcą olejków eterycznych na rynek europejski w 2017 roku były Stany Zjednoczone, których portfolio zawierało rozmaite olejki eteryczne, wśród których największą liczbę stanowiły różnego rodzaju olejki miętowe (1,15 tys. ton – tabela 3). Pod względem wartości Stany Zjednoczone (160 mln dolarów) są wiodącymi dostawcami olejków eterycznych do Europy.

Niewiele mniejszą liczbę olejków eterycznych od Stanów Zjednoczonych sprzedają do Europy Chiny. Są one szczególnie dużym dostawcą olejków o niskiej wartości, takich jak: eukaliptusowy, z drewna cedrowego oraz z nasion anyżu gwiazdowego.

Natomiast drugim co do wartości dystrybutorem olejków jest Francja (około 138 mln dolarów). Znajduje się ona na czwartym miejscu, gdy weźmie się pod uwagę liczbę tych towarów (rys. 16).

Francja ma bardzo bogaty rynek substancji zapachowych, które eksportuje lub reeksportuje do innych krajów europejskich. Ponieważ dostawcy z USA i Francji zwiększają wartość dodaną produktów (np. poprzez oczyszczanie), średnia cena ich wywozu lub powtórnego wywozu do innych krajów jest stosunkowo wysoka.

Wart odnotowania jest również udział w imporcie Indii, Meksyku czy też Argentyny. Indie dostarczają głównie różne rodzaje olejków miętowych (ponad 2 tys. ton). Meksyk i Argentyna eksportują do Europy przede wszystkim olejki cytrusowe.

Szczególnie szybko w ostatnich latach wzrósł przywóz olejków eterycznych z takich krajów jak: Madagaskar (wzrost o 17% rocznie), Maroko (15% rocznie) i Egipt (10% rocznie). Madagaskar jest dostawcą głównie olejków z liści goździkowca, z jagodlinu wonnego (ylang-ylang), z geranium, z liści i gałązek drzewa *Ravensara aromatica* oraz z aksamitki. Maroko eksportuje do Europy olejki eteryczne, wśród których można wymienić: rozmarynowy, z drzewa cedrowego typu Atlas, migdałowy, z czystka, mirry, mirtu cytrynowego, werbeny egzotycznej, neroli, oregano, z szaławii, tymianku, rumianku, a także bylicy. Natomiast Egipt wprowadza na rynek europejski przede wszystkim olejki: geraniowy, bazyliowy, petitgrain, nerolowy, z majeranku, anyżowy, kolendrowy, rumiankowy, z aksamitki oraz kasjowy [30].

## 5. METODY OTRZYMYWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Podstawowe definicje i charakterystyki substancji zapachowych pozyskiwanych z roślin określa norma ISO 9235:2013. Aromatic natural raw materials. Vocabulary, sprawdzona i potwierdzona przez ISO w 2019 roku [31]. Zgodnie z nią olejek eteryczny jest produktem uzyskiwanym z naturalnego surowca pochodzenia roślinnego, przez destylację z parą wodną (parą bezpośrednią lub przez hydrodestylację), w wyniku procesów mechanicznych z epikarpu owoców cytrusowych lub w drodze destylacji na sucho, po oddzieleniu fazy wodnej metodami fizycznymi. Norma ta dopuszcza korzystanie przy obróbce olejków eterycznych z metod fizycznych, które nie powodują żadnych istotnych zmian w składzie olejku (np. filtracja, dekantacja, wirowanie). Określa też metody i substancje chemiczne dopuszczone do uzyskania modyfikacji olejków eterycznych lub izolacji produktów bogatych w substancje zapachowe, a przeznaczonych do produkcji perfum, zapachów, kosmetyków, substancji smakowych w przemyśle spożywczym itp.

### 5.1. LABORATORYJNE METODY OTRZYMYWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

#### 5.1.1. DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

Jest to jedna z najstarszych i najczęściej stosowanych metod pozyskiwania olejków eterycznych. Konkretnie rozwiązania różnią się między sobą, ale łączy je wspólna zasada działania. Metoda służy nie tylko do wydzielania olejków eterycznych, ale ma znacznie szersze zastosowanie jako technika oczyszczania substancji stałych i ciekłych, niemieszających się z wodą, ale lotnych z parą wodną.

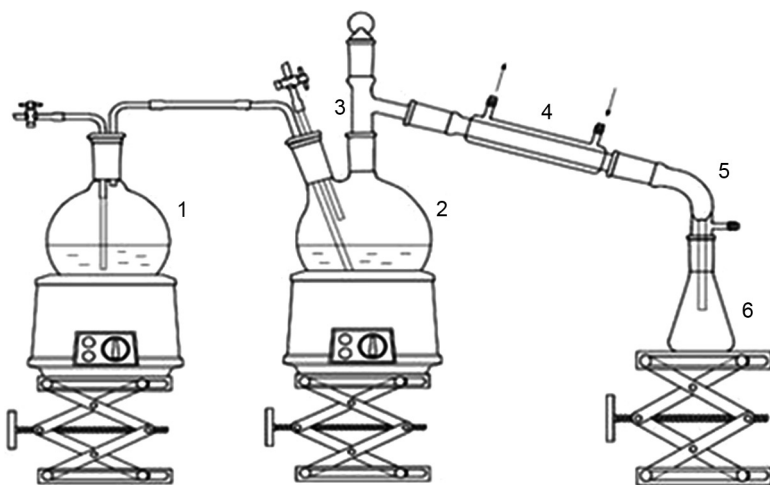
Destylacja z parą wodną podlega prawu Daltona, zgodnie z którym całkowita prężność pary ( $P$ ) nad mieszaniną niejednorodną jest sumą prężności cząstkowych ( $p_i$ ) par składników tej mieszaniny:

$$\sum_{i=1}^n p_i \quad (1)$$

Dopóki w układzie będą znajdować się fazy ciekłe niemieszające się ze sobą, niezależnie od składu fazy ciekłej odbierany destylat będzie miał stały skład wynikający z prawa Daltona, a temperatura wrzenia tego destylatu będzie niższa niż temperatura wrzenia każdego z tych składników osobno.

Opisany przebieg zjawiska pozwala na izolację olejków eterycznych z materiału roślinnego w warunkach temperaturowych znacznie łagodniejszych, niż wynika to z temperatury wrzenia danego olejku. Jest to więc metoda zabezpieczająca izolowany olejek przed negatywnym wpływem temperatury i jego rozkładem.

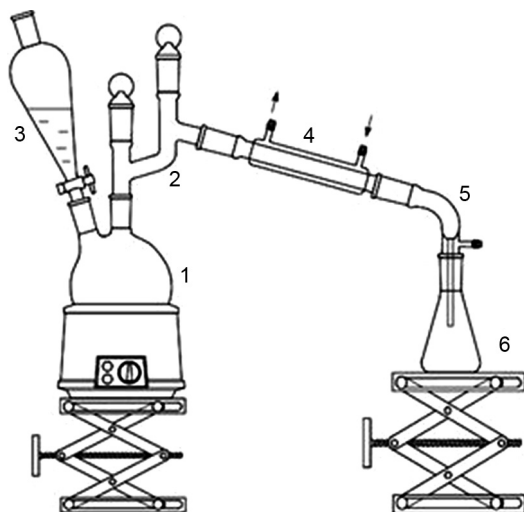
Metoda ta wydaje się również prosta ze względu na rodzaj stosowanej aparatury. Podstawowy zestaw do destylacji z parą wodną przedstawiono na rysunku (rys. 17). W skład zestawu wchodzi wytownica pary (1), kolba destylacyjna (2) z surowcem, z którego oddestylowywany jest olejek eteryczny, chłodnica przepływowa Liebiga (4) i odbieralnik (6). W celu zabezpieczenia przed zwrotnym przedostaniem się cieczy z kolby destylacyjnej do chłodnicy kolbę destylacyjną montuje się ukośnie. Za koniec destylacji przyjmuje się moment, w którym w chłodnicy pojawia się czysta woda (brak zmętnienia kondensatu). Skroplony destylat zbierany w odbieralniku należy następnie rozdzielić w rozdzielaczu na dwie fazy: wodną oraz olejową.



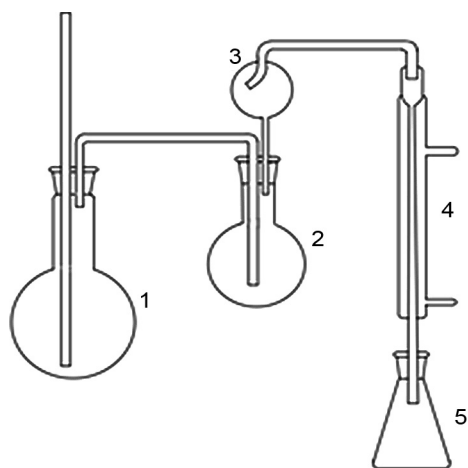
Rys. 17. Zestaw do destylacji z parą wodną: 1 – wytownica pary wodnej (kociołek), 2 – kolba destylacyjna, 3 – nasadka destylacyjna, 4 – chłodnica, 5 – przedłużacz, 6 – odbieralnik [32]

Istnieje wiele rozwiązań aparaturowych zestawu do destylacji z parą wodną. W wersji uproszczonej para wodna wytwarzana jest bezpośrednio w kolbie destylacyjnej, poprzez stopniowe dodawanie wody do układu z wkraplacza (rys. 18). W tym przypadku istnieje jednak duże ryzyko przegrzania surowca w kolbie destylacyjnej ze względu na brak wystarczającej ilości fazy wodnej.

W przedstawionym na rys. 19 zestawie dodatkowo zastosowano deflegmator (łapacz kropel). Parametry konstrukcji aparatu są zgodne z normą PN-90/A-75101/05 opisującą oznaczanie zawartości kwasów lotnych w produktach spożywczych. Takie rozwiązanie pozwala uzyskać olejek o bardzo małej zawartości wody.



Rys. 18. Uproszczony zestaw do destylacji z parą wodną: 1 – kolba destylacyjna, 2 – nasadka Claisena, 3 – wkraplacz, 4 – chłodnica, 5 – przedłużacz, 6 – odbieralnik [32]



Rys. 19. Zestaw do destylacji z parą wodną wyposażony w „łapacz kropel”: 1 – wytwornica pary wodnej, 2 – kolba destylacyjna, 3 – deflegmator, 4 – chłodnica, 5 – odbieralnik [33]

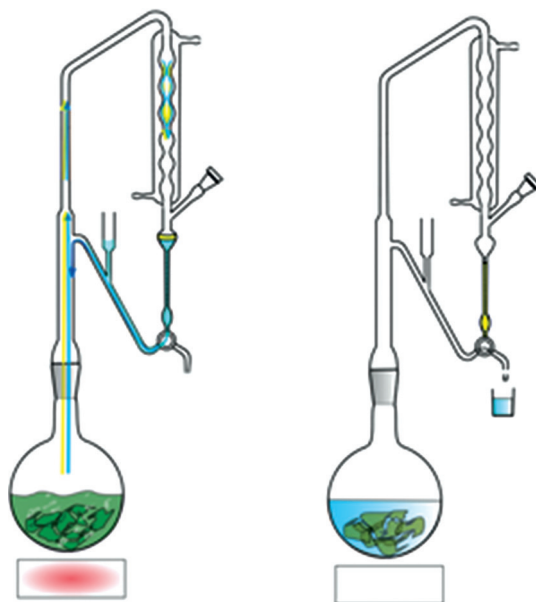
W nowoczesnych rozwiązaniach aparaturowych najczęściej do wytwarzania pary stosuje się wytwornice pary, z których jest ona dostarczana do kolby destylacyjnej pod zwiększonym ciśnieniem. Cechą charakterystyczną takich aparatów jest również

ich kompaktowa budowa, gwarantująca minimalizację odległości pomiędzy poszczególnymi elementami aparatury i stosowanie wydajnych chłodziń spiralnych. Proces destylacji przebiega w takim przypadku szybciej, a sprawne chłodzenie kondensatu gwarantuje, że zachowane zostają cenne związki zawarte w olejkach eterycznych. Poprawie ulega wydajność procesu.

### 5.1.2. HYDRODESTYLACJA

Zasadniczą różnicą procesu hydrodestylacji w porównaniu do przedstawionej powyżej klasycznej destylacji z parą wodną jest umieszczenie surowca, z którego pozyskiwany jest olejek eteryczny, bezpośrednio w kolbie destylacyjnej w wodzie oraz ogrzewanie kolby destylacyjnej do temperatury wrzenia wody. Wytworzona para wodna pozwala na oddestylowanie olejku eterycznego w analogiczny sposób jak w przypadku opisanej wcześniej destylacji. Typowymi aparatami działającymi według tej metody są aparat Derynga i aparat Clevengera.

Aparat Derynga został opracowany przez prof. Jakuba Derynga [34]. W najprostszej formie składa się z: kolby okrągłodennej o pojemności 500 lub 1000 cm<sup>3</sup>, kolumny destylacyjnej, chłodnicy, umieszczonego poniżej chłodnicy skalibrowanego odbieralnika połączonego przez trójdrożny kran za pomocą rurki przepływowej z kolbą destylacyjną i rurką odpływową. Górna część odbieralnika jest rozszerzona i stanowi zbiornik przechodzący w część skalibrowaną, poniżej której zamontowany jest trójdrożny kran. Połączenie to pozwala uzyskać zamknięty obieg wody w aparacie.

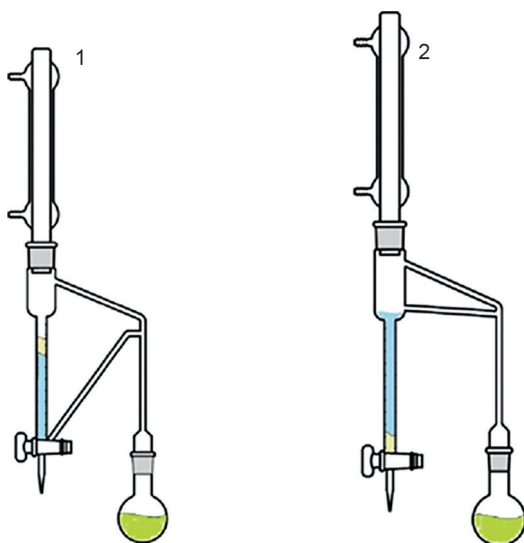


Rys. 20. Aparat Derynga w czasie pracy (z lewej) i po zakończeniu destylacji (z prawej) [38]

cie. Przemysłana konstrukcja tego aparatu pozwala na precyzyjne określenie ilości oddestylowanego olejku eterycznego oraz ilościowe oddzielenie go od fazy wodnej (rys. 20). Dzięki temu aparat został uznany jako wzorcowy do oznaczania zawartości olejków eterycznych i jest umieszczony w opracowaniach normowych [35, 36] oraz w *Farmakopei* [37].

W kolbie aparatu Derynga surowiec zanurzony w wodzie utrzymywany jest w stanie wrzenia. Powstała para wodna wraz z parami olejku eterycznego zostaje schłodzona w chłodnicy. W odbieralniku destylat zostaje rozdzielony na fazę wodną i olejek, który zbiera się w górnej warstwie. W metodzie farmakopealnej destylację prowadzi się w obecności ksyłenu [37]. Nadmiar fazy wodnej zawracany jest przez rurkę przepływową do kolby destylacyjnej. Po zakończeniu destylacji za pomocą zaworu trójdrożnego usuwany jest nadmiar wody z odbieralnika, przy czym olejek przedostaje się do kalibrowanej części odbieralnika, co umożliwia precyzyjne określenie jego objętości. W kolejnym etapie olejek można odebrać poprzez rurkę odpływową.

Aparat Clevengera został opracowany przez Josepha Franklina Clevengera [39]. Zasada działania aparatu jest zbliżona do działania aparatu Derynga, jednak jego konstrukcja jest znacznie uproszczona, pozbawiona kranu trójdrożnego. Uproszczenie to niestety sprawia, że aparat umożliwia uzyskanie mniejszej dokładności przy oznaczaniu ilościowym zawartości olejku. Pod względem czystości i jakości oddestylowany olejek nie odbiega od tego uzyskanego w aparacie Derynga. Wyróżnia się dwa rodzaje aparatu Clevengera, przeznaczone do olejków lżejszych od wody i olejków cięższych od wody (np. olejek goździkowy). Do pozyskania tych olejków nie



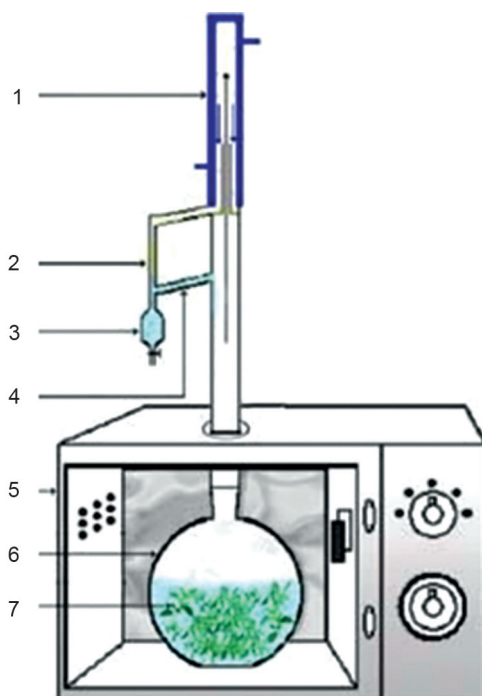
Rys. 21. Aparat Clevengera do destylacji: 1 – olejków lżejszych od wody, 2 – olejków cięższych od wody [40]



jest konieczne, jak w innych metodach, stosowanie dodatkowych rozpuszczalników, mających za zadanie utrzymanie olejku w warstwie powierzchniowej. Konstrukcja aparatów różni się umiejscowieniem rurki przelewowej w odbieralniku. W przypadku wersji aparatu przeznaczonej do olejków lżejszych przelew umiejscowiono w dolnej części odbieralnika, natomiast w wersji do olejków cięższych – bliżej górnej części odbieralnika. W obydwu przypadkach rurka przelewowa tworzy zamknięcie syfonowe umożliwiające jedynie powrót fazy wodnej do kolby destylacyjnej (rys. 21).

W metodzie hydrodestylacji z użyciem aparatu Clevengera wykorzystuje się dodatkowo zjawisko kohobacji, czyli ponownej destylacji wody poddestylacyjnej. Hydrosol nie jest w tym przypadku odzyskiwany, tylko zawracany do ekstraktora. Dlatego związki znajdujące się w fazie wodnej są ponownie destylowane. Gdy faza wodna jest nasycona, związki te zaczynają gromadzić się w fazie zawierającej olejek eteryczny. Aparat Clevengera uważa się zatem za najbardziej reprezentatywny do określenia „absolutnej” zawartości związków lotnych w materiale roślinnym, pozwala on uzyskać najwyższe wydajności otrzymywania olejków eterycznych [41].

Istnieją również rozwiązania procesu hydrodestylacji, w których proces izolowania olejku eterycznego jest wspomagany mikrofalowo (rys. 22). Jako źródła mikrofal stosuje się wielomodowy reaktor mikrofalowy 2,45 GHz o maksymalnej mocy



Rys. 22. Zestaw do hydrodestylacji wspomagananej mikrofalowo: 1 – chłodnica, 2 – olejek eteryczny, 3 – faza wodna, 4 – przewód powrotu fazy wodnej, 5 – piec mikrofalowy, 6 – kolba destylacyjna, 7 – materiał roślinny w wodzie [42]

dostarczanej zmiennej 1000 W, pozwalający regulować moc w przyrostach co 10 W. Pomiar temperatury kolby destylacyjnej wykonuje się z zastosowaniem zewnętrznego czujnika podczerwieni (IR) [42].

W badaniach Ferhata i wsp. [43] przedstawioną metodę zastosowano do otrzymywania olejku eterycznego ze skórek pomarańczowych bez dodatku rozpuszczalnika lub wody. Wykorzystano fakt, że wewnętrzne ogrzewanie wody *in situ* w skórkach pomarańczy rozciąga gruczoły i worki olejowe i prowadzi do pęknięcia gruczołów i zbiorników oleistych. Uwolniony olejek eteryczny jest odparowywany przez wodę pochodzącą bezpośrednio z materiału roślinnego. W połączeniu z aparatem Clevengera wyizolowana faza wodna pochodząca z samej rośliny jest zwracana do kolby destylacyjnej, co gwarantuje ciągłość procesu i pełną izolację olejku.

W pracy Fazlali i wsp. [42] metodę tę zastosowano do hydrodestylacji liści rozmarynu. Dzięki zastosowaniu techniki mikrofalowej autorzy badania skrócili czas całkowitego wydobycia olejku z 90 min przy klasycznie prowadzonej hydrodestylacji (HD) do 30 min przy destylacji wspomaganej mikrofalowo (MAHD). Ma to olbrzymie znaczenie przy zmniejszaniu emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery. Dodatkowo uzyskany w metodzie MAHD olejek eteryczny zawiera mniej związków utlenionych i monoterpenu, co wpływa na jego lepszą jakość.

### 5.1.3. WYTŁACZANIE NA ZIMNO

Metoda znalazła zastosowanie w przemyśle głównie do otrzymywania olejków eterycznych z surowców, które posiadają gruczoły olejowe na zewnętrznej powierzchni skórki, czyli owoców cytrusowych. W tym przypadku olejki eteryczne pozyskiwane są z naowocni. To metoda zachowawcza w przypadku substancji, które mogłyby ulec przemianom pod wpływem podwyższonej temperatury. Chroni również składniki olejku, które mogłyby pozostać w fazie wodnej. Jej wadą jest niewątpliwie pozostawanie znacznej części olejku w wytloku, co obniża znacznie wydajność wytłaczania. Oczywiście można by ograniczyć straty poprzez skierowanie wytloku jako surowca w metodzie hydrodestylacyjnej.

W metodzie wytłaczania olejek eteryczny uwalniany jest z surowca roślinnego pod wpływem działania ciśnienia. W literaturze można znaleźć podział metod wytłaczania ze względu na formę, w jakiej wprowadza się surowiec roślinny. W metodzie Sfumatrice wyciskaniu poddaje się połówki naowocni, natomiast w metodzie Pellatrice z całego owocu ściera się zewnętrzną część skórki, a z otrzymanej mączki wyciska się olejek za pomocą prasy hydraulicznej. Istnieją również odmiany tej metody, w których wytłaczaniu poddaje się cały owoc, a w kolejnym etapie oddziela się olejek od soku za pomocą wirówek. Podobnie jak w przypadku zastosowania hydrodestylacji istnieje wówczas ryzyko utraty składników pozostających w fazie wodnej oraz przedostanie się zanieczyszczeń soku do fazy bogatej w olejek eteryczny, co w oczywisty sposób wpływa na jakość uzyskanego olejku.

Zaletą metody wytlaczania jest niewątpliwie niski koszt oraz możliwość użycia jako surowca produktów ubocznych przemysłu spożywczego pochodzących z produkcji soków.

W skali laboratoryjnej wytłaczanie najczęściej realizuje się przy użyciu ręcznych pras lub pras i wyciskarek mechanicznych (rys. 23).



Rys. 23. Przykłady ręcznych i mechanicznych pras różnych producentów, dostępnych obecnie w handlu (materiały reklamowe producentów)

#### 5.1.4. EKSTRAKCYJA JAKO METODA WSPOMAGAJĄCA PRODUKCJĘ MODYFIKOWANYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Ekstrakcja jest metodą rozdzielania substancji, znajdujących się w jednej fazie stałej albo ciekłej za pomocą selektywnego rozpuszczalnika. Pomimo że obecnie metody ekstrakcyjne nie są bezpośrednio uznawane jako metody otrzymywania olejków eterycznych, odegrały jednak istotną rolę w rozwoju tego przemysłu. Maceracja i ekstrakcja wpłynęły znacząco na historię otrzymywania olejków eterycznych (np. otrzymywanie pomady, absolutu), a obecnie znajdują zastosowanie choćby do eliminacji niepożądanych składników w olejkach (np. „*terpeneless*” *essential oil* – olejek pozbawiony związków terpenowych). Na przestrzeni wieków zmieniły się też rozpuszczalniki używane w procesach ekstrakcji związanych z technologią otrzymywania olejków eterycznych. Pierwsze laboratoryjne ekstrakcje olejków za pomocą eteru naftowego przeprowadzono w 1835 roku (Pierre-Jean Robiquet). Później stosowano szereg innych rozpuszczalników, w tym benzen i chlorowane węglowodory. Rozwój analityki śladowej sprawił, że wykazano praktyczny brak możliwości usunięcia z ekstraktu większości ze stosowanych rozpuszczalników, dlatego wybór rozpuszczalników organicznych musiał zostać drastycznie ograniczony. Jednak mając na uwadze zasługi, jakie procesy ekstrakcyjne wniosły do rozwoju przemysłu olejków eterycznych, warto poświęcić im kilka zdań.

Przenoszenie składników z fazy stałej do ciekłej nazywa się ługowaniem. Mechanizm transportu masy pomiędzy fazami odbywa się drogą dyfuzji. Proces może być ustalony (kolumny ekstrakcyjne) bądź niestalony, w przypadku gdy jest prowadzony w aparacie okresowym.

W przypadku gdy ekstrakcja przebiega w aparacie okresowym, wartości stężenia ekstrahowanej substancji zależą od czasu i wówczas model dynamiki procesu to układ równań różniczkowych. Podczas trwania procesu w aparacie z mieszadłem stężenie jest stałe w całej masie i nie zależy od położenia w przestrzeni. W aparatach kolumnowych proces można prowadzić w warunkach stacjonarnych, a przy założeniu, że proces przenikania masy zachodzi zgodnie z modelem podwójnej laminarnej warstwy granicznej, kinetykę procesu opisują równania 2–4.

Strumień przenikającej masy pomiędzy fazami:

$$G_A = k_A \cdot F \cdot \Delta\pi \quad (2)$$

W fazach kontaktujących się (w rafinacie oraz ekstrakcie) przebiega proces wnikanania masy. Wnikanie masy w fazie będącej ekstraktem:

$$G_{AE} = \beta_{AE} \cdot F \cdot \Delta\pi_E \quad (3)$$

Wnikanie masy w fazie będącej rafinatem:

$$G_{AR} = \beta_{AR} \cdot F \cdot \Delta\pi_R \quad (4)$$

Współczynnik przenikania masy, w zależności od sposobu liczenia siły napędowej procesu przenikania masy, oblicza się ze znajomości współczynników wnikanania w fazach kontaktujących się na podstawie równań (5–6):

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\beta_{AE}} + \frac{n}{\beta_{AR}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{n \cdot \beta_{AE}} + \frac{1}{\beta_{AR}} \quad (6)$$

gdzie:

- $G_A$  – strumień przenikającej masy,
- $G_{AE}, G_{AR}$  – strumienie wnikanającej masy,
- $F$  – powierzchnia wymiany masy,
- $\beta_{AE}, \beta_{AR}$  – współczynniki wnikanania masy w ekstrakcie oraz rafinacie,
- $k_A$  – współczynnik przenikania masy,
- $\Delta\pi$  – ogólny moduł wnikanania lub przenikania masy,
- $n$  – tangens nachylenia linii równowagi.

Najczęściej podczas obliczeń procesów ekstrakcji używa się stężeń wyrażonych w ułamkach masowych. Siłę napędową procesu można obliczyć jako różnicę stężeń składnika ekstrahowanego w rdzeniach faz kontaktujących się.

Ilość wymienionej masy w procesie ekstrakcji można również obliczyć za pomocą równań bilansu masy: mas całkowitych, mas składnika ekstrahowanego:

$$S + C = R + E \quad (7)$$

$$S \cdot x_{AS} + C \cdot x_{AC} = R \cdot x_{AR} + E \cdot x_{AE} \quad (8)$$

gdzie:

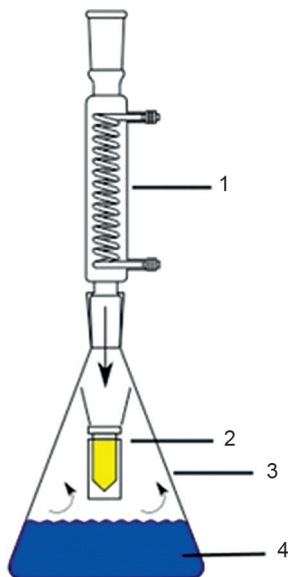
S, C, R, E – masy lub strumienie surowca, rozpuszczalnika wtórnego, rafinatu, ekstraktu,

$x_{AS}$ ,  $x_{AC}$ ,  $x_{AR}$ ,  $x_{AE}$  – ułamki masowe składnika ekstrahowanego w surowcu, rozpuszczalniku wtórnym, rafinacie, ekstrakcie.

Równowagę ekstrakcyjną układu idealnego opisuje prawo podziału Nernsta, które dotyczy podziału substancji (A) pomiędzy dwie fazy pozostające w stanie równowagi. Dwie cieczce całkowicie niemieszające się (1) i (2) mieszają się z trzecią cieczą (A), która jest w nich rozpuszczalna. Dodatek składnika (A) nie zmienia wzajemnej rozpuszczalności (1) i (2). Substancja (A) rozdziela się pomiędzy substancje (1) i (2) w taki sposób, że ustala się określony stosunek stężeń w obu fazach. Stosunek ten (współczynnik podziału Nernsta) ( $k$ ) nie zależy od ilości substancji (A), a tylko od temperatury i natury składników [44, 45].

$$k = x_{AR} / x_{AE} \quad (9)$$

Procesy ekstrakcyjne można prowadzić periodycznie lub w sposób ciągły. Zgodnie z przedstawionymi prawami z punktu widzenia procesu ekstrakcji korzystne są metody prowadzone w sposób ciągły. Inne względy praktyczne sprawiają jednak, że często prowadzi się proces okresowo. Ze względu na krotność kontaktowania surowca z rozpuszczalnikiem proces można podzielić na jedno- lub wielostopniowy.



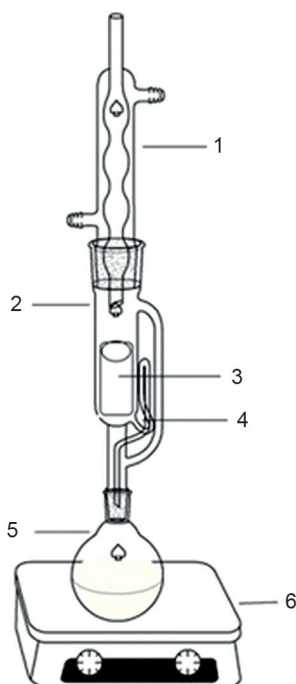
Rys. 24. Aparat Graefego: 1 – chłodnica zwrotna, 2 – koszyczek z próbką, 3 – kolba, 4 – rozpuszczalnik [46]

W warunkach laboratoryjnych stosowana jest ekstrakcja prosta w reaktorach typu zbiornikowego, ekstrakcja wielostopniowa z użyciem mieszalników i rozdzielaczy lub ekstrakcja półciągła z użyciem ekstraktorów o różnej konstrukcji, takich jak aparat Soxhleta (rys. 25) lub starszy konstrukcyjnie aparat Graefego (rys. 24).

Proces ekstrakcji można wspomagać, stosując: ultradźwięki, promieniowanie mikrofalowe, zwiększone ciśnienie, lub używając płynów w stanie nadkrytycznym [48]. Podczas ekstrakcji olejków eterycznych w sposób periodyczny można używać rozpuszczalników lotnych oraz nielotnych (np. ciekłe i stałe tłuszcze). Przy czym drugi z wymienionych przypadków określa się mianem maceracji.

Ekstrakcja rozpuszczalnikami lotnymi bez ogrzewania znalazła zastosowanie przede wszystkim w przypadku najdelikatniejszych surowców, takich jak płatki kwiatów (np. jaśminu, róży, pomarańczy, mimozy, narcyza, fiołka, tuberozy), czyli w przypadku surowców łatwo ulegających termicznemu i mechanicznemu rozpadowi, skutkującemu zmniejszeniem powierzchni wymiany masy. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem w takim przypadku jest alkohol etylowy.

Do tego samego typu surowca można stosować metody maceracji. Najstarszą znaną techniką jest metoda *enfleurage*, polegająca na ekstrakcji rozpuszczalnych w tłuszczach substancji zapachowych, uwalnianych z nieuszkodzonych płatków kwiatów przez 1–2 dni od ich zerwania. Rolę rozpuszczalnika przyjmuje oczyszczono-



Rys. 25. Aparat Soxhleta: 1 – chłodnica zwrotna, 2 – ekstraktor, 3 – materiał roślinny, 4 – syfon, 5 – kolba destylacyjna, 6 – element grzewczy [47]

na mieszanina smalcu i łoju (proporcje około 3:2) wzbogacona żywicą balsamiczną styraks (guma benjamina) stanowiącą główny środek konserwujący [49]. Otrzymana w procesie pomada po upłynnieniu i filtrowaniu jest ekstrahowana etanolem. Z ekstraktu usuwa się woski, pozostałości tłuszczu metodą wymrażania. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się tzw. absolut (*absolutes d'enfleurage*). Opisana metoda miała największe znaczenie w XIX wieku (ośrodek przemysłowy Grasse). W kontekście nowoczesnych technik ekstrakcyjnych taki sposób prowadzenia procesu można określić mianem ekstrakcji do fazy stałej [45].

Z mniej delikatnych surowców można otrzymać mieszaniny bogate w olejki eteryczne metodą maceracji bezpośredniej prowadzonej przez umieszczenie surowca w tłuszczach ogrzanych do temperatury 50–70°C. W celu przyspieszenia procesu ekstrakcji stosuje się mieszanie najczęściej przez 24–48 h. Analogicznie jak opisano w poprzedniej metodzie olejek eteryczny można wyekstrahować z mieszaniny alkoholem etylowym.

W przypadku niektórych zastosowań macerat tłuszczowy zawierający rozpuszczony olejek eteryczny może być tylko filtrowany i użyty bezpośrednio jako gotowy składnik kompozycji kosmetycznej (np. składnik kremów). Oprócz maceracji w tłuszczach można również przeprowadzić w analogiczny sposób macerację za pomocą parafin. W tym przypadku otrzymuje się składnik możliwy do zastosowania np. w świecach zapachowych.

Proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej w skali laboratoryjnej można z powodzeniem prowadzić w podwyższonej temperaturze w sposób półciągły. W tym przypadku do ekstrakcji olejków eterycznych najczęściej stosowane są ekstraktory ciało stałe–ciecz, np. typu Soxhleta, oraz ekstraktory typu ciecz–ciecz. Ostatni z wymienionych może być przeznaczony do ekstrakcji cieczą cięższą lub cieczą lżejszą.

## 5.2. PRZEMYSŁOWE METODY OTRZYMYWANIA OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Wybór metody pozyskiwania olejku eterycznego zależy od rodzaju i charakteru surowca roślinnego. Zawartość olejku w surowcu roślinnym, z którego jest otrzymywany, może wahać się w szerokim zakresie od 0,015% do ponad 20%. Najniższa wartość charakterystyczna jest dla olejku uzyskiwanego z melisy, natomiast najwyższa dla olejku z goździków. Metoda pozyskiwania olejku ma wpływ na jego lepkość, kolor, rozpuszczalność czy też skład chemiczny. Podstawowymi procesami otrzymywania olejków eterycznych na skalę przemysłową są destylacja z parą wodną oraz wytłaczanie na zimno. Rzadziej używana jest metoda suchej destylacji.



### 5.2.1. METODY OPARTE NA PROCESIE DESTYLACJI Z PARĄ WODNĄ

Metody oparte na procesie destylacji z parą wodną są najważniejszymi i najstarszymi sposobami pozyskiwania olejków eterycznych. W metodach tych olejek eteryczny jest wytwarzany przez przejście pary przez surowiec roślinny w odpowiednim aparacie. Para może być doprowadzona z zewnętrznego źródła (destylacja z parą wodną) lub wytwarzana przez wrzącą wodę pod surowcem (destylacja wodno-parowa) lub przez wrzącą wodę, w której zanurzony jest surowiec (hydrodestylacja). Para i opary olejków eterycznych są kondensowane. Wodę i olejek następnie oddziela się przez dekantację.

Na wydajność otrzymywania olejków eterycznych z zastosowaniem metod destylacyjnych wpływają: rodzaj destylacji, materiał roślinny poddawany przeróbce, jakość stosowanego materiału, czas trwania procesu destylacji, ilość zastosowanego surowca roślinnego i pary dostarczonej do procesu, parametry pracy urządzenia oraz jakość zbiorników i wyposażenia [50].

We wszystkich rozważanych przypadkach głównym elementem instalacji jest aparat destylacyjny wyposażony w specjalny perforowany kosz, w którym spoczywa przerabiany materiał roślinny. Po skończonym procesie w łatwy sposób po otwarciu aparatu można kosz podnieść, aby usunąć zużyty materiał i zastąpić go świeżą partią.

Podczas destylacji możemy wyróżnić trzy główne procesy fizykochemiczne, a mianowicie: hydrodyfuzję, hydrolizę oraz rozkład pod wpływem ciepła.

Pod pojęciem hydrodyfuzji rozumiemy w tym przypadku dyfuzję olejków eterycznych i gorącej wody przez błonę komórkową rośliny. W destylacji parowej para nie przenika do suchej błony komórkowej, zatem olejek eteryczny może być usunięty z rośliny tylko wtedy, gdy składniki lotne zostaną uwolnione z komórek poprzez wstępne rozdrobnienie materiału roślinnego. W momencie gdy materiał roślinny otoczony jest wodą, następuje spęcznienie błon komórkowych. Część składników lotnych zawartych w olejku pod wpływem temperatury rozpuszcza się w wodzie obecnej w gruczołach olejkowych i tak powstały roztwór olejkowo-wodny przenika drogą osmozy przez spęczniałe pod wpływem wody błony komórkowe.

Ponieważ szybkość dyfuzji jest niska, destylacja materiału w niezmienionej formie trwa dłużej niż jego rozdrobnionego odpowiednika.

W trakcie destylacji dochodzi również do reakcji hydrolizy. Estry, które są składnikami olejków eterycznych, w obecności wody, zwłaszcza w wysokich temperaturach, mają tendencję do reagowania z nią, tworząc kwasy i alkohole. Przy równomolowych ilościach wody i estru hydroliza jest reakcją równowagową bez wyraźnego przesunięcia się stanu równowagi. Natomiast jeśli ilość wody jest duża, ilości alkoholu i kwasu będą również duże, co spowoduje zmniejszenie wydajność olejku eterycznego. Na stopień hydrolizy duży wpływ ma również czas reakcji, czyli w tym przypadku czas kontaktu olejku z wodą. Jest to jedna z istotnych wad procesu hydrodestylacji.



Trzecim istotnym procesem zachodzącym w trakcie destylacji jest rozkład składników olejków eterycznych pod wpływem temperatury. Prawie wszystkie składniki olejków są niestabilne w wysokiej temperaturze. Aby uzyskać najlepszą jakość oleju, destylacja powinna być realizowana w niskich temperaturach.

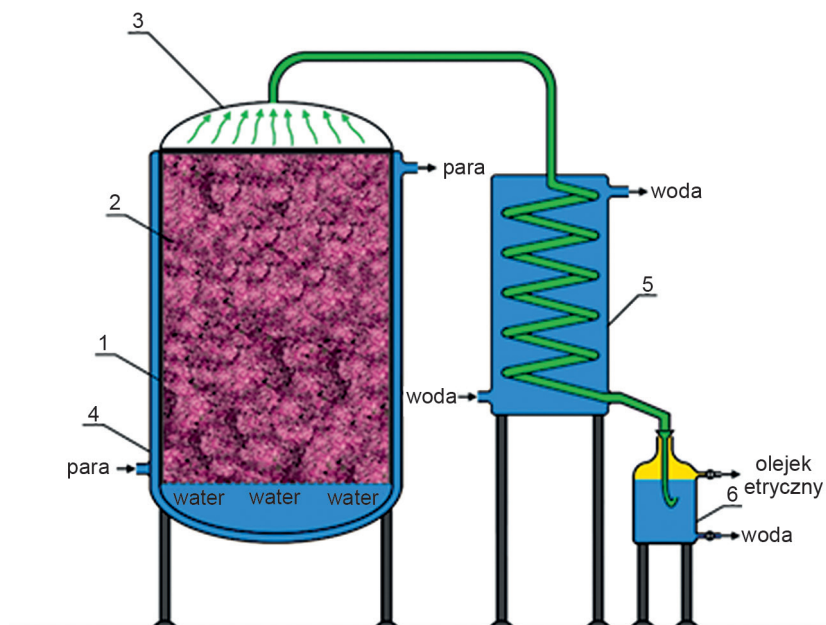
Opisane wcześniej trzy efekty, a mianowicie: dyfuzji wodnej, hydrolizy i rozkładu termicznego, występują równocześnie i oddziałują na siebie nawzajem. Szybkość dyfuzji zwykle wzrasta wraz z temperaturą. Podobną tendencję wykazuje rozpuszczalność olejków eterycznych w wodzie. Te same zasady obowiązują także w przypadku szybkości i stopnia hydrolizy. W związku z tym w celu uzyskania możliwie najwyższej wydajności i najlepszej jakości otrzymanych olejków najkorzystniejsze jest prowadzenie procesu destylacji w możliwie najniższej temperaturze i przy zastosowaniu małej ilości wody. Dodatkowo należy pamiętać o dokładnym rozdrobnieniu materiału roślinnego oraz o jego równomiernym upakowaniu w koszu umieszczanym w aparacie destylacyjnym [51].

#### 5.2.1.1. HYDRODESTYLACJA

Hydrodestylacja, najprostsza i najstarsza ze wszystkich metod destylacji, często zwana jest również destylacją wodną. Schemat instalacji do hydrodestylacji zaprezentowano na rys. 26. Głównym elementem instalacji jest destylator (1), w którym umieszczony jest kosz z materiałem roślinnym (2). Upakowanie surowca roślinnego w koszu uzależnione jest od jego stopnia rozdrobnienia. Podczas ogrzewania musi być zapewniona możliwość swobodnego przemieszczania się we wrzącej wodzie surowca oraz składników uwalnianych z rośliny. W przeciwnym razie dojdzie do aglomeracji gęstego materiału, który zacznie osiadać na dnie i ulegać degradacji termicznej. W związku z tym przed wykonaniem jakiegokolwiek destylacji należy przeprowadzić hydrodestylację na małą skalę w szklanych naczyniach, aby obserwować, czy podczas procesu destylacji zachodzą jakieś zmiany. Umożliwia to również dobór ilości materiału roślinnego w stosunku do objętości wody. W metodzie tej bowiem materiał poddawany destylacji jest całkowicie zanurzony w wodzie [50]. Po napełnieniu wodą destylator zamyka się pokrywą.

Destylator może być ogrzewany otwartym płomieniem lub też za pomocą pary wodnej przepuszczanej przez węzownicę lub płaszcz grzewczy (4). Stosując węzownice lub płaszcze grzewcze, zapobiegamy przegrzaniu się ładunku znajdującego się w destylatorze. Ryzyko przegrzania wzrasta w przypadku użycia otwartego ognia w celu ogrzania zawartości urządzenia destylacyjnego.

Strumień pary wodnej wraz z usuniętymi z materiału roślinnego składnikami lotnymi kierowany jest do chłodnicy (5) w celu skroplenia. Mieszanina olejku w wodzie, która po skropleniu trafia do odbieralnika/separatora (6), rozdzielana zostaje na fazę olejkową i wodę. Rolę odbieralnika może pełnić butelka florencka lub też naczynie wykonane ze stali szlachetnej.



Rys. 26. Schemat instalacji do hydrodestylacji: 1 – aparat destylacyjny, 2 – kosz z materiałem roślinnym, 3 – usuwalna pokrywa, 4 – płaszcz grzewczy, 5 – chłodnica, 6 – odbieralnik/separator

Jedną z zalet metody hydrodestylacji jest to, że pozwala ona na przetwarzanie drobno sproszkowanego materiału lub części roślin, które w kontakcie z czystą parą wodną mogłyby tworzyć grudki, przez które para nie może przeniknąć. Spośród innych zalet, szczególnie praktycznych, można wymienić fakt, że jest to metoda tania, urządzenie jest łatwe do skonstruowania i może również pracować w terenie [52].

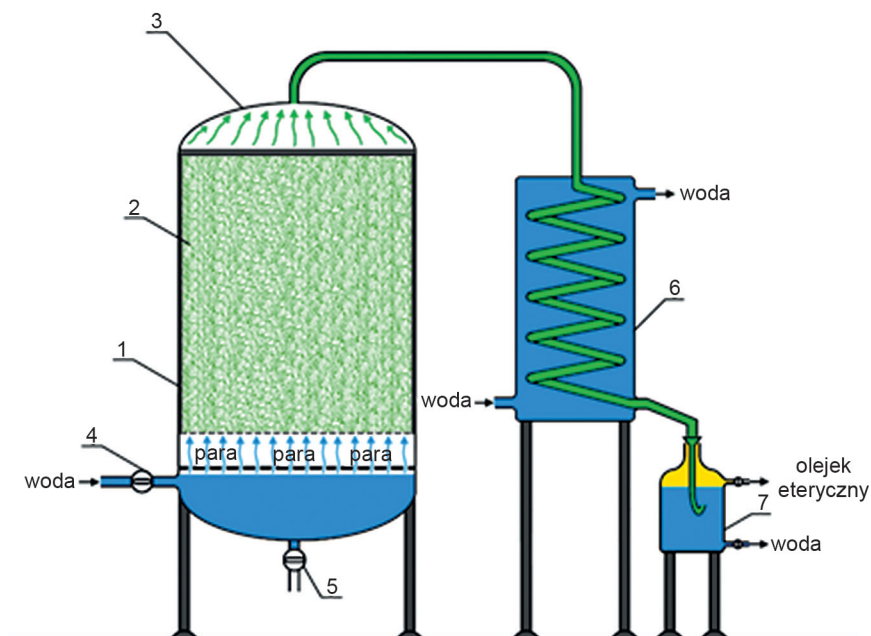
Natomiast główną wadą hydrodestylacji jest to, że pełna ekstrakcja olejku eterycznego nie jest możliwa. Poza tym niektóre estry wchodzące w skład składników lotnych ulegają częściowo hydrolizie, a wrażliwe substancje, takie jak aldehydy, mają tendencję do polimeryzacji [50].

Dodatkowo w przypadku związków o niskiej lotności lub też w niewielkim stopniu rozpuszczalnych w wodzie proces musi być prowadzony dłużej i z zastosowaniem większej ilości wody. Utrudniona staje się również separacja składników roślinnych z wody. Zatem proces staje się nieekonomiczny. Z tych też powodów ta odmiana destylacji jest używana tylko w przypadkach, gdy materiał roślinny ze swej natury nie może być przetwarzany przez destylację wodno-parową lub przez bezpośrednią destylację z parą wodną [51].

Metoda pozyskiwania olejków eterycznych oparta na hydrodestylacji znajduje zastosowanie głównie do przerobu najbardziej delikatnych części roślin, jakimi są kwiaty. W ten sposób otrzymuje się od setek lat olejek różany, a także inne, w tym olejek z ylang-ylang (jagodlin wonny) zwany potocznie ylangowym.

## 5.2.1.2. DESTYLACJA WODNO-PAROWA

Drugą odmianą destylacji często stosowaną szczególnie na obszarach wiejskich jest tzw. destylacja wodno-parowa. Popularność metody wynika przede wszystkim z prostoty budowy aparatury. Nie wymaga ona dużo wyższych nakładów kapitałowych niż destylacja wodna. Schemat instalacji do tego rodzaju destylacji zaprezentowano na rys. 27. Głównym elementem instalacji jest destylator (1), w którym umieszczony jest kosz z materiałem roślinnym (2). W tym przypadku materiał roślinny nie ma bezpośredniego kontaktu z wodą, jak to ma miejsce, gdy stosowana jest hydrodestylacja. Woda znajduje się w dolnej części aparatu destylacyjnego poniżej kosza z surowcem do destylacji, gdzie dostarczana jest poprzez zawór dozujący (3). Z powodu takiego rozwiązania objętość destylatora jest mniejsza w porównaniu do hydrodestylacji. W dolnej części destylatora znajduje się również zawór spustowy (4) umożliwiający usunięcie pozostałości wody po procesie destylacji. Po napełnieniu destylatora materiałem roślinnym jest on zamykany pokrywą (5). Strumień pary wodnej wraz z wyekstrahowanymi z materiału roślinnego składnikami lotnymi kierowany jest do chłodnicy (6) w celu skroplenia. Mieszaninę oleju w wodzie, która po skropleniu trafia do odbieralnika/separatora (7), rozdziela się na fazę olejkową i wodę.



Rys. 27. Schemat instalacji do destylacji wodno-parowej: 1 – aparat destylacyjny, 2 – kosz z materiałem roślinnym, 3 – zawór dozujący, 4 – zawór spustowy, 5 – usuwalna pokrywa, 6 – chłodnica, 7 – odbieralnik/separator

Jak wspomniano powyżej w destylacji wodno-parowej materiał roślinny nie może mieć bezpośredniego kontaktu z wodą, a także ze źródłem ciepła służącego do ogrzania destylatora. Jednakże ściany aparatu destylacyjnego są dobrymi przewodnikami ciepła, z tego też powodu w oleju można znaleźć dodatkowe nuty pochodzące z termicznego rozkładu materiału roślinnego, który dotykał boków urządzenia. Ponieważ para w procesie destylacji wodno-parowej jest wilgotna, główna wada tego typu destylacji polega na tym, że materiał roślinny również będzie wilgotny. Powoduje to spowolnienie destylacji, ponieważ wytworzona w aparacie para musi również odparować wodę z materiału roślinnego. Jednym ze sposobów, aby temu zapobiec, jest użycie przegrody, która przeciwdziała nadmiernemu wrzeniu wody i wchodzeniu jej w bezpośredni kontakt z materiałem roślinnym [50].

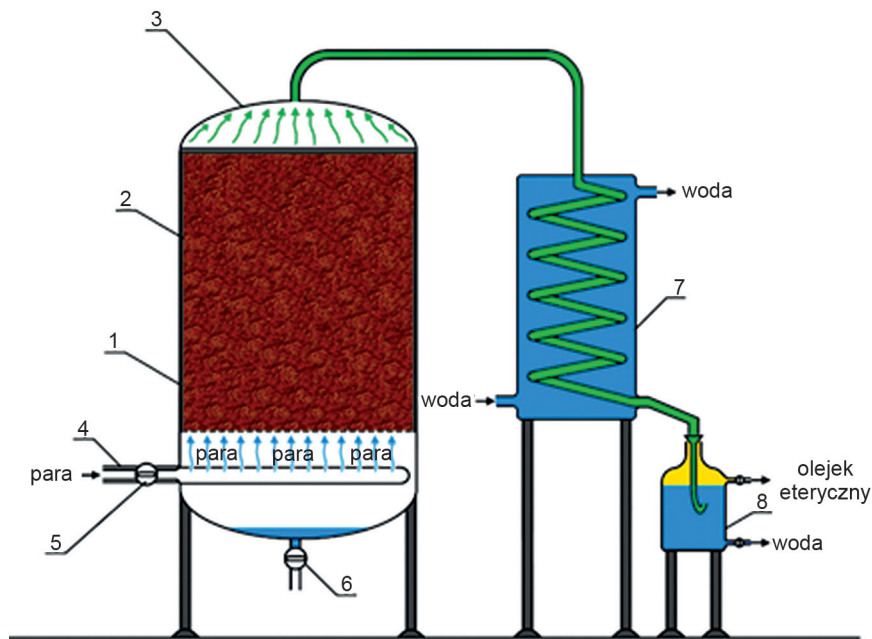
W odróżnieniu od najprostszej hydrodestylacji metoda destylacji wodno-parowej umożliwi otrzymanie olejku z wyższą wydajnością. Materiał roślinny nie jest w tym przypadku zalewany wodą, w związku z czym stosuje się jego większe ilości (większe upakowanie w aparacie destylacyjnym). Składniki zawarte w oleju są mniej narażone na zmiany powodowane wilgocią i kontaktem ze ściankami aparatu destylacyjnego. Zawracanie olejku do urządzenia zostaje zminimalizowane. Jakość olejku jest bardziej powtarzalna. Szybkość procesu zwiększa się przy mniejszym zużyciu energii [51, 52]. Destylację wodno-parową najczęściej stosuje się do otrzymywania olejków z liści, np. trawy cytrynowej oraz geranium [7, 53].

### 5.2.1.3. BEZPOŚREDNIA DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

W przypadku tej odmiany do destylacji materiału roślinnego dochodzi przy zastosowaniu pary wodnej wytwarzanej poza aparatem destylacyjnym – w wytwornicy pary lub kotła parowego. Schemat instalacji do bezpośredniej destylacji z parą wodną przedstawiono na rys. 28.

Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych procesów destylacji głównym elementem jest destylator (1), w którym umieszczono kosz zawierający materiał roślinny (2). Para wodna produkowana jest w kotle parowym, a następnie wdmuchiwana przez rurę do aparatu destylacyjnego. W kotle wytwarzającym parę utrzymuje się ciśnienie około 5 barów. Często stosowana jest wysokociśnieniowa destylacja parowa, podczas której czas procesu znacząco się skraca. Stosując to rozwiązanie, łatwo możemy kontrolować ilość wytwarzanej pary. Natomiast ilość dostarczana do destylacji regulowana jest za pomocą zaworu dozującego (3). Aby uniknąć kondensacji pary podczas transportowania jej do destylatora, rurę doprowadzającą wyposażono w płaszcz grzewczy (4). Jej część, znajdująca się w urządzeniu destylacyjnym, posiada otwory, przez które wydostaje się strumień pary. W dolnej części destylatora znajduje się zawór spustowy (5) umożliwiający odprowadzenie skondensowanej pary wodnej. Przed rozpoczęciem procesu aparat destylacyjny zamykany jest pokrywą (6). Para niesie ze sobą lotne składniki olejowe i wraz z nimi przechodzi przez układ

chłodnicy/skraplacza (7). Skraplacz przekształca opary w skondensowany destylat będący mieszaniną wody i olejku eterycznego. Mieszanina olejku i wody jest oddzielona w kolbie florenckiej lub odbieralniku wykonanym ze stali nierdzewnej (8), który posiada jeden wylot w pobliżu podstawy, a drugi na szczycie – oba umożliwiające odbiór olejku i wody [54].



Rys. 28. Schemat instalacji do destylacji z parą wodną: 1 – aparat destylacyjny, 2 – kosz z materiałem roślinnym, 3 – usuwalna pokrywa, 4 – kołnierz izolacyjny, 5 – zawór dozujący, 6 – zawór spustowy, 7 – chłodnica, 8 – odbieralnik/separator

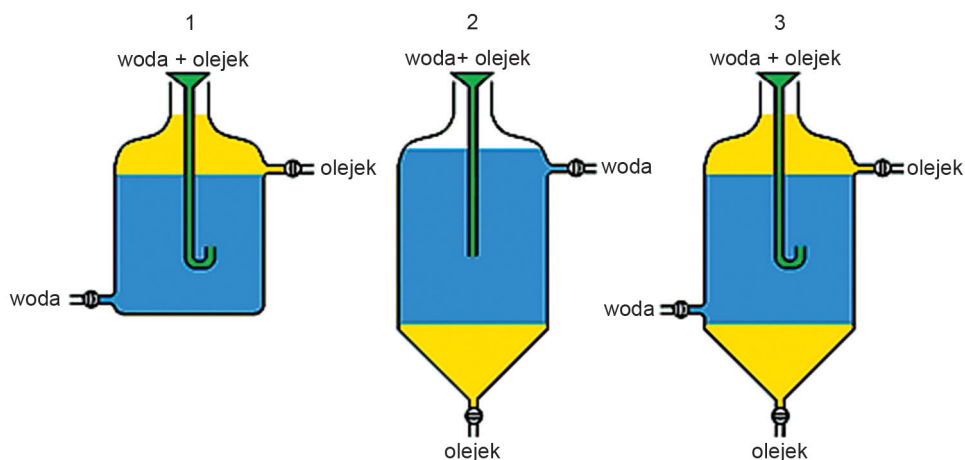
Do zalet tej odmiany destylacji zaliczyć należy przede wszystkim to, że można kontrolować zarówno ilość, jak i jakość pary wodnej dostarczanej do procesu. Ponieważ temperatura nie przekracza  $100^{\circ}\text{C}$ , ryzyko degradacji termicznej surowca i związków chemicznych w nim zawartych jest mniejsze. Z tych też powodów jest to najpopularniejszy sposób otrzymywania olejków eterycznych na wielką skalę. Z punktu widzenia przemysłu substancji zapachowych i aromatycznych jest to metoda standardowa pozyskiwania olejków. Niestety nie jest ona pozbawiona wad. Wynikają one przede wszystkim z większych wymagań dotyczących umiejętności technicznych zarówno w budowie, naprawach, jak również w eksploatacji aparatów, jakie są stawiane pracownikom obsługującym tego typu instalacje [51–53].

Instalacja do tego typu destylacji wymaga również większych nakładów inwestycyjnych. Jest to problemem w przypadku produkcji tanich olejów (np. z rozmarynu, chińskiego drewna cedrowego, trawy cytrynowej, werbeny egzotycznej, lawendy spika, liści eukaliptusa, cytroneli czy też mięty polnej) na wielką skalę. Powoduje

to, że nakłady inwestycyjne poniesione na wybudowanie instalacji amortyzują się w bardzo długim okresie (10 lat lub nawet więcej) [50].

Destylacja z parą wodną jest najczęściej stosowana do otrzymywania olejków z korzeni i drewna po uprzednim rozdrobnieniu surowca. Wśród materiałów roślinnych można wymienić na przykład drewno sandałowe i cedrowe, korzeń trawy wetiwerowej, cypriol itp. Wydajność tak otrzymywanych olejków jest większa w porównaniu z dwiema wcześniejszymi metodami.

Oprócz różnych odmian destylacji należy zwrócić szczególną uwagę na rodzaje odbieralników, które są stosowane w trakcie pozyskiwania olejków eterycznych.



Rys. 29. Różne typy odbieralników stosowanych w trakcie destylacji: 1 – olejek lżejszy od wody, 2 – olejek cięższy od wody, 3 – olejek rozdzielony na frakcje lżejsze i cięższe od wody

Ich rodzaj w głównej mierze zależy od charakteru otrzymanego olejku, a dokładniej od tego, czy olejek jest lżejszy, czy też cięższy od wody. Przykładowe warianty różnych odbieralników (separatorów) przedstawiono na rys. 29.

### 5.2.2. METODY WYTŁACZANIA NA ZIMNO

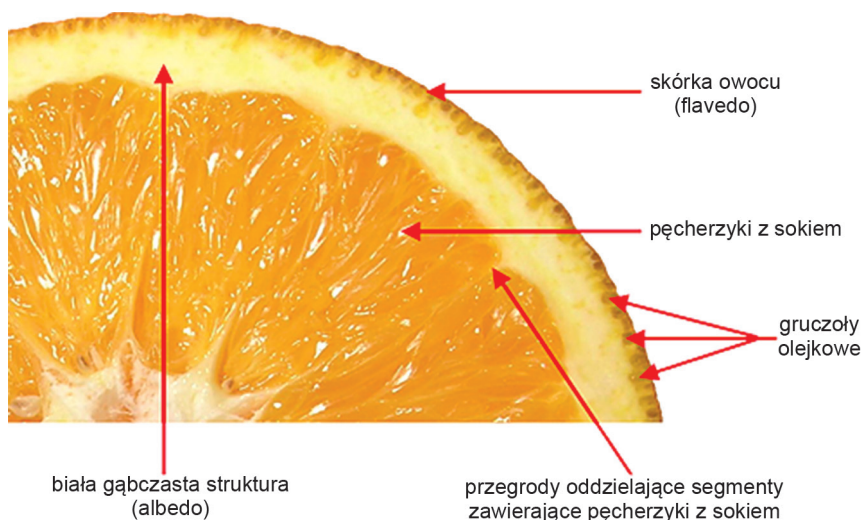
Drugą ważną grupą metod otrzymywania olejków eterycznych z naowocni cytrusów jest ich pozyskiwanie poprzez wytłaczanie bez ogrzewania, zwykle nazywane „tłoczeniem na zimno” z tzw. naowocni, zwanej potocznie skórką. Zasadniczo polega to na kompresji lub nakłuciu gruczołów, w których znajdują się olejki eteryczne, w wyniku czego następuje ich uwolnienie. Metoda ta różni się sposobem wykonania od destylacji z parą wodną i dlatego uzyskany produkt będzie odróżniał się od destylowanych olejków eterycznych. Ogólnie rzecz biorąc, olejek z „tłoczenia na zimno” jest bogatszy pod względem składu niż ten pozyskany z destylacji. Oprócz wszystkich cząsteczek lotnych zawiera również nielotne, które są zbyt ciężkie do destylacji, ale nadal mają charakterystyczny zapach. Oczywiście wśród związków nielotnych są



także te nieatrakcyjne, nie tylko ze względu na zapach. Są to przede wszystkim woski i parafiny, ale i szkodliwe związki pachnące, takie jak furokumaryny. Są one bowiem fototoksyczne i powinny być usunięte z olejku przed jego późniejszym zastosowaniem. Dodatkowo w wyniku ściskania skórki do olejku mogą przejść również nielotne pozostałości pestycydów.

Aby lepiej zrozumieć trudności związane z procesem tłoczenia, warto na przykładzie owoców cytrusowych przeanalizować wpływ budowy takiego owocu na otrzymywane produkty.

Owoce cytrusowe są rodzajem jagód z naowocnią (*hesperidium*). W ich budowie można wyodrębnić: skórkę (*flavedo*), białą gąbczastą strukturę (*albedo*), część nasienną (endokarp) oraz segmenty wypełnione pęcherzykami zawierającymi sok (rys. 30). Około 50% masy owoców cytrusowych stanowią: pulpa, nasiona i skórki, które można przetwarzać w produkty uboczne o tzw. wartości dodanej, wśród których można wymienić: melasę, pektyny, błonnik, oleje wytłoczone z nasion, produkty fermentacji oraz oczywiście olejki eteryczne. W owocach tych olejki eteryczne znajdują się w gruczołach olejkowych, które są strukturami kulistymi tuż pod naskórką. Naruszenie ich powoduje uwolnienie zawartego w nich olejku.



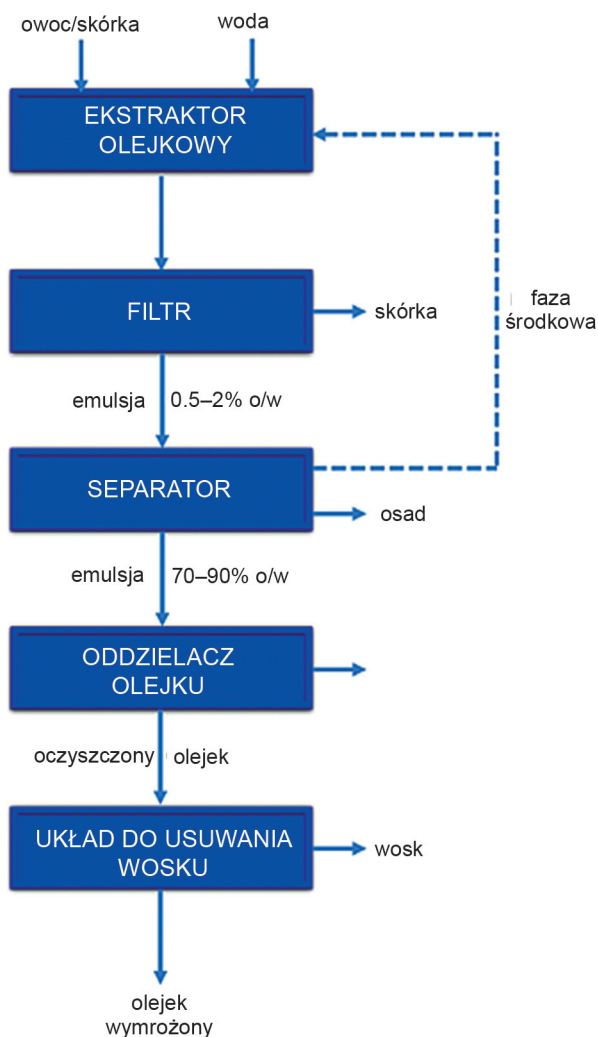
Rys. 30. Owoce pomarańczy w przekroju

Metoda „wytłaczania na zimno” używana jest do pozyskiwania olejków eterycznych z owoców cytrusowych (cytrynowego, pomarańczowego, grejpfrutowego, mandarynkowego, bergamotowego). Obecnie znane i stosowane są cztery jej odmiany, różniące się przede wszystkim kolejnością, w której wydzielamy ze skórki olejek. Wyróżniamy zatem proces: Pellatrice, Sfumatrice, TCM (lub FMC) oraz opracowany przez firmę Brown International Corporation. *De facto* metody te różnią się między sobą tylko budową ekstraktora do pozyskiwania olejku [55]. Pierwsze dwie

są popularne w Europie, a szczególnie we Włoszech, natomiast pozostałe w Stanach Zjednoczonych.

Jak wspomniano powyżej mechaniczne naruszenie struktury gruczołów olejowych w skórce (*flavedo*) powoduje uwolnienie olejku w niej zawartego. Proces ten realizowany jest w obecności wody, która tworzy z olejkiem emulsję umożliwiającą jego usunięcie. Pęknięcie gruczołów olejowych może być przeprowadzone przed oddzieleniem soku z owoców, podczas tego procesu lub po nim – w zależności od rodzaju używanego sprzętu.

Schemat blokowy procesu pozyskiwania olejków cytrusowych w wyniku wytłaczania na zimno przedstawiono na rys. 31.



Rys. 31. Schemat otrzymywania olejków eterycznych poprzez wytłaczanie [56]



Woda i/lub odwirowana ciecz mogą służyć jako płyn do wychwytywania olejku uwalnianego z gruczołów olejowych. Jego objętość jest zwykle 50 do 200 razy większa niż objętość olejku wydobytego z owocu. Zatem zwykle tworzona emulsja zawiera od 0,5 do 2,0% olejku. Oprócz olejku uwalniane są również inne składniki owoców, które mają tendencję do wiązania i pochłaniania olejku z emulsji. Wśród nich znajdują się nierozpuszczalne fragmenty skórki i miąższu, rozpuszczalne pektyny oraz sok. Typ urządzenia do pozyskiwania olejku w znaczący sposób wpływa na rodzaj i ilość składników rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych oraz stopień, w jakim olejek jest związany w emulsji.

Zawiesina-emulsja z ekstraktora olejowego przechodzi przez urządzenie zwane modułem wykańczania lub finisherem, służące do usuwania dużych cząstek skórki lub innych zanieczyszczeń, które ze względu na rozmiar nie mogą być oddzielone przez wirowanie. Zazwyczaj objętość tych składników jest bardzo niska, zatem do tej operacji używa się wirującego sitka lub tzw. finishera łopatkowego. Moduł wykańczania może przyczyniać się do dodatkowego pochłaniania olejku w zależności od jego konstrukcji, ilości skórki, która musi być oddzielona, oraz ciśnień zastosowanych w procesie. Szczególnie istotne są wartości stosowanego ciśnienia w trakcie separacji. Wysokie wartości tego parametru powodują większe wchłanianie olejków i wody przez skórę. Ilość zatrzymanej wody po ekstrakcji przyczynia się do wzrostu kosztów.

Kolejnym etapem jest wirowanie, w wyniku którego otrzymuje się olejek eteryczny pozbawiony wody jak również niewielkich cząstek stałych, które nie zostały wcześniej oddzielone. Jest on realizowany poprzez zastosowanie układu dwóch wirówek. Pierwsza, o dużej objętości, służąca do usunięcia wody oraz wspomnianych cząstek stałych, nazywana jest separatorem lub odszlamiaczem. W wyniku wirowania otrzymywana jest emulsja wzbogacona w olejek, którego zawartość wynosi od 70 do 90%. Efektywność rozdziału zależy od ilości składników nieolejowych w emulsji, konstrukcji i ustawienia wirówki oraz natężenia przepływu emulsji przez wirówkę.

Frację wodną otrzymaną po wirowaniu można zawrócić do urządzenia służącego do pozyskiwania olejku. Okresowe mycie filtrów, które jest wymagane, również zwiększa całkowite zapotrzebowanie na wodę, co powoduje powstanie dużej ilości ścieków. Osad z wirówki zawiera dużą ilość nierozpuszczalnych składników, które nie nadają się do recyklingu i stanowią odpad po procesie.

Emulsja otrzymywana po pierwszym wirowaniu kierowana jest do drugiej wirówki, która ma mniejszą objętość. Jest ona używana do usuwania pozostałości wody i nieolejowych składników, co pozwala na produkcję klarownego olejku eterycznego [56].

Ostatnim etapem otrzymywania olejku eterycznego jest wydzielenie z niego substancji woskowych w wyniku wymrażania. W tym celu olejek przechowywany jest w zbiornikach w temperaturze od  $-25$  do  $-5^{\circ}\text{C}$  przez okres, który może wahać się

od 3 dni do 3 miesięcy [57]. Umożliwia to wytrącenie się rozpuszczonego w oleju wosku, który osadza się na dnie zbiornika. Czas trwania wymrażania zależy od temperatury składowania, odmiany owoców, ilości i rodzaju wosku.

#### 5.2.2.1. PROCES PELLATRICE

W metodzie Pellatrice w pierwszej kolejności pozyskiwany jest olejek eteryczny. A dopiero później sok. Polega ona na tym, że całe owoce cytrusowe trafiają do zbiornika, na którego dnie znajduje się taśmociąg zbudowany z obracających się rolek ściernych (rys. 32) [58].



Rys. 32. Wnętrze urządzenia Bertuzzi CitroRap firmy Bertuzzi do procesu Pellatrice [58]

Rolki te posiadają ostre wypustki (rys. 33), których zadaniem jest mechaniczne naruszenie struktury gruczołów olejkowych w skórce (*flavedo*) powodujące uwolnienie olejku w niej zawartego. Urządzenie to zaprojektowane jest w ten sposób, aby można było optymalizować proces pozyskiwania olejku. Realizuje się to poprzez zmianę szybkości przesuwania się owoców na taśmociągu, a także prędkości obrotowej rolek. Rolki zraszane są wodą w celu wypłukania olejku eterycznego, który wydzielili się z gruczołów w trakcie naruszania zewnętrznej powierzchni skórki. Emulsja zawierająca olejek i wodę kierowana jest następnie do separatora mającego za zadanie usunięcia pozostałości cząstek ciał stałych, po czym przechodzi przez dwa

separatory odśrodkowe (wirówki) pracujące szeregowo w celu otrzymania czystego olejku eterycznego. Większość olejku bergamotowego i część cytrynowego produkowana jest w ten sposób we Włoszech.

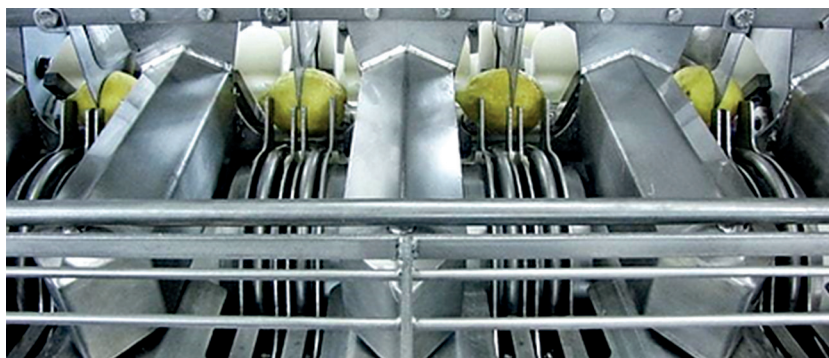


Rys. 33. Zbliżenie rolek w urządzeniu Bertuzzi CitroRap [59]

#### 5.2.2.2. PROCES SFUMATRICE

W metodzie Sfumatrice olejek eteryczny otrzymywany jest ze skórek owoców cytrusowych pozostałych po wyciśnięciu soku. W pierwszej kolejności owoce są przecinane na pół przy użyciu stałego ostrza (rys. 34).

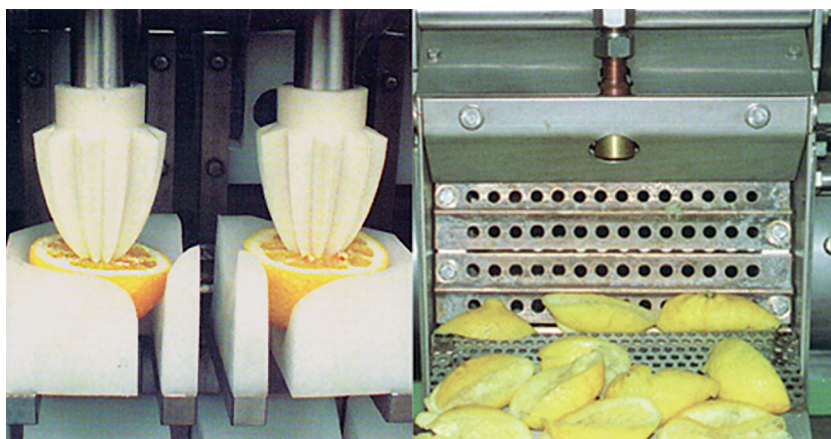
Następnie otrzymane połówki owoców są odwracane odciętą stroną do góry i wpadają do specjalnych zagłębień, gdzie za pomocą obracającego się separatora (bu-



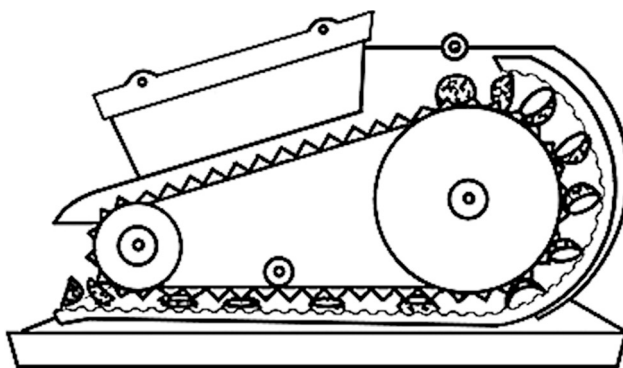
Rys. 34. Urządzenie Sfumatrice [60]



dowa podobna do elementu znanego z domowej wyciskarki do cytrusów) są dociskane w celu usunięcia miąższu i soku ze skórki (rys. 35). Wydrążone połówki owocu cytrusowego kierowane są do kąpeli wapiennej, w której pozostają przez 24 godziny. W kąpeli tej skórki twardnieją, a ponadto wapno je neutralizuje i zapobiega w ten sposób hydrolizie kwasowej. Ekstraktor olejku składa się z rolek, na które nawinięty jest łańcuch (rys. 36).



Rys. 35. Urządzenie Sfumatrice [60]



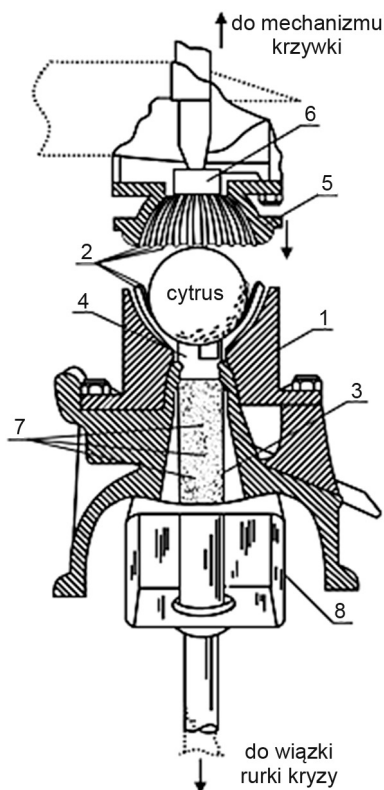
Rys. 36. Schemat urządzenia do pozyskiwania olejku ze skórek otrzymanych po wyciśnięciu soku [61]

Tłoczenie olejku odbywa się na rolekach, gdzie skórki są wyginane. To odkształcenie powoduje uwolnienie olejku. Podobnie jak w metodzie Pellatrice olejek jest wypłukiwany z rolek przy użyciu strumienia wody. Dalsza obróbka mieszaniny wodno-olejkowej przebiega identycznie jak w metodzie Pellatrice.

W pewnym momencie metoda Sfumatrice była najpopularniejszym procesem izolacji olejków cytrusowych we Włoszech. Jednak ustąpiła ona miejsce metodzie Pellatrice, która obecnie jest częściej używana.

## 5.2.2.3. PROCES FMC

W metodzie FMC możliwa jest jednoczesna izolacja zarówno olejku, jak i soku. Początki tego rozwiązania technologicznego sięgają lat 40. ubiegłego stulecia [62]. Głównym elementem instalacji jest ekstraktor soku i olejku eterycznego, którego schemat zaprezentowano na rys. 37.



Rys. 37. Schemat ekstraktora FMC: 1 – dolna część ekstraktora, 2 – metalowe palce, 3 – rurka odprowadzająca sok, 4 – ostry cylindryczny nóż, 5 – górna część ekstraktora, 6 – nóż, 7 – otwory w rurce odprowadzającej sok, 8 – zbiornik magazynujący [63–65]

Owoce umieszczane są w zagłębieniach znajdujących się w dolnej części ekstraktora (1). Mają one kształt pucharków utworzonych przez ostre metalowe palce, które dostosowane są do wielkości owocu (2). Do dna kubka doprowadzona jest rurka (3) zakończona ostrym cylindrycznym nożem (4), której zadaniem jest nacięcie owocu i umożliwienie odpływu soku. Część górna (5) jest ruchoma. Wyposażona jest ona, podobnie jak dolna, w metalowe palce (2), których wyprofilowanie odpowiada kształtowi owocu, oraz nóż (6) nacinający owoc od góry i łączący się z rurką z dolnej części (3).

Górna część ekstraktora obniża się i metalowe palce wchodzą w wolne przestrzenie znajdujące się pomiędzy palcami w części dolnej. Górna część zaczyna obracać się naprzemiennie, jednocześnie wywierając nacisk na owoc.

Metalowe palce usuwają zewnętrzną część skórki, w której znajdują się gruczoły olejkowe. Pod wpływem nacisku następuje przebicie owocu przez rurkę położoną w dolnej (3) i nóż znajdujący się w górnej części ekstraktora (6). Uwolniony sok, nasiona oraz cząstki stałe spływają rurą (3), która posiada szereg otworów (7) umożliwiających wysuszenie soku i odprowadzenie do zbiornika magazynującego (8). Ten sposób pozyskiwania soku i olejku zapobiega ich wzajemnemu mieszanemu się podczas procesu [63–65]. Zdjęcie ekstraktora FMC zaprezentowano na rys. 38.



Rys. 38. Zdjęcie urządzenia do równoczesnego pozyskiwania soku i olejku metodą FMC [66]

Starta zewnętrzna część skórki przemywana jest wodą w celu odmycia olejku. Dalsza obróbka mieszaniny wodno-olejkowej przebiega identycznie jak w metodach opisanych powyżej.

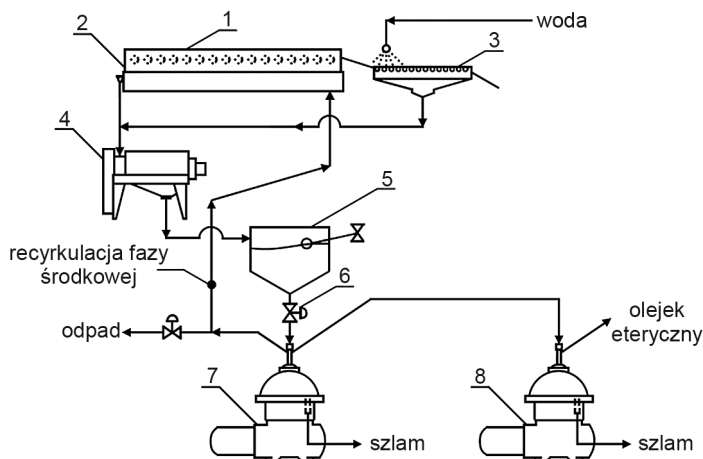
#### 5.2.2.4. PROCES BROWN INC.

Metoda pozyskiwania olejku eterycznego w wyniku wyłaczania na zimno ze skórek owoców cytrusowych została opracowana przez firmę Brown w latach 70. ubiegłego stulecia [67]. Schemat tego procesu zaprezentowano na rys. 39.

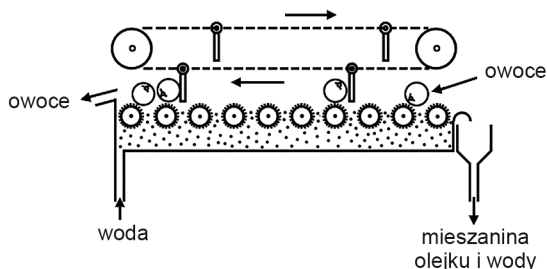
W procesie tym całe owoce cytrusowe dostarczane są do ekstraktora olejkowego (1) za pomocą podnośnika dozującego, który zapewnia stałe i kontrolowane działanie urządzenia (rys. 40). Firma Brown opatentowała swego rodzaju jaz (2), którym zakończona jest rynna wlotowa doprowadzająca owoce do ekstraktora. Ta krótka

przerwa w przepływie owoców daje dodatkowy czas na ich obróbkę, umożliwiając w ten sposób otrzymanie maksymalnej wydajności. Urządzenie uwalnia olejek z całych owoców cytrusowych. Usunięcie olejku uzyskuje się poprzez lekkie przebicie całej powierzchni owocu przy użyciu ponad 3 000 000 ostrych punktów znajdujących się na powierzchni obracających się rolek wykonanych ze stali nierdzewnej [57, 68]. Sąsiednie rolki mogą obracać się z różnymi prędkościami, które można regulować. Umożliwia to dostosowanie warunków obróbki do konkretnego owocu cytrusowego. Rolki te mogą nie tylko się obracać, ale także wahać poziomo w przeciwnych kierunkach. Jest to ważne w przypadku owoców cytrusowych mających wydłużony kształt, takich jak na przykład cytryna. Taki ruch rolek powoduje, że zostaje przebita cała powierzchnia skórki owocu i uwalnia się olejek eteryczny [56, 69].

Operacja przekłucia odbywa się pod powierzchnią płytkiej wody pokrywającej rolki w ekstraktorze, aby upewnić się, że nie ma utraty olejku do atmosfery [70].



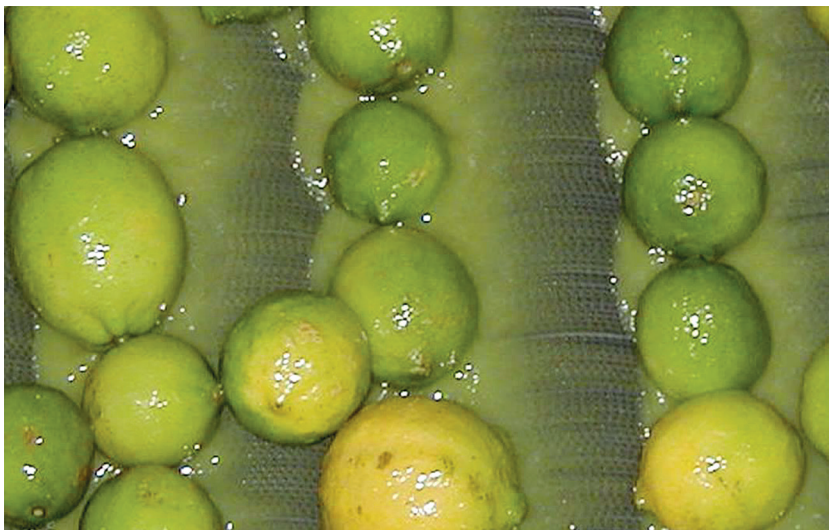
Rys. 39. Schemat instalacji do otrzymywania olejków eterycznych według rozwiązania firmy Brown Inc.: 1 - ekstraktor olejku, 2 - jaz, 3 - osuszacz, 4 - moduł wykańczający (finisher), 5 - zbiornik przepływowy, 6 - zawór dozujący, 7 - odszlamiacz, 8 - oczyszczacz olejku (polisher) [56]



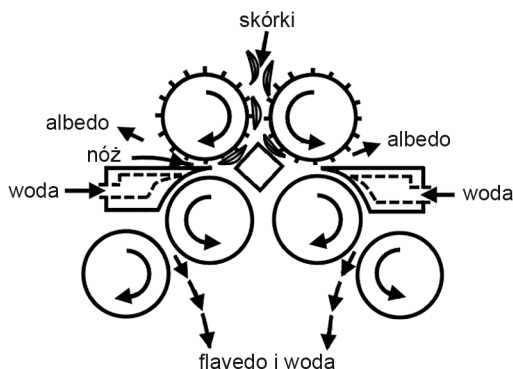
Rys. 40. Schemat ekstraktora do otrzymywania olejków eterycznych według rozwiązania firmy Brown [56]

Jednocześnie umożliwia to odprowadzenie olejku z powierzchni owocu (rys. 41) [66]. Zastosowanie wody w trakcie procesu nakłuwania gruczołów olejkowych owoców cytrusowych tylko w niewielkim stopniu wpływa na zawartość pozostałych składników. Szczególnie dotyczy to znikomo małej ekstrakcji pektyny.

Opisany powyżej ekstraktor olejku zastąpił używany wcześniej układ, w którym stosowano skórki cytrusowe. Były one przepuszczane pomiędzy rolkami zakończonymi ostrymi wypustkami i dzięki zastosowaniu specjalnego noża następowało oddzielenie *flavedo* zawierającego gruczoły olejkowe od białej gąbczastej struktury, czyli *albedo*. Proces ten był realizowany w obecności wody w celu odmycia wydzielonego olejku (rys. 42).



Rys. 41. Rolki ekstraktora olejku eterycznego z obracającymi się na nich owocami pokryte cienką warstwą wody [66]



Rys. 42. Urządzenie do oddzielania warstwy *flavedo*, w której znajdują się gruczoły olejkowe, od białej gąbczastej struktury (*albedo*) [56, 71]



Owoce opuszczające ekstraktor kierowane są do osuszacza (3), gdzie najpierw zraszane są wodą. Mieszanina oleju i wody z powierzchni owoców jest zdmuchiwana strumieniem powietrza. Emulsja olejkowo-wodna otrzymana w wyniku procesu ekstrakcji zawiera cząstki stałe, które mogły dostać się do niej w trakcie nakłuwania naowocni. Są one oddzielane w tzw. module wykańczającym zwanym również finisherem (4). Do strumienia olejek/woda usuwanego z rolek i oczyszczonego wstępnie w finisherze dodawany jest olejek i woda, które zostały strumieniem powietrza zdmuchnięte z powierzchni owocu. Całość kierowana jest do zbiornika przepływowego (5).

W kolejnym etapie mieszanina olejek/woda poddawana jest dwustopniowemu wirowaniu. Poprzez zawór dozujący (6) strumień oleju i wody kierowana jest do pierwszej wirówki, tzw. odszlamiacza (7), i wytwarzany jest strumień bogaty w olejek eteryczny. Faza wodna z tej wirówki jest zawracana do procesu pozyskiwania oleju w celu wyeliminowania strat. Bez kosztownego zamrażania lub oczyszczania enzymatycznego, strumień bogaty w olejek przechodzi przez drugą wirówkę zwaną polisherem (8), która nieprzerwanie produkuje bardzo czysty olejek eteryczny [68].

## 6. METODY BADAŃ OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Aby określić jakość otrzymanego olejku eterycznego, konieczne jest określenie jego właściwości fizykochemicznych takich jak gęstość, współczynnik załamania światła czy skręcalność optyczna. Badania wykonywane są również w celu wykrycia zafałszowań olejków przez nieuczciwych producentów. Zafałszowanie olejku eterycznego może polegać na dodaniu do naturalnego olejku tańszego materiału syntetycznego, tańszego składnika lotnego pochodzącego z innego źródła naturalnego lub dodaniu olejów roślinnych w celu zwiększenia masy olejków. Wszystkie zafałszowania wpływają niekorzystnie na jakość olejku – mogą również wpływać na bezpieczeństwo jego stosowania. Wymienione wcześniej techniki analityczne są proste do przeprowadzenia, szybkie i tanie, jednak pozwalają tylko na zidentyfikowanie poważnych zafałszowań olejków eterycznych. W celu dokładniejszej analizy wykonuje się takie oznaczenia, jak oznaczanie liczby kwasowej, liczby estrowej, liczby karbonylowej, zawartości alkoholi, czy wykonuje się ocenę mieszalności z alkoholem etylowym. W celu dokładnej analizy olejków eterycznych stosuje się metody instrumentalne, takie jak chromatografia gazowa czy w przypadku olejków cytrusowych chromatografia cieczowa [72].

### 6.1. KLASYCZNE METODY BADAŃ OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Do klasycznych metod badań olejków eterycznych zaliczamy:

- oznaczanie gęstości względnej,
- oznaczanie współczynnika załamania światła w temperaturze 20°C,
- oznaczanie skręcalności optycznej w temperaturze 20°C,
- oznaczanie liczby kwasowej,
- oznaczanie liczby estrowej,
- oznaczanie liczby estrowej po acetylacji,
- ocenę mieszalności z alkoholem etylowym,
- oznaczanie pozostałości po odparowaniu,
- oznaczanie liczby karbonylowej i związków karbonylowych,
- oznaczanie zawartości fenoli,
- oznaczanie zawartości I i II-rzędowych alkoholi,

- oznaczanie zawartości wolnych alkoholi przez oznaczenie liczby estrowej acetylacji (dla olejków zawierających alkohole III-rzędowe) [73].

Jedną z podstawowych właściwości określających jakość olejku eterycznego jest współczynnik załamania światła. Współczynnik załamania światła jest to stosunek szybkości światła w powietrzu do szybkości światła w badanym ośrodku, wyrażany jest stosunkiem sinusa kąta padania do sinusa kąta załamania w danym ośrodku [74]:

$$n_D^{20} = \frac{v}{v_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \quad (10)$$

gdzie:

- $v$  – szybkość światła w powietrzu,
- $v_1$  – szybkość światła w badanym ośrodku,
- $\alpha$  – kąt padania,
- $\beta$  – kąt załamania w badanym ośrodku.

Najczęściej współczynnik załamania światła, w zależności od olejku, znajduje się w przedziale od 1,450 do 1,590 [55]. Współczynnik załamania światła dla wybranych olejków eterycznych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Właściwości fizykochemiczne wybranych olejków eterycznych [75]

Olejek eteryczny	Gęstość względna	Współczynnik załamania światła	Skręcalność optyczna [°]
anyżowy	0,980–0,990	1,552–1,561	–
anyżu gwiazdzistego	0,979–0,985	1,553–1,556	–
cynamonowca chińskiego	1,052–1,070	1,600–1,614	–1 do +1
cytronelowy	0,881–0,895	1,463–1,475	–4 do +1,5
cytrynowy	0,850–0,858	1,473–1,476	+57 do +70
drzewa herbacianego	0,885–0,906	1,475–1,482	+5 do +15
eukaliptusowy	0,906–0,927	1,458–1,470	0 do +10
goździkowy	1,030–1,063	1,528–1,537	0 do –2
jałowcowy	0,857–0,876	1,471–1,483	–15 do –0,5
kminkowy	0,904–0,920	1,484–1,490	+65 do +81
kolendrowy	0,860–0,880	1,462–1,470	+7 do +13
kopru włoskiego	0,961–0,975	1,528–1,539	+10 do +24
kosodrzewinowy	0,857–0,868	1,474–1,480	–7 do –15
lawendowy	0,878–0,892	1,455–1,466	–12,5 do –7,0
miętowy	0,900–0,916	1,457–1,467	–10 do –30
muszkatołowca	0,885–0,905	1,475–1,485	+8 do +18

pomarańczy słodkiej	0,842–0,850	1,470–1,476	+94 do +99
rozmarynowy	0,895–0,920	1,464–1,473	–5 do +8
sosny zwyczajnej	0,855–0,875	1,465–1,480	–9 do –30
tymiankowy	0,915–0,935	1,490–1,505	–
z kory cynamonowca cejlońskiego	1,000–1,030	1,572–1,591	–2 do +1
z kwiatu pomarańczy gorzkiej	0,863–0,880	1,464–1,474	+1,5 do +11,5
z liścia cynamonowca cejlońskiego	1,030–1,059	1,527–1,540	–2,5 do +2,0

Kolejną cechą charakteryzującą olejek eteryczny jest skręcalność optyczna. Substancje optycznie czynne zawarte w olejkach zdolne są do zmiany płaszczyzny drgań spolaryzowanej liniowo fali elektromagnetycznej. Własność ta nazywana jest skręcaniem płaszczyzny polaryzacji. Kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji  $\alpha$  wyrażany jest w stopniach kołowych i mierzony jest poprzez przepuszczenie promieniowania o określonej fali przez warstwę olejku eterycznego w urządzeniu nazywanym polarymetrem. W zależności od kierunku skręcania płaszczyzny polaryzacji światła różniamy substancje prawoskrętne (+) i lewoskrętne (–). W tabeli 4 przedstawiono skręcalność optyczną wybranych olejków eterycznych [74].

Gęstość względna również jest ważnym kryterium jakości i czystości olejków eterycznych. Wartości gęstości względnej dla poszczególnych olejków znajdują się w przedziale od 0,696 do 1,188 w 15°C. Jednak w większości przypadków gęstość ta jest mniejsza od 1. Gęstość względna definiowana jest jako stosunek gęstości bezwzględnej badanego olejku i gęstości bezwzględnej wody [55]. Natomiast gęstość bezwzględna jest to stosunek masy badanej substancji do jej objętości i oznaczana jest za pomocą piknometrów [74]. W tabeli 4 przedstawiono gęstości względne wybranych olejków eterycznych.

Ogólną zawartość wolnych kwasów organicznych oraz estrów obecnych w badanym olejkowi oznaczamy, wykonując badania liczby kwasowej oraz liczby estrowej. Liczba kwasowa to ilość miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zobojętnienia wolnych kwasów organicznych zawartych w 1 g badanego olejku. Z kolei liczba estrowa to ilość miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zmydlenia estrów zawartych w 1 g badanego olejku [74]. Liczbę kwasową wybranych olejków przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Liczba kwasowa wybranych olejków eterycznych [75]

Olejek eteryczny	Liczba kwasowa
kminkowy	Nie więcej niż 1,0
kolendrowy	Nie więcej niż 3,0
kosodrzewinowy	Nie więcej niż 1,0

lawendowy	Nie więcej niż 1,0
miętowy	Nie więcej niż 1,4
rozmarynowy	Nie więcej niż 1,0
sosny zwyczajnej	Nie więcej niż 1,0

Ogólną zawartość alkoholi obecnych w badanym olejku oznacza się, poddając olejek reakcji acetylacji, a następnie oznaczając liczbę estrową po acetylacji. Procentową zawartość wolnych alkoholi ( $Y$ ) oblicza się ze wzoru (11) [74]:

$$Y = \frac{(C - A) \cdot M}{(560 - 0.42 \cdot C) \cdot n} \quad (11)$$

gdzie:

- $A$  – liczba estrowa olejku przed acetylowaniem,
- $C$  – liczba estrowa olejku po acetylowaniu,
- $M$  – masa molowa alkoholu,
- $n$  – ilość grup hydroksylowych w cząsteczce alkoholu.

Oznaczenie zawartości aldehydów i ketonów wykonuje się, przeprowadzając reakcję związków karbonylowych z chlorowodorkiem hydroksyloaminy, a następnie miareczkując uwolniony podczas reakcji kwas chlorowodorowy [73].

Oznaczanie zawartości fenoli polega na reakcji związków fenolowych z wodortlenkiem potasu, w wyniku czego powstają rozpuszczalne w wodzie alkaliczne fenolany, a następnie na zmierzeniu objętości niezaabsorbowanego olejku [73].

Szybkim i wygodnym sposobem oceny olejku eterycznego jest sprawdzenie jego rozpuszczalności w alkoholu etylowym. Ogólnie można zauważyć, że olejki bogate w związki tlenowe lepiej rozpuszczają się w rozcieńczonym alkoholu etylowym, w przeciwieństwie do olejków bogatych w terpeny. Najczęściej do określenia rozpuszczalności olejku używa się alkoholu etylowego o stężeniach 50, 60, 70, 80, 90 i 95% [76]. Przykładowe rozpuszczalności olejków eterycznych w etanolu przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Rozpuszczalność wybranych olejków eterycznych w etanolu [75]

Olejek eteryczny	Rozpuszczalność w etanolu
goździkowy	1,0 ml rozpuszcza się w 2,0 ml i więcej etanolu (70% V/V)
eukaliptusowy	olejek rozpuszcza się w 5 objętościach etanolu (70% V/V)

Ważnym kryterium oceny czystości olejku eterycznego jest również oznaczanie pozostałości po odparowaniu. Oznaczenie to polega na odparowaniu części lotnej olejku na łaźni wodnej oraz zważeniu nielotnej pozostałości. Oznaczenie to jest szczególnie przydatne podczas oznaczania olejków cytrusowych. Niska zawartość

części nietlotnej może sugerować dodatek terpenów lub innych lotnych składników, z kolei wysoka zawartość części nietlotnej może sugerować dodatek takich substancji jak kalafonia lub wysokowrzące seskwiterpeny. Wysoka zawartość części nietlotnej może być również spowodowana polimeryzacją składników olejku, co może świadczyć o jego długim wieku lub niewłaściwym przechowywaniu [76].

Prostą techniką analizy ilościowej olejków eterycznych jest chromatografia cienkowarstwowa (TLC). Ważnym czynnikiem mającym największy wpływ na chromatografię cienkowarstwową jest wybór układu rozpuszczalników (eluentu). Wybór odpowiedniego składu fazy ruchomej zależy od składu badanego olejku eterycznego. Do rozdzielania składników większości olejków eterycznych stosowany jest układ rozpuszczalników składający się z toluenu, octanu etylu, acetonu i kwasu octowego, zmieszanych w różnych proporcjach. Z kolei do rozdzielania terpenów stosuje się heksan lub mieszaniny innych niskopolarnych rozpuszczalników. Najczęściej do detekcji składników olejku badanego metodą TLC stosuje się odczynnik wanilinowy (alkoholowy roztwór waniliny w stężonym kwasie siarkowym). Tego odczynnika używa się także do wykrywania terpenów, terpenoidów, niektórych nieterpenowych tlenowych połączeń oraz związków aromatycznych o pierścieniach podatnych na substytucję elektrofilową ( $S_E$ ). W zależności od badanego związku jego reakcja z odczynnikiem wanilinowym powoduje powstanie produktów o barwie od żółtej poprzez zieloną, szarą, niebieską, fioletową, czerwoną aż do brunatnej. Do identyfikacji badanych związków można również zastosować adsorpcję par jodu oraz wykrywanie substancji wykazujących fluorescencję w świetle UV o różnych długościach fali. Ponadto można zastosować metody skierowane do wykrywania konkretnych ugrupowań, na przykład roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny do wykrywania aldehydów i ketonów, czy roztwór chlorku żelaza (III) do wykrywania fenoli [77, 78].

## 6.2. INSTRUMENTALNE METODY BADAŃ OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Dokładnej analizy olejków eterycznych dokonuje się za pomocą metod instrumentalnych, takich jak chromatografia gazowa [72]. Najczęściej stosowaną metodą do oznaczania składu olejków eterycznych jest klasyczna metoda chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Do oznaczenia struktury chemicznej związków znajdujących się w składzie olejków eterycznych stosowana jest również chromatografia gazowa sprzężona z detektorem masowym (GC-MS). Zaletą tej metody jest identyfikacja związków poprzez porównywanie uzyskanych widm masowych badanych związków z widmami znajdującymi się w bibliotece widm masowych znanych związków [55]. Jednak w przypadku analizy olejków eterycznych za pomocą GC-MS można natknąć się na problemy z poprawnym dopasowaniem związku do otrzymanego widma. Przyczyną tych problemów jest występowanie w olejkach eterycznych związków z grupy terpenów. W grupie tej istnieje duża liczba izomerów

o tej samej formule, ale o różnej strukturze cząsteczkowej, których widma masowe mogą być bardzo podobne. W tym przypadku do identyfikacji konieczne staje się zastosowanie czasu retencji danego związku w połączeniu z jego widmem masowym [55, 79].

Ciekawym rozwiązaniem w analizie olejków eterycznych jest połączenie chromatografii gazowej z olfaktometrem (GC-O). Nie wszystkie substancje lotne występujące w olejku eterycznym przyczyniają się do ogólnego postrzegania zapachu. Rozwiązanie to pozwala na wykrycie, które związki zapachowe występujące w olejku znajdują się w stężeniu powyżej progu wyczuwalności, a tym samym odpowiadają za jego zapach. Ogólnie GC-O polega na ocenie sensorycznej eluatu z kolumny chromatograficznej w celu wykrycia związków zapachowo czynnych. Rolę detektora w tej metodzie pełni zatem ludzki nos. Dzięki specjalnie skonstruowanej przystawce (tzw. króciec olfaktometryczny) możliwe jest wążanie analitów wychodzących z kolumny chromatograficznej. Najczęściej strumień eluatu dzielony jest w odpowiednich proporcjach i część eluatu dociera do króćca, a część do konwencjonalnego detektora, np. FID czy MS. Rozwiązanie to pozwala na porównanie sygnałów pochodzących z obydwu detektorów [80]. Najlepszą metodą jest połączenie detektora olfaktometrycznego z detektorem masowym. Połączenie takie pozwala na opisanie zapachu wraz z jednoczesną identyfikacją badanego związku [81]. Rozróżnia się następujące metody zbierania danych z GC-O:

- metody częstości detekcji,
- metody rozcieńczania do progu wyczuwalności,
- metody bezpośredniej intensywności.

W metodach częstości detekcji próbkę analizuje zespół złożony z 6–12 osób. Wyniki analizy przeliczane są na tzw. indeksy olfaktometryczne NIF (*Nosal Impact Frequency*) lub SNIF (*Surface of Nosal Impact Frequency*). NIF jest to stosunek ilości osób, które poczuły dany zapach do ilości wszystkich osób biorących udział w analizie. Wynika z tego, że indeks NIF przyjmuje wartość 1, gdy wszystkie osoby wyczuły dany zapach, natomiast gdy nikt nie poczuł danego zapachu, NIF przyjmuje wartość 0. SNIF natomiast uwzględnia dodatkowo czas trwania zapachu. Zaletą metod oznaczania częstości detekcji jest ich prostota, dzięki czemu przeprowadzić je może nawet niewykwalifikowana osoba oceniająca [80].

Metody rozcieńczania do progu wyczuwalności polegają na rozcieńczaniu serii ekstraktów związków zapachowych, a następnie ocenie każdej próbki z zastosowaniem detektora zapachowego. Później oceniający sprawdzają, przy których rozcieńczeniach badana substancja jest jeszcze wyczuwalna. Metoda AEDA (*Aroma Extract Dilution Analysis*) pozwala na zmierzenie największego rozcieńczenia próbki, przy którym wyczuwalny jest związek. Na tej podstawie obliczany jest tzw. współczynnik rozcieńczenia zapachu (FD). Inną metodą należącą do grupy metod rozcieńczania do progu wyczuwalności jest metoda CHARM (*Combined Hedonic Aroma Response Measurement*). Wymaga ona dodatkowo określenia czasu trwania wrażenia zapachowego.



wego, dzięki czemu można otrzymać swego rodzaju pik chromatograficzny, którego pole powierzchni jest wyrażane w bezwymiarowej wartości „Charm”. Wartość ta jest proporcjonalna do ilości analitu w ekstrakcie i odwrotnie proporcjonalna do proggu wyczuwalności sensorycznej [80].

W metodach bezpośredniej intensywności mierzona jest intensywność bodźca zapachowego oraz czas jego trwania. W metodach tych pomiar wykonywany może być na dwa sposoby. Podczas pierwszego sposobu wykonywany jest pojedynczy uśredniony czasowo pomiar, który rejestrowany jest po elucji analitu. W metodzie tej osoba oceniająca jednorazowo przypisuje każdemu związkowi odpowiednią wartość z określonej skali intensywności. Drugi sposób polega na dynamicznym pomiarze, gdzie pojawienie się zapachu, jego maksimum oraz zanik rejestrowane są w sposób ciągły. Stosując ten sposób, można otrzymać piki o kształcie zbliżonym do pików chromatograficznych, natomiast otrzymany chromatogram stanowi zależność intensywności zapachu w funkcji czasu retencji [80].

Obecnie w celu skrócenia czasu rutynowych badań olejków eterycznych, na przykład podczas kontroli jakości, stosuje się szybką chromatografię gazową. Aby przyspieszyć czas analizy, jednocześnie nie pogarszając zdolności rozdzielczych, w szybkiej chromatografii gazowej stosuje się kolumny o mniejszych średnicach, mniejszą grubość filmu oraz wodór jako gaz nośny. W przypadku szybkiej chromatografii gazowej używa się kolumny o średnicy wewnętrznej 0,10–0,18 mm, w ten sposób skracając czas analizy do 3–12 min (szybka chromatografia gazowa) lub do 1–3 min (bardzo szybka chromatografia gazowa). Stosując kolumnę o średnicy wewnętrznej 0,05 mm lub mniejszej, otrzymujemy ultraszybką chromatografię gazową o czasie analizy wynoszącym poniżej 1 min [55, 82, 83]. Przeprowadzone badania [84] pokazały, że można skrócić czas analizy olejku cytrynowego z 50 min w przypadku konwencjonalnej chromatografii gazowej do 10 min w przypadku szybkiej chromatografii gazowej, jednocześnie nie pogarszając rozdziału składników olejku. Z kolei Mondello i inni [85] skrócili czas analizy olejku cytrynowego do 90 sekund przy użyciu ultraszybkiej chromatografii gazowej.

Dodatkową techniką stosowaną do analizy olejków eterycznych jest chromatografia gazowa do oznaczania enancjomerów – tzw. enancjoselektywna chromatografia gazowa (Es-GC). Rozdzielenie enancjomerów, wyznaczenie ich nadmiaru lub stosunku pozwala ocenić autentyczność, jakość czy pochodzenie geograficzne badanego olejku. Dodatkowo różne izomery optyczne mogą charakteryzować się innymi zapachami [55, 82, 83]. Przykładem może być limonen: L-limonen ma ostry terpenowy zapach cytryny, a D-limonen ma łagodny zapach pomarańczy, z kolei karwon ma zapach mięty w przypadku izomeru L-karwonu lub kminku w przypadku D-karwonu [72, 86]. Przeprowadzenie rozdzielania enancjomerów na kolumnie chromatograficznej możliwe było poprzez wprowadzenie pochodnych cyklodekstryny jako selektorów chiralnych. Wadą tej techniki jest to, że nie istnieje uniwersalny selektor chiralny o zdolności do skutecznego rozdzielania wszystkich związków chiralnych



obecnych w badanym olejku eterycznym. Aby lepiej scharakteryzować olejek, konieczne jest przeprowadzenie badania na dwóch lub trzech kolumnach pokrytych różnymi pochodnymi cyklodekstryny [55].

Analizę próbek olejków eterycznych o złożonym składzie można przeprowadzić, stosując kompletną dwuwymiarową chromatografię gazową (GC × GC). W tej technice analitycznej próbka analizowana jest za pomocą dwóch kolumn chromatograficznych. Anality znajdujące się w fazie ruchomej opuszczające pierwszą kolumnę są zbierane i okresowo dozowane do drugiej kolumny chromatograficznej. Anality wychodzące z pierwszej kolumny zbierane są w urządzeniu nazywanym modulatorem. Urządzenie to łączy obie kolumny i odpowiedzialne jest za okresowe dozowanie analitów do drugiej kolumny chromatograficznej. Technika ta pozwala na dodatkowe rozdzielanie substancji nierozdzielonych w pierwszej kolumnie. Aby można było to osiągnąć, do rozdziału próbek konieczne jest zastosowanie kolumn o różnych mechanizmach rozdziału. Na przykład jako pierwszą stosuje się kolumnę o niskiej polarności lub niepolarną, a jako drugą stosuje się kolumnę polarną [55].

Badania przeprowadzone za pomocą GC × GC na olejkach z mięty pieprzowej i mięty zielonej pozwoliły na otrzymanie 89 pików w przypadku olejku z mięty pieprzowej i 68 pików w przypadku olejku z mięty zielonej. Porównując te wyniki z wynikami GC-MS dla tych samych olejków, można zauważyć większą zdolność rozdzielczą techniki GC × GC. W przypadku analizy GC-MS na chromatogramie olejku eterycznego z mięty pieprzowej występuje 30 pików, natomiast olejku eterycznego z mięty zielonej występuje 28 pików. Dodatkowo porównując czasy retencji, można zauważyć, że analiza GC × GC pozwala na zidentyfikowanie 52 składników wspólnych, podczas gdy analiza GC-MS pozwala na zidentyfikowanie tylko 18 składników wspólnych obydwu olejków [87].

Chociaż najczęściej używaną techniką analityczną do oznaczania składu olejków eterycznych jest chromatografia gazowa, to w niektórych przypadkach chromatografia cieczowa również znajduje zastosowanie. Otrzymywane olejki eteryczne składają się głównie ze składników lotnych, wyjątek stanowią jednak olejki cytrusowe otrzymywane metodą wyciskania na zimno, które składają się z 90–99% składników lotnych i 10–1% składników nielotnych. W tym przypadku do analizy składników nielotnych olejków stosuje się chromatografię cieczową (HPLC), używając normalnego (NP-HPLC) lub odwróconego (RP-HPLC) układu faz [55, 83].

## 7. ZASTOSOWANIE OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Olejki eteryczne są cennymi surowcami naturalnymi używanymi w wielu dziedzinach. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, wzrasta zapotrzebowanie na olejki, co wiąże się z ich popularnością. Pojawiają się one w wielu nowych produktach, jak również zastępują substancje pochodzenia syntetycznego. Przemysłowe zastosowanie olejków eterycznych, tak jak to przedstawiono na rys. 43, obejmuje cztery grupy dodatków, a mianowicie: aromatyzujące i smakowe, zapachowe, farmaceutyczne oraz inne używane w pozostałych branżach.

Głównymi producentami w Europie, którzy stosują w swoich produktach olejki, są przedsiębiorstwa wielonarodowe. Jako przykład można podać: Unilever (Holandia/Wielka Brytania), L'Oreal (Francja), Wella (Niemcy), Sanofi (Francja) czy też Beiersdorf (Niemcy). Firmy te mają w swojej ofercie produkty, które należą do wszystkich branż stosujących olejki eteryczne (farmaceutyczna, chemikaliów, żywności i produktów gospodarstwa domowego).

Jedną z gałęzi przemysłu stosującą olejki eteryczne jest przemysł spożywczy. Używa się ich głównie jako składników aromatyzujących. Segment żywności i napojów stanowił wiodący udział w dochodach ze sprzedaży olejków eterycznych w ostatnich latach. Według danych statystycznych światowa sprzedaż w dziedzinie aromatów spożywczych wynosiła około 12 mld dolarów. Substancje te są jednymi z 20 różnych typów składników, które dodawane są do żywności. Globalny rynek aromatów szybko się rozwinął w ciągu ostatnich 60 lat ze względu na wzrost populacji [88].

Producenci aromatów coraz częściej szukają sposobów wytwarzania środków aromatyzujących bazujących na naturalnych składnikach zamiast składników syntetycznych. Ma to na celu rozwianie obaw konsumentów dotyczących spożywania syntetycznych związków chemicznych. Olejki eteryczne są jednymi z najważniejszych naturalnych składników dla producentów aromatów. Ich szeroka gama daje producentom wiele możliwości tworzenia nowych lub ulepszonych naturalnych środków aromatyzujących. Wyzwaniem dla producentów aromatów jest wytwarzanie, jeśli chodzi o skład, powtarzalnych naturalnych środków aromatyzujących. W porównaniu do składników syntetycznych olejki eteryczne różnią się częściej zawartością poszczególnych związków. Aspekt ten może wpływać na ich przetwarzanie i funkcje w produkcie końcowym. W wyniku tego producenci środków aromatyzujących mają bardzo surowe wymagania odnośnie do specyfikacji olejków eterycznych.

AROMATYZUJĄCE	ZAPACHOWE	FARMACEUTYCZNE	POZOSTAŁE
<p><b>Żywność i napoje</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• napoje</li> <li>• środki aromatyzujące</li> <li>• konserwanty</li> <li>• słodycze</li> <li>• lody</li> <li>• desery</li> <li>• wyroby mięsne</li> <li>• przekąski</li> </ul> <p><b>Mazurka zdrowa żywność</b></p> <p><b>Żywność ekologiczna</b></p> <p><b>Przemysł żywnościowy</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• środki aromatyzujące</li> <li>• utrwalacze</li> </ul>	<p><b>Uroda i higiena osobista</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• wyroby perfumeryjne</li> <li>• pielęgnacja skóry</li> <li>• kosmetyki kolorowe</li> <li>• pielęgnacja włosów</li> <li>• ochrona przeciwsłoneczna</li> <li>• kąpiele i prysznic</li> <li>• dezodoranty</li> </ul> <p><b>Pielęgnacja jamy ustnej</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pasta do zębów</li> <li>• płyny do płukania ust</li> <li>• odświeżacze</li> <li>• płyny antyseptyczne</li> </ul> <p><b>Gospodarstwo domowe</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• mydła i detergenty</li> <li>• środki czystości</li> <li>• odświeżacze powietrza</li> <li>• świece</li> </ul>	<p><b>Opieka zdrowotna</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• preparaty lecznicze</li> <li>• medycyna tradycyjna</li> <li>• aromaterapia</li> <li>• spa i relaks</li> <li>• masaż</li> </ul> <p><b>Inne zastosowania</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• środki aromatyzujące</li> <li>• leki weterynaryjne</li> </ul>	<p><b>Relektowo</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pestycydy</li> <li>• środki odstraszające</li> <li>• środki grzybobójcze</li> </ul> <p><b>Matryczność</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• środki polerujące</li> <li>• środki czyszczące</li> <li>• dezodoranty</li> </ul> <p><b>Druk i papier</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• kredki, atramenty</li> <li>• papier, etykiety, opakowania</li> </ul> <p><b>Guma i tworzywa sztuczne</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• guma i tworzywa sztuczne</li> <li>• dezodoranty</li> </ul> <p><b>Tekstylia</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• dezodoranty</li> <li>• materiały wykończeniowe</li> </ul> <p><b>Farby i kleje</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• cement, kleje i farby</li> <li>• środki czyszczące</li> <li>• oczyszczacze powietrza</li> </ul>

Rys. 43. Przemysłowe zastosowania olejków eterycznych [88]

Wytwórcy olejków eterycznych muszą przestrzegać ścisłych danych technicznych w celu uzyskania dostępu do rynku środków aromatyzujących [30].

Kolejnym ważnym czynnikiem napędowym popytu na naturalne środki aromatyzujące jest tendencja do tzw. czystego etykietowania.

Czyste etykiety świadczą o stosowaniu wyłącznie składników niezawierających substancji niezdrowych dla większości konsumentów.

Tendencja ta jest napędzana przez konsumentów i stymuluje producentów do stosowania olejków eterycznych zamiast syntetycznych składników.

Postrzeżenie przez konsumentów zdrowych, naturalnych składników jest szczególnie korzystne dla dostawców produktów ekologicznych certyfikowanych, w tym również olejków eterycznych.

Niestety zastosowanie naturalnych substancji aromatyzujących pociąga za sobą znaczne koszty i automatycznie wyższą cenę produktu końcowego. Dodatkowy koszt wytworzenia może być znacznie wyższy niż w przypadku zastosowania aromatu pochodzącego z tradycyjnej syntezy chemicznej. Komponenty naturalne są znacznie droższe niż syntetyczne, oprócz wyższych kosztów surowcowych pojawiają się również wyższe koszty związane z badaniami tych składników oraz z marketingiem.

Olejki eteryczne można znaleźć w wielu produktach spożywczych, wśród których można wymienić: napoje alkoholowe i bezalkoholowe, słodczy (np. czekolada), produkty cukiernicze, pieczywo, lody i desery, produkty mięsne, ryby (w tym także te w puszkach), mieszanki przypraw, sosy, ketchup, żywność skoncentrowaną oraz przekąski (tabela 7).

W tabeli 7 przedstawiono przykładowe zawartości olejków eterycznych w dodatkach aromatyzujących oraz ich ilość znajdującą zastosowanie w wybranych produk-

Tabela 7

Zawartość olejków eterycznych w produktach spożywczych [55]

Produkt	Średnia zawartość substancji aromatycznych w produkcie spożywczym [%]	Średnia zawartość olejków eterycznych w dodatku aromatyzującym [%]
napoje alkoholowe	0,05–0,15	3–100
napoje bezalkoholowe	0,10–0,15	2–5
słodczy (np. czekolada)	0,15–0,25	1–100
produkty cukiernicze	0,10–0,25	1–50
lody	0,10–0,30	2–100
desery	0,05–0,25	1–50
produkty mięsne i rybne	0,10–0,25	10–20
sosy, ketchup	0,10–0,50	2–10
żywność skoncentrowana	0,10–0,50	1–25
przekąski	0,10–0,15	2–20

tach spożywczych [55]. Jak można zauważyć, ilości te wahają się w szerokim zakresie od kilku do 100% w mieszance aromatyzującej oraz od 0,05 do 0,50% w wyrobie końcowym. Zaznaczyć należy, że wartości te mogą być nawet większe. Jako przykład można podać olejki miętowe pozyskane z mięty pieprzowej i mięty polnej, których zawartość w gumach do żucia może dochodzić do 1% lub nawet przekraczać tę wartość.

Istnieje duża różnorodność w rodzajach olejków eterycznych, których się używa w żywności. W sumie ponad 100 z nich oferowanych jest na rynku europejskim. Do najpopularniejszych należą olejki: geraniowy, kminkowy, kardamonowy, z pietruszki, pomarańczowy, z różnych gatunków mięty, cynamonowy, otrzymany zarówno z kory, jak i liści, oraz z gałki muszkatołowej [30].

Jak wspomniano powyżej olejki eteryczne składają się z naturalnie wytwarzanych mieszanek lotnych związków o różnych właściwościach chemicznych i biologicznych. Nadają one przede wszystkim zapach i smak, ale mają również działanie przeciwutleniające i przeciwgrzybicze oraz antybakteryjne. Zatem dzięki nim można zredukować ilość stosowanych syntetycznych konserwantów w produktach spożywczych [89, 90].

W kuchni azjatyckiej rośliny aromatyczne stosowane są od bardzo dawna. Charakterystyczny smak i aromat zawdzięczają właśnie obecności w nich olejków eterycznych. Potrawy oraz produkty z tego regionu stały się modne. Mają one nie tylko charakterystyczny zapach i intrygujący smak, ale również są zdrowe, bo bazują na składnikach naturalnych i nieprzetworzonych. Dzięki temu stały się popularne na całym świecie jako przykład naturalnej oraz ekologicznej zdrowej żywności.

Na bazie olejków pochodzących z Azji można opracować nowe mieszanki, aby otrzymać różne (egzotyczne) aromaty do żywności. Wśród roślin, z których otrzymuje się takie olejki eteryczne, można wymienić na przykład: pieprz nepalski, imbir, kurkumę, szparagi, cynamon oraz czarny kardamon. W produktach cukierniczych można używać olejków z pieprzu nepalskiego, imbiru oraz cynamonu. Natomiast olejek cytronelowy, palmarozowy i golteriowy mogą znaleźć zastosowanie w produkcji: gum do żucia, cukierków, puddingów oraz jogurtów. W przypadku napojów sportowych i energetycznych bez cukru można użyć mieszanek aromatyzujących na bazie olejków takich jak: cynamonowy, imbirowy, z trawy cytrynowej lub palmarozowy [91].

Niewielkie ilości olejków eterycznych używane są do aromatyzowania wyrobów tytoniowych. Nie tylko nadają im konkretny aromat, ale również pełnią rolę tzw. fikszatorów, czyli utrwalaczy zapachu.

Oprócz zastosowania jako składniki aromatyzujące olejki eteryczne są używane również jako dodatki zapachowe. Branża substancji zapachowych składa się z segmentów dotyczących pielęgnacji ciała, jamy ustnej, urody, jak również produktów gospodarstwa domowego. Składniki tych produktów mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego.

Pierwsze dwa segmenty to produkty zaliczane do szerokiej gamy wyrobów kosmetycznych. Są to przede wszystkim: perfumy, wody toaletowe, dezodoranty, kosmetyki do ochrony skóry i do makijażu, szampony, płyny do kąpieli, mydła oraz pasty do zębów i odświeżacze do ust. W tabeli 8 przedstawiono przykładowe zawartości olejków eterycznych w tzw. koncentracie zapachowym oraz ich ilość znajdującą zastosowanie w wybranych produktach końcowych [55]. Jak można zauważyć, zawartość olejków eterycznych w koncentracie zapachowym jest niższa w porównaniu z wyrobami przemysłu spożywczego, w których ich stężenie może wynosić nawet 100%. Zwiększa się natomiast zawartość związków zapachowych w produkcie końcowym w tym również olejków eterycznych. Jednakże te różnice są tylko kilkukrotne. Dodatkowo nie są one jedynymi składnikami. Największe ilości olejków eterycznych znalazły zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych takich jak: perfumy, wody toaletowe czy też dezodoranty.

Tabela 8

Zawartość olejków eterycznych w produktach kosmetycznych [55]

Produkt	Średnia zawartość związków zapachowych w produkcie kosmetycznym [%]	Średnia zawartość olejków eterycznych w koncentracie zapachowym [%]
perfumy	10,0–25,0	5–30
wody toaletowe	3–8	5–50
kosmetyki do ochrony skóry	0,1–0,6	1–10
dezodoranty	0,5–5	1–10
szampony	0,3–2	0–5
płyny do kąpieli	0,5–6	0–10
mydła	0,5–3	0–5
pasty do zębów	0,5–2	5–50

Naturalność olejków eterycznych zachęca wiele firm kosmetycznych do stosowania ich w swoich produktach zamiast mieszanin syntetycznych substancji zapachowych. Obecnie olejki eteryczne są szeroko stosowane jako zapachy w przemyśle kosmetycznym, często w bardzo małych ilościach. Najczęściej są one używane w produktach do pielęgnacji skóry i wyrobach perfumeryjnych. To, w jakich rodzajach produktów się ich używa, zależy od różnych czynników, takich jak: cena, właściwości sensoryczne, maksymalna zawartość czy też kolor. Jedną z najważniejszych właściwości olejku eterycznego, która wpływa na jego potencjalne zastosowanie, jest kolor. Niektóre z olejków mają zabarwienie, które uniemożliwia bądź ogranicza ich użycie w konkretnym produkcie. Jako przykład można podać olejek z rumianku pospolitego (*Matricaria recutita* L.). Ma on kolor niebieski, który czyni go mniej użytecznym w kosmetykach, choć w małych ilościach fakt ten nie powinien stwarzać znaczącego

problemu. W przemyśle perfumeryjnym olejki eteryczne są używane jako składniki nuty górnej, środkowej lub bazowej, w zależności od trwałości ich zapachu [25].

Konsumenci przemysłu perfumeryjnego, jak i segmentu produktów do pielęgnacji skóry wydają się być bardziej skłonni zapłacić wyższą cenę za oferowane przez te branże produkty. W związku z tym stosunkowo wysoka cena niektórych olejków eterycznych, w porównaniu do syntetycznych alternatyw, jest mniejszym problemem [91].

Wzrost zainteresowania olejkami eterycznymi jako składnikami produktów kosmetycznych spowodował zwiększenie udziału w rynku tzw. olejków niszowych, które, jak już wspomniano, sprzedawane są w mniejszych ilościach, ale w zdecydowanie wyższej cenie. Do najpopularniejszych olejków eterycznych stosowanych przez szeroko rozumiany przemysł kosmetyczny należą olejki: z drzewa sandałowego, anyżowy, z drzewa cedrowego atlaskiego, z jałowca wirginijskiego, z drzewa różanego, kardamonowy, cytrynowy, goździkowy, kolendrowy, z żywicy olibanowej, eukaliptusowy, z bobu tonka, geraniowy, jaśminowy, lawendowy, limonkowy, z różnych odmian mięty, mirtowy, ze słodkich i gorzkich pomarańczy, grejpfrutowy, paczulowy, z szaławii muskatołowej, wetiwerowy oraz ylang-ylang [92, 93].

Podobnie jak w przypadku produktów przemysłu spożywczego olejki eteryczne w wyrobach kosmetycznych nie tylko odpowiadają za zapach, ale również mogą pełnić rolę naturalnych konserwantów. Wynika to z naturalnych właściwości przeciwutleniających, przeciwrzybiczych oraz antybakteryjnych, jakie posiadają [94].

Największy udział (31%) w przemyśle kosmetycznym ma Europa. Kolejne miejsca zajmują Stany Zjednoczone oraz producenci z Azji, wśród których dominuje Japonia.

Oprócz przemysłu kosmetycznego właściwości zapachowe olejków eterycznych są wykorzystywane w produktach chemii gospodarczej. Są to przede wszystkim: preparaty czyszczące, detergenty, odświeżacze powietrza oraz świece zapachowe.

Trzecią grupą składników na bazie olejków eterycznych są dodatki farmaceutyczne. Dotyczy to preparatów zarówno dla ludzi, jak i dla zwierząt (weterynaryjne). Ten segment jest również zdominowany przez korporacje wielonarodowe. Na rynku przeważają głównie podmioty z krajów europejskich, Stanów Zjednoczonych i Japonii. Zapotrzebowanie na najpopularniejsze olejki eteryczne w tym przypadku rośnie wolniej niż dla dwóch poprzednich segmentów. Na rynku pojawiły się mniejsze firmy, głównie niemieckie, szwajcarskie i skandynawskie, które miały w swojej ofercie produkty zawierające wśród składników naturalne bio-aktywne olejki eteryczne. Były to głównie szampony i inne produkty pokrewne. Spowodowało to wzrost zainteresowania nie tylko olejkami o znanych i udokumentowanych właściwościach, przede wszystkim bakteriobójczych i grzybobójczych, ale również tych o nieznanach lub słabo znanych. Jednak duże koncerny muszą mieć pewność ciągłości dostaw [95].

W grupie produktów wyróżnić można preparaty lecznicze i do aromaterapii, masażu oraz spa. Największą podgrupę stanowią produkty terapeutyczne. Główną rolę



odgrywają różnego rodzaju preparaty farmaceutyczne, w których olejki mogą pełnić dwojaką rolę. Mianowicie mogą być składnikami leczniczymi lub też aromatyzującymi, których zadaniem jest zamaskowanie nieprzyjemnego zapachu, jaki mogą mieć produkty farmaceutyczne.

W farmaceutykach olejki eteryczne stosuje się w celu zwiększenia cech sensorycznych leków. Spośród właściwości farmakologicznych olejków eterycznych należy wymienić przede wszystkim: antyseptyczne, wykrztuśne, moczopędne, spazmolityczne, uspokajające oraz przeciwzapalne [96].

Olejki eteryczne mają właściwości antyseptyczne i są aktywne przeciwko szerokiej gamie bakterii, jak również antybiotykoodpornych szczepów. Ponadto są one również znane ze swej aktywności przeciwko grzybom i drożdżom (*Candida*). Najczęstszym źródłem olejków eterycznych stosowanych jako składniki antyseptyczne są: cynamon, tymianek, goździki, eukaliptus i lawenda. Obecne w ich składzie związki takie jak: cytral, geraniol, linalol i tymol, są znacznie silniejszymi antyseptykami niż fenol.

Ponadto w przypadku użycia zewnętrznego olejki eteryczne zwiększają mikrokrążenie i zapewniają niewielkie miejscowe działanie anestetyczne. Do tej pory olejki eteryczne są używane w wielu maściach, kremach i żelach jako składniki bardzo skuteczne w łagodzeniu bólów poskręceniowych i innych bólów stawowych. Doustne podawanie olejków eterycznych, takich jak na przykład olejek eukaliptusowy, stymuluje wydzielanie śluzu przez komórki nabłonkowe. Działając na układ moczowy, olejki zwiększają wydzielanie moczu.

Niektóre olejki eteryczne otrzymane z roślin z rodziny baldaszkowatych zmniejszają lub eliminują skurcze żołądka i jelit poprzez zwiększenie wydzielania soków żołądkowych. W innych przypadkach są one znane jako skuteczne przeciw bezsenności.

Oprócz zastosowania farmaceutycznego najważniejszym zastosowaniem olejków eterycznych jest aromaterapia.

Tożsamość produktu do aromaterapii jest kluczowa i musi być określona (gatunki, podgatunki, odmiany i chemotypy materiałów roślinnych). Skład chemiczny różni się w zależności od gatunku i jego odmiany. Skład chemiczny stanowi bowiem podstawę jego działania terapeutycznego w aromaterapii. Obok użytego gatunku, skład chemiczny olejku zależy również od: środowiska produkcji, czasu i sposobu zbierania i przetwarzania oraz warunków przechowywania.

Jakość olejków jest kluczem do ich stosowania w aromaterapii, zwłaszcza w aromaterapii medycznej. Dobra jakość olejków eterycznych oznacza, że są one w 100% naturalne (tj. niezafałszowane przez dodanie syntetycznych substancji chemicznych) i w 100% czyste (tj. nie miesza się ich z innymi, które mają podobne cechy). Takie olejki eteryczne nazywane są „prawdziwymi i autentycznymi”.

Aromaterapia jest rynkiem zdominowanym przez małych i średnich producentów olejków eterycznych, których siedziby zlokalizowane są w miejscach pozyskiwania.



Olejki eteryczne stosuje się w przypadku szerokiej gamy różnych dolegliwości. Głównymi obszarami wskazań są infekcje grzybicze, bakteryjne i/lub wirusowe, stres i lęk (w tym zaburzenia nastroju i snu), kaszel i dreszcze oraz łagodzenie bólu [97, 98].

W aromaterapii olejki eteryczne stosowane mogą być w formie inhalacji, kąpieli, masażu, okładów oraz kompresów [99].

Najpopularniejszymi olejkami eterycznymi wśród aromaterapeutów są: lawendowy, geraniowy, eukaliptusowy, z rumianku rzymskiego, z drzewa herbacianego, z mięty pieprzowej, cytrynowy, rozmarynowy, bergamotowy, szałwiowy, ze słodkiej pomarańczy, ylang-ylang, z żywicy olibanowej, grejpfrutowy, z róży damasceńskiej, imbirowy, paczulowy, wetiwerowy, majerankowy, z kocanki włoskiej oraz z czarnego pieprzu.

Natomiast biorąc pod uwagę ilości, jakie są stosowane do celów aromaterapeutycznych, należy wymienić olejki: lawendowy, bergamotowy, z kocanki włoskiej, z rumianku rzymskiego, eukaliptusowy, z żywicy olibanowej, z drzewa herbacianego, z czarnego pieprzu oraz z mięty pieprzowej. Obecność w aromaterapii olejku z czarnego pieprzu i mięty jest godna uwagi, ponieważ oba są zazwyczaj związane z rynkiem aromatów spożywczych i dodatków zapachowych [100].

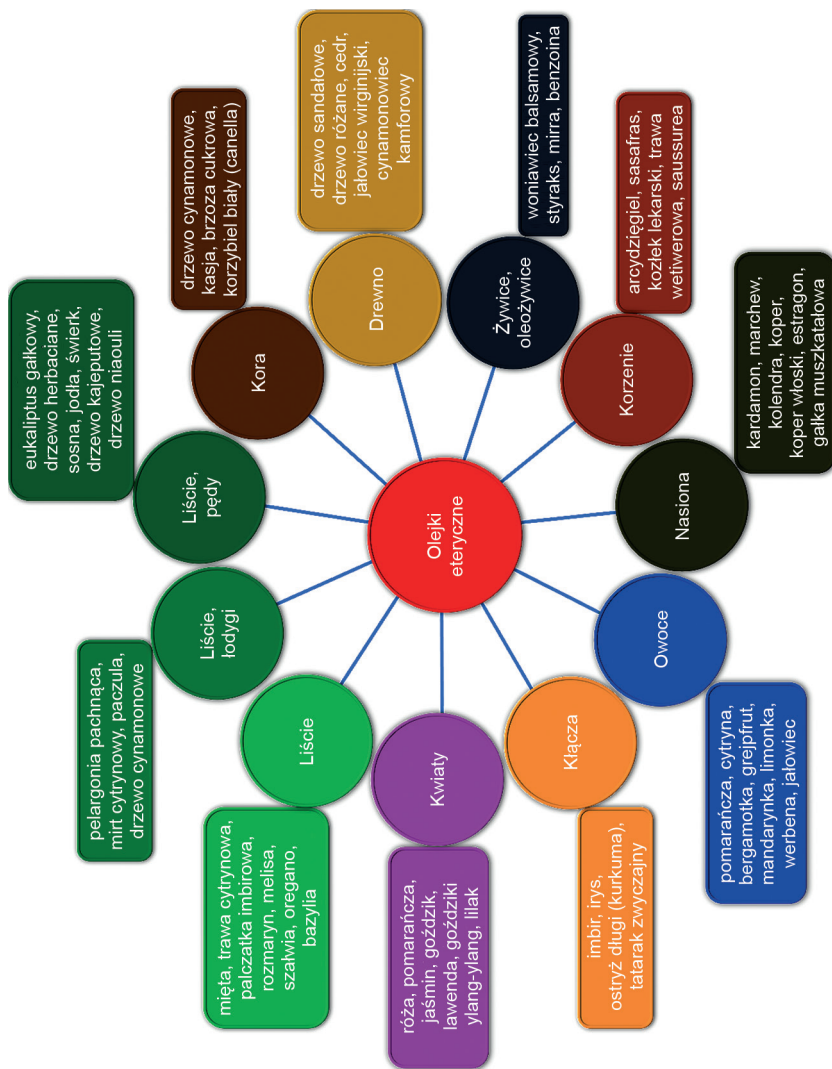
Poza wspomnianymi powyżej zastosowaniami olejków eterycznych jako dodatki aromatyzujące, zapachowe i farmaceutyczne są one również używane w innych branżach. Przemysł rolniczy jest kolejnym ważnym obszarem stosowania olejków eterycznych, na przykład w pestycydach (olejek cytronelowy). Olejki eteryczne posiadające zarówno właściwości antybakteryjne, jak i grzybobójcze są składnikami środków grzybobójczych używanych w rolnictwie. Produkty te, bazujące na naturalnych składnikach, posiadają certyfikaty umożliwiające zastosowanie takich preparatów w rolnictwie ekologicznym, którego popularność na świecie wzrasta. Ponadto znajdują zastosowanie jako tzw. środki antystresowe w uprawie roślin.

Inne zastosowania olejków eterycznych to głównie branża produktów gospodarstwa domowego, wśród których można wymienić: naturalne pestycydy, środki grzybobójcze, barwniki, naturalne ekstrakty botaniczne, środki zapachowe, naturalne konserwanty i absorbery UV. Olejki z trawy cytrynowej i cytronelowy stosowane są jako naturalne środki odstraszające owady. Dodatkowo w przypadku olejku cytronelowego potwierdzono skuteczność odstraszania gatunku komara zwanego komarem egipskim (*Aedes aegypti*), który odpowiedzialny jest między innymi za przenoszenie wirusa żółtej gorączki, a ostatnio również wirusa Zika w Ameryce Łacińskiej.

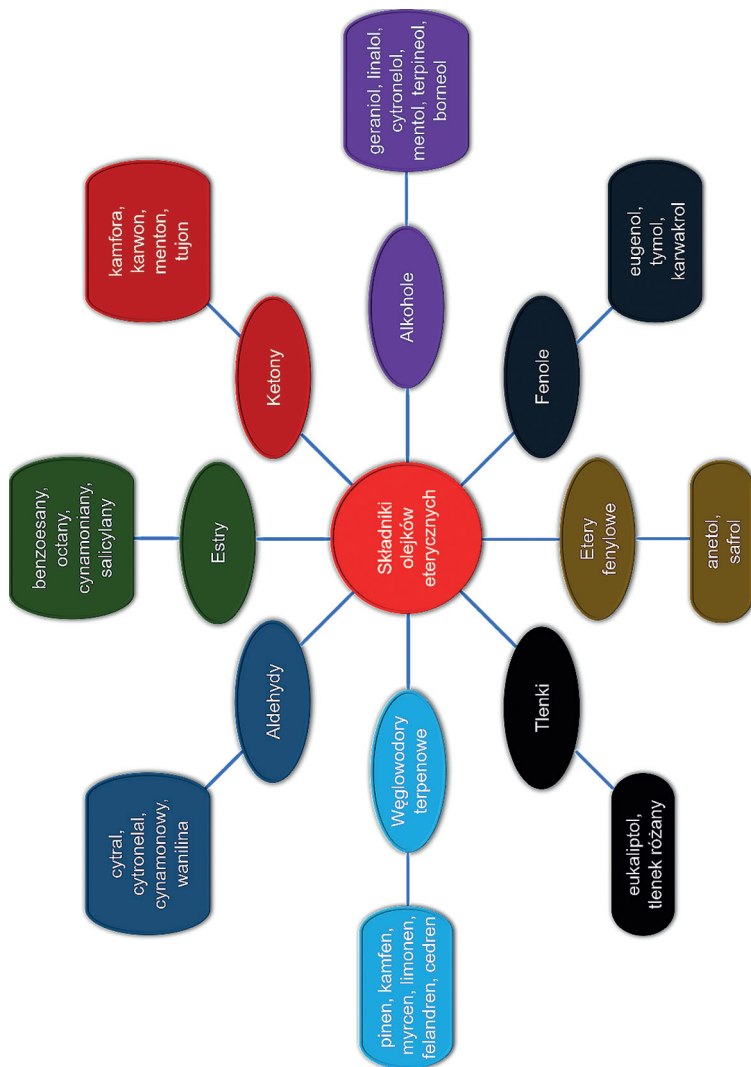
Dodatkowo niektóre olejki, takie jak: cytronelowy, limonkowy, cytrynowy, bazyliowy, lawendowy lub rumiankowy, można stosować do dezynfekcji sprzętu sportowego, w opiece nad zwierzętami oraz jako odświeżacze [101].

## 8. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Obecnie znanych jest około 3000 roślin, które zawierają olejki eteryczne, ale tylko z 300 z nich są pozyskiwane. W niniejszym rozdziale przedstawiono krótkie historie i charakterystyki oraz zastosowania wybranych olejków eterycznych. Skupiono się zatem przede wszystkim na najpopularniejszych handlowych olejkach eterycznych stosowanych przez przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, a także w aromaterapii. Ponadto przedstawiono przykłady olejków mniej znanych, ale równie istotnych, uwzględniając ich właściwości. Jako kryterium podziału na poszczególne grupy przyjęto najpopularniejszą klasyfikację biorącą pod uwagę część rośliny, z której olejek eteryczny może być pozyskiwany (rys. 44). Jak powszechnie wiadomo, olejki eteryczne mogą gromadzić się w różnych częściach roślin, ale tylko niektóre z nich ze względu na odpowiednio wysoką ich zawartość mogą służyć jako surowiec. Nadmienić należy, że jedna roślina może posłużyć do pozyskania różnych rodzajów olejków, które w sposób znaczący różnią się będą właściwościami. Wynika to z różnic w składzie chemicznym otrzymanych produktów (rys. 45). W tym miejscu należy wspomnieć o pomarańczach czy też o cynamonowcu. Olejki eteryczne uzyskiwane są najczęściej z: kwiatów i ich pąków (np. róża, jaśmin, kwiaty goździka ogrodowego (*Dianthus caryophyllus* L.), pąki kwiatowe goździkowca korzennego, mimoza, lawenda), liści (np. mięta, trawa cytrynowa, palczatka imbirowa), liści i łodyg (np. geranium, paczula, petitgrain, cynamon), a ponadto owoców (bergamotka, pomarańcza, cytryna, grejpfrut, limonka, jałowiec), kory (np. cynamon), nasion (np. kopru włoskiego i ogrodowego, kolendry, gałki muszkatołowej, kardamonu, marchwi), drewna (np. cedr, sandał, sosna), korzeni (np. sasafras, wetiwer), kłączy (np. imbir, kurkuma, irys) oraz oleożywic i żywic (np. woniawiec balsamowy, kadzidłowiec, mirra, olibanum). W tabeli 9 zaprezentowano wybrane olejki eteryczne oraz stosowane do ich otrzymywania surowce. Dodatkowo dla wybranych olejków dostępnych w handlu wykonano analizę z zastosowaniem chromatografii gazowej.



Rys. 44. Elementy roślin stosowane do otrzymywania olejków eterycznych



Rys. 45. Rodzaje związków chemicznych występujących w olejkach eterycznych

Tabela 9

## Charakterystyka wybranych olejków eterycznych

Nazwa zwyczajowa olejku	Nazwa INCI	Nazwa rośliny, z której pozyskiwany jest olejek	Cześć rośliny, z której pozyskiwany jest olejek
z róży damasceńskiej	Rosa Damascena Flower Oil	róża damasceńska	kwiaty
z róży stulistnej	Rosa Centifolia Flower Oil	róża stulistna	kwiaty
z kwiatów goździka	Dianthus caryophyllus Flower Oil	goździk ogrodowy	kwiaty
nerolowy	Citrus Aurantium Amara Flower Oil	pomarańcza gorzka	kwiaty
ylangowy	Cananga Odorata Flower Oil	drzewo kanangowe	kwiaty
z lilaka pospolitego	Syringa Vulgaris Linne Flower Oil	lilak pospolity	kwiaty
lawendowy	Lavandula Angustifolia (Lavender) Oil	lawenda	kwiaty i łodygi
lawandynowy	Lavandula Hybrida Oil	lawandula	kwiaty i łodygi
z pąków goździka	Eugenia Caryophyllus (Clove) Flower Oil	drzewo goździkowca	pąki kwiatów
pomarańczowy	Citrus Sinensis (Orange) Peel Oil	pomarańcza słodka	owoc
cytrynowy	Citrus Medica limonum (Lemon) Peel Oil	cytryna	owoc
mandarynkowy	Citrus Nobilis Peel Oil	mandarynka	owoc
grejfrutowy	Citrus Gandis (Grapefruit) Peel Oil	grejfrut	owoc
limonkowy	Citrus Aurantifolia (Lime) Peel Oil	limonka	owoc
bergamotowy	Citrus Aurantium Bergamia (Bergamot) Fruit Oil	bergamotka	owoc
werbenowy	Litsea Cubeba Fruit Oil	werbena egzotyczna	owoc

Tabela 9

Charakterystyka wybranych olejków eterycznych cd.

Nazwa zwyczajowa olejku	Nazwa INCI	Nazwa rośliny, której pozyskiwany jest olejek	Cześć rośliny, z której pozyskiwany jest olejek
jałowcowy	Juniperus Communis Fruit Oil	jałowiec zwyczajny	owoc
anyżowy	Pimpinella Anisum Oil	biedrzytniec anyż	owoc
anyżowy	Illicium Verum Seed Oil	anyż gwiazdkowy	owoc
kminkowy	Carum Carvi Oil	kminek zwyczajny	owoc
geraniowy	Pelargonium Graveolens Oil	pelargonia pachnąca	łodygi i liście
z mirtu cytrynowego	Backhousia Citriodora (Lemon Myrtle) Leaf Oil	mirt cytrynowy	łodygi i liście
cytronelowy	Cymbopogon Winterianus Herb Oil	trawa cytronelowa	liście
lemongrasowy	Cymbopogon Flexuosus (Lemongrass) Oil	trawa cytrynowa	liście
palmarozowy	Cymbopogon Martinii Oil	palczatka imbirowa	liście
miętowy	Mentha Piperita (Mint) Oil	mięta pieprzowa	liście
miętowy	Mentha Arvensis (Mint) Oil	mięta polna	liście
miętowy	Mentha Viridis Leaf Oil	mięta zielona	liście
paczulowy	Pogostemon Cablin Leaf Oil	paczulka wonna	łodygi i liście
melisowy	Melissa Oil	melisa zwyczajna	liście
rozmarynowy	Rosemarinus Officinalis Leaf Oil	rozmaryn	liście
szalwiowy	Salvia Officinalis Oil	szalwia lekarska	liście

Tabela 9

Charakterystyka wybranych olejków eterycznych cd.

Nazwa zwyczajowa olejku	Nazwa INCI	Nazwa rośliny, której pozyskiwany jest olejek	Cześć rośliny, z której pozyskiwany jest olejek
szafłotowy	Salvia Sclarea (Clary) Oil	szafłwia muskatołowa	liście
oregano	Origanum Vulgare Leaf Oil	oregano (lebotdka)	liście
z bazylii	Ocimum Basilicum (Basil) Oil	bazylia	liście
tymiankowy	Thymus Vulgaris Leaf Oil	tymianek zwyczajny	łodygi i liście
petitgrain	Citrus Aurantium Amara Leaf Oil	pomarańcza gorzka	liście
eukaliptusowy	Eucalyptus Globulus Leaf Oil	eukaliptus gałkowy	liście i pędy
z drzewa herbacianego	Melaleuca alternifolia	drzewo herbaciane	liście i pędy
niaouli	(Melaleuca Viridiflora (Niaouli) Leaf Oil	drzewo niaouli	liście i pędy
kajeputowy	Melaleuca Leucadendron Cajaputi) oil	drzewo kajeputowe	liście i pędy
goltertowy	Gaultheria produmbens	golteria rozesłana	liście i pędy
cyprysowy	Cupressus Sempervirens Oil	krzew cyprysu	liście i pędy
cynamonowy z liści	Cinnamomum Zeylanicum Leaf Oil	cynamonowiec prawdziwy	liście i pędy
ze świerku pospolitego	Picea Abies Oil	świerk pospolity	liście i pędy
ze świerku czarnego	Picea Mariana Oil	świerk czarny	liście i pędy
sosnowy	Pinus Sylvestris Needle Oil	sosna zwyczajna	liście i pędy
jodłowy	Abies Alba Leaf Oil	jodła pospolita	liście i pędy

Tabela 9

Charakterystyka wybranych olejków eterycznych cd.

Nazwa zwyczajowa olejku	Nazwa INCI	Nazwa rośliny, której pozyskiwany jest olejek	Cześć rośliny, z której pozyskiwany jest olejek
pichtowy	Abies Sibirica Needle Oil	jodla syberyjska	liście i pędy
sandałowy	Santalum Album Oil	drzewo sandałowe	drewno
z drzewa różanego	Aniba Rosaeodora	drzewo różane	drewno
cedrowy Wirginia	Juniperus Virginiana Oil	jałowiec wirginijski	drewno
cedrowy Atlas	Cedrus atlantica (Atlas Cedar) Wood Oil	cedr atlaski	drewno
cedrowy himalajski	Cedrus deodora (Cedarwood) Wood Oil	cedr himalajski	drewno
kamforowy	Cinnamomum Camphora Bark Oil	cynamonowiec kamforowy	drewno i korzenie
olibanowy	Boswellia Carterii Oil	drzewo olibanowe	oleożywica
cynamonowy z kory	Cinnamomum Zeylanicum Bark Oil	cynamonowiec prawdziwy	kora
kardamonowy	Elettaria Cardamomum Oil	kardamon	nasiona
z nasion marchwi	Daucus Carota Sativa (Carrot) Seed Oil	marchew zwyczajna	nasiona
imbirowy	Zingiber Officinale (Ginger) Root Oil	imbir	kłącza
wetiwierowy	Vetiveria zizanioides	trawa wetiwierowa	korzenie



## 8.1. OLEJKI ETERYCZNE POZYSKIWANE Z KWIATOSTANU I PĄKÓW

Niezaprzeczalnie największe oraz najczęściej stosowane źródło składników aromatycznych to kwiatostany. Najczęściej do pozyskiwania z nich olejków używa się różnych gatunków róży, kwiatów cytrusów i kwiatów goździkowca, lilaka pospolitego, lawendy czy też ylang-ylang (jagodlin wonny, drzewo kanangowe). Często stosowane są również pąki nierozwiniętych kwiatów (np. goździka). Wiele kwiatów, dotyczy to głównie roślin z grupy storczykowatych, nie jest stosowanych komercyjnie do otrzymywania olejków eterycznych lub absolutów. Związane jest to wysokim kosztem surowca, co wpływa na cenę końcowego produktu.

### 8.1.1. OLEJKI RÓŻANE

Olejek różany jest jednym z najdłużej stosowanych olejków eterycznych w historii. Używany był już w starożytnym Egipcie, Persji i Grecji. Natomiast same róże mają dużo dłuższą historię.

Skamieniałości wskazują, że różne gatunki róż występują na Ziemi od co najmniej 40 milionów lat. Najwcześniejsze historyczne zapisy na klinowych tabliczkach z Mezopotamii wskazują, że róże znane były ludziom już 5000 lat temu. Teksty pisma klinowego mówią również, że róże nie były bezpośrednio poddawane destylacji, ale gotowane z wodą w celu produkcji pachnącej wody.

Gliniane tabliczki z okresu panowania króla Akadu, Sargona I (2684–2630 roku p.n.e.) zawierają informację, że władca ten przywiózł sadzonki róży z wyprawy wojennej do krajów nad rzeką Tygrys [102]. Natomiast nie ma dokładnych danych, które to były gatunki róż. Początkowo róże pełniły głównie rolę dekoracyjną.

W 200 roku p.n.e. grecki filozof i botanik Teofrast w swoim dziele *Historia roślin* zawarł nie tylko informacje o metodach uprawy róż, ale również receptury perfum na ich bazie [103]. Rzymski przyrodnik Pliniusz Starszy (23–79 roku n.e.) napisał, że płatki i kwiaty były przydatne w medycynie do leczenia dolegliwości różnych części ciała. Przede wszystkim głowy, uszu, jamy ustnej, dziąseł, migdałków, żołądka, odbytncy i macicy [102].

Róża odgrywała również istotną rolę w medycynie krajów islamskich. Arabski uczony Al-Kindi (IX wiek) przepisywał produkty różane na ból brzucha, wrzody, dolegliwości wątrobowe oraz choroby jamy ustnej i ból gardła. Używał olejku różanego na oparzenia, owrzodzenia ran, a także jako składnik maści przeciw hemoroidom. Inny uczony perskiego pochodzenia, Avicenna, w XI wieku udoskonalił otrzymywanie czystego olejku różanego.

Obecnie znanych jest ponad 400 odmian róży, pojawiają się coraz to nowsze, ale tylko kilka z nich służy na skalę przemysłową do otrzymywania olejku eterycznego różanego. Są to róże: damasceńska zwana również bułgarską (*Rosa damascena*), stulistna (*Rosa centifolia*), francuska (*Rosa gallica*) a także biała (*Rosa alba*) [104].

### 8.1.1.1. OLEJEK Z RÓŻY DAMASCEŃSKIEJ

Olejek eteryczny otrzymywany jest z odmiany róży zwanej damasceńską (*Rosa damascena*), rośliny należącej do rodziny różowatych (*Rosaceae*). Jest on najbardziej pożądanym olejkiem. Plantacje róży damasceńskiej można spotkać w: Rosji, Bułgarii, Turcji, Iranie, Pakistanie, Arabii Saudyjskiej, Indiach i Chinach [103, 105]. Róże te najlepiej rosną bowiem w łagodnym klimacie na obszarach, gdzie temperatura w dzień wynosi od 24 do 26°C, a w nocy od 18 do 20°C. Z tego też powodu tereny obecnej Bułgarii (tzw. Dolina Róż) charakteryzują się najlepszymi warunkami do rozwoju tych roślin. W tym kraju róża damasceńska uprawiana jest od ponad 350 lat. Niemiecka badaczka Gabriele Tergit informowała, że destylacja róży w Bułgarii rozpoczęła się w 1680 roku, kiedy Turcy przywieźli kotły do destylacji. Jednak niektóre źródła podają, że już w 1650 roku woda różana, którą produkowano w należących do Imperium Osmańskiego europejskich prowincjach Kazanłyk, Stara Zagora i Karłowo, była ważnym artykułem na rynku Edirne (miasto handlowe w północno-zachodniej Turcji). W 2014 roku olejkowi z róży damasceńskiej Unia Europejska nadała znak ekologiczny Chronione Oznaczenie Geograficzne odnoszący się do produktu rolnego lub artykułu spożywczego charakteryzującego się odpowiednią reputacją, uznaniem i jakością, które zawdzięcza pochodzeniu z konkretnego miejsca i regionu. Znakiem tym może poszczycić się ośmiu producentów. Obecnie największe obszary plantacji róż znajdują się w Dolinie Róż, w regionie Kazanłyk (Stara Zagora) i regionie Karłowo (Prowincja Płowdiw) [106].

Olejek z róży damasceńskiej pozyskiwany jest ze świeżo ściętych kwiatów. Z 1 ha można otrzymać średnio około 5 ton kwiatów, a w skrajnym przypadku nawet 7–8 ton. Do produkcji olejku różanego nadają się kwiaty z krzaków, które mają co najmniej 3 lata. Natomiast płatki róż można pozyskiwać z danej plantacji przez okres 20 do 30 lat. Zbiór trwa zwykle około jednego miesiąca od połowy maja do połowy czerwca [102]. Kwiaty zbierane są w godzinach przedpołudniowych (od 8 do 11). Olejek otrzymywany jest z zastosowaniem procesu hydrodestylacji oraz ekstrakcji. W pierwszym przypadku otrzymuje się tzw. attar różany [107]. W języku arabskim *itr* znaczy „esencja”. Powstały produkt w większości składa się z olejku oraz wosków roślinnych (parafiny), które są również destylowane, co skutkuje uzyskaniem woskowatego, oleistego produktu, zwanego właśnie attar lub otto. Nadmienić należy, iż róża damasceńska posiada najwięcej olejku eterycznego spośród wszystkich gatunków stosowanych do tego celu. Produktem ubocznym w procesie hydrodestylacji jest tzw. woda różana. Woda ta zawiera wiele rozpuszczalnych w niej składników, w szczególności  $\beta$ -fenyloetanol, a znajduje ona zastosowanie w produktach kosmetycznych i spożywczych [108]. Natomiast w wyniku ekstrakcji jako produkt końcowy uzyskiwany jest absolut różany, który zapachem bardziej przypomina różę [107]. Na jakość otrzymanego olejku (skład, a co za tym idzie – również zapach) wpływa okres, w którym były zbierane kwiaty, warunki prowadzenia procesu pozyskiwania

(temperatura, ciśnienie) [109] oraz wielkości aparatów destylacyjnych. Zdecydowanie wyższe wydajności i korzystniejszy skład otrzymywany jest w urządzeniach mniejszych w porównaniu do destylatorów stosowanych do otrzymywania innych olejków eterycznych. Dodatkowo olejek różany pozyskiwany jest zarówno przez wielkich producentów, jak również przez małe wiejskie destylarnie.

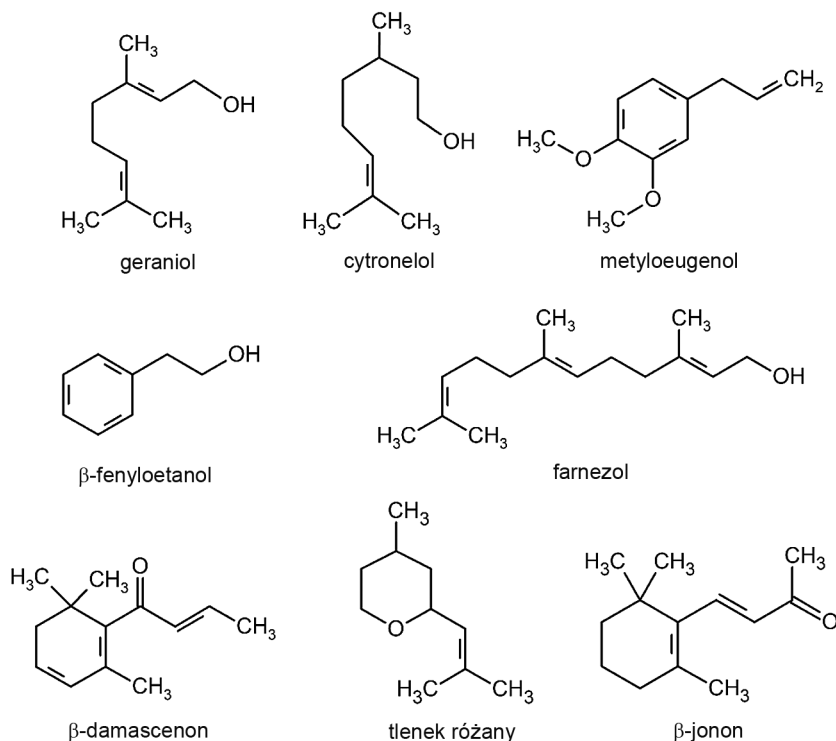
W przypadku produkcji przemysłowej stosowane są destylatory o pojemności 3000 litrów wykonane ze stali nierdzewnej lub miedzi. W procesie hydrodestylacji stosuje się zwykle od 400 do 500 kg kwiatów i od 1500 do 2000 litrów ciepłej wody. Destylacja trwa około 1,5 godziny. Temperatura skraplacza utrzymywana jest na poziomie 35°C, aby zapobiec krzepnięciu wosków [110].

Natomiast w małych wioskowych destylarniach świeżo zbierane kwiaty ładowane są do 150–1000-litrowych (zwykle 300-litrowych) destylatorów wykonanych z miedzi lub stali ocynkowanej, ogrzewanych otwartym ogniem. Zwykle składają się one z tzw. retorty i głowy. Zdejmowana kulista główka jest podłączona do rury, która prowadzi przez basen wypełniony letnią wodą służącą do schłodzenia kondensatu. Na wylocie znajduje się 9-litrowa szklana kolba do zbierania destylatu. Zazwyczaj do 300-litrowych destylatorów ładuje się 10 kg kwiatów i 60 litrów wody. Kwiaty destylowane są przez 1 do 2 godzin do momentu zebrania dwóch kolb pełnych destylatu (18 litrów). Olejek nie oddziela się ze względu na jego niskie stężenie w destylacie, dlatego około 60 litrów destylatu poddawane jest redestylacji, co daje 18 litrów destylatu, z którego olejek zbiera się z górnej warstwy poprzez dekantację [102]. Na wyprodukowanie 1 kg potrzeba ok. 3,5–4 ton kwiatów róży. Wydajność otrzymywania olejku nie przekracza 0,05%.

Światowa produkcja olejku z róży damasceńskiej mieści się w zakresie od 3000 do 5000 ton/rok, a jej wartość to prawie 20 mln dolarów [111]. Największymi producentami są Turcja oraz Bułgaria (4000 ton/rok), które posiadają 80–90% udziału w rynku [112]. Oba te kraje są również liczącymi się wytwórcami konkrety (Turcja – 10 000 ton/rok, Bułgaria – 3200 ton/rok) i absolutu różanego (Turcja – 5000 ton/rok, Bułgaria – 900 ton/rok) [113]. Olejek różany pakowany jest głównie w kanistry 1–2-litrowe najczęściej wykonane ze stali ocynkowanej. Ten wytwarzany z róży damasceńskiej jest najdroższym olejkiem eterycznym dostępnym w handlu. Cena 1 kg olejku różanego to 7200 dolarów, natomiast w przypadku olejku otrzymanego z róży bułgarskiej odmiany Otto może to być nawet 3–4 razy więcej [114].

Otrzymany olejek ma zapach typowo kwiatowy, który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 168 godzin [115]. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Jest również wzorcem zapachu kwiatowego. W swoim składzie zawiera ponad 275 różnych związków chemicznych. Dlatego też bardzo trudno sporządzić syntetyczny olejek, który będzie naśladował różany. Najczęstsza metoda zafałszowania tego olejku polega na zastosowaniu olejku z drzewa różanego z dodatkiem związków syntetycznych. Spośród 275 składników, które zidentyfikowano w tym olejku, najważniejszych jest osiem związków. Są to mianowicie: cytronelol, gera-

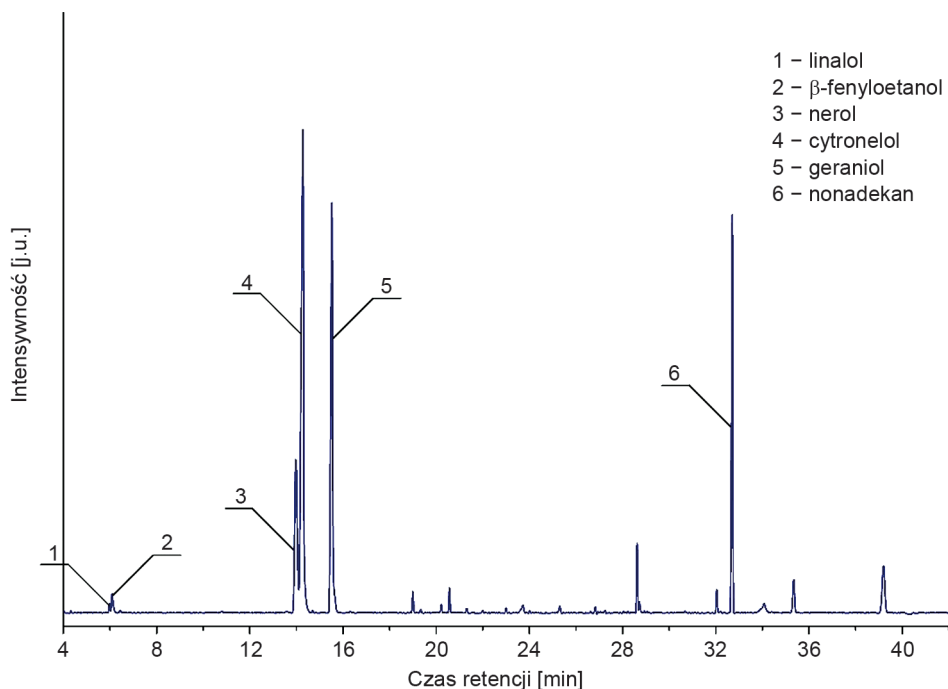
niol, alkohol  $\beta$ -fenyloetylowy zwany alkoholem różanym, metyleugenol, farnesol,  $\beta$ -damascenon,  $\beta$ -jonon oraz tlenek różany (rys. 46) [107, 109, 116–118]. Za skomplikowany bukiet zapachowy olejku z róży damasceńskiej odpowiadają niewielkie ilości tlenu różanego,  $\beta$ -damascenonu (dominujący składnik zapachu róży) oraz  $\beta$ -jonon. Zawartość tych trzech związków w olejku wynosi poniżej 2%. Oprócz wspomnianych powyżej substancji chemicznych w jego składzie można znaleźć również duże ilości nonadekanu. Międzynarodowa norma ISO 9842:2003 opisuje zakresy parametrów fizykochemicznych i stężeń głównych składników olejku z róży damasceńskiej. Normę tę opracowano w celu oceny i kontroli jakości produkowanego i sprzedawanego olejku z róży [119].



Rys. 46. Wybrane składniki olejku z róży damasceńskiej

Przykładowy chromatogram handlowego olejku z róży damasceńskiej zaprezentowano na rys. 47.

Olejek z róży damasceńskiej doskonale miesza się ze wszystkimi znanymi olejkami eterycznymi. Szczególnie stosowany jest w kompozycjach z olejkami takimi jak: bergamotowy, rumiankowy, z szałwii muszkatołowej, geraniowy, z melisy, drzewa różnego i cedrowego oraz z kwiatów drzewa ylang-ylang [103]. Stosuje się go szczególnie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, a także w aromaterapii.



Rys. 47. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z róży damasceńskiej

W produktach kosmetycznych olejek różany jest głównie składnikiem ekskluzywnych wyrobów perfumeryjnych takich jak: Rose Jaqueminot, Chanel No. 5, Paris i Naomi Campbell. W składzie olejku różanego występują związki uznane za potencjalne czynniki wywołujące alergie, są to przede wszystkim cytronelol, geraniol, farnesol, benzoesan benzylu czy też cytral. Szczególnie dwa pierwsze związki obecne są w dużym stężeniu (odpowiednio do 42% oraz 22%). W związku z tym jego zalecana zawartość w koncentracji zapachowej nie może przekraczać 4% [115].

Oprócz zastosowania w wyrobach perfumeryjnych olejek różany, szczególnie z róży damasceńskiej, jest składnikiem wielu produktów kosmetycznych przeznaczonych do pielęgnacji skóry. Ma on bowiem działanie przeciwdrobnoustrojowe, oczyszcza i dezynfekuje naskórek, zapobiega podrażnieniom, odżywia, regeneruje i nawilża skórę, a także zapobiega procesom jej starzenia [120].

W przemyśle spożywczym stosowany jest jako aromat w takich produktach jak: napoje bezalkoholowe, wyroby wypiekane, gumy do żucia, lody owocowe, cukierki twarde, dżemy, konfitury oraz galaretki i puddingi. Największa zalecana przez FEMA ilość olejku różanego (15 ppm) może znaleźć się w gumach do żucia [115]. Produkt uboczny procesu otrzymywania olejku różanego, jakim jest woda różana, znalazł zastosowanie nie tylko w przemyśle kosmetycznym, ale również spożywczym do aromatyzowania potraw.

Aromaterapeutyczne działanie olejku różanego polega na łagodzeniu depresji, bezsenności, stresu, napięcia nerwowego, stanów lękowych, bólów głowy różnego pochodzenia, nadciśnienia oraz arytmii [121].

### 8.1.1.2. OLEJEK Z RÓŻY STULISTNEJ

Kolejny olejek eteryczny pozyskiwany jest z płatków róży stulistnej (*Rosa centifolia*), rośliny należącej do rodziny różowatych (*Rosaceae*). Róża ta została wyhodowana w XVI wieku przez francuskich ogrodników i jest mieszańcem kilku innych gatunków. Z powodu pięknych dużych kwiatów stała się ona bardzo popularna jako roślina ozdobna. Obecnie występuje najczęściej w formie upraw przede wszystkim w Syrii, Libanie, Egipcie, we Francji (Prowansja) oraz w Maroku [105].

Płatki róż używane są nie tylko ze względu na zawarte w nich związki zapachowe, ale także przeciwutleniające, witaminy i mikroelementy. Bardzo popularne są otrzymane z nich napary [122]. Stosowane zewnętrznie wpywają pozytywnie na cerę, okolice oczu i skórę całego ciała. Nadają jej bowiem blasku, tonizują ją oraz łagodzą podrażnienia [123]. Herbata z płatków róży jest cennym źródłem witamin i mikroelementów, zalecana jest w celu wzmocnienia organizmu przy przewlekłych stresach a także przy przeziębieniach oraz profilaktycznie. Z płatków róży produkuje się również: konfitury, nalewki, wina i likiery, a także wodę różaną. Mogą być także dodawane do wypieków i różnych słodkich potraw.

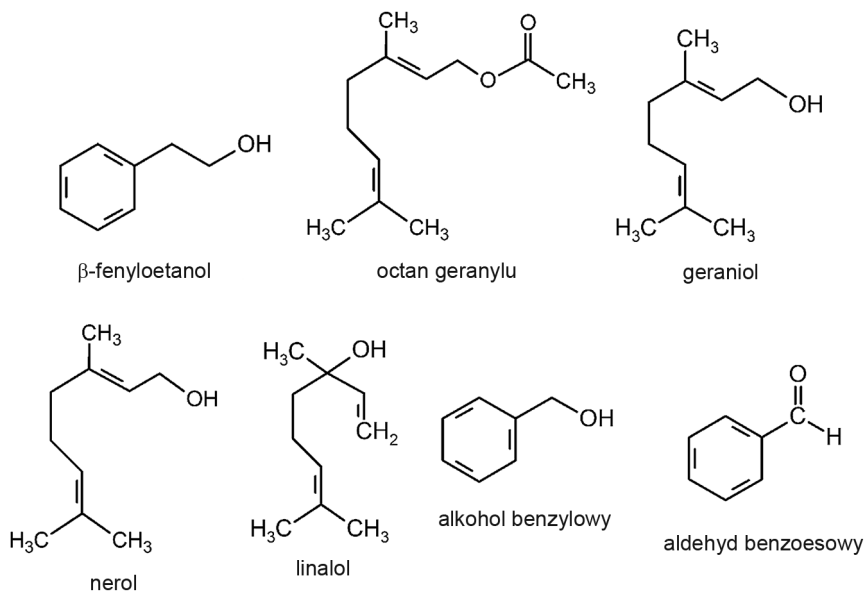
Olejek z róży stulistnej, po olejku z róży damasceńskiej, jest drugim najważniejszym olejkiem różanym. Głównymi jego producentami są Maroko (kilkaset ton/rok) oraz Egipt. W przypadku tej róży większość przerabiana jest jednak na konkret i absolut [122].

Olejek ten pozyskiwany jest w wyniku hydrodestylacji płatków róży zebranych w godzinach porannych. Otrzymany olejek jest bladeżółtą przezroczystą cieczą o charakterystycznym wyraźnym słodkim, kwiatowym, różanym zapachu [124]. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca).

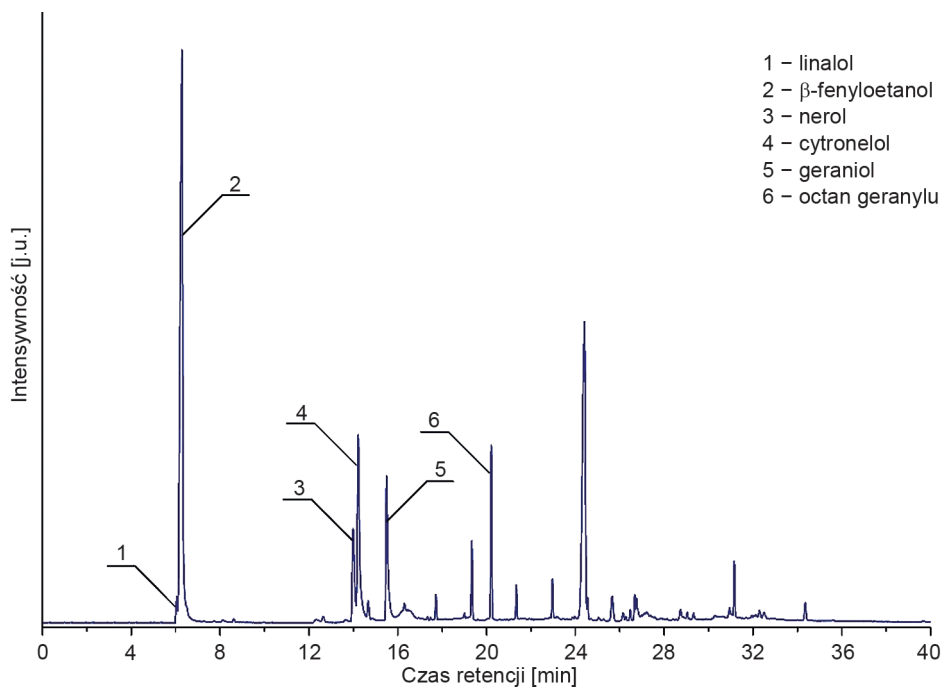
W składzie tego olejku eterycznego dominują:  $\beta$ -fenyloetanol, octan geranylu, geraniol, nerol, linalol, alkohol benzylovowy oraz aldehyd benzoesowy (rys. 48) [123]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z róży stulistnej zaprezentowano na rys. 49.

Olejek z róży stulistnej podobnie jak z róży damasceńskiej doskonale miesza się ze wszystkimi znanymi olejkami eterycznymi. W tym miejscu można wymienić na przykład olejek: bergamotowy, rumiankowy, z szaławii muszkatołowej, geraniowy, z melisy, drzewa różnego i cedrowego oraz z kwiatów drzewa ylang-ylang. Olejek ten stosowany jest do produkcji kosmetyków oraz w aromaterapii.

W kosmetykach znajduje zastosowanie przede wszystkim w wytwarzaniu: wyrobów perfumeryjnych, toników, kremów, płynów do mycia oraz szamponów. W produktach tego typu wykorzystywane są właściwości kondycjonujące, tonizujące,



Rys. 48. Wybrane składniki olejku z róży stulistnej



Rys. 49. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z róży stulistnej



antybakteryjne, kojące, zapachowe oraz maskujące. W przypadku wyrobów perfumeryjnych jest on często składnikiem kompozycji zapachowych z grup: kwiatowych, owocowych ziołowych i aldehydowych.

W składzie olejku z róży stulistnej występują związki uznane za potencjalne alergeny. Są nimi: cytronelol (<42%), geraniol (<22%), eugenol (<1,5%), metyleugenol (<3,5%), farnesol (<3,5%) oraz benzoesan benzylu (<0,30%). W związku z tym rekomendowana jego zawartość w koncentracie zapachowym nie może przekraczać 4% [124].

Jak wspomniano powyżej olejek z róży stulistnej znajduje zastosowanie w aromaterapii. Ma on właściwości uspokajające i przeciwdepresyjne. Stosuje się go w napięciu nerwowym i w przypadku bezsenności.

### 8.1.2. OLEJEK Z KWIATÓW GOŹDZIKA

Olejek z kwiatów goździka pozyskiwany jest z goździka ogrodowego (*Dianthus caryophyllus*). Goździk wywodzi się przede wszystkim z terenów Azji, Chin, Europy i Afryki Północnej, gdzie do dziś występuje w naturze. Obecnie znanych jest około 300 gatunków należących do rodziny goździkowatych. Tylko niektóre z nich są uprawiane. Większość jest wynikiem różnego rodzaju krzyżówek. Niejednokrotnie nie posiadają zapachu typowego dla goździków [125]. Goździki stosowane są jako rośliny ozdobne od kilkuset lat. Ich popularność wzrosła na przełomie XVIII i XIX wieku i trwa do dzisiaj. Świadczyć może o tym chociażby wartość sprzedaży kwiatów goździka na największej giełdzie kwiatowej w Holandii, która w 2013 roku wyniosła 24 mln euro. Obecnie uprawy tych kwiatów można znaleźć między innymi na południu Francji, we Włoszech, w Egipcie i Kenii oraz na Środkowym Wschodzie [126]. Spośród wszystkich gatunków najpopularniejszy jest goździk ogrodowy. Jest on rośliną jednoroczną lub dwuletnią pochodzącą jak większość roślin tego rodzaju z basenu Morza Śródziemnego z terenów Grecji i Włoch.

Olejek z kwiatów goździka pozyskiwany jest w wyniku hydrodestylacji. Surowcem, z którego pozyskuje się olejek, zazwyczaj są płatki białych kwiatów, gdyż posiadają intensywniejszy zapach od pozostałych odmian goździka. Z około 500 kg kwiatów otrzymuje się 100 g olejku. Otrzymany olejek ma charakterystyczny mocny i kwiatowy zapach. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (nuty serca).

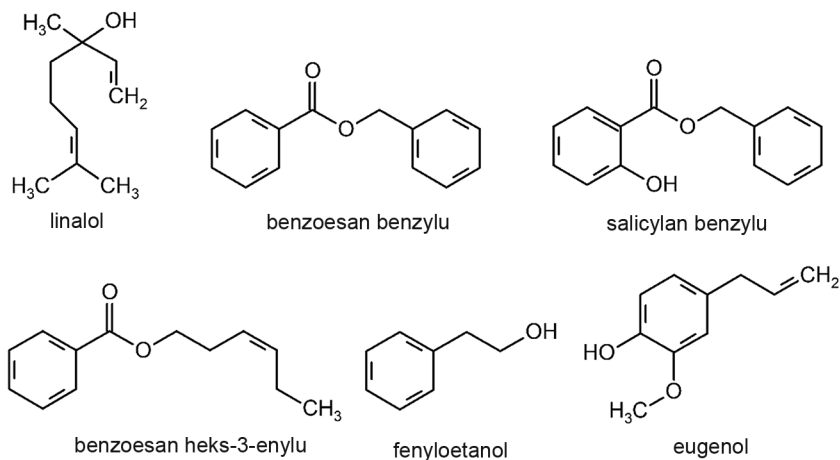
Ponadto uzyskiwany jest również konkret i absolut na drodze ekstrakcji. Jednakże w związku z niską wydajnością otrzymywania absolutu jego cena jest bardzo wysoka. Z tego też powodu wytwarzany jest w niewielkich ilościach, najczęściej na południu Francji.

W składzie olejku eterycznego z kwiatów goździka stwierdzono obecność około stu różnych związków chemicznych (17 z nich stanowi 80% wszystkich substancji). Są to między innymi: benzoesan benzylu (składnik wiodący), linalolu, benzoesan heks-3-enylu,  $\beta$ -fenyloetanol, salicylan benzylu oraz wyższe kwasy alifatyczne,

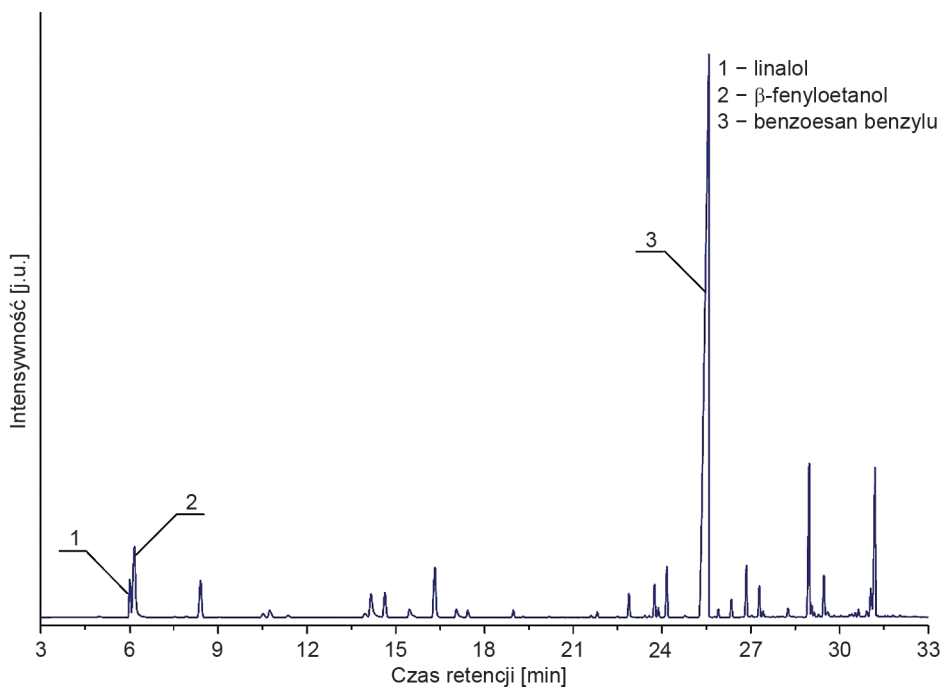


np. heksadekanowy, jak również węglowodory terpenowe na czele z  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinenem, kamfenem, limonenem oraz  $\gamma$ -terpinenem (rys. 50) [127].

Przykładowy chromatogram olejku z kwiatów goździka zaprezentowano na rys. 51.



Rys. 50. Wybrane składniki olejku z kwiatów goździka



Rys. 51. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z kwiatów goździka

Olejek i absolut z kwiatów goździka znajdują zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, głównie w perfumeryjnym, rzadziej natomiast w aromaterapii [128]. Produkty kosmetyczne zawierające olejek z kwiatów goździka usuwają skutki zmęczenia cery, odżywiają skórę i nadają jej zdrowy wygląd. Posiadają również działanie energetyzujące i relaksujące.

W wyrobach perfumeryjnych olejek goździkowy najczęściej stosowany jest w ciepłych i zmysłowych kompozycjach. Ostatnio jest również składnikiem kompozycji zapachowych o charakterze orientalnym. Jako przykłady wyrobów perfumeryjnych zawierających w swoim składzie olejek z kwiatów goździka można wymienić: Boss (Hugo Boss), Kenzo pour Homme (Kenzo), Jungle L'Elephant (Kenzo), 5th Avenue (Elizabeth Arden), Baldessarini (Baldessarini), Obsession (Calvin Klein), L'Eau D'Issey (Issey Miyake) oraz Wonderlust (Michael Kors).

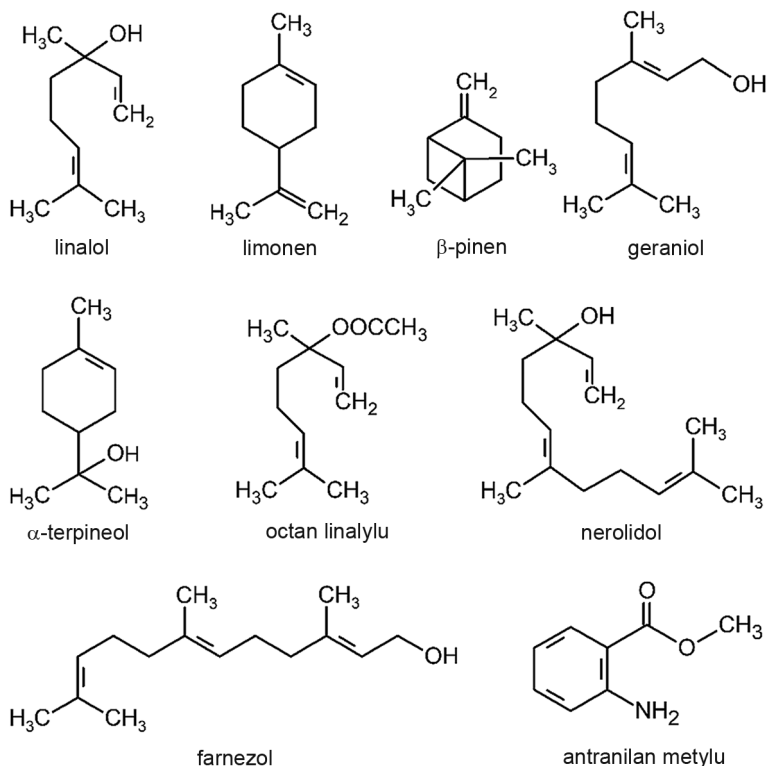
Chociaż olejek z goździka nie jest stosowany w aromaterapii, to w ziołolecznictwie światowym od bardzo dawna znane są lecznicze właściwości goździków. W medycynie tradycyjnej używano ich w leczeniu infekcji gardła, dziąseł oraz ran skóry, a także jako składników środków leczniczych stosowanych w chorobach układu sercowego, przewodu pokarmowego i preparatów napotnych.

Składniki zawarte w goździkach mają właściwości przeciwbakteryjne. Z tego też powodu preparaty bazujące na kwiatach goździków stosowane były jako czynniki antyseptyczne. Bardzo długo olejek eteryczny z kwiatów goździka używany był w celu poprawy pamięci i przywrócenia energii, usunięcia zarówno bólów głowy, chorób oczu, jak również trudności w oddychaniu [129].

### 8.1.3. OLEJEK NEROLOWY

Pomarańcza jako roślina jest jedyna w swoim rodzaju. Dostarcza ona bowiem trzech olejków eterycznych otrzymywanych z różnych jej części. Jednym z nich jest olejek uzyskiwany z kwiatów pomarańczy gorzkiej (*Citrus vulgaris aurantium*), zwany inaczej olejkiem nerolowym. Pomarańcze uprawiane były w basenie Morza Śródziemnego już na przełomie X i XI wieku przez Arabów, którzy w tym okresie podbili tamte tereny. W Nowym Świecie pojawiły się w wieku XVI – na terenie Ameryki Północnej, Centralnej i Południowej. Po raz pierwszy olejek z kwiatów pomarańczy został otrzymany w 1563 roku przez włoskiego filozofa, przyrodnika i okultystę Giovanniego Battistę della Porta. Nazwę olejek zawdzięcza urodzonej we Francji włoskiej arystokratce Annie Marii de la Trémoille de Noirmutier, księżniczce Neroli (wioska niedaleko Rzymu), która uwielbiała wodę zapachową na bazie tego olejku [130, 131]. Obecnie olejek ten pozyskiwany jest w takich krajach jak: Francja, Włochy, Portugalia, Egipt, Tunezja czy też Maroko. Ponad 90% światowej produkcji tego olejku pochodzi z dwóch ostatnich spośród wymienionych krajów [132]. Cena 1 kg olejku nerolowego pochodzącego z Maroka kształtuje się na poziomie około 7400 dolarów [114].

Z pomarańczy otrzymywany jest zarówno olejek eteryczny, jak i absolut. Olejek nerolowy otrzymuje się w wyniku hydrodestylacji lub łagodnej destylacji z parą wodną świeżo ściętych kwiatów drzewa pomarańczowego. Wydajność pozyskiwanego w ten sposób olejku wynosi 0,1%. Produkowany jest również konkret, a następnie absolut z kwiatów pomarańczy na drodze ekstrakcji. Olejek ma zapach kwiatów pomarańczy i jest zaliczany do nuty środkowej (serca). Trwałość zapachu wynosi 116 godzin [133]. Zarówno w przypadku olejku, jak i absolutu głównym składnikiem lotnym jest linalol (rys. 52).



Rys. 52. Wybrane składniki olejku nerolowego

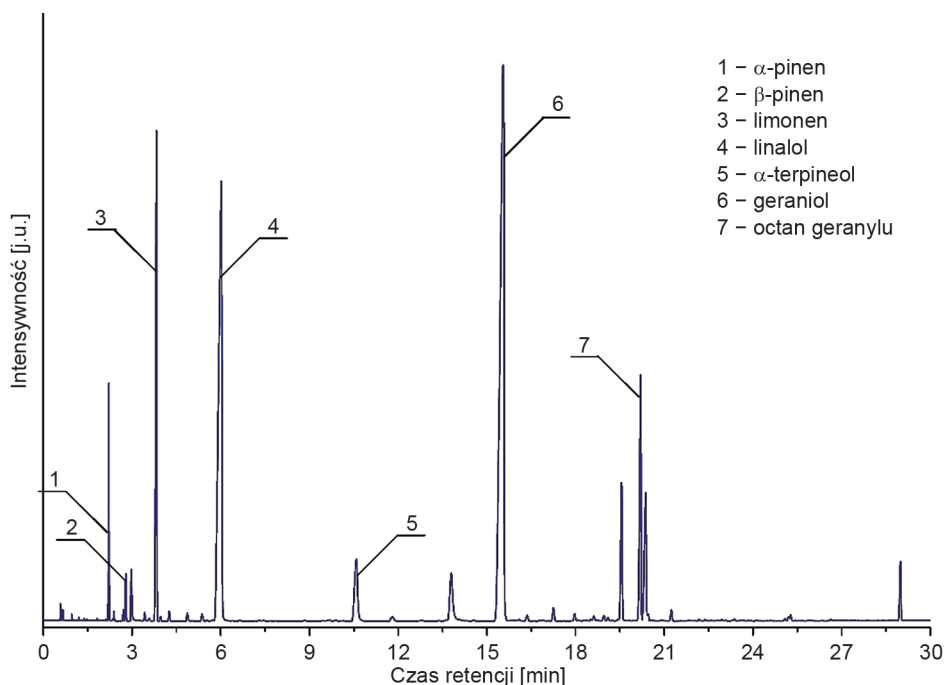
Charakterystycznymi związkami, których obecność stwierdzono w olejku nerolowym, są ponadto związki terpenowe takie jak: β-pinen, limonen, α-terpineol, geraniol, octan linalylu, nerolidol i farnezol [134, 135]. Natomiast połączeniem chemicznym, które odpowiada za jego zapach, jest składnik zawierający w swojej strukturze azot, a mianowicie antranilan metylu. Wymagania, jakie musi spełnić olejek nerolowy, zostały podane w normie ISO 3517:2012 [136]. Przykładowy chromatogram olejku nerolowego zaprezentowano na rys. 53.

Olejek z kwiatów pomarańczy znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym i w aromaterapii. Jednym z pierwszych produktów kosmetycznych za-

wierających olejek była woda toaletowa, która została stworzona na przełomie XVII i XVIII wieku. Również obecnie jest on składnikiem wielu produktów z tej grupy, a także innych ekskluzywnych wyrobów perfumeryjnych. Jako przykład można podać wodę kolońską Baldessarini (Hugo Boss).

Olejek nerolowy zawiera bergapten, którego zawartość w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 15 ppm. Zalecana zawartość olejku nerolowego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 4%.

W przemyśle spożywczym olejek nerolowy stosowany jest jako aromat w wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, gumach do żucia, mrożonych produktach mlecznych, lodach owocowych oraz cukierkach twardych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku nerolowego w ilości 16 ppm znajduje się w wyrobach wypiekanych [133].



Rys. 53. Przykładowy chromatogram handlowego olejku nerolowego

Tradycyjna medycyna chińska używała olejku z kwiatów pomarańczy w leczeniu dolegliwości związanych z trawieniem i bezsennością. Natomiast w aromaterapii działanie olejku nerolowego polega na działaniu antydepresyjnym i uspokajającym. Ponadto stosowany jest w różnego rodzaju preparatach dla osób z problemami skóry. Normalizuje bowiem wydzielanie sebum – szczególnie polecany jest do cery tłustej, sprawdza się w przeciwtrądzikowych i normalizujących preparatach do twarzy,

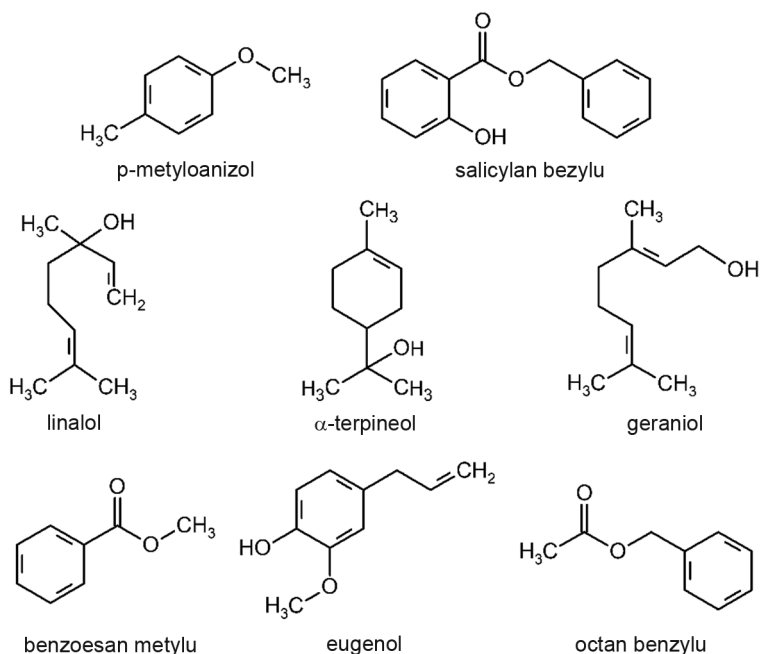
matowi i wygładza skórę. W przypadku cery suchej pomaga przywrócić jej odpowiednie nawilżenie i elastyczność, jest również doskonały w pielęgnacji skóry z poękanyymi naczynkami krwionośnymi [137].

#### 8.1.4. OLEJEK Z YLANG-YLANG

Olejek ylang-ylang nazywany też ylangowym otrzymywany jest z kwiatów jagodlinu wonnego zwanego również drzewem kanangowym (*Cananga odorata*). Roślina ta pochodzi z terenów Azji Wschodniej, gdzie była znana już w latach 60. XIX wieku. W 1770 roku Francuzi przywieźli jej sadzonki na wyspę Reunion. Obecnie jagodlin wonny uprawiany jest głównie na wyspach Oceanu Indyjskiego m.in. na Madagaskarze, Reunion, Komorach, Sumatrze, Jawie i wyspie Majotta, a także na Filipinach [138]. Przed I wojną światową głównym producentem tego olejku były Filipiny, gdzie ylang-ylang nazywany był często kwiatem kwiatów [139]. Jego roczna produkcja osiągała wartość 100 ton. Obecnie największym producentem są Wyspy Komory (od zakończenia I wojny światowej). Szacuje się, że 50–65% dostępnego w handlu olejku pochodzi właśnie z tych wysp i jest, po olejku goździkowym, ich najważniejszym produktem eksportowym. Pozostały olejek ylangowy pozyskiwany jest na wyspie Majotta (10–20 ton/rok) oraz na Madagaskarze (20–25 ton/rok). Jednymi z największych jego importerów są Francja i Stany Zjednoczone [138]. Wraz z jaśminowym, różanym i nerolowym zaliczany jest do grupy kilku najważniejszych olejków eterycznych otrzymywanych z kwiatów i wytwarzanych na dużą skalę [140]. Olejek ylangowy ma intensywny zapach słodko-kwiatowy z delikatną nutą korzenną. Jego zapach zalicza się do nuty środkowej (serca), a wyczuwany jest przez 140 godzin. Z surowca roślinnego pozyskuje się go na drodze łagodnej destylacji z parą wodną. W wyniku tego procesu otrzymuje się nawet pięć frakcji różniących się stopniem czystości i składem, co w sposób bezpośredni przekłada się na zapach. Są to frakcje o ekstra wysokiej czystości (ES), ekstra czystości (E) oraz pierwszej (P), drugiej (D) i trzeciej (T) klasie czystości. W ten sposób produkowany jest olejek na wyspach Komorach. Na rodzaj otrzymanego olejku wpływa w znaczący sposób czas prowadzenia procesu destylacji z parą wodną. Krótszy czas sprzyja powstawaniu frakcji o wysokim stopniu czystości. Obecnie na Komorach następują zmiany polegające na zmniejszeniu ilości produkowanego olejku do 40 ton/rok oraz zmniejszeniu liczby jego odmian z pięciu do dwóch. Będzie to olejek HQ – wysokiej jakości (połączenie frakcji ES, S i P) oraz BQ – podstawowej czystości (suma frakcji D i T). Natomiast w pozostałych miejscach (wyspy Majotta i Madagaskar) zwykle uzyskiwane są tylko trzy frakcje [140]. Sumaryczna wydajność pozyskiwania wszystkich frakcji z kwiatów drzewa kanangowego wynosi 2% (ze 100 kg kwiatów uzyskuje się 2 kg olejku). Bez dzielenia na frakcje otrzymujemy tzw. olejek kanangowy, którego cena wynosi około 150 dolarów za 1 kg [114] – jest dużo niższa od olejku ylang-ylang. Jak wspomniano powyżej handlowe frakcje olejku ylangowego różnią się składem. W pierwszej

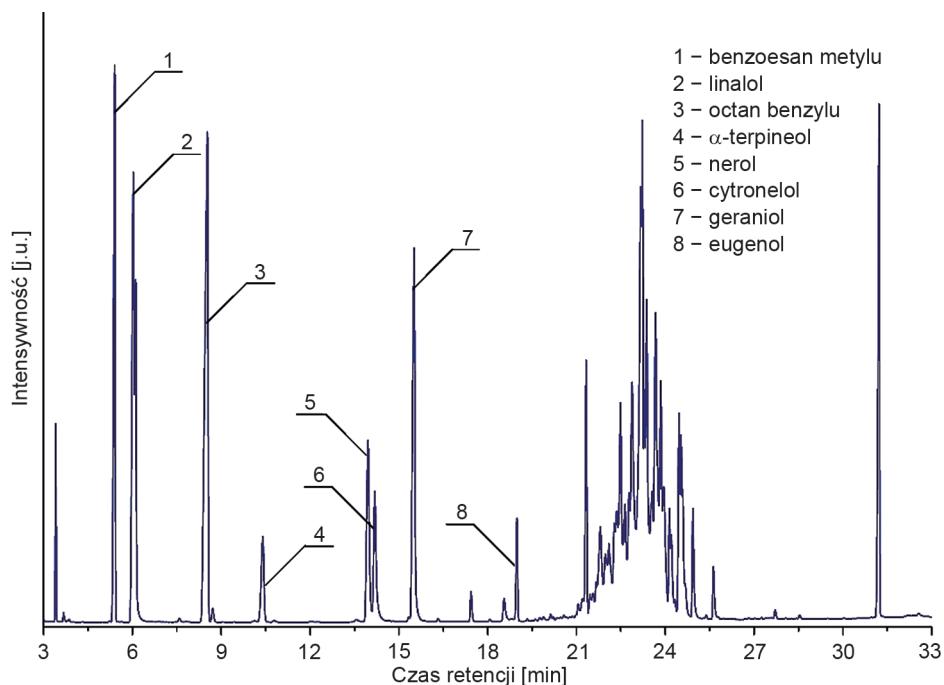
frakcji występują związki bardzo lotne, takie jak estry, aldehydy i alkohole. Znajduje ona zastosowanie głównie w aromaterapii i w perfumerii. Natomiast ostatnia frakcja bogata jest w składniki mniej lotne, którymi w tym przypadku są seskwiterpiny [141]. Olejek ylangowy ma zapach kwiatowo-orientalny z nutami owocowymi. Jego trwałość wynosi 140 godzin [142].

Może on zawierać ponad 100 składników w różnych ilościach [143]. Nie wszystkie z nich są bezpośrednio odpowiedzialne za jego charakterystyczny zapach. Tylko kilka związków jest najbardziej istotnych – są to mianowicie: p-metyloanizol, salicylan metylu (medyczny zapach), linalol,  $\alpha$ -terpineol, geraniol (kwiatowy), benzoosan metylu, eugenol (korzenno-balsamiczny), octan benzylu (owocowy),  $\delta$ -kadinen i  $\beta$ -kariofilen (drzewny). Jakość oleju zwiększa się wraz z zawartością lekkich związków tlenowych (etery, estry, pochodne fenolowe) (rys. 54) takich jak: p-metyloanizol, linalol, benzoosan metylu, salicylan benzylu czy też octan benzylu. Pozostałe składniki nie mają wpływu na zapach oleju ylangowego [144, 145]. Wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz składu oleju z ylang-ylang zostały zawarte w normie ISO 3063:2004 [146]. Przykładowy chromatogram zaprezentowano na rys. 55.



Rys. 54. Wybrane składniki oleju ylangowego

Olejek ylangowy obecnie jest najbardziej dostępnym i powszechnym kwiatowym olejkiem eterycznym. Znajduje zastosowanie nie tylko w produktach kosmetycznych, ale także spożywczych i w aromaterapii [147].



Rys. 55. Przykładowy chromatogram handlowego olejku ylangowego

W pierwszym przypadku bardzo często używany jest w produktach z mieszanką z olejkim kokosowym. W klimacie tropikalnym olejek z ylang-ylang stosowany jest w preparatach do ochrony włosów przed zniszczeniem słońcą wodą.

Jednak największym beneficjentem jest przemysł zajmujący się wytwarzaniem różnego rodzaju produktów perfumeryjnych. Dotyczy to szczególnie wyrobów z tzw. wyższej półki z wiodącymi nutami zapachowymi kwiatowymi i orientalnymi. Jako przykład można podać chociażby Chanel No. 5, gdzie jest jednym ze składników razem z olejkim różanym i absolutem z jaśminu. Przy tworzeniu perfum ylang-ylang świetnie komponuje się z bergamotą, grejpfrutem, lawendą oraz drzewem sandałowym.

Oprócz wspomnianego Chanel No. 5 można ten olejek znaleźć w takich wyrobach jak: Coco Mademoiselle (Chanel), J'adore Extrait de Parfum (Dior), Cashmere Mist Luxe (Donna Karan), J'adore L'absolu (Dior), Samsara (Guerlain), Organza First Light (Givenchy), Oscar Celebration (Oscar de la Renta), CK One Scene (Calvin Klein), Classique (Jean Paul Gaultier), Versace Essence Emotional (Versace), Jungle L'Elephant (Kenzo), 5th Avenue (Elizabeth Arden), Amethyst (Lalique) i wielu innych. Ponadto olejek z ylang-ylang stosowany jest w wielu wyrobach kosmetycznych, np.: mydłach, szamponach, żelach do kąpieli, preparatach do golenia, pastach do zębów czy też kremach.

Należy pamiętać, że olejek z kwiatów ylang-ylang zawiera w swoim składzie związki uznane za potencjalne alergeny. Wśród nich można wymienić chociażby benzoesan benzylu, salicylan benzylu, geraniol, farnesol oraz eugenol. Z tego powodu zgodnie z zaleceniami maksymalna ilość (5% w końcowym produkcie) omawianego olejku może być zastosowana w produktach należących do kategorii 9, a mianowicie w mydłach, szamponach czy też odświeżaczach powietrza w postaci aerozoli.

W przemyśle spożywczym olejek ylangowy używany jest jako dodatek do wybranych napojów i deserów, np. napojów bezalkoholowych, wyrobów wypiekanych i gum do żucia. Zalecana przez FEMA maksymalna ilość tego olejku nie powinna przekraczać 25 ppm (gumy do żucia) [142].

Aromaterapeutyczne działanie olejku z ylang-ylang polega na wzmacnianiu układu nerwowego, łagodzeniu stresu i napięć nerwowych, uspokajaniu i odprężaniu. Jest pomocny w pozbyciu się bezsenności, dobry na ból głowy i wysokie ciśnienie, przyspiesza gojenie się ran (związki zawarte w ylang-ylang mają właściwości przeciwzapalne i antyseptyczne).

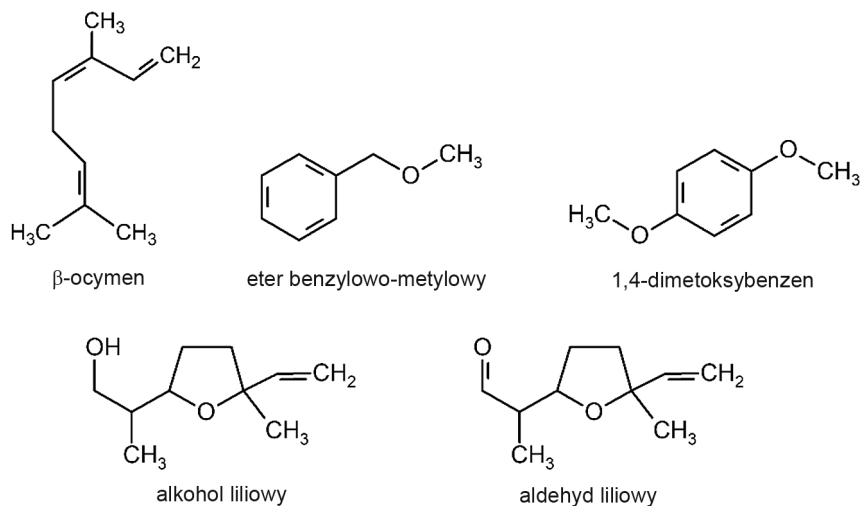
#### 8.1.5. OLEJEK Z LILAKA POSPOLITEGO

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z lilaka pospolitego (*Syringa vulgaris*), rośliny z rodziny oliwkowatych o charakterystycznych niebieskawioletowych kwiatach. Jest bardzo często, choć błędnie, nazywany bzem. Nadmienić należy, że ze znanym nam bzem nie ma nic wspólnego, jest to bowiem całkowicie inny gatunek. Jest rośliną dekoracyjną często sadzoną w ogrodach. Lilak pospolity pochodzi z Półwyspu Bałkańskiego, gdzie został przywieziony przez Turków z Anatolii. Około roku 1560 ambasador Świętego Cesarstwa Rzymskiego Narodu Niemieckiego w Imperium Osmańskim wysłał do Wiednia kilka sztuk tej rośliny, co zapoczątkowało jej rozprzestrzenienie się na obszarze całej Europy [148]. Obecnie można ją spotkać na terenach wschodniej Azji, w południowo-wschodniej Europie, Afryce Północnej (szczególnie w Egipcie), w Stanach Zjednoczonych od Nowego Jorku do Dakoty Północnej oraz na południu po Georgię i Kansas.

Olejek z lilaka pospolitego otrzymywany jest w procesie hydrodestylacji lub destylacji z parą wodną realizowaną w łagodnych warunkach. Podobnie jak we wszystkich przypadkach olejków kwiatowych na jakość otrzymanego produktu wpływa jakość kwiatów, temperatura, pora roku i dnia. Zwykle surowiec do destylacji pozyskiwany jest w godzinach porannych, kiedy stężenie związków zapachowych w roślinie jest największe [149].

Głównym składnikiem olejku z lilaka pospolitego jest  $\beta$ -ocymen (izomery cis i trans). Ponadto zawiera również eter benzylowo-metylowy, aldehyd liliowy i alkohol liliowy (oba posiadające dwie pary enancjomerów) oraz 1,4-dimetoksybenzen (rys. 56) [150, 151].

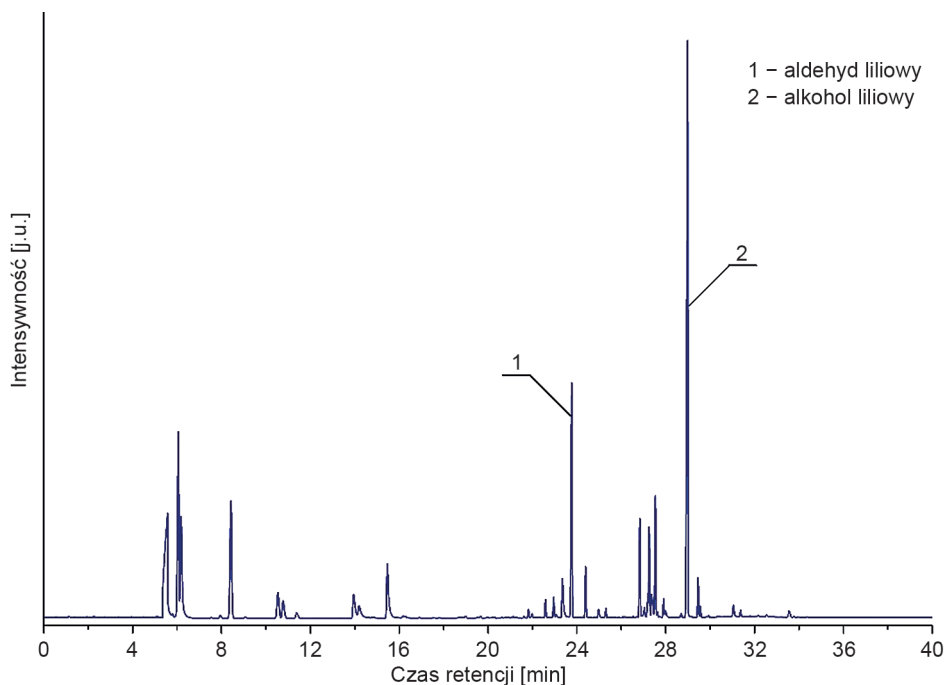




Rys. 56. Wybrane składniki olejku z lilaka pospolitego

Przykładowy chromatogram handlowego olejku otrzymanego z lilaka pospolitego przedstawiono na rys. 57.

Olejek ten znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, szczególnie w produkcji wyrobów perfumeryjnych oraz w aromaterapii. W przemyśle perfume-



Rys. 57. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z lilaka pospolitego

ryjnym olejek z lilaka pospolitego stosowany jest jako składnik kwiatowych kompozycji zapachowych w wyrobach takich jak: En Passant (Frederic Malle), Orange Blossom, Lilac & Jasmine (Antica Farmacista), Lilac (Demeter), French Lilac (Pacifica), Lilac (Caswell Massey), Eau de Cologne 1920: Lilas (Jardin de France), Lilas Mauve (Yves Rocher), Pur Desir De Lilas (Yves Rocher), Guilty Platinum (Gucci) 5th Avenue (Elizabeth Arden) Aqua Allegoria Angelique Lilas (Guerlain) czy też Muse (Oriflame).

Jednak przede wszystkim jest on stosowany w aromaterapii. Przynosi spokój, pomaga pozbyć się negatywnej energii, daje poczucie harmonii, ukojenia oraz wyzwala pokłady kreatywności. Pomocny jest w leczeniu stanów lękowych i depresji. Stosowany w kosmetyce jako składnik kremów pomaga leczyć wypryski, przebarwienia oraz poprawia jędrność i elastyczność skóry [152].

### 8.1.6. OLEJEK LAWENDOWY

Olejek lawendowy należy do jednych z najbardziej popularnych olejków eterycznych znajdujących zastosowanie w różnych dziedzinach. Lawenda pochodzi z wapiennych obszarów w basenie Morza Śródziemnego. Obecnie dziko rośnie na terenach Afryki Północnej, w krajach śródziemnomorskich, Europie Centralnej i Wschodniej oraz Indiach Zachodnich. Uprawiana była już przez starożytnych Greków i Rzymian, a także w czasach elżbietańskich.

Spośród gatunków lawendy najważniejsze są: lawenda wąskolistna inaczej zwana lekarską (*Lavandula angustifolia*), lawenda spika (*Lavandula latifolia*), lawenda francuska (*Lavandula stoechas*) oraz lawandyna (*Lavandula intermedia*) [153]. Pierwszy z wymienionych gatunków rośnie dziko na wysokości od 600 do 1500 m n.p.m., drugi wymaga regionów cieplejszych i niżej położonych [154, 155]. Z tych dwóch gatunków lawendy otrzymywany jest olejek eteryczny w wyniku destylacji z parą wodną świeżo ściętych wierzchołków kwiatów, czasem również i łądyg. Czwarty gatunek opisany zostanie w kolejnym rozdziale (8.1.7.) dotyczącym olejku lawandynowego. Gatunek trzeci nie jest stosowany do otrzymywania olejków.

Warunki prowadzenia procesu mają wpływ na skład i jakość olejków z lawendy. W przypadku zbyt wysokiej temperatury może dojść do przekształcenia związków zapachowych zawartych w materiale roślinnym w substancje, których obecność w produkcie końcowym nie jest wskazana [156]. Jak w przypadku każdego olejku warunki pogodowe wpływają będą na wydajność jego otrzymywania. Może się on zmieniać z sezonu na sezon. Zmianie może ulegać nie tylko ilość, jaką otrzymujemy, ale również i jakość produktu destylacji. Olejek lawendowy pozyskiwany jest z lawendy wąskolistnej, natomiast z lawendy spiki uzyskujemy tzw. olejek spikowy. Głównymi producentami olejku lawendowego są: Bułgaria, Francja, Anglia, kraje byłego Związku Radzieckiego i byłej Jugosławii, Stany Zjednoczone, Kanada, Południowa Afryka, Tanzania, Włochy i Hiszpania. Z tej grupy większość dostęp-

nego na rynku olejku lawendowego pochodzi z terenów Bułgarii i Francji [157]. Światowa produkcja olejku lawendowego otrzymanego ze wszystkich odmian lawendy wynosi około 1300 ton/rok. Obecnie Bułgaria jest największym jego producentem [155]. Uprawa lawendy wąskolistnej w Bułgarii rozpoczęła się w 1903 roku na terenach Eksperymentalnej Stacji dla Roślin Aromatycznych (obecnie znanej pod nazwą: Instytut Badawczy Róż, Roślin Aromatycznych i Leczniczych) znajdującej się niedaleko Kazanłyku w Dolinie Róż. Nasiona do pierwszych upraw przywieziono z Francji [158]. Wielkość produkcji w tym kraju kształtuje się na poziomie 350 ton/rok, a planowane jest zwiększenie produkcji prawie dwukrotnie – do ok. 600 ton/rok [114]. W produkcji olejku lawendowego Bułgaria wyprzedziła Francję, w której powierzchnie upraw lawendy wąskolistnej zostały znacznie zmniejszone na korzyść lawandy [155]. Lawenda do celów przemysłu perfumeryjnego jest uprawiana tylko w Europie, przede wszystkim w Bułgarii i we Francji (głównie w Prowansji). W tym przypadku wytwarzane jest ok. 200–250 ton/rok. Z 1 ha lawendy otrzymuje się około 15–20 kg olejku eterycznego. Cena olejku z lawendy wąskolistnej wynosi 125 dolarów za 1 kg w przypadku olejku pochodzącego z terenów byłego związku Radzieckiego, 135 za ten wyprodukowany w Bułgarii oraz ponad 200 w przypadku tego wytworzonego w Prowansji (Francji) [114].

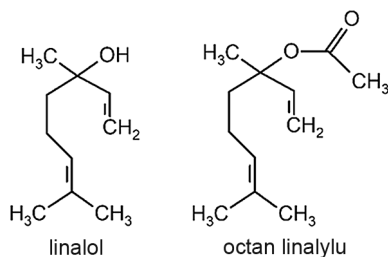
Lawenda spika uprawiana jest w Hiszpanii, ale dzikorosnącą można spotkać w wielu krajach śródziemnomorskich. Światowa produkcja olejku pozyskanego z tego gatunku lawendy wynosi od 150–200 ton/rok [154].

Olejek lawendowy przechowywany we właściwy sposób (w ciemnym miejscu, bez dostępu powietrza, niewystawiony na działanie ciepła i metali ciężkich) zachowuje swoje cenne właściwości przez okres od 6 miesięcy do 2 lat. Niewłaściwie magazynowany staje się ciemniejszy i bardziej lepki w porównaniu do świeżego olejku. Najlepszymi opakowaniami są te wykonane z aluminium powlekanego teflonem, ciemnego szkła lub ceramiki.

Olejek z lawendy wąskolistnej ma przyjemny ziołowo-kwiatowy zapach zaliczany do nuty górnej (głowy). Jest on wyczuwalny tylko 12 godzin [159]. Głównymi jego składnikami są octan linalyłu oraz linalol (rys. 58) [160]. Ponadto w olejku stwierdzono obecność  $\beta$ -ocymenu (zwykle występuje zarówno izomer cis, jak i trans), 1,8-cyneolu, terpinen-4-olu, kariofilenu, kamfory, a nawet śladowe ilości pochodnych kumaryn. Podobnie jak w przypadku wszystkich olejków eterycznych lokalizacja upraw ma wpływ na jakość otrzymanego olejku. Dotyczy to nie tylko samego materiału roślinnego, ale również warunków prowadzenia procesu destylacji. Lawenda uprawiana i destylowana na wyższej wysokości (600 do 1500 m) cieszy się renomą lawendy o najwyższej jakości. Dzieje się tak dlatego, że destylarnie położone na wyższych wysokościach produkują olejek w 92–93°C zamiast 100°C, dzięki czemu wytwarzają olejek z wyższą zawartością octanu linalyłu. Nawet niewielkie w tym przypadku obniżenie temperatury powoduje, że hydroliza estru zachodzi znacznie wolniej [153]. Wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz skła-

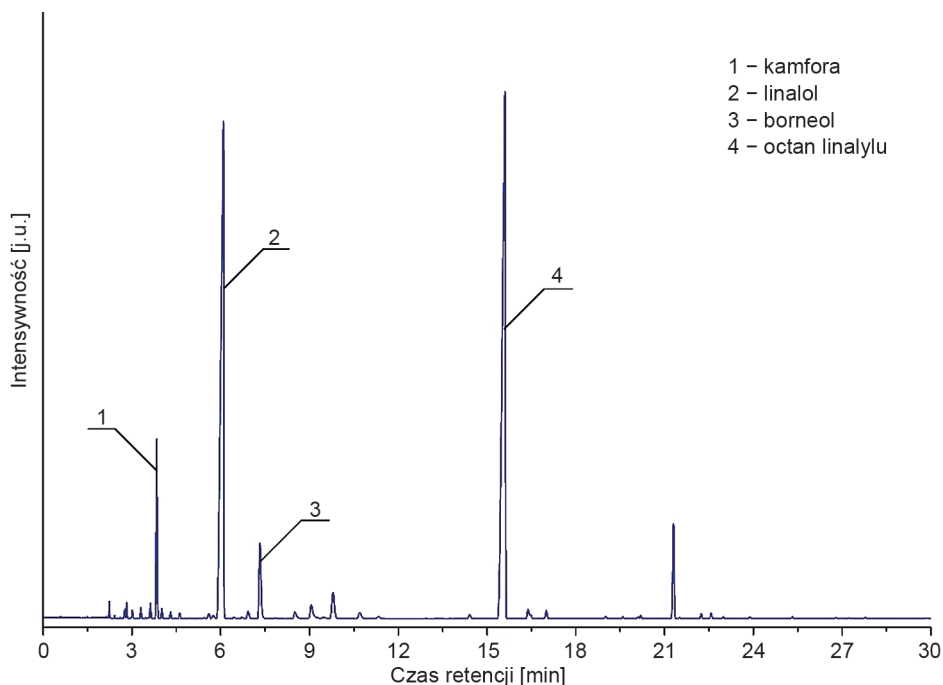
du olejku lawendowego zależnie od źródła pochodzenia zawarte zostały w normie ISO 3515:2002 [161]. Olejek lawendowy jest jednym z najpowszechniej fałszowanych olejków eterycznych poprzez:

- dodanie olejku z lawandyny,
- zastąpienie olejkiem z lawandyny,
- dodanie syntetycznego linalolu i octanu linalyłu,
- dodanie linalolu i octanu linalyłu z innych źródeł naturalnych [153].



Rys. 58. Wybrane składniki olejku lawendowego

Przykładowy chromatogram handlowego olejku lawendowego zaprezentowano na rys. 59.



Rys. 59. Przykładowy chromatogram handlowego olejku lawendowego

Olejek lawendowy szeroko stosowany jest w wyrobach kosmetycznych, toaletowych, chemii gospodarczej, spożywczych i farmaceutycznych. Znajduje zastosowanie również w aromaterapii. Stosuje się go w produkcji między innymi: mydeł, szamponów, olejków i soli do kąpeli, płynów kosmetycznych, kremów ochronnych, wysokiej jakości wyrobów perfumeryjnych, takich jak wody kolońskie i toaletowe, świec i kadzidełek, zapachowych mieszanek dekoracyjnych i wielu innych. W wyrobach perfumeryjnych olejek lawendowy pojawił się w 1770 roku w produkcji English Lavender firmy Yardley, a następnie już w XX wieku w perfumach o tej samej nazwie, ale wytworzonych przez firmę Atkinsons oraz w 1920 roku w wyrobie sygnowanym przez Yardley o nazwie Old English Lavender [155].

Do II wojny światowej prawdziwy olejek lawendowy był jednym z najważniejszych surowców perfumeryjnych. Istotną rolę odrywają tutaj śladowe ilości niektórych związków, które nadają charakterystyczny zapach olejkowi lawendowemu. Umożliwiło to perfumiarzom zastosowanie go praktycznie we wszystkich bukietach zapachowych przy bardzo niskich kosztach [162]. Do tej pory zapach lawendy ma bardzo silną pozycję na rynku perfumierskim, w szczególności w produktach dla mężczyzn, ale jest również szeroko stosowany jako ważny składnik kompozycji kwiatowo-ziołowych będących elementem perfum i kosmetyków dla kobiet [155]. Oprócz wspomnianych powyżej wyrobów perfumeryjnych zawierających olejek lawendowy można wymienić współczesne produkty takie jak: Lawenda (Miraculum), Cool Water (Davidoff), Higher (Christian Dior), Platinum Egoiste (Chanel), Mon Guerlain (Guerlain), Gentleman edycja 2017 (Givenchy), Dolce&Gabbana pour Homme (Dolce&Gabbana), Sauvage Eau de Parfum (Christian Dior), A\*Men (Thierry Mugler), Emporio Stronger With You (Giorgio Armani) oraz Aspen (Coty).

Olejek lawendowy zawiera tylko niewielkie ilości czynników alergizujących, wśród których wymienić należy geraniol (<1%) i kumarynę (<0,1%). Zalecana przez FEMA zawartość olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 16%.

W przemyśle spożywczym znalazł on zastosowanie jako aromat w produktach takich jak: lawendowe galaretki, gumy do żucia, ciasteczka, lawendowa herbata, miód, sól oraz mieszanki ziołowe stosowane do przygotowywania różnych potraw. Spośród wszystkich produktów spożywczych największa ilość olejku lawendowego, zgodnie z danymi FEMA, może być stosowana w gumach do żucia (220 ppm) [159].

Terapeutycznymi właściwościami tego olejku zainteresował się w latach 20. XX wieku francuski chemik René-Maurice Gattefossé. Kiedy oparzoną rękę zanurzył w olejku lawendowym, rana szybko się zagoiła, nie pozostawiając blizn. Olejek lawendowy ma działanie bakteriobójcze [163]. Jest jednym z najcenniejszych olejków stosowanych w aromaterapii. Uważa się go za tradycyjny lek obniżający poziom stresu i ułatwiający spokojny sen. Przynosi ulgę w migrenowym bólu głowy i zapobiega jego powstawaniu. Dość powszechnie uważany jest za skuteczny i zupełnie naturalny środek w leczeniu przewlekłego lęku i depresji. Pomaga w prawidłowym trawieniu, jest skuteczny w łagodzeniu objawów mdłości lub choroby lokomocyjnej.

### 8.1.7. OLEJEK LAWANDYNOWY

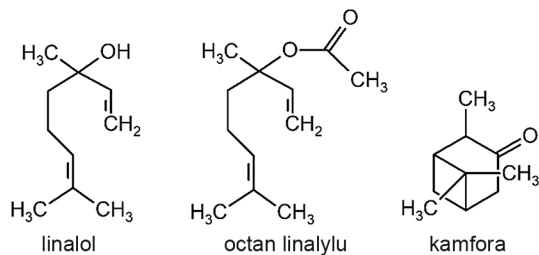
Jak wspomniano w rozdziale 8.1.6, trzecim rodzajem olejku otrzymywanego z lawendy po lawendowym i spikowym jest olejek lawandynowy. W tym przypadku pozyskiwany jest on z lawandyny, inaczej zwanej lawendą wielką (*Lavandula hybrida*), która jest krzyżówką lawendy wąskolistnej (*L. angustifolia*) i lawendy spika (*L. latifolia*). Odmiana ta została stworzona około roku 1900. Lawandyna uprawiana jest głównie w Hiszpanii, Francji, Bułgarii, we Włoszech, na Półwyspie Bałkańskim, w Australii oraz Tasmanii. Roślina ta porasta głównie niziny do 600 m n.p.m. i stanowi 90% wszystkich upraw, gdyż jest mniej wymagająca, jeśli chodzi o warunki glebowe i pogodowe (mrozoodporna). W porównaniu z lawendą wąskolistną wytwarza więcej olejku. Z 1 ha lawandyny można pozyskać od 60 do 150 kg olejku eterycznego. Związane jest to przede wszystkim z tym, że ma ona większy kwiatostan. Z tych też powodów uprawy tego gatunku są pięciokrotnie większe [154, 164].

Światowa produkcja olejku lawandynowego wynosi około 1000 ton/rok. W jego wytwarzaniu przoduje podobnie jak w przypadku olejku lawendowego Bułgaria. Jest on tańszy niż olejek lawendowy. Często więc stosuje się go jako zamiennik. Jako ciekawostkę można podać, że charakterystyczne fioletowe pola, które można zaobserwować, przejeżdżając przez Prowansję, to w większości jest lawandyna, a nie lawenda. Prawdziwa lawenda stanowi ok. 25% upraw.

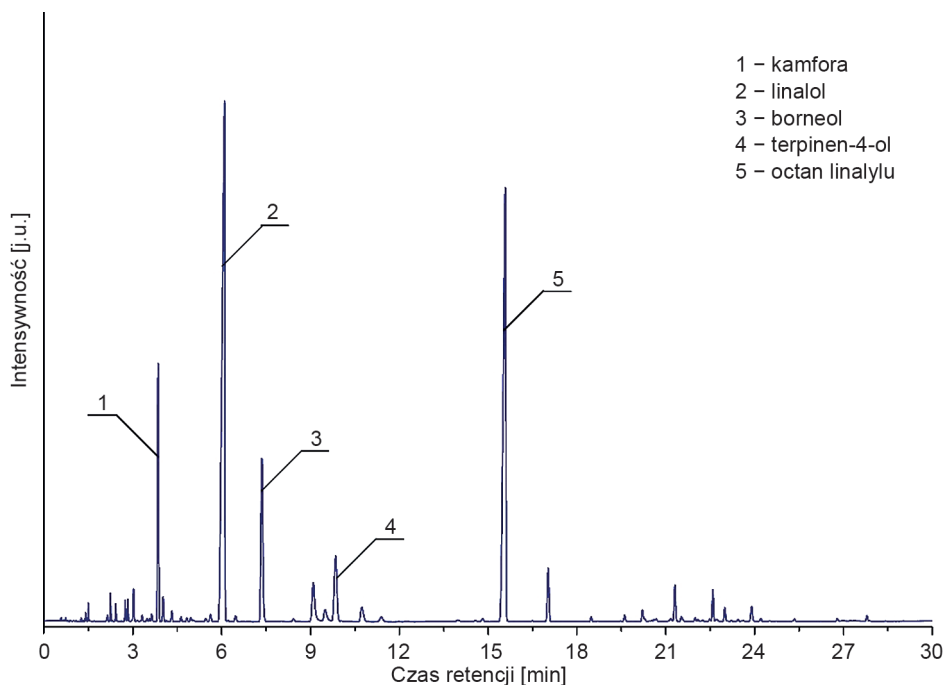
Olejek eteryczny otrzymywany jest z kwiatów w wyniku destylacji z parą wodną. Ma charakterystyczny bladożółtawy kolor i lekko kwiatowy podobny do olejku lawendowego, ale bardziej kamforowy zapach zaliczany do nuty górnej (głowy). W odróżnieniu od olejku lawendowego jest on wyczuwalny przez 216 godzin [165]. Olejek lawandynowy jest nietoksyczny, nie powoduje podrażnień i uczuleń. Głównymi jego składnikami są podobnie jak w oleju lawendowym: linalol oraz octan linalylu (rys. 60). To, co odróżnia go od wspomnianego olejku, to zdecydowanie większa (nawet dziesięciokrotnie) zawartość kamfory, przez co jest uznawany za gorszej jakości i jest nieco tańszy niż olejek z lawend wąskolistnych [166]. Cena 1 kg olejku z lawandyny wynosi około 60 dolarów [114]. Ponadto w jego składzie występują: terpin-1-en-4-ol, borneol, lawandulol oraz eukaliptol (1,8-cyneol). Dokładna charakterystyka olejku z lawendy wielkiej zawarta jest w normie ISO 3054:2017 [167]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku lawandynowego przedstawiono na rys. 61.

Olejek lawandynowy znajduje zastosowanie w kosmetykach, produktach chemii gospodarczej i spożywczych oraz w aromaterapii. Używany jest zwykle jako składnik tańszych wyrobów kosmetycznych, takich jak kremy i płyny kosmetyczne. Służy również jako czynnik zapachowy w mydłach i płynach do prania.

Zgodnie z zaleceniami zawartość tego olejku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 15%.



Rys. 60. Wybrane składniki olejku lawandynowego



Rys. 61. Przykładowy chromatogram handlowego olejku lawandynowego

Przemysł spożywczy stosuje olejek lawandynowy jako aromat m.in. w wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, gumach do żucia i lodach. Największa zalecana przez FEMA ilość może być użyta jako składnik do aromatyzowania wyrobów wypiekanych (18 ppm) [165].

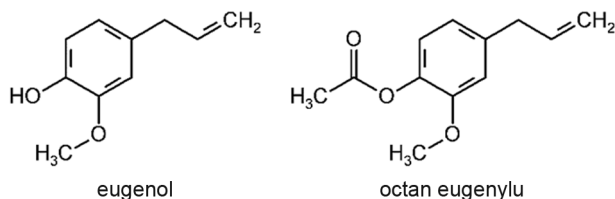
Olejek ma podobne właściwości aromaterapeutyczne do olejku lawendowego. Ma działanie uspokajające, łagodzi stres, reguluje pracę serca. Stosowany jest także w leczeniu przeziębienia, grypy, bólów głowy, przy zapaleniach zatok i oskrzeli oraz przy katarze.

## 8.1.8. OLEJEK Z PĄKÓW GOŹDZIKOWCA

Następny olejek eteryczny otrzymywany jest z nierozkwitłych, wysuszonych pąków kwiatowych wiecznie zielonego goździkowca (*Syzygium aromaticum*, *syn. Eugenia caryophyllus*) należącego do rodziny roślin mirtowatych (*Myrtaceae*). Goździki i olejek goździkowy znane były już w starożytności. Stosowano je w medycynie tradycyjnej w Babilonii, Asyrii, Grecji i Chinach. Goździkowiec rośnie w warunkach tropikalnych, m.in. na wyspach Molukach (inaczej Wyspy Korzenne), we wschodniej Indonezji oraz w Tanzanii, Sri Lance, Indiach, Brazylii, na Madagaskarze, Jamajce i w Gwinei [168]. Największym producentem goździków jest Indonezja, a następnie Madagaskar, Tanzania oraz Sri Lanka [169]. Indonezja jest również największym wytwórcą olejku goździkowego [170]. Cena olejku goździkowego z pąków waha się w przedziale 18–24 dolarów za 1 kg [114].

Olejek goździkowy pozyskiwany jest z rozdrobnionych i wysuszonych pąków, liści i gałązek. Najlepszy jakościowo jest ten pierwszy. Pąki kwiatów goździkowca mogą zawierać od 15 do 21% składników lotnych. Światowa produkcja olejku goździkowego z pąków szacowana jest na około 100 ton, natomiast gorszego jakościowo otrzymywanego z liści i gałązek to nawet 2000 ton. Różnica ta wynika z tego, że olejek pozyskany z liści i gałązek jest przede wszystkim surowcem do produkcji eugenolu. Wszystkie olejki z goździkowca otrzymywane są drogą destylacji z długotrwałą kohobacją (od 8 do nawet 24 godzin), która umożliwia zwiększenie wydajności pozyskiwania do 18%. Olejek goździkowy z pąków ma zapach korzenny zaliczany do nuty środkowej (serca), który po zaaplikowaniu na bloter wyczuwalny jest przez 188 godzin [171].

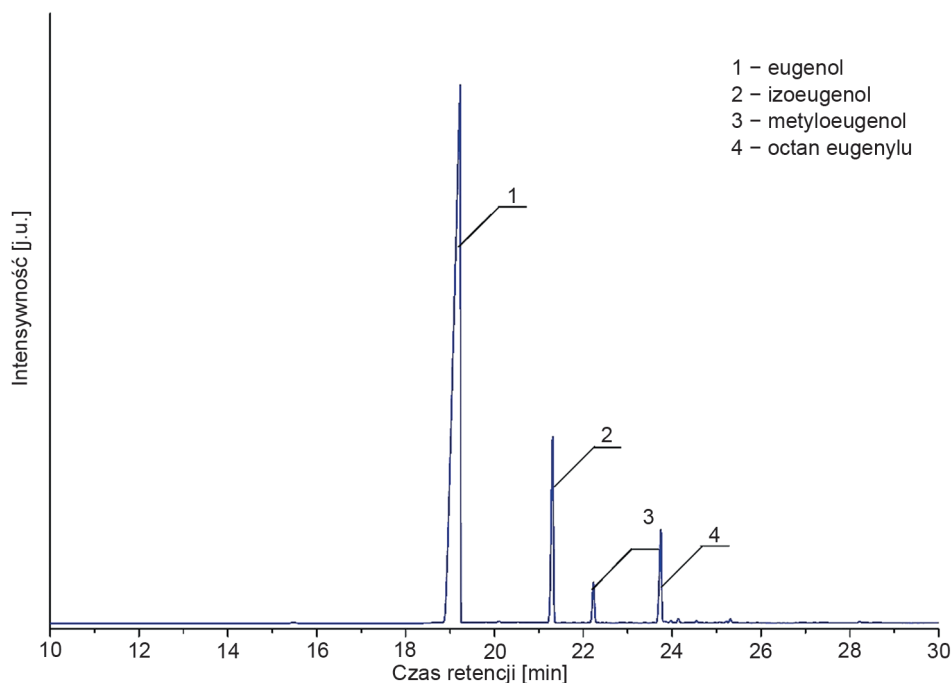
Głównym składnikiem olejku goździkowego z pąków jest eugenol (w niektórych przypadkach nawet powyżej 90% wszystkich składników) [172]. Ponadto występuje w nim octan eugenylu (od kilku do kilkunastu procent),  $\beta$ -kariofilen, metyleugenol i izoeugenol oraz farnesol (do 2%) (rys. 62). Wymagania dotyczące olejku goździkowego z pąków zapisano w normie ISO 3142:1997 [173].



Rys. 62. Wybrane składniki olejku goździkowego z pąków

Przykładowy chromatogram olejku goździkowego z pąków zaprezentowano na rys. 63.





Rys. 63. Przykładowy chromatogram handlowego olejku goździkowego z pąków

Olejek goździkowy znajduje zastosowanie jako składnik preparatów przeciwbakteryjnych i przeciwbólowych, w dentystyce do odkażania jamy ustnej i łagodzenia bólu zębów. Jest również naturalnym repelentem odstraszającym owady.

Przemysł kosmetyczny stosuje go do wytwarzania wyrobów perfumeryjnych szczególnie o charakterze orientalnym. Wśród produktów zawierających ten olejek można wymienić: Hugo Man (Hugo Boss), Classic Blase (Eden), Green Tea (Elizabeth Arden), Arabie (Serge Lutens) czy też Chamade (Guerlain). Olejek pąków goździkowca zawiera związki, które są potencjalnymi alergenami. Przede wszystkim jest to eugenol, którego zawartość w oleju może przekraczać 90%, a także farnesol (do 2%), izoeugenol, alkohol benzylový oraz benzaldehyd. Z tego też powodu zalecana zawartość olejku goździkowego z pąków nie powinna przekraczać 6%.

Olejek goździkowy, podobnie jak wysuszone pąki, stosowany jest bardzo często w produktach spożywczych. Można wśród nich wymienić np.: wyroby wypiekane, napoje alkoholowe i bezalkoholowe, gummy do żucia, mieszanki przyprawowe, lody owocowe, galaretki, konfitury oraz produkty mięsne. Spośród wymienionych grup produktów spożywczych największa zalecana przez FEMA ilość olejku goździkowego z pąków może być stosowana w gumach do żucia (1800 ppm) [171].

Aromaterapeutyczne działanie olejku goździkowego z pąków polega na wzmacnianiu systemu immunologicznego, pobudzaniu i rozjaśnianiu umysłu i likwidowaniu zmęczenia umysłowego.

## 8.2. OLEJKI ETERYCZNE OTRZYMYWANE Z OWOCÓW

Większość olejków należących do tej grupy pozyskiwana jest poprzez wytlaczanie z tzw. naowocni, zwanej potocznie skórką. Jako surowiec stosowana jest skórka owoców takich jak: pomarańcza, cytryna, limonka, bergamotka, grejpfrut i mandarynka. Należy nadmienić, że w tym przypadku olejki eteryczne pozyskiwane są *de facto* z odpadu powstającego w trakcie produkcji cytrusowych soków owocowych. Z tego też powodu na cenę olejku wpływ mają nie tylko warunki pogodowe (większe stężenie olejku w gruczołach olejkodajnych), ale także popyt na cytrusowe soki owocowe. Pomimo że większość olejków eterycznych z tej grupy otrzymywana jest z owoców cytrusowych, to godne uwagi są wyjątki od tej reguły, a mianowicie olejki z werbeny egzotycznej (*Litsea cubeba*), wanilii, arganii żelaznej, jagód jałowca, owoców różnych gatunków anyżu czy też kminku.

### 8.2.1. OLEJEK Z POMARAŃCZY SŁODKIEJ

Olejek otrzymywany z pomarańczy słodkiej (*Citrus sinensis*) wywodzi się z Chin, gdzie owoc ten stosowany był w medycynie tradycyjnej. W tym kraju olejek znany jest od 4000 lat. W roku 1450 włoscy kupcy sprowadzili owoce do krajów basenu Morza Śródziemnego, natomiast Krzysztof Kolumb w 1493 roku zabrał w trakcie swojej drugiej podróży na Haiti i Karaiby między innymi nasiona pomarańczy. W 1520 roku pierwsze drzewka pomarańczowe zostały przywiezione do Europy przez portugalskich odkrywców. Stąd też wywodzi się pierwotna nazwa owocu – pomarańcza portugalska. Hiszpanie w drugiej połowie XVI wieku rozpropagowali te rośliny w swoich koloniach w Ameryce Południowej i Meksyku. Obecność plantacji drzewek pomarańczowych na terenie obecnych Stanów Zjednoczonych zawdzięczamy hiszpańskiemu odkrywcy Juanowi Ponce de Leónowi, który przywiózł pierwsze egzemplarze na Florydę około roku 1513 [174].

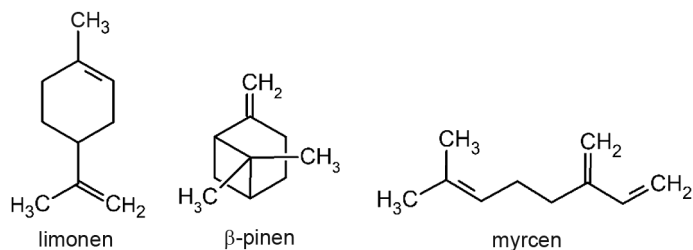
Obecnie uprawiane są m.in. we Włoszech (Sycylia), Francji oraz w Stanach Zjednoczonych (Kalifornia), Izraelu, Brazylii, Meksyku, Argentynie, Hiszpanii, Chinach, Japonii i na Cyprze [175]. Światowa produkcja pomarańczy w latach 2018/2019 szacowana jest na 267 mln ton, z takiej ilości można wyprodukować 18 690 ton koncentratu pomarańczowego. Jest on olejkami stosunkowo tanim, bo cena za 1 kg to tylko 8–12 dolarów [114].

Olejek pomarańczowy otrzymywany jest przez wyciskanie na zimno skórek owoców pomarańczy przed lub po wyciśnięciu soku. Wydajność olejku wynosi od 0,3 do 0,5%.

Zatem tak jak wszystkie cytrusowe olejki eteryczne pozyskiwany jest z odpadów. Oczywiście ma to również wpływ na cenę produktu końcowego, która jest uzależniona od popytu na sok pomarańczowy. Obecnie jest to jeden z najpopularniejszych soków owocowych, zatem producenci olejku pomarańczowego mogą liczyć na stały

dopływ surowca do jego tłoczenia. Szacuje się, że około 40% pomarańczy dostępnych na rynku przetwarzanych jest w celu uzyskania soku i olejku eterycznego. Pozostałe 60% służy bezpośrednio do konsumpcji. Duża ilość przerabianych pomarańczy ma wpływ na wielkość światowej produkcji tego olejku i jego cenę – sprawia, że jest bardzo tani. Olejek pomarańczowy produkowany jest w największej ilości spośród wszystkich olejków eterycznych (30% udziału rynku). Szacuje się, że jego wielkość produkcji wynosi około 50 000 ton/rok (wszystkich 178 000 ton/rok).

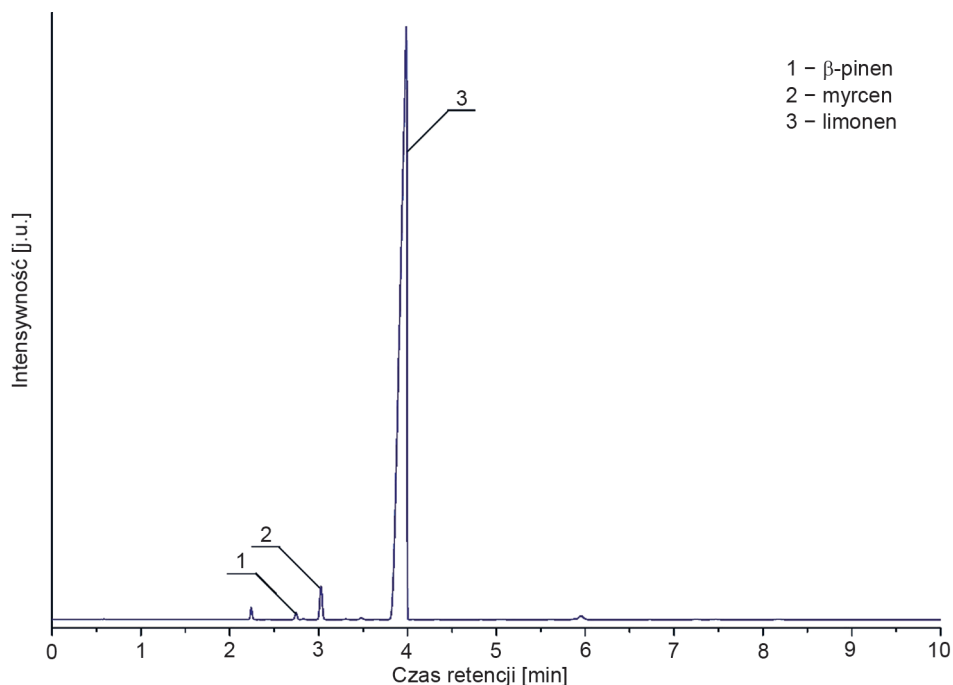
Olejek z pomarańczy słodkiej ma kolor od żółtego do pomarańczowego, lepkość porównywalną do wody i zapach cytrusowy zaliczany do nuty górnej (głowy), jest on wyczuwalny po naniesieniu na bloter przez 140 godzin [176]. W olejku tym dominuje węglowodór terpenowy występujący we wszystkich cytrusowych olejkach eterycznych, a mianowicie limonen [175]. Oprócz wspomnianego związku można w nim znaleźć  $\beta$ -pinen oraz myrcen (rys. 64). Olejek pomarańczowy może zawierać również śladowe ilości pochodnych kumaryny. Wymagania dotyczące olejku pomarańczowego zawarte są w normie ISO 3140:2011 [177]. Przykładowy chromatogram olejku z pomarańczy słodkiej zaprezentowano na rys. 65.



Rys. 64. Wybrane składniki olejku pomarańczowego

Jego duża popularność wynika przede wszystkim z tego, że dobrze miesza się z wieloma innymi olejkami uzyskanymi np. z bergamotki, grejpfruta, cytryny, czarnego pieprzu, cynamonu, goździków, kolendry, jałowca, jaśminu, paczuli, kwiatów pomarańczy, róży, liści pomarańczy, werbeny egzotycznej, geranium, drzewa różanego, drzewa sandałowego, wetiweru, żywicy olibanowej i ylang-ylang.

Olejek z pomarańczy słodkiej stosowany jest w celach spożywczych, kosmetycznych, farmaceutycznych i aromaterapeutycznych. Największe ilości zużywane są przez przemysł spożywczy do produkcji: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, płatków śniadaniowych, przypraw (słynny olejek pomarańczowy do ciast i deserów), gum do żucia, galaretek i lodów. Największe zalecane przez FEMA ilości tego olejku mogą znaleźć się w gumach do żucia (4200 ppm) [176]. Nadmienić należy, że są to jedne z większych ilości, jakie mogą być stosowane w produktach spożywczych spośród wszystkich stosowanych w tym przemyśle olejków eterycznych.



Rys. 65. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z pomarańczy słodkiej

Olejek stosowany jest także w przemyśle kosmetycznym jako składnik na przykład: wyrobów perfumeryjnych, szamponów, mydeł, kremów i balsamów, odżywek oraz płynów do kąpieli. Używany jest w preparatach do cery tłustej, dojrzałej i mieszanej. Bardzo często stosowany jako składnik kremów i balsamów do ciała o świeżym zapachu. W wyrobach perfumeryjnych znalazł on zastosowanie między innymi w: Miss Dior Cherie L'Eau (Dior), Moschino Funny! (Moschino) oraz Marry me! (Lanvin).

Obecność pochodnych kumaryny powoduje, że olejek ten ma właściwości fototoksyczne. Zalecana ilość olejku pomarańczowego w przypadku produktu pozostającego na skórze powinna być większa niż 2% w produkcie końcowym. Natomiast rekomendowana jego zawartość w koncentracie zapachowym nie może przekraczać 10%.

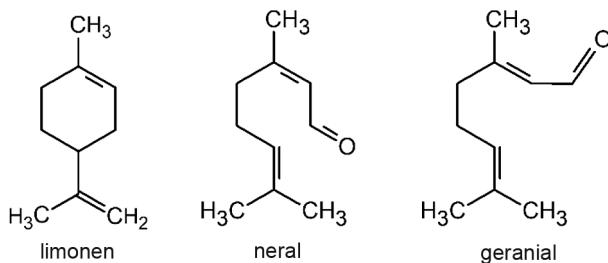
Olejek z pomarańczy słodkich działa wykrztuśnie, żółciopędnie, rozkurczowo oraz pobudza wydzielanie soków trawiennych. Jako antyseptyk znalazł zastosowanie w chorobach jamy ustnej i górnych dróg oddechowych. Jego aromaterapeutyczne właściwości polegają na działaniu uspokajającym, przeciwdepresyjnym i ułatwiającym zasypianie. W tym celu może być stosowany do kąpieli relaksujących i w nawilżaczach powietrza. W czasie kąpieli lub masażu uwalnia się, działając również korzystnie na układ oddechowy oraz nerwowy [178].

## 8.2.2. OLEJEK CYTRYNOWY

Olejek cytrynowy otrzymywany jest z cytryny właściwej (*Citrus limon*). Cytryna pochodzi z Azji z obszaru wschodnich Himalajów w Indiach. W 900 roku owoc ten był dobrze znany na terenach obecnego Iraku, a 300 lat później został spopularyzowany na Bliskim Wschodzie oraz w Chinach, skąd przywieźli go Portugalczycy i Hiszpanie do Europy, a później również do obu Ameryk. Niektóre źródła podają, że drzewka cytrynowe pojawiły się na terenach Sycylii i Hiszpanii (Andaluzja) już w X wieku, a zawdzięczamy to Maurom panującym na tych obszarach w ówczesnym okresie [179]. Obecnie cytryny uprawiane są w Meksyku, Indiach, Argentynie, Iranie, Hiszpanii, Stanach Zjednoczonych, we Włoszech, a także w Turcji, Brazylii, Egipcie i Australii. Najlepsze pod względem jakości są cytryny włoskie (z Sycylii). Szacunkowa wielkość produkcji cytryn w latach 2018/2019 to około 1,6 mln ton.

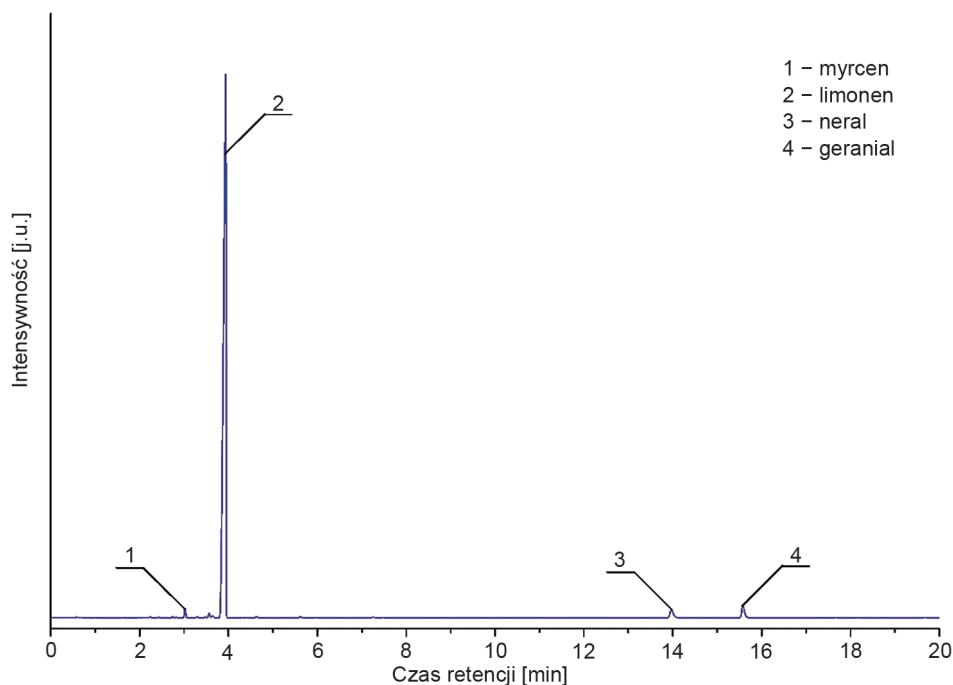
Olejek cytrynowy otrzymywany jest w wyniku wyciskania skórek owoców cytryny. Wydajność jego pozyskiwania wynosi ok. 4% w odniesieniu do masy całego owocu [180]. Olejek gorszej jakości otrzymuje się w wyniku destylacji lub ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Cena olejku cytrynowego wynosi 27 dolarów za 1 kg [114].

Głównym składnikiem olejku cytrynowego jest, tak jak w przypadku wszystkich olejków cytrusowych, limonen (rys. 66). Zawartość tego nienasyconego węglowodoru terpenowego może wynosić nawet 97% [181]. Natomiast za jego charakterystyczny zapach odpowiedzialny jest cytral (mieszanka geranialu i neralu). Zawartość tego aldehydu w olejku może dochodzić do 10%. Najczęściej jest to jednak od 4 do 8%.



Rys. 66. Wybrane składniki olejku cytrynowego

Olejek cytrynowy ma zapach cytrusowy zaliczany do nuty górnej (głowy), który po zaaplikowaniu na bloter utrzymuje się przez 4 godziny [182]. Może również w swoim składzie zawierać niewielkie ilości  $\gamma$ -terpinenu, bergaptenu oraz pochodnych kumaryny. Charakterystykę fizykochemiczną oraz skład olejku cytrynowego pochodzącego z najpopularniejszych lokalizacji można znaleźć w normie ISO 855:2003 [183]. Olejek cytrynowy ma właściwości przeciwutleniające, za które odpowiada  $\gamma$ -terpinen [184, 185]. Przykładowy chromatogram omawianego olejku zaprezentowano na rys. 67. Obecność cytralu w jego składzie powoduje, że jest on



Rys. 67. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cytrynowego

najczęściej fałszowanym olejkiem poprzez zastosowanie dużo tańszego olejku z trawy cytrynowej lub wręcz samego cytralu.

Olejek cytrynowy znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym oraz w aromaterapii. W pierwszym przypadku używany jest do produkcji takich wyrobów jak: wyroby wypiekane, napoje bezalkoholowe, gumy do żucia, przyprawy, lody owocowe, galaretki czy też produkty mięsne. Największe zalecane przez FEMA ilości mogą się znaleźć tradycyjnie w gumach do żucia (1900 ppm) [182].

Duże ilości olejku cytrynowego stosowane są przez przemysł kosmetyczny. Najczęściej występuje on w roli czynnika maskującego, perfumującego i poprawiającego jakość skóry, dzięki czemu skuteczny jest w takich problemach jak przedwczesne starzenie się, wysypki, czyraki, brodawki, opryszczka, wągry, świerzb, łojotok, trądzik, żylaki oraz piegi (eliminuje przebarwienia i rozjaśnia je). Działa on również ujędrniająco na skórę.

Olejek cytrynowy jest szeroko stosowany w wyrobach perfumeryjnych o zapachach orzeźwiających, słodkich, z nutą owocową. Jest on najważniejszym składnikiem starszych wód kolońskich typu cytrusowego i stosuje się go jako element nuty górnej wielu innych wyrobów perfumeryjnych [179]. Jako przykład można wymienić: Light Blue (Dolce&Gabbana), Acqua di Gioia (Giorgio Armani), Versace Man Eau Fraiche (Versace), Shalimar Souffle de Parfum (Guerlain), Ange ou Demon Le Secret (Givenchy) czy też Lacoste Challenge (Lacoste).

Podobnie jak olejek pomarańczowy olejek cytrynowy zawiera pochodne kumaryny, co może powodować uczulenia w przypadku ekspozycji ciała pokrytego preparatem z tym olejkiem na promienie słoneczne. W jego składzie można znaleźć również bergapten. Natomiast zgodnie z zaleceniami FEMA zawartość tego związku w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 0,0015% (15 ppm). W związku z tym, aby spełnić wymagania ustawodawcy dotyczące obecności substancji uczulających, bergapten jest usuwany z olejku cytrynowego do bezpiecznego poziomu.

Oprócz bergaptenu olejek zawiera również cytral, którego ilość w produktach kosmetycznych powinna być zgodna z zaleceniami. Z tego powodu zawartość olejku cytrynowego w produkcie końcowym w przypadku preparatów pozostających na skórze nie powinna przekraczać 2%, natomiast w koncentracji zapachowym stosowanym w wyrobie kosmetycznym 10% [182].

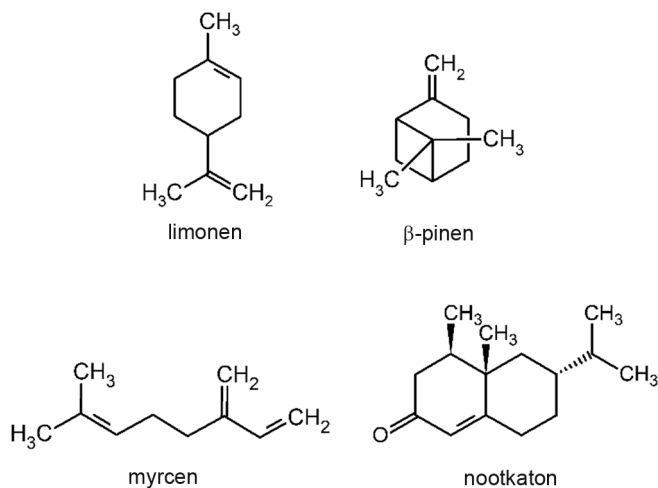
W aromaterapii olejek cytrynowy stosowany jest w masażach w celu łagodzenia lęków i napięć nerwowych. Może być też używany jako środek leczniczy przy artretyzmie, reumatyzmie i nadciśnieniu. Stosowanie olejku cytrynowego w postaci kompresów pomaga w leczeniu stanów zapalnych skóry, żyłaków, a także opryszczki. Olejek cytrynowy stosowany do inhalacji leczy przeziębienie i katar.

### 8.2.3. OLEJEK GREJPFRUTOWY

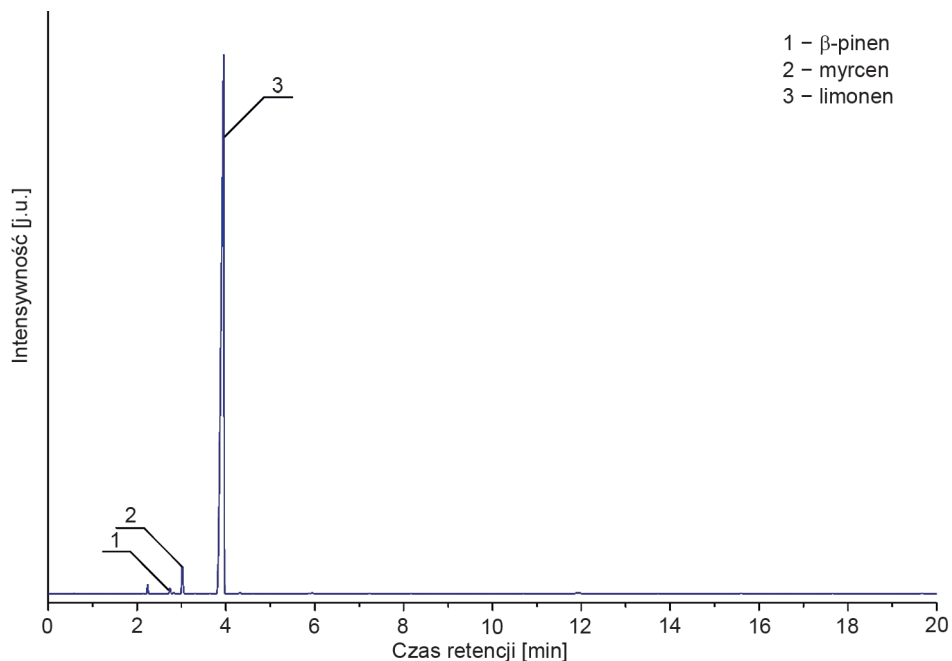
Olejek ten otrzymywany jest z grejpfrutów (*Citrus paradisi* Macfad.), które są jednymi z najpopularniejszych uprawianych owoców. Grejpfrut jest naturalną krzyżówką słodkiej pomarańczy (*C. sinensis* Osbeck) oraz pomelo (*C. grandis* Osbeck). Pierwsze informacje o tym owocu pochodzą z 1750 roku. Odkryto go na Barbadosie (Indie Zachodnie). Obecnie uprawiany jest w Stanach Zjednoczonych (Floryda, Teksas), Izraelu, Argentynie, Meksyku, Brazylii, Afryce Południowej oraz na Kubie i Jamajce, a także w Azji. Największymi producentami są Izrael oraz Stany Zjednoczone [186, 187]. Olejek grejpfrutowy ma działanie antybakteryjne [188, 189]. Otrzymywany jest, jak większość olejków należących do tej grupy, poprzez wyciskanie skórek owoców. Zawartość olejku w owocu to około 2%, natomiast ze względu na charakterystyczną gąbczastą budowę wydajność pozyskiwania wynosi zaledwie 0,12%. Ma to wpływ na cenę olejku, która w porównaniu z innymi olejkami cytrusowymi jest wysoka. Nie zmniejsza jej nawet duża dostępność taniego surowca, jakim są odpadowe skórki pozostałe po wytłoczeniu soku. Cena 1 kg olejku grejpfrutowego wynosi 75 i 95 dolarów odpowiednio za olejek otrzymany z odmiany różowej i białej [114].

Olejek grejpfrutowy ma charakterystyczny gorzki zapach z nutami cytrusowo-owocowymi. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Jest on wyczuwalny przez 264 godziny [190]. Głównym składnikiem omawianego olejku jest limonen, którego zawartość wynosi od 85 do nawet 96%. Ponadto stwierdzono w nim obecność myrcenu, sabinenu,  $\beta$ -pinenu oraz  $\gamma$ -terpinenu w ilości poniżej 2,5% (rys. 68). Natomiast za charakterystyczny zapach olejku grejpfrutowego odpowiadają związki

występujące w ilości mniejszej od 1%, którymi są nootkaton, oktanal, nonanal, dekanal, dodekanal, octan oktylu, octan cytronelylu, cytral oraz karwon [186]. Podstawowe dane fizykochemiczne oraz skład, umożliwiające ocenę jakości olejku grejfrutowego, zawarte są w normie ISO 3053:2004 [191]. Przykładowy chromatogram olejku grejfrutowego zaprezentowano na rys. 69.



Rys. 68. Wybrane składniki olejku grejfrutowego



Rys. 69. Przykładowy chromatogram handlowego olejku grejfrutowego



Podobnie jak wiele olejków cytrusowych znajduje on zastosowanie jako czynnik aromatyzujący w produktach spożywczych i farmaceutycznych, a zapachowy w produktach kosmetycznych oraz w aromaterapii.

W porównaniu z olejkiem pomarańczowym czy też cytrynowym olejek grejpfrutowy używany jest w mniejszej liczbie produktów spożywczych. Do najczęściej spotykanych należą: wyroby wypiekane, napoje bezalkoholowe, gумы do żucia, lody owocowe oraz galaretki. Największa zalecana przez FEMA ilość olejku grejpfrutowego może znaleźć się w gumach do żucia (1500 ppm) [190].

Przemysł kosmetyczny stosuje olejek grejpfrutowy w wyrobach perfumeryjnych, a także w płynach do mycia ciała, szamponach oraz płynach do kąpieli. W perfumerii używany jest on jako składnik wód kolońskich z nutami zapachowymi leśnymi, owocowymi i cytrusowymi. Jako przykład można podać: London Colognes (Jo Malone), Assam and Grapefruit (Jo Malone), Aqua Allegoria Pamplelune (Guerlain) czy też Pink Grapefruit (Floris).

Olejek grejpfrutowy nie powinien być stosowany w preparatach do pielęgnacji skóry wystawionych na działanie promieni UV ze względu na fotouczulające działanie bergaptenów, których ilość w olejku nie powinna przekraczać 15 ppm. Ponadto, jak wspomniano powyżej, może on zawierać w swoim składzie cytral w ilości poniżej 0,30%, który jest czynnikiem uczulającym i jego maksymalna zawartość w produkcie kosmetycznym jest ściśle określona. Z tych powodów zgodnie z zaleceniami zawartość olejku grejpfrutowego w produkcie końcowym w przypadku preparatów pozostających na skórze nie powinna przekraczać 4%, natomiast w koncentracie zapachowym 8% [190].

Natomiast w aromaterapii olejek grejpfrutowy znajduje zastosowanie w zwalczaniu depresji, redukuje napięcia nerwowe oraz nerwice. Pomaga w problemach z wątrobą i nerkami. Znajduje zastosowanie również w terapii odwykowej przy narkomanii.

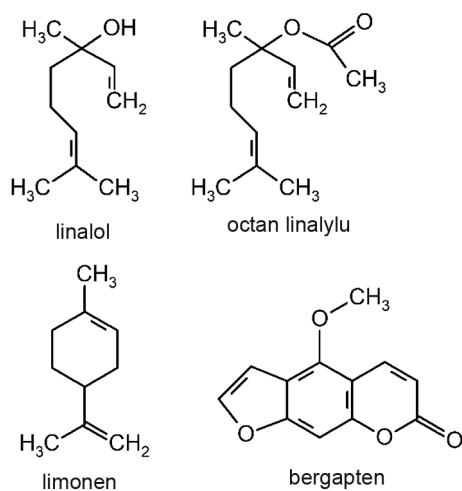
#### 8.2.4. OLEJEK BERGAMOTOWY

Olejek bergamotowy otrzymuje się z owoców drzewa bergamotowego (*C. bergamia* Risso). Jest to jedyny przykład, gdzie owoce cytrusowe są otrzymywane głównie w celu pozyskiwania olejku eterycznego [192]. Pochodzenie tych roślin nie jest do końca jasne. Niektórzy uważają, że ich ojczyzną jest Kalabria, gdzie powstały w wyniku mutacji innych gatunków. Inne źródła przedstawiają, że pochodzą one albo z terenów Grecji, Antyli czy też Wysp Kanaryjskich, z których zostały przywiezione na tereny obecnych Włoch przez Krzysztofa Kolumba. Natomiast nazwa sugeruje, że ojczyzną tych drzew jest Hiszpania, a dokładnie miasto Berga. Z Hiszpanii pochodzą drzewa bergamotowe, które stały się początkiem plantacji w Kalabrii. Obecnie drzewa bergamotowe rosną w regionie Kalabrii w południowych Włoszech, a także na niewielkich plantacjach w Grecji, Turcji, Maroku, Iranie, Wybrzeżu Kości Słonio-

wej, Argentynie oraz Brazylii. Największym producentem bergamotek są Włochy, a dokładnie południowa część regionu Kalabria, skąd pochodzi ponad 90% dostępnych owoców [193]. Nadmienić należy, że plantacje, na których rosną drzewka bergamotowe, zajmują stosunkowo małą powierzchnię – około 1400 ha [194].

Olejek bergamotowy pozyskiwany jest jak większość olejków cytrusowych z zeskórków otrzymanych ze skórki owocu, do czego stosuje się najczęściej metodę pelatrice. Do otrzymania 1 kg olejku niezbędne jest 200 kg owoców [194]. Cena olejku bergamotowego wynosi 230 dolarów za 1 kg [114]. Otrzymany olejek ma ostry, świeży zapach zielono-cytrusowy z nutami ziołowymi zaliczany do nuty górnej (głowy) i gorzkawy smak. Kolor olejku waha się od ciemnożółtego do zielonego i zależy od sezonu, w którym jest on otrzymywany. W olejku bergamotowym występuje od 93 do 96% substancji lotnych [195]. Jego skład ustalono dopiero w latach 90. ubiegłego wieku i zależy on od miejsca pochodzenia owoców. Nadmienić należy, że olejek ten zawiera najmniej limonenu ze wszystkich olejków otrzymanych z cytrusów (maksymalnie około 50%) [196]. Pozostałe 4–7% stanowią składniki nielotne takie jak: barwniki, woski, kumaryny oraz bergapteny (rys. 70).

Fracja lotna składa się głównie z węglowodorów monoterpenu na czele z limonenem (25–53%) i niewielkimi ilościami  $\beta$ -pinenu i  $\gamma$ -terpinenu oraz związków tlenowych odpowiedzialnych za charakterystyczny zapach olejku bergamotowego. Są to przede wszystkim: linalol i octan linalylu. W przypadku olejku otrzymanego w wyniku tłoczenia stosunek zawartości linalolu do octanu linalylu jest stały i wynosi 0,38, a całkowity ich udział w składzie może dochodzić do 58%. Właściwości olejku bergamotowego typu włoskiego, a także skład umożliwiający ocenę jego jakości zawarte zostały w normie ISO 3520:1998 [197]. Przykładowy chromatogram handlowo dostępnego olejku bergamotowego zaprezentowano na rys. 71.

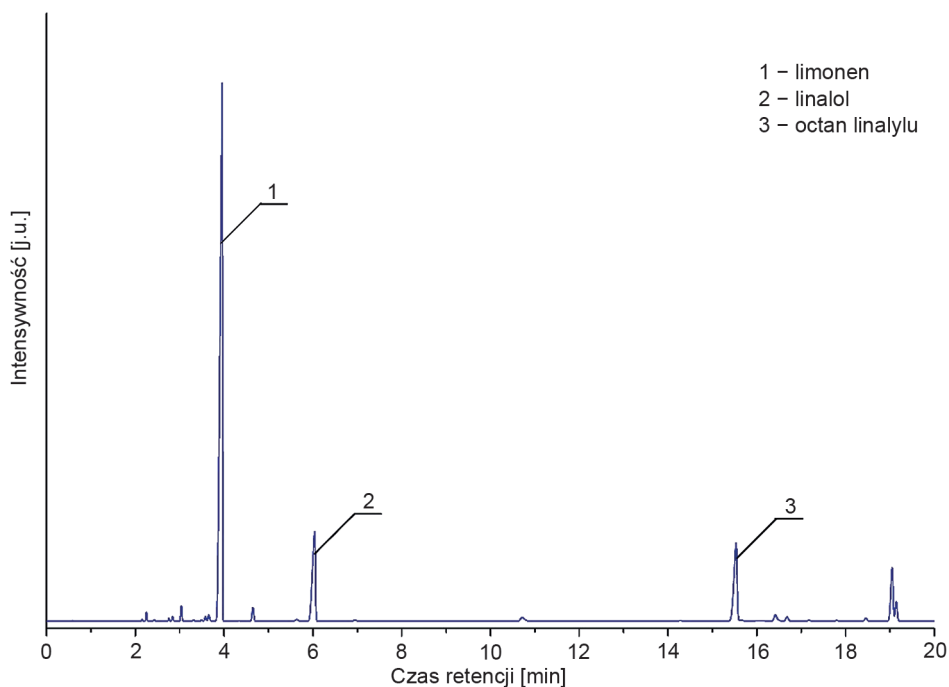


Rys. 70. Wybrane składniki olejku bergamotowego

Olejek bergamotowy doskonale miesza się z wieloma innymi, np. geraniowym, lawendowym czy też z kwiatów ylang-ylang. Znajduje on zastosowanie w produktach farmaceutycznych, głównie używanych w dentystyce, okulistyce, ginekologii i dermatologii. Wymieniany jest w wielu farmakopeach europejskich.

Ze względu na przyjemny zapach olejek stosowany jest w przemyśle spożywczym jako czynnik aromatyzujący oraz kosmetycznym w produkcji wyrobów perfumeryjnych i preparatów do pielęgnacji ciała.

W produktach spożywczych olejek bergamotowy znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, wyrobów cukierniczych, lodów, galaretek, kawy oraz herbaty, np. Earl Grey. Zalecana przez FEMA maksymalna zawartość tego olejku (jedna z najniższych spośród wszystkich olejków cytrusowych) to 90 ppm i dotyczy ona wyrobów cukierniczych [198].



Rys. 71. Przykładowy chromatogram handlowego olejku bergamotowego

Trzecią gałęzią przemysłu stosującą olejek bergamotowy jest przemysł kosmetyczny, a w szczególności jego część zajmująca się produkcją wyrobów perfumeryjnych. Jest on jednym z ważniejszych olejków eterycznych, ponieważ jest składnikiem najstarszego dostępnego w handlu produktu perfumeryjnego, a mianowicie wody kolońskiej. Formuła wody kolońskiej została opracowana w Kolonii w drugiej połowie XVII wieku (1676 rok) przez włoskiego perfumiarza, Giovanniego Paola Feminisa, a następnie skomercjalizowana na początku XVIII wieku (1709 rok) przez jego zięć-

cia Giovanniego Marię Farinę. Oprócz wody kolońskiej olejek z bergamotki znajduje zastosowanie w innych wyrobach perfumeryjnych takich chociażby jak wody toaletowe. Obecnie bergamotka jest kluczowym składnikiem ponad 50% wszystkich zapachów na całym świecie i odgrywa w nich ważną rolę [194]. Wśród wyrobów perfumeryjnych zawierających olejek bergamotowy można wymienić: Eau Sauvage (Dior), Echte Kölnisch Wasser (Mühlens), Jicky (Guerlain), Chanel No. 22 (Chanel), Coco Mademoiselle (Chanel), L'Interdit (Givenchy), Challenge (Lacoste) czy też Chrome (Azzaro).

Jak wspomniano powyżej, olejek bergamotowy zawiera kumaryny i bergapteny będące związkami fotouczulającymi. Nadmienić należy, że fotouczulające właściwości olejku bergamotowego związane z obecnością bergaptenu odkryto już w 1916 roku [199]. W związku z tym zarówno kumaryny, jak i bergapteny powinny być usunięte z niego przed dalszym zastosowaniem. Zawartość bergaptenów w oleju nie powinna przekraczać 15 ppm. Ponadto w oleju bergamotowym stwierdzono obecność innego czynnika wywołującego alergię, a mianowicie cytralu w ilości poniżej 0,70%. Z tego powodu nie powinien być on stosowany w preparatach do pielęgnacji skóry wystawionej na bezpośrednie działanie promieni UV. W związku z tym zalecana zawartość olejku bergamotowego w produkcie końcowym w przypadku preparatów pozostających na skórze nie powinna przekraczać 0,4%, natomiast w koncentracie zapachowym 4% [198].

Olejek bergamotowy ma szereg właściwości leczniczych i terapeutycznych, dzięki którym znalazł zastosowanie w terapii jako środek przeciwdrobnoustrojowy w przypadku zapaleń gardła, migdałków, w grypie i jako środek przeciwkaszlowy, gdzie często stosowany jest w połączeniu z olejkami cytrynowymi. Niweluje zły zapach skóry oraz zły zapach z ust. Wykazuje również korzystne działanie na system nerwowy, sercowo-naczyniowy i wątrobę [200].

### 8.2.5. OLEJEK LIMONKOWY

Olejek limonkowy zwany również limetkowym wytwarzany jest ze skórek owoców drzewka limonkowego (*Citrus aurantifolia* Swingle). Prawdopodobnie drzewka limonkowe pochodzą z Azji Południowo-Wschodniej, skąd około X wieku zostały przywiezione do Iranu, Egiptu i innych krajów północnej Afryki przez kupców arabskich [201]. Na kontynencie europejskim limonki rozprzestrzeniły się dzięki Maurom, którzy sprowadzili je z Afryki w XIII wieku. Natomiast do Ameryki Północnej i Południowej zawitały już podczas wypraw kierowanych przez Krzysztofa Kolumba, jednak na dobre ich uprawy na tych kontynentach zostały zapoczątkowane w XVI wieku przez hiszpańskich kolonizatorów, którzy przywieźli sadzonki z Indii Zachodnich. Obecnie limonka uprawiana jest przede wszystkim w Indiach, Meksyku, Argentynie, Peru i Brazylii, a także w Europie, Egipcie i na Florydzie. Meksyk jest największym producentem limonek na świecie, a jego największymi rywalami są

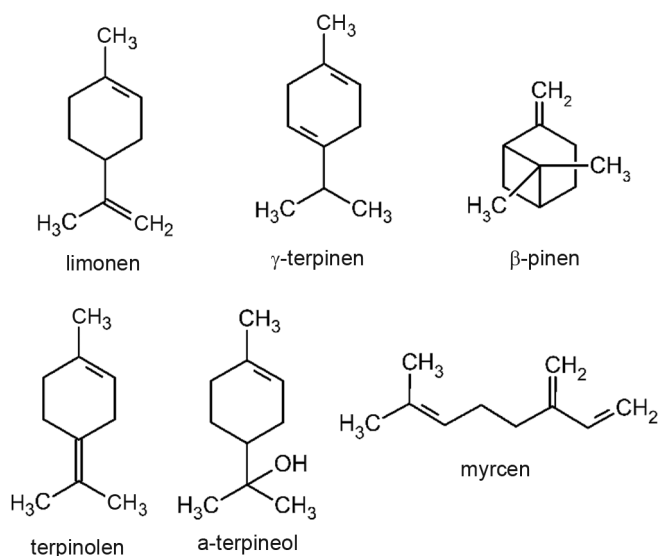
Peru i Brazylii. Głównymi importerami olejku limonkowego są przede wszystkim: Stany Zjednoczone, Wielka Brytania, Japonia, Irlandia i Belgia. Szacuje się, że 60% światowej produkcji tego olejku zużywane jest przez przemysł spożywczy, natomiast pozostałe 40% przez przemysł kosmetyczny i wytwarzający związki zapachowe [202]. Cena olejku limonkowego to około 31 dolarów za 1 kg [114].

Olejek z limonki pozyskiwany jest w procesie tłoczenia skórki na zimno lub w procesie destylacji z parą wodną [203]. Ten otrzymywany tradycyjną metodą wytłaczania jest jakościowo lepszy. Olejek limonkowy ma barwę od żółtej do zielonej oraz świeży zapach cytrusowy, który zalicza się do nuty górnej (głowy). Zapach ten można wyczuć przez 20 godzin, co w porównaniu z innymi olejkami z owoców cytrusowych jest stosunkowo krótki czas [204].

Głównym składnikiem olejku limonkowego jest limonen (52%), którego zawartość jest porównywalna z ilością tego związku w olejku bergamotowym, czyli jest go dużo mniej niż w innych olejkach cytrusowych (rys. 72).

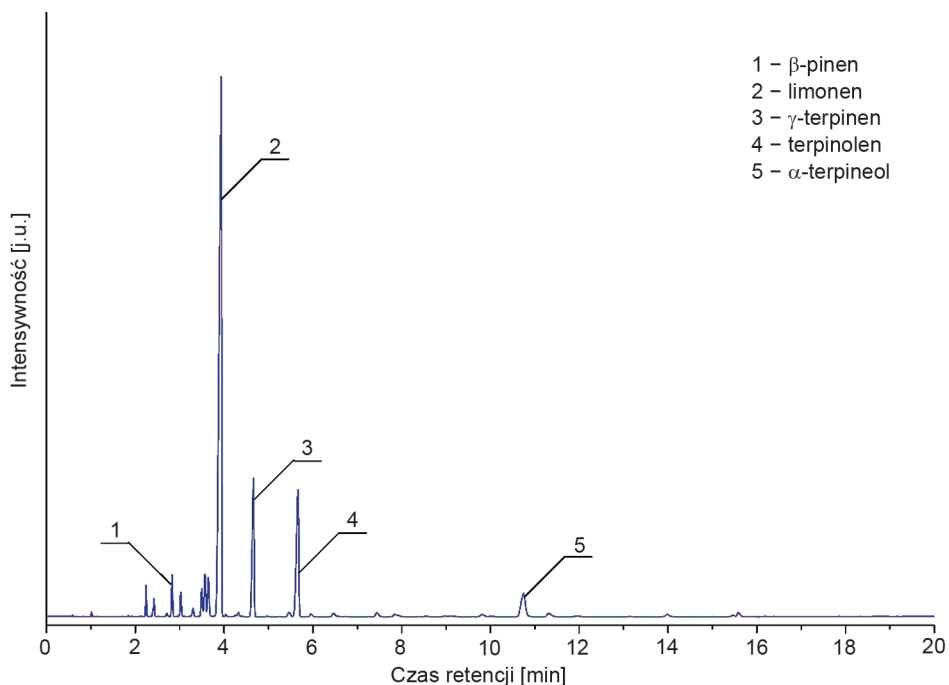
Poza wspomnianą substancją zapachową obecny jest również cytral (izomery geranial i neral),  $\gamma$ -terpinen,  $\beta$ -pinen oraz niewielkie ilości octanów geranylu i nerylu, a także  $\alpha$ -terpineolu i myrcenu [205]. Wymagania dotyczące olejku limonkowego zawarte zostały w normie ISO 3519:2005 [206]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku limonkowego zaprezentowano na rys. 73.

Olejek limonkowy jest jednym z bardziej popularnych olejków cytrusowych. Wynika z tego, że bardzo dobrze łączy się z innymi olejkami eterycznymi, takimi jak olejek: z lawendy, szafwii, kwiatów pomarańczy (nerolowy) czy ylang-ylang.



Rys. 72. Wybrane składniki olejku limonkowego

Jak już wspomniano powyżej, największym nabywcą olejku limonkowego jest przemysł spożywczy, w którym stosuje się go do produkcji: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, mieszanek przypraw, wyrobów nabiałowych, galaretek i puddingów, lodów oraz cukierków twardych. Spośród wymienionych grup produktów spożywczych największa zalecana przez FEMA zawartość tego olejku może znaleźć się w gumach do żucia (3100 ppm).



Rys. 73. Przykładowy chromatogram handlowego olejku limonkowego

Olejek limonkowy znajduje zastosowanie również w produktach kosmetycznych, a szczególnie w wyrobach perfumeryjnych. Jednakże w jego składzie można znaleźć również bergapten. Natomiast zgodnie z zaleceniami IFR zawartość tego związku w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 0,0015% (15 ppm). Bergapten jest usuwany z olejku limonkowego do bezpiecznego poziomu. W związku z obecnością substancji fotouczulających zalecana przez IFRA zawartość olejku limonkowego w produkcie końcowym w przypadku preparatów pozostających na skórze nie powinna przekraczać 0,7%, natomiast w koncentracji zapachowym 15% [204].

W przemyśle perfumeryjnym olejek limonkowy znalazł zastosowanie w wyrobach takich jak np.: Acqua Di Gio Pour Homme (Giorgio Armani), L'Eau D'Issey Sport Polar Expedition pour Homme (Issey Miyake), Eternity Summer for Men

2009 (Calvin Klein), Nina (Nina Ricci), Oscar Marine Spirit for Women (Oscar de la Renta), L'Homme L'Eau Boisée (Guerlain) i L'Eau par Kenzo Indigo pour Homme (Kenzo).

Olejek limonkowy używany jest również w celach leczniczych, np. w stanach depresji, lęków, przy złym samopoczuciu i zaburzeniach alkoholowych. Znajduje on także zastosowanie podczas infekcji gardła, przeziębień, przy bólach głowy różnego pochodzenia, artretyzmie i reumatyzmie.

### 8.2.6. OLEJEK MANDARYNKOWY

Olejek mandarynkowy otrzymywany jest z owoców drzewa mandarynkowego. W tym miejscu należy wspomnieć o dwóch rodzajach tego olejku, a mianowicie pierwszy pozyskiwany jest z mandarynki (*Citrus reticulata* Blanco), a drugi z klementynki (*Citrus clementina*) będącej krzyżówką mandarynki oraz słodkiej pomarańczy. W wielu przypadkach oba z nich funkcjonują pod tą samą nazwą – olejek mandarynkowy.

Mandarynki są największą i najbardziej zróżnicowaną grupą jadalnych owoców cytrusowych. Szacuje się, że ich światowa produkcja wynosi prawie 20 mln ton i po pomarańczach są drugimi najbardziej popularnymi owocami cytrusowymi. Mandarynka (*C. reticulata*) pochodzi prawdopodobnie, jak wiele owoców cytrusowych, z Chin, skąd została przywieziona do Japonii i Indii, a następnie przez Arabię i północną Afrykę dotarła do Europy. Na kontynent amerykański trafiła wraz z kupcami i podróżnikami dopiero w XIX wieku. Nazwa jej wzięła się od nazwy wyspy Mauritius na Oceanie Indyjskim, którą niegdyś nazywano Mandarą [207]. Obecnie drzewka mandarynkowe rosną w chłodnych subtropikalnych rejonach Japonii, w środkowych Chinach, Indiach, Korei, Hiszpanii, we Włoszech, w Maroku, Turcji, RPA, Meksyku, Brazylii, na południu Stanów Zjednoczonych, na wyspach Morza Karaibskiego oraz w Australii.

Z mandarynki otrzymywane są trzy rodzaje olejku, które różnią się zabarwieniem – od zielonego poprzez żółty do czerwonego. Otrzymywane są one z owoców w różnych stadiach dojrzewania. Każdy z nich jest pożądanym przez inną gałąź przemysłu. Zielony olejek mandarynkowy znajduje zastosowanie przede wszystkim w perfumerii, natomiast czerwony doceniany jest za charakterystyczny smak, a nie zapach. Cena olejku mandarynkowego uzależniona jest od jego rodzaju. W przypadku odmiany czerwonej jest to 81, zielonej 82, a żółtej 84 dolary za 1 kg [114].

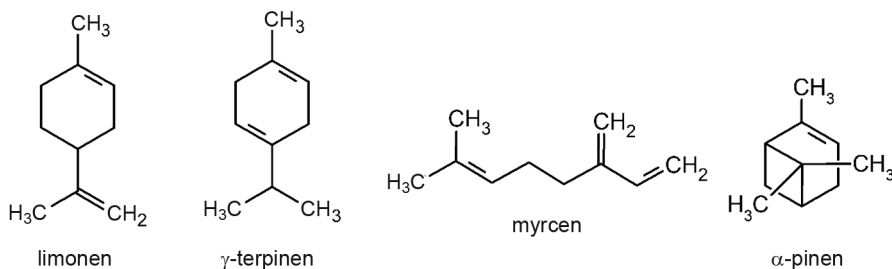
Historia klementynek jest krótsza. Krzyżówka ta została odkryta lub otrzymana (do tej pory nie ma zgodności w tej kwestii) prawdopodobnie pod koniec XIX lub na początku XX wieku w Algierii. Owoce ten został nazwany na cześć trapiisty Père'a Clémenta.

Olejek mandarynkowy jest otrzymywany z owoców mandarynki metodą tłoczenia na zimno. Ma on słodki, rześki zapach cytrusowy zaliczany do nuty górnej



(głowy). Zapach ten jest prawdopodobnie jednym z najłodszych spośród wszystkich olejków eterycznych. Jego trwałość to tylko 8 godzin [208].

Głównymi składnikami olejku mandarynkowego są limonen,  $\gamma$ -terpinen, myrcen i  $\alpha$ -pinen (rys. 74) [209, 210]. Stężenie limonenu może dochodzić do prawie 95%. Drugim ważnym związkiem chemicznym jest  $\gamma$ -terpinen w ilości do około 6%. Natomiast myrcen i  $\alpha$ -pinen występują w ilości do 3%. Sumaryczna zawartość pozostałych składników olejku mandarynkowego, takich jak: cytronelol, antranilan metylu czy też aldehyd perylowy, wynosi maksymalnie 1%. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz skład olejku mandarynkowego umożliwiające ocenę jego jakości można znaleźć w normie ISO 3528:2012 [211]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku zaprezentowano na rys. 75.



Rys. 74. Wybrane składniki olejku mandarynkowego

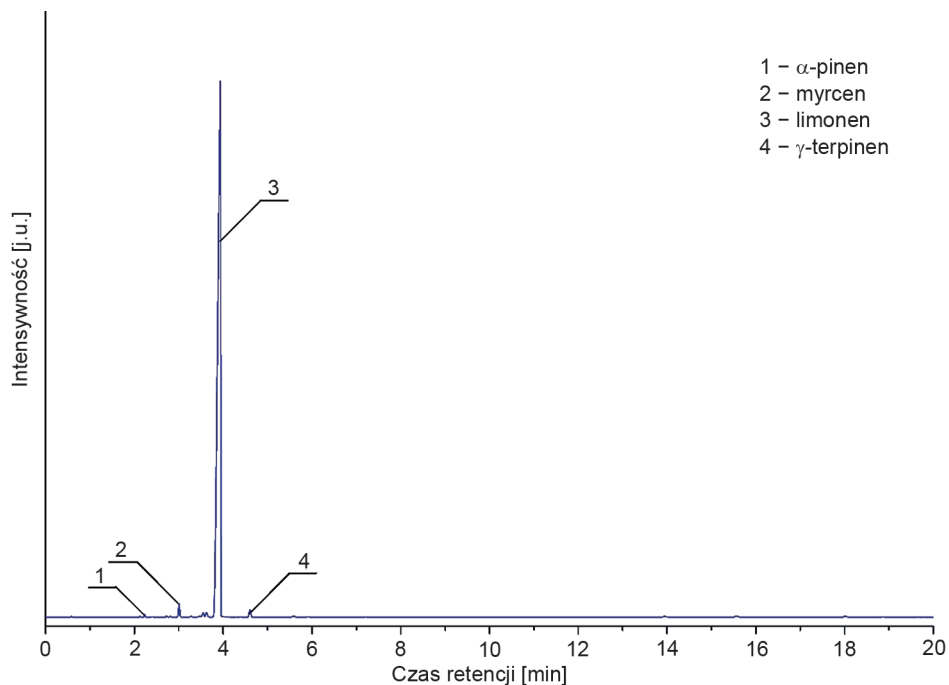
Olejek mandarynkowy dobrze komponuje się z innymi olejkami cytrusowymi: bergamotowym czy pomarańczowym, oraz olejkiem lawendowym, cynamonowym i goździkowym z pąków.

Przez przemysł kosmetyczny stosowany jest w wyrobach perfumeryjnych takich jak: wody kolońskie, toaletowe o charakterze kwiatowym, dodaje się do nich akordy cytrusowe i o zapachu tropikalnym, a także w preparatach do pielęgnacji włosów. Jest również składnikiem kosmetyków do ciała, które mają nie tylko odmłodzić naskórek, ale również otulić ciało pięknym zapachem. Spośród wyrobów perfumeryjnych zawierających olejek mandarynkowy można wymienić między innymi: Allure Homme Sport (Chanel), Jungle L'Elephant (Kenzo), Versense (Versace), Euphoria Deep (Calvin Klein) i Invictuse (Paco Rabanne).

Olejek mandarynkowy podobnie jak pozostałe cytrusowe olejki eteryczne zawiera furokumaryny, które są związkami fototoksycznymi, a także bergapteny. Zawartość furokumaryn jest niewielka, a obecność tych substancji w oleju nie ma większego znaczenia pod warunkiem, że nie są stosowane inne surowce zawierające je. Problemem jest bergapten, którego zawartość w oleju mandarynkowym może wynosić 250 ppm, a dla przypomnienia stężenie tego związku w produkcie końcowym nie może przekraczać 15 ppm. Jak wspomniano powyżej, olejek ten zawiera również niewielkie ilości cytronelolu (<0,10%) i aldehydu perylowego (<0,10%), które są związkami uczulającymi, czy też N-metyloantranilanu metylu (<0,50%), stającego



się związkiem fototoksycznym w momencie powstawania w kontakcie ze światłem nitrozoamin. Zgodnie z zaleceniami zawartość olejku mandarynowego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 8% [208].



Rys. 75. Przykładowy chromatogram handlowego olejku mandarynowego

Przemysł spożywczy stosuje omawiany olejek jako czynnik aromatyzujący w produkcji: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, wyrobów nabiałowych, galaretek i puddingów oraz cukierków twardych. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa zawartość olejku mandarynowego może znaleźć się w cukierkach twardych (350 ppm).

Olejek mandarynowy jest jednym z najbezpieczniejszych olejków eterycznych znajdujących zastosowanie w aromaterapii. Nadaje się on zarówno dla dzieci, jak i kobiet w ciąży. Działa uspokajająco, usuwa napięcie i stany nerwowe. Stosowany jest również przy bezsenności.

### 8.2.7. OLEJEK JAŁOWCOWY

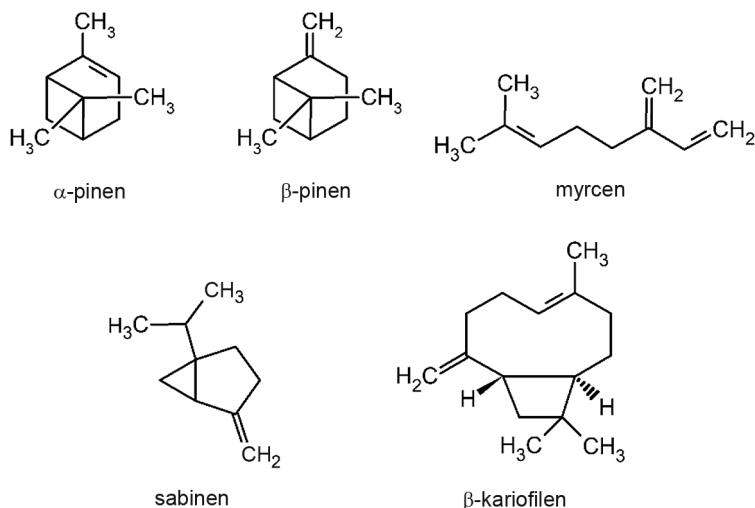
Olejek jałowcowy pozyskiwany jest z szyszkojagód jałowca pospolitego (*Juniperus communis* L.). Krzewy, rzadziej niewielkie drzewa jałowca pospolitego rosną na półkuli północnej w Ameryce Północnej, Europie, a także w Azji. Na kontynencie europejskim występują na obszarze od północnej Skandynawii aż do południowej Hisz-

panii. Występują również w północnej Afryce. W warunkach naturalnych bardzo często można spotkać je w obszarach górskich. Krzewy jałowca w następnej kolejności po tujach należą do jednych z najpopularniejszych roślin dekoracyjnych pojawiających się w różnych nasadzeniach [212]. Olejek otrzymany z jałowca (zarówno owoców, jak i innych części rośliny) znany był już w czasach starożytnych. Stosowano go bowiem w Egipcie, Chinach, Indiach, Macedonii i Grecji.

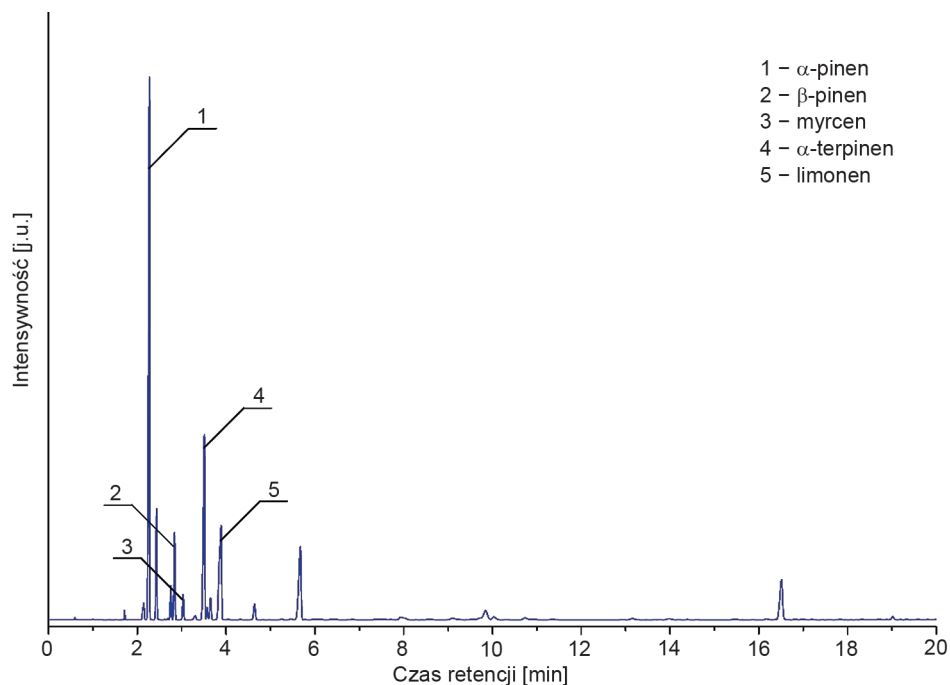
Olejek jałowcowy w Europie pozyskiwano już prawdopodobnie w XV wieku. Najczęściej była to domena mnichów z klasztorów zlokalizowanych na terenach dzisiejszych Niemiec, Czech, Słowacji, Polski i Austrii. Olejek otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną szyszkojągód jałowca pospolitego. W przetworzonym materiale roślinnym jest około 2% olejku eterycznego. Podobnie jak w przypadku innych olejków zawartość olejku eterycznego w szyszkojągodach i jego skład zmieniają się wraz ze zmianą szerokości geograficznej, pod którą krzewy jałowca służące do pozyskania olejku eterycznego rosną. Olejek ten ma zapach świeży, pieprzny i drzewno-korzenny, zaliczany do nuty środkowej (serca).

Najczęściej głównymi składnikami otrzymanego olejku są związki monoterpene (prawie 60%), wśród których można wyróżnić  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, myrcen i sabinen [213, 214]. Oprócz wspomnianych związków w olejku z jałowca pospolitego występuje także  $\beta$ -kariofilen w ilości około 10% (rys. 76). Dokładne dane fizykochemiczne oraz skład olejku z owoców jałowca przedstawione zostały w normie ISO 8897:2010 [215]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku zaprezentowano na rys. 77.

Olejek jałowcowy dobrze komponuje się z olejkami z grupy cytrusowych, a także cyprysowym, geraniowym, lawendowym, sandałowym, rozmarynowym czy też sosnowym.



Rys. 76. Wybrane składniki olejku jałowcowego



Rys. 77. Przykładowy chromatogram handlowego olejku jałowcowego

Olejek ten znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych i spożywczych, a także w medycynie i aromaterapii. Przemysł kosmetyczny używa omawianego olejku do produkcji płynów kosmetycznych, preparatów do golenia oraz w perfumerii [216]. Wśród wyrobów perfumeryjnych można wymienić np.: Eternity For Men (Calvin Klein), Polo Green Men (Ralph Lauren), Gucci Sport (Gucci), DKNY Men Summer 2015 (Donna Karan), Boss Number One (HugoBoss), Silver Black (Azzaro), The Game (Davidoff) i Kenzo Pour Homme (Kenzo). Zgodnie z zaleceniami zawartość olejku z jałowca zwyczajnego w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 8%.

W produktach spożywczych olejek jałowcowy służy do aromatyzowania m.in.: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, lodów, cukierków twardych oraz wyrobów mięsnych. Zgodnie z zaleceniami FEMA najwyższa zalecana ilość (95 ppm) może znaleźć się w napojach alkoholowych [217]. W tym miejscu należy wspomnieć, że jednym z ciekawszych zastosowań tego olejku jest aromatyzowanie ginu.

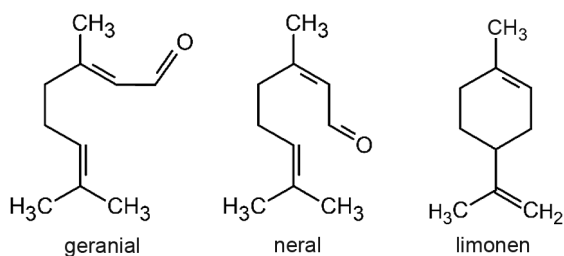
W medycynie i aromaterapii olejek jałowcowy ma wszechstronne zastosowanie. Przede wszystkim działa moczopędnie, przeciwbakteryjnie i przeciwgrzybiczo oraz pobudzająco. Do tego wspomaga procesy trawienne, przyspiesza gojenie się ran, zwalcza trądzik, a także cellulit. Stosowany jest również w walce z przeziębieniem i infekcjami gardła, łagodzi bowiem kaszel oraz niweluje katar. Działa rów-

niez przeciwskurczowo, antyreumatycznie i napotnie. Rozgrzewa i rozluźnia mięśnie. W ramach aromaterapii nie tylko odświeża powietrze i odstrasza owady, ale też orzeźwia, poprawia koncentrację oraz koi nerwy.

### 8.2.8. OLEJEK Z OWOCÓW WERBENY EGZOTYCZNEJ

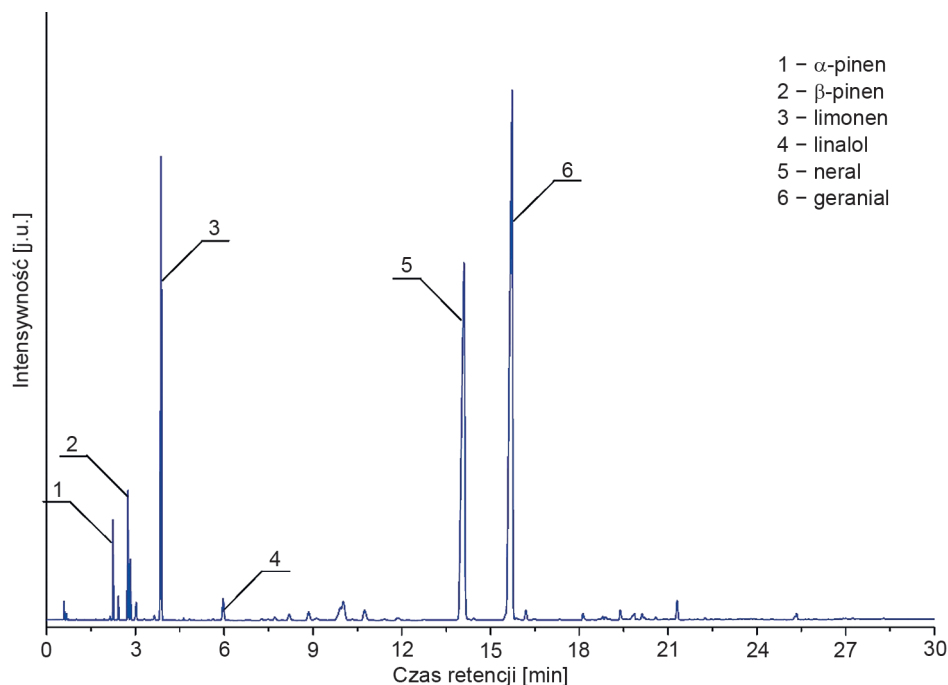
Olejek otrzymywany jest z jadalnych jagód drzewa zwanego werbeną egzotyczną (*Litsea cubeba* Pers.). Pochodzi ono z południowo-wschodniej Azji. Inna nazwa, popularna w krajach azjatyckich, to May Chang. Obecnie drzewo to występuje m.in.: w Australii, Nowej Zelandii, Ameryce Północnej, Ameryce Południowej, Chinach, Japonii i na Tajwanie [218]. Nazywane jest często górskim pieprzem, a jego owoce służą jako przyprawa. W dawnych czasach w Azji olejek z tej egzotycznej rośliny mieszany był z olejem migdałowym i taką mieszaninę stosowano do perfumowania ciała przed medytacjami i modlitwami w celu oczyszczenia mentalnego.

Olejek jest pozyskiwany w wyniku destylacji z parą wodną jagód werbeny egzotycznej. W wyniku procesu otrzymuje się olejek o jasnożółtym zabarwieniu i intensywnym cytrusowym zapachu z nutami ziołowo-owocowymi zaliczany do nuty górnej (głowy). Trwałość tego zapachu wynosi 44 godziny [219]. Jego zapach można porównać z zapachem olejku z trawy cytrynowej lub werbeny cytrynowej, tylko jest on nieco słabszy. Cena olejku z werbeny egzotycznej wynosi 36 dolarów za 1 kg [114]. Składa się głównie z cytralu i limonenu (rys. 78). Zawiera również niewielkie ilości cytronelolu i geraniolu [220]. Wymagania odnośnie do właściwości fizykochemicznych i składu olejku z werbeny egzotycznej można znaleźć w normie ISO 3214:2000 [221]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z werbeny egzotycznej przedstawiono na rys. 79.



Rys. 78. Wybrane składniki olejku z werbeny egzotycznej

Olejek ten komponuje się dobrze z olejkami takimi jak: lawendowy, nerolowy, z kwiatów ylang-ylang, różany, z drzewa sandałowego, żywicy olibanowej, geraniowy, palmarozowy, wetiwerowy, z kopru włoskiego i z drzewa herbacianego. Z tego powodu olejek z werbeny egzotycznej jest szeroko stosowany w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, chemii gospodarczej, w farmaceutykach oraz aromaterapii [222].



Rys. 79. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z werbeny egzotycznej

W produktach kosmetycznych stosuje się go w wyrobach perfumeryjnych, np.: wodach kolońskich i toaletowych o charakterze cytrusowym i kwiatowym. Wśród produktów z tej grupy można wymienić chociażby: Ubar (Amouage), Malibu Lemon Blossom (Pacifica), Coriander (D.S. & Durga) i Verveine (Fragonard). Olejek ten znajduje zastosowanie w kosmetykach do pielęgnacji cery trądzikowej, wpływa bowiem na zmniejszenie wydzielania sebum i działa antyseptycznie. Jest też często używany przy perfumowaniu mydeł, a także w odświeżaczach powietrza.

Należy pamiętać o tym, że olejek z werbeny egzotycznej jest potencjalnym alergenem. Związane jest to głównie z obecnością cytralu (<86%), natomiast w mniejszym stopniu z cytronelolem (<1,5%) i geraniolem (<1,5%). W związku z tym rekomendowana zawartość tego olejku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 9% [219].

W przypadku produktów spożywczych olejek z werbeny egzotycznej znajduje zastosowanie jako składnik: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, przypraw, serów, wyrobów nabiałowych, żelatyn i puddingów, wyrobów mięsnych oraz cukierków z nadzieniem. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa zawartość olejku z werbeny egzotycznej (520 ppm) może znaleźć się w galaretkach i puddingach [219].

W medycynie olejek ten stosowany jest w preparatach o działaniu antyseptycznym, przeciwdepresyjnym i ściągającym. Natomiast w aromaterapii jego działanie

polega na poprawie samopoczucia, łagodzeniu przeziębienia i stanów zapalnych oraz zmniejszaniu dolegliwości związanych z katarem. Działa również uspokajająco, łagodząco, sprzyja relaksowi i odprężeniu, a także ułatwia zasypianie [223].

### 8.2.9. OLEJKI ANYŻOWE

Olejek eteryczny nazywany anyżowym pozyskiwany jest z dwóch różnych roślin. Mianowicie z biedrzeńca anyżu (*Pimpinella anisum* L.) oraz anyżu gwiazdzistego zwanego inaczej gwiazdkowym lub badianem właściwym (*Illicium verum* Hook. f.). W tym przypadku należy wspomnieć, że o ile olejki te mają zbliżony zapach (o czym decyduje obecność anetolu), to rośliny, które służą do ich otrzymania, należą do dwóch różnych rodzin. W pierwszym przypadku są to selerowate (*Apiaceae*), a w drugim cytryńcowate (*Schisandraceae*).

#### 8.2.9.1. OLEJEK Z BIEDRZEŃCA ANYŻU

Olejek eteryczny otrzymuje się z rośliny olejkodajnej zwanej biedrzeńcem anyż. Roślina ta pochodzi z Azji Mniejszej i Egiptu. Obecnie uprawiana jest w Bułgarii, Rumunii, Macedonii, Turcji, Federacji Rosyjskiej, Syrii, Tunezji, Maroku, Iranie, Indiach, Chinach, Japonii, Chile, Argentynie i Meksyku [224, 225].

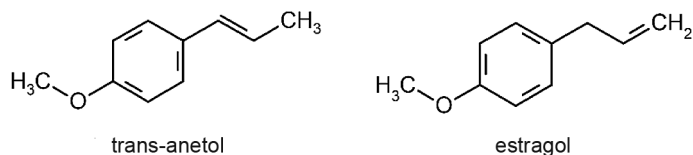
Od dawna biedrzeńcem anyż wysoce ceniony jest za swoje owoce, często błędnie nazywane nasionami. W medycynie tradycyjnej od bardzo dawna owoce anyżu są stosowane jako środek przeciwbólowy w przypadku migreny, a także jako środek wiatropędny, aromatyzujący, dezynfekujący i moczopędny [226].

Roślina ta ceniona jest również ze względu na pozyskiwany z niej olejek eteryczny. Głównymi jego producentami są przede wszystkim Turcja i Chiny.

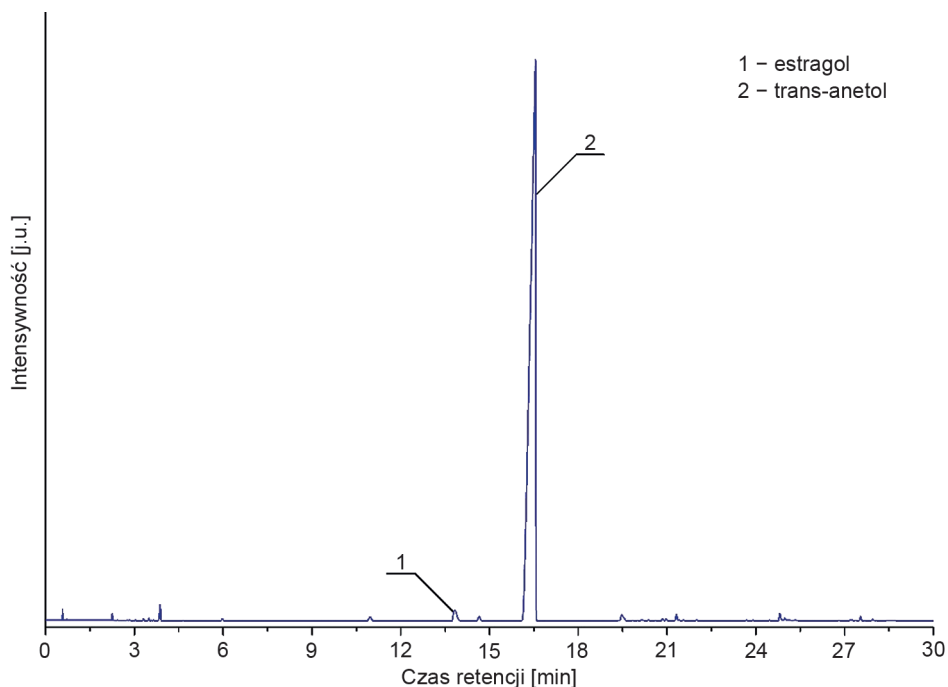
Jak już wspomniano powyżej, olejek eteryczny otrzymywany jest z wysuszonych owoców biedrzeńca w procesie destylacji z parą wodną. Dojrzałe owoce są zbierane i suszone w okresie od sierpnia do września. Wysuszone owoce zawierają od 1,5 do 4% olejku eterycznego [227]. Niektóre źródła literaturowe podają nawet wartość 6% [228]. Otrzymany olejek jest bezbarwny i ma charakterystyczny słodki, przyjemny zapach anyżowy, który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 68 godzin. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy) [229]. Cena 1 kg olejku z biedrzeńca wynosi około 115 dolarów [114].

Głównym składnikiem olejku eterycznego, któremu zawdzięcza on swój charakterystyczny zapach, jest trans-anetol – jego zawartość może dochodzić do 93%. Oprócz wspomnianego związku w składzie występuje izomer anetolu, a mianowicie metylochawikol (estragol), w ilości od 0,5–5,0% (rys. 80). Ponadto potwierdzono obecność innych związków, takich jak: aldehyd anyżowy (0,1–3,5%), linalol (0,1–1,5%),  $\alpha$ -terpineol (<1,2%), cis-anetol (0,1–0,4%) oraz ester kwasu 2-metylobutanowego i pseudoizoeugenolu (0,3–2,0%) [230]. Charakterystyka właściwości fizykochemicz-

nych oraz skład olejku z biedrzeńca, które umożliwiają ocenę jakości otrzymanego olejku, zawarte zostały w normie ISO 3475:2002 [231]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku zaprezentowano na rys. 81.



Rys. 80. Wybrane składniki olejku z biedrzeńca anyżu



Rys. 81. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z biedrzeńca anyżu

Olejek z biedrzeńca anyżu stosowany jest do aromatyzowania, np. artykułów spożywczych, kosmetyków i chemii gospodarczej oraz leków.

W produktach kosmetycznych olejek ten znajduje zastosowanie w pastach do zębów, mydłach, kremach i wyrobach perfumeryjnych [232], występuje między innymi w takich produktach jak: Allure Pour Homme (Chanel), Air (Kenzo), La Petite Robe Noire (Guerlain), Infusion de Mimosa (Prada) i La Nuit De L'Homme (Yves Saint Laurent).

Zgodnie z zaleceniami zawartość olejku w produktach kosmetycznych uzależniona jest od rodzaju jego kontaktu z ciałem człowieka. Mianowicie w przypadku produktów pozostających na skórze zawartość w produkcie końcowym nie powinna

przekraczać 1%, podczas gdy w preparatach zmywalnych może dochodzić do 2%. Natomiast gdy produkt nie ma kontaktu z ciałem człowieka, ilość olejku w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 8%. Rekomendowana zawartość olejku z biedrzeńca anyżu w koncentracji zapachowym nie powinna być większa niż 8% [229].

W produktach spożywczych olejek ten znajduje zastosowanie w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych i bezalkoholowych, gumach do żucia, mrożonym nabiale, lodach owocowych, sosach oraz wyrobach mięsnych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość omawianego olejku w ilości 3200 ppm znajduje się w gumach do żucia [229]. Jednak to nie guma do żucia jest najpopularniejszym produktem spożywczym zawierającym ten olejek. Jest nim natomiast napój alkoholowy, czyli powszechnie znana anyżówka.

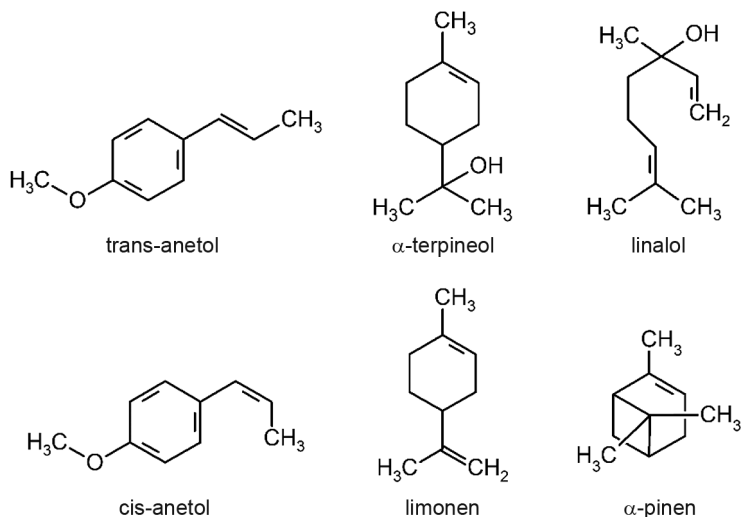
Ta odmiana olejku anyżowego ma działanie przeciwbólowe i wykrztuśne (rozszerza wydzielinę zalegającą w drogach oddechowych), antybakteryjne, przeciwgrzybicze, wiatropędne i przeciwfermentacyjne. Wpływa znieczulająco i rozkurczowo na mięśnie gładkie [226].

#### 8.2.9.2. OLEJEK Z ANYŻU GWIAŹDZISTEGO

Drugim olejkiem z grupy anyżowych jest olejek eteryczny otrzymany z wysuszonych owoców anyżu gwiaździstego (gwiazdkowego) zwanego inaczej badianem właściwym lub chińskim anyżem (*Illicium verum* Hook. f.) [233]. Obecnie roślinę tę uprawia się niemal wyłącznie w Chinach i Wietnamie [234]. Największym producentem anyżu gwiaździstego są Chiny. Około 80–90% anyżu gwiaździstego obecnego na rynkach światowych rośnie głównie w chińskich prowincjach Guangxi i Yunnan [233]. Również większość anyżu gwiaździstego pochodzącego z Wietnamu trafia na rynek chiński. Jest to związane z jego dużą popularnością jako przyprawy. Anyż gwiaździsty jest bowiem zaliczany do pięciu najważniejszych przypraw w kuchni chińskiej, między innymi stosowanych do potraw mięsnych [234]. Jest on dużo tańszy w porównaniu z olejkiem z biedrzeńca. Jego cena to tylko 21 dolarów za 1 kg [114].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z wysuszonych owoców anyżu gwiazdkowego w procesie destylacji z parą wodną. Rocznie z jednego dorosłego drzewa zbiera się od 8 do 12 kg owoców. Z 4 do 5 kg świeżych owoców otrzymać można około 1 kg wysuszonych [233]. Wydajność otrzymywania olejku wynosi od 2,5 do 5%. Olejek ten ma zielokonkawożółte zabarwienie i charakterystyczny anyżowy zapach podobny do olejku z biedrzeńca oraz z kopru włoskiego [235]. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej środkowej (górna serca). Głównym składnikiem olejku z anyżu gwiaździstego, podobnie jak tego pozyskiwanego z biedrzeńca, jest anetol (izomery cis i trans) w ilości ok. 94%. Ponadto w jego składzie występują: estragol, limonen, linalol,  $\alpha$ -terpineol, a także  $\alpha$ -pinen (rys. 82) [235]. Wymagania, jakie musi spełnić olejek, aby można go było nazwać olejkiem z anyżu gwiaździstego, znaleźć można w normie ISO 11016:1999 [236].





Rys. 82. Wybrane składniki olejku z anyżu gwiazdzistego

Przykładowy chromatogram handlowego olejku z anyżu gwiazdzistego przedstawiono na rys. 83.

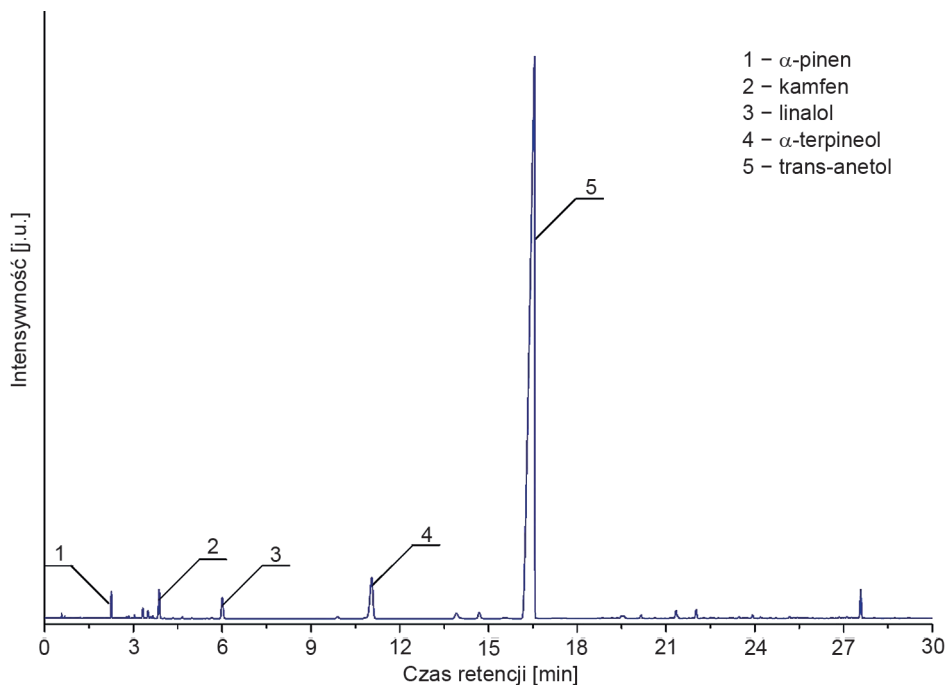
Olejek z anyżu gwiazdzistego stosowany jest jako składnik zapachowy w artykułach spożywczych i kosmetycznych, w tym również perfumeryjnych, a także w aromaterapii.

W produktach kosmetycznych stosuje się go do aromatyzowania mydeł, jest też składnikiem między innymi past do zębów. Olejek eteryczny z anyżu gwiazdzistego bardzo często stosowany jest w wyrobach perfumeryjnych jako zamiennik olejku anyżowego otrzymanego z biedrzeńca. Wiąże się to z podobnym składem chemicznym i w konsekwencji również zapachem, ale przede wszystkim z niższą ceną za 1 tonę.

Zgodnie z zaleceniami zawartość olejku z anyżu gwiazdzistego w produktach kosmetycznych uzależniona jest od rodzaju jego kontaktu z ciałem człowieka. W przypadku produktów pozostających na skórze jego zawartość w produkcie końcowym nie powinna przekraczać 1%, w preparatach zmywalnych – 2%, a przy braku kontaktu z ciałem człowieka – 8%. Rekomendowana zawartość olejku z anyżu gwiazdzistego w koncentracji zapachowym nie powinna być większa niż 8% [237]. Jak można zauważyć, są to identyczne zalecenia jak w przypadku olejku anyżowego pozyskanego z biedrzeńca.

W produktach spożywczych olejek ten znajduje zastosowanie w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych i bezalkoholowych, mrożonym nabiale, lodach owocowych, cukierkach twardych oraz wyrobach mięsnych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość omawianego olejku w ilości 230 ppm znajduje się w produktach wypiekanych [237]. Jednak jednymi z najpopularniejszych wyrobów spożywczych

na bazie olejku anyżowego i wyizolowanego z niego trans-anetolu są napoje alkoholowe, wśród których można wymienić: likier anyżowy (francuski Anisette i Pernod czy też włoski Sambuca) oraz anyżowe brandy (Ouzo, Raki, Arak).



Rys. 83. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z anyżu gwiaździstego

Olejek ten używany jest w aromaterapii, aby pomóc złagodzić kaszel, kolkę, skurcze, czkawkę i niestrawność. Należy go stosować z umiarem, aby uniknąć podrażnienia. Podobnie jak olejek anyżowy otrzymany z biedrzeńca, ten z anyżu gwiaździstego ma podobne właściwości farmakologiczne. Są to właściwości: wiatropędne, pobudzające i moczopędne, przeciwreumatyczne oraz przeciw grypie [235]. Otrzymany z olejku anyżowego trans-anetol jest również składnikiem leku Tamiflu® koncernu Roche. Szacuje się, że około 66% zbieranego anyżu gwiaździstego jest stosowane właśnie do produkcji tego leku [238].

### 8.2.10. OLEJEK KMINKOWY

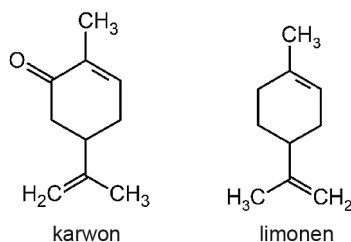
Olejek eteryczny otrzymywany jest z dojrzałych i świeżych owoców kminku zwyczajnego (*Carum carvi* L.), rośliny należącej do rodziny selerowatych (*Apiaceae*). Kminek zwyczajny jest popularną przyprawą uprawianą w Europie, Azji i północnej Afryce. Dziko rośnie również w Islandii, Rosji, w tym również na Syberii, w Iranie, Himalajach oraz na Kaukazie [239].

Kminek zwyczajny stosowany był w lecznictwie ludowym na terenach Europy Północnej i Środkowej, Persji, Rosji, Afryki Północnej, Ameryki Północnej oraz Indonezji. W celach leczniczych używano zarówno owoców kminku, jak i olejku eterycznego [240]. Najczęściej żuje się owoce kminku lub też sporządza napary. Owoce te mają bowiem właściwości antibakteryjne. W gospodarstwach domowych stosowano je zwłaszcza w leczeniu dolegliwości układu pokarmowego, takich jak wzdęcia i niestrawność, oddechowego oraz problemów ze snem. Herbata przygotowana na podstawie owoców kminku przyjemnie działa na żołądek, ma właściwości wiatropędne i stosowana jest w leczeniu wzdęć i ataków kolki [239].

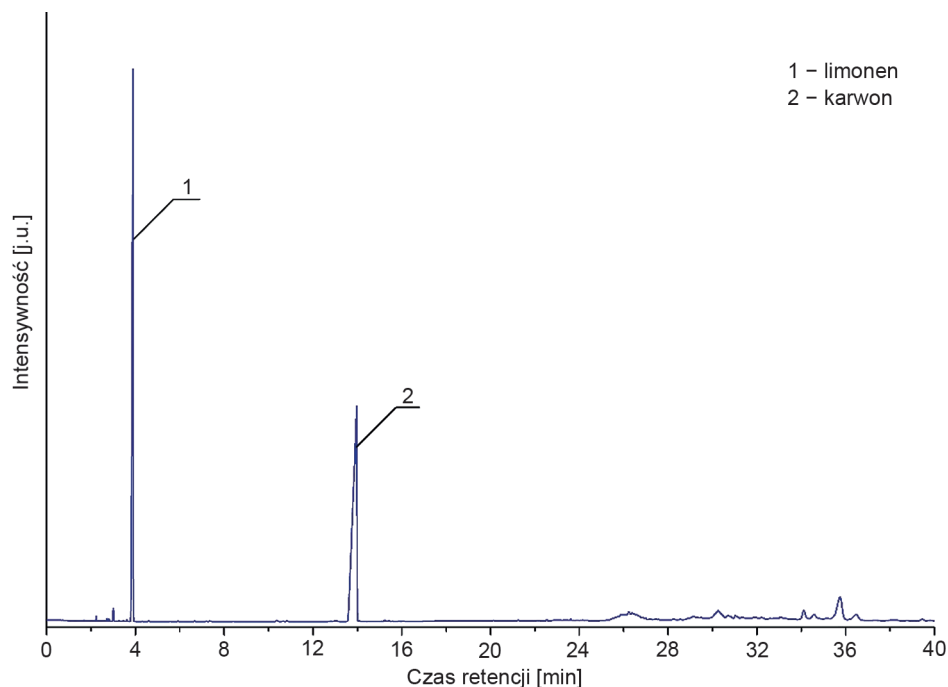
Olejek eteryczny pozyskiwany jest w procesie hydrodestylacji świeżych owoców kminku zwyczajnego. Z owoców uzyskać można od 1 do nawet 6% substancji lotnych [241]. W przypadku kminku zwyczajnego rosnącego na terenie Polski i uważanego za jeden z najlepszych gatunkowo zawartość olejku wynosi około 4%. Olejek kminkowy jest klarowną, bezbarwną lub bladożółtą cieczą o przyjemnym korzennym aromacie i pikantnym smaku. Zapach olejku zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Po naniesieniu na bloter jest on wyczuwalny przez 20 godzin [242]. W jego składzie zidentyfikowano około 30 różnych związków chemicznych. Głównymi składnikami są jednak tylko karwon w ilości od 50 do 80% i limonen występujący w stężeniu poniżej 50% (rys. 84). Zawartość tych dwóch substancji stanowi 95% całkowitej zawartości wszystkich związków obecnych w oleju eterycznym. Pozostałe składniki są obecne tylko w śladowych ilościach. Są to między innymi: karwakrol,  $\alpha$ -pinen,  $\gamma$ -terpinen, linalol, karwenon i p-cymen [243]. Wytyczne odnoszące się do olejku kminkowego, które umożliwiają ocenę jakości pozyskanego olejku, zawarte są w normie ISO 8896:2016 [244]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kminkowego zaprezentowano na rys. 85.

Olejek kminkowy znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych i perfumeryjnych, wyrobach spożywczych oraz w preparatach leczniczych.

W produktach kosmetycznych jest on najczęściej stosowany w produkcji pianek kąpielowych, mydeł oraz szamponów. W artykułach perfumeryjnych używa się go już od bardzo dawna, szczególnie w wyrobach znanych od czasów staroindyjskich (Ajurweda). Jest ponadto dodawany w śladowych ilościach do wód toaletowych z wiodącymi nutami kwiatowymi.



Rys. 84. Wybrane składniki olejku kminkowego



Rys. 85. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kminkowego

Jak wspomniano powyżej, głównymi składnikami olejku kminkowego są limonen i karwon. Związki te łatwo mogą ulegać utlenieniu z wytworzeniem nadtlenu. Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość produktów utleniania nie powinna być większa niż  $20 \text{ mmol/dm}^3$ . Ponadto w składzie tego olejku występują również związki uznane za potencjalne substancje uczulające, wśród których należy zwrócić uwagę na cytronelol ( $<0,1\%$ ) oraz karwon ( $<50,0\%$ ). Z tego też powodu rekomendowana zawartość olejku kminkowego w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać  $10\%$  [242].

Olejek kminkowy jest składnikiem wielu produktów spożywczych. Stosowany jest między innymi w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych i bezalkoholowych, gumach do żucia, mieszankach przyprawowych, mrożonym nabiale, lodach owocowych, cukierkach twardych oraz produktach mięsnych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku kminkowego w ilości  $150 \text{ ppm}$  znajduje się w wyrobach wypiekanych [242].

Olejek kminkowy zawiera szerokie spektrum substancji bioaktywnych. Jest on składnikiem wielu preparatów stosowanych w zaburzeniach przewodu pokarmowego. Ma działanie rozkurczające na mięśnie gładkie, zapobiega wzdęciom, reguluje perystaltykę jelit, zwiększa wydzielanie soku żołądkowego oraz żółci i pobudza łaknienie. Działa też lekko moczopędnie, wykrztuśnie, zwiększa laktację oraz stymuluje

pracę nadnerczy. Olejek kminkowy jest także dodawany do niektórych leków w celu poprawy ich smaku i zapachu [240].

Olejek eteryczny z kminku jest również znany jako środek przeciwbakteryjny, który zapobiega rozwojowi wielu bakterii i grzybów, w tym: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Vibrio cholerae*, *Mycobacterium tuberculosis* [245].

### 8.3. OLEJKI ETERYCZNE OTRZYMYWANE Z LIŚCI, ŁODYG I GAŁĄZEK

Do tej grupy należy największa liczba olejków eterycznych spośród wszystkich dostępnych na rynku. Wynika to przede wszystkim z dużej różnorodności surowca, jaki może być zużywany do ich pozyskania. Stosowane mogą być zarówno byliny, półkrzewy, krzewy, a także gałązki drzew.

#### 8.3.1. OLEJEK GERANIOWY

Olejek geraniowy wbrew nazwie nie jest otrzymywany z geranium tylko z odmiany pelargonii pachnącej (*Pelargonium graveolens* L'Hér) należącej do rodziny bodziszkowatych (*Geraniaceae*). Natomiast z pewnego gatunku geranium, tzw. zdrowca bułgarskiego (*Geranium macrorrhizum* L.), pozyskiwany jest inny olejek, zwany olejkiem zdrowcowym – pozyskuje się go w Bułgarii. Sytuacja ta wynika z tego, że przyjęło się, że odmiany dekoracyjne zwie się pelargoniami, natomiast te, z których otrzymywane są olejki, to geranium. Obecnie znanych jest ponad 700 różnych odmian roślin należących do tej grupy. Najbardziej popularnym gatunkiem są pelargonie cytrynowe (*P. graveolens*), o kwiatach różowych do purpurowych, i pelargonie różane (*P. radens*) [246].

Pelargonie pachnąca wywodzi się z południowej Afryki. Do Europy została przywieziona przez holenderskich żołnierzy w XVII wieku (około 1690 roku). Pierwsze europejskie uprawy pelargonii w celu otrzymania olejków eterycznych stworzono we Francji, skąd roślina ta zawędrowała do francuskich kolonii w Afryce i później rozprzestrzeniła się na całym kontynencie. Do celów przemysłu wytwarzającego olejki eteryczne pelargonie pachnąca uprawiana jest we Francji, w Hiszpanii, we Włoszech, w Algierii, Maroku, Egipcie, Kongu, Kenii, Rosji (wybrzeże Morza Czarnego), na Madagaskarze i wyspie Reunion, w Indiach oraz Chinach. Ocenia się, że najwyższej jakości pelargonie rosną na dwóch wyspach (Madagaskar i Reunion) leżących w południowo-wschodniej części Oceanu Indyjskiego. Do niedawna produkcja olejku geraniowego była zdominowana przez francuską wyspę Reunion oraz Algierię. Obecnie największymi producentami są Egipt i Chiny [247]. Sumaryczna wielkość rocznej produkcji tego olejku przez wspomniane dwa kraje wynosi od 280 do 350 ton. Natomiast światowa produkcja szacowana jest w przedziale od 350 do 400 ton/rok [248]. Liczącym się producentem są Chiny, w których corocznie wy-

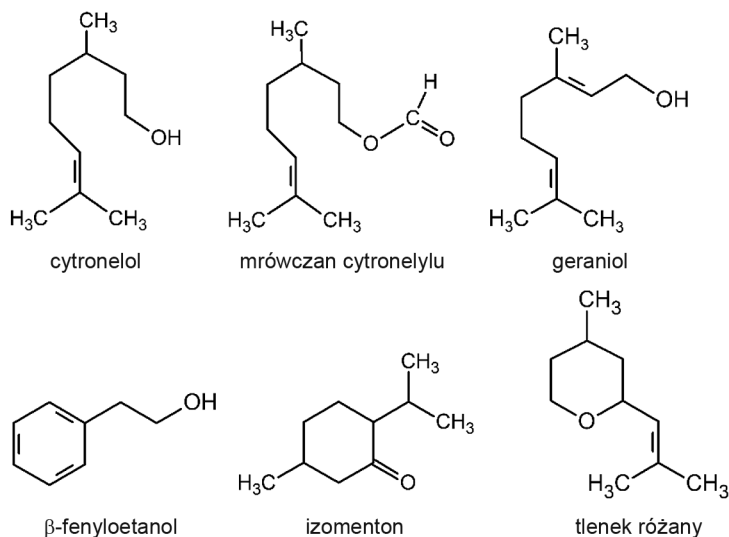
tworzonych jest około 100 ton olejku geraniowego. Jako ciekawostkę można podać, że zarówno Egipt, jak i Chiny nie wytwarzały tego olejku przed 1970 rokiem [249]. W przypadku Egiptu wartość sprzedaży olejku geraniowego stanowi 45% przychodów generowanych w wyniku sprzedaży wszystkich wytwarzanych olejków, absolutów i konkretów [248]. Cena za 1 kg olejku geraniowego zależy od jego pochodzenia. W przypadku olejku wyprodukowanego w Egipcie jest to 88 dolarów, natomiast gdy pochodzi on z Chin, jest to już 205 dolarów [114].

Współcześnie znanych jest kilka rodzajów olejku geraniowego, wśród których najpopularniejsze to: olejek Bourbon z wyspy Reunion o upojnym, różanym zapachu z bardzo silną nutą mięty, olejek francuski o łagodnej nucie różanej wzbogaconej cytryną i miętą oraz olejek chiński o najmocniejszym zapachu z nutą róży, cytryny i mięty [250].

W 1819 roku francuski chemik César Auguste Récluz jako pierwszy uzyskał olejek geraniowy w wyniku destylacji liści tej aromatycznej rośliny. Obecnie olejek ten otrzymywany jest poprzez destylację z parą wodną zarówno liści, łodyg, jak i kwiatów. Wydajność tego procesu jest niewielka, bo zaledwie 0,15–0,20%, jednak pelargonium pachnąca rośnie szybko i w dużych ilościach. Z 1 ha jej uprawy można bowiem uzyskać nawet 70 kg olejku eterycznego.

Olejek geraniowy ma bladzielone zabarwienie i zapach kwiatowy przypominający różę z nutą miętową. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest on przez 28 godzin [251]. Głównymi składnikami olejku są: cytronelol i geraniol (rys. 86).

Ponadto występują w nim alkohol różany ( $\beta$ -fenyloetanol), tlenek różany, izomenton oraz estry cytronelolu i geraniolu, wśród których w największej ilości obecny jest

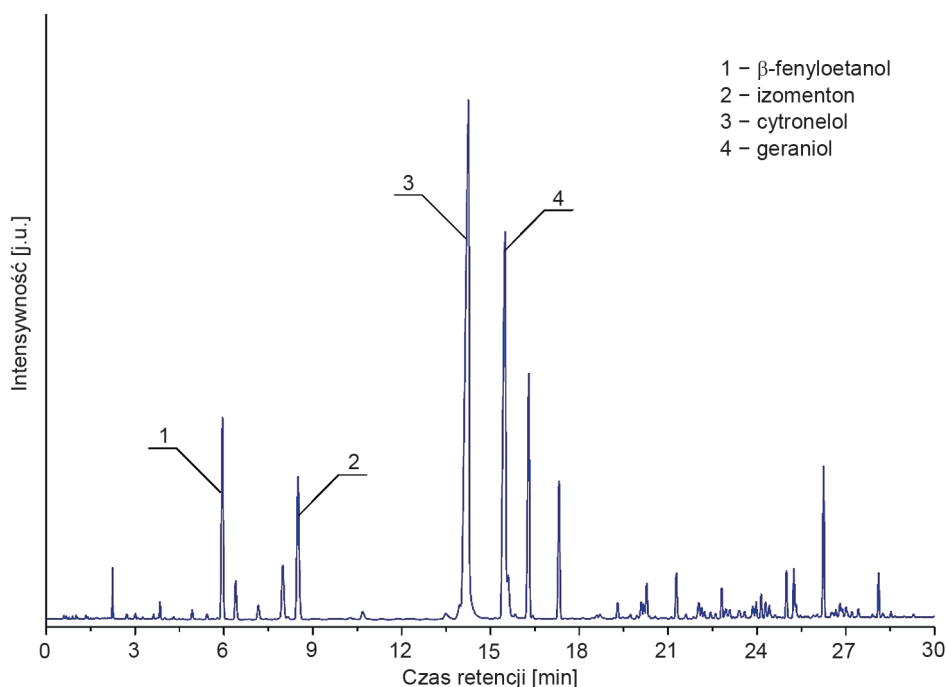


Rys. 86. Wybrane składniki olejku geraniowego

mrówczan cytronelylu [252]. Wymagania, jakie stawiane są olejkowi pozyskanemu z pelargonii pachnącej, by można go było nazwać geraniowym, znajdują się w normie ISO 4731:2012 zawierającej dane dotyczące właściwości fizykochemicznych i składu najpopularniejszych ze względu na pochodzenie olejków geraniowych [253].

Przykładowy chromatogram handlowego olejku geraniowego zaprezentowano na rys. 87.

Olejek geraniowy dobrze miesza się z olejkami pozyskanymi m.in. z: arcydzięgla, bazylii, wawrzynu, bergamotki, nasion marchwi, drzewa cedrowego, cytroneli, szałwii muskatołowej, jaśminu, lawendy, limonki, mirtu, kwiatów, owoców i liści pomarańczy, rumianku rzymskiego, róży, rozmarynu i drzewa sandałowego. Jest to olejek bardzo popularny, co wynika przede wszystkim z tego, że tworzy kompozycje zapachowe z wieloma wspomnianymi powyżej olejkami eterycznymi i jest stosunkowo tani.



Rys. 87. Przykładowy chromatogram handlowego olejku geraniowego

Znajduje on zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym, jak również w aromaterapii. W produktach spożywczych stosowany jest powszechnie jako przyprawa i naturalny konserwant do żywności, m.in. do: wyrobów wypiekanych, gum do żucia, dżemów, galaretek i puddingów, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, lodów i wyrobów nabiałowych. Zgodnie z zaleceniami FEMA najwyższa zawartość tego olejku w ilości 210 ppm może znajdować się w gumach do żucia [251].

Jednak najwięcej olejku geraniowego zużywa przemysł kosmetyczny. Znajduje on bowiem zastosowanie w wyrobach perfumeryjnych oraz w mydłach, kremach i płynach kosmetycznych. Jest bardzo stabilny w środowisku alkalicznym [254]. W perfumerii jest niezastąpionym składnikiem kompozycji kwiatowych (występuje prawie we wszystkich produktach z nutą kwiatową). Szczególnie dotyczy to odmiany Bourbon. Często stosuje się go jako zamiennik droższego olejku różanego. Można go znaleźć m.in. w wyrobach perfumeryjnych takich jak: Rive Gauche (Yves Saint Laurent), Men's Cologne (Pierre Cardin) i Calvin (Calvin Klein).

Olejek geraniowy zawiera duże ilości cytronelolu (<28%) oraz geraniolu (<20%), które zaliczane są do związków chemicznych będących potencjalnymi alergenami. Ponadto innym alergenem obecnym w tym oleju jest cytral (<1,5%). W związku z tym zalecana zawartość tego olejku w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 10% [251].

Olejek geraniowy ma działanie przeciwbakteryjne oraz przeciwwirusowe. Korzystnie działa na emocje i zmienne stany psychiczne, w związku z tym stosowany jest w leczeniu stanów depresyjnych i napięć nerwowych. Ma właściwości uspokajające i reguluje krążenie krwi [250].

### 8.3.2. OLEJEK Z MIRTU CYTRYNOWEGO

Następny olejek otrzymywany jest z liści drzewka zwanego mirtem cytrynowym (*Backhousia citriodora* F. Muell.), rośliny należącej do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae*). Mirt cytrynowy otrzymał nazwę botaniczną *Backhousia citriodora* F. Muell. w 1853 roku na cześć angielskiego botanika i misjonarza Jamesa Backhouse'a, który odwiedził Australię w latach 1832–1838, aby obserwować faunę i florę tego kraju.

Nazwa zwyczajowa nawiązuje do silnego zapachu cytrynowego, jaki wydzielają zgniecione liście. Mirt cytrynowy jest rośliną endemiczną Australii. Rośnie w subtropikalnych przybrzeżnych lasach Queensland, Nowej Południowej Walii i Australii Zachodniej. Można go również uprawiać w regionach o klimacie chłodniejszym i umiarkowanym, jednak w tym przypadku wymaga on ochrony przed mrozem [255].

Mirt cytrynowy jest jednym z dobrze znanych smaków australijskiej kuchni i czasami określa się go mianem „króla ziół cytrynowych”. Australijscy Aborygeni od dawna używali go w swoich tradycyjnych potrawach oraz do celów medycznych. W 1990 roku mirt cytrynowy stał się popularnym środkiem aromatyzującym w rozwijającym się australijskim przemyśle żywności tradycyjnej i odkryto jego zalety kulinarne [256] – np. liście są często używane w postaci wysuszonych płatków lub skoncentrowanej esencji smakowej w celu zwiększenia trwałości potraw. Liście i płatki posiadają szeroki wachlarz zastosowań. Płatki stosuje się w szkockich cytrynowych kruchych ciasteczkach (*shortbread*) oraz służą do aromatyzowania makaronu.



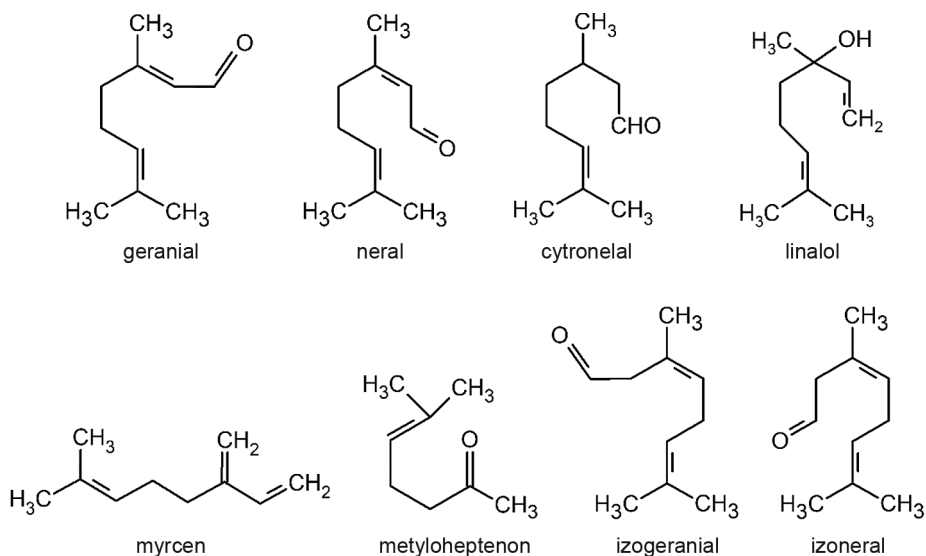
Natomiast całych liści używa się do pieczonych ryb, są podawane w oleju z orzechów makadamia lub innych olejach roślinnych, stanowią również składnik herbaty oraz jej mieszanek. Mirt zastępuje liść laurowy w marynatach, zupach, gulaszach, zapiekankach i pieczeniach, dopełnia smak kurczaka, jagnięciny, kangura i wołowiny. Może być również stosowany jako zamiennik smaku cytryny w żywności na bazie mleka w produktach takich jak sernik, aromatyzowane lody i sorbety, co rozwiązuje problem związany z kwasowością owoców cytryny [257].

Olejek z mirtu cytrynowego po raz pierwszy został otrzymany w 1890 roku przez niemieckiego lekarza, który wysłał ten produkt do domu. Eksport olejku, który został wstrzymany przez wybuch I wojny światowej, wznowiono dopiero w 1920 roku. Głównie znajdował on zastosowanie w perfumerii. Podczas II wojny światowej olejek tego używano do aromatyzowania napojów bezalkoholowych i jako mieszanki zapachowej, która stanowiła zamiennik esencji cytrynowej, ze względu na jej niedobór na rynku. Sytuacja ta zmieniła się wraz z importem olejku z trawy cytrynowej i werbeny egzotycznej. Obecnie olejek ten otrzymywany jest wyłącznie do celów aromatycznych oraz do innych specjalistycznych zastosowań.

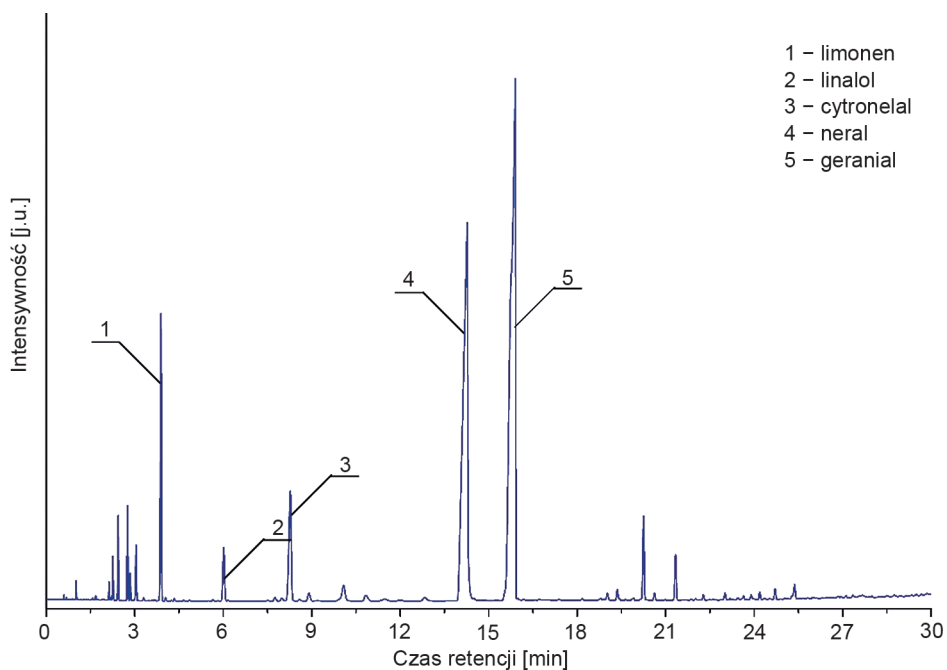
Olejek eteryczny z mirtu cytrynowego pozyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną liści i młodych gałązek drzewa mirtowego. Uzyskuje się go z wydajnością od 1 do 3%. Jest on przejrzysty i ma bladożółte zabarwienie oraz charakterystyczny, mocny, cytrusowy i słodki zapach [258]. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Otrzymany olejek eteryczny przechowuje się w opakowaniach wykonanych ze stali nierdzewnej lub szkła. Jako materiału opakowaniowego do jego transportu nie można stosować tworzyw sztucznych ze względu na to, że olejek z mirtu cytrynowego powoduje ich degradację [259]. Głównymi składnikami olejku z mirtu cytrynowego są: geranial, neral i cytronelal. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność linalolu, myrcenu, metyloheptenonu oraz izogeranialu i izoneralu (rys. 88) [259, 260].

Skład chemiczny olejku z mirtu cytrynowego zależy głównie od chemotypu surowca. Można wyróżnić dwa chemotypy: cytralowy i cytronelalowy. Chemotyp cytralowy jest najbardziej powszechny. Jego popularność wynika przede wszystkim z dużej zawartości cytralu – od 90 do 98% [261]. Wspomnieć należy, że to z olejku z mirtu cytrynowego po raz pierwszy wyodrębniono czysty cytral i aż do teraz, wraz z olejkiem z trawy cytrynowej, jest to jeden z najważniejszych surowców do jego pozyskiwania [260]. Natomiast chemotyp cytronelalowy jest rzadkością. Nie ma on obecnie wartości handlowej i może być stosowany jedynie jako środek odstraszający owady, co związane jest z wysoką zawartością cytronelalu [262]. Cena olejku z mirtu cytrynowego pochodzącego z Australii wynosi około 380 dolarów za 1 kg [114]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mirtu cytrynowego przedstawiono na rys. 89.

Olejek z mirtu cytrynowego doskonale miesza się z olejkami takimi jak: pomarańczowy, cytrynowy, bergamotowy, geraniowy, lawendowy, nerolowy, z mięty pieprzowej, różany, z drzewa różanego, rozmarynowy oraz wetiwerowy.



Rys. 88. Wybrane składniki olejku z mirtu cytrynowego



Rys. 89. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mirtu cytrynowego

Obecnie olejek ten znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i chemii gospodarczej oraz w aromaterapii.

W produktach kosmetycznych jest on składnikiem między innymi: wyrobów perfumeryjnych, dezodorantów, mydeł i kremów do twarzy. Ponadto znajduje zastosowanie w odświeżaczach powietrza i środkach czyszczących takich jak proszki do prania i dezynfekcyjne [256].

Jak wspomniano powyżej olejek z mirtu cytrynowego zawiera przede wszystkim cytral. Związek ten uważany jest za potencjalny alergen. Oprócz mieszaniny geranialu i neralu w olejku tym występuje również inny związek, który może przyczyniać się do pojawienia się odczynów alergicznych, a mianowicie geraniol (<1,8%) [258].

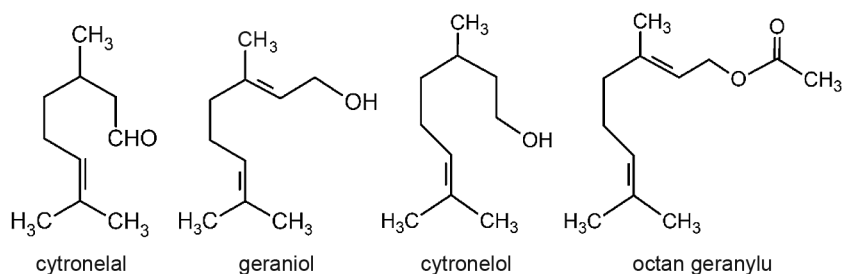
Olejek z mirtu cytrynowego używany jest jako środek wykrztuśny, uspokajający, antybakteryjny, przeciwrheumatyczny, przeciwbólowy, przeciwdrgawkowy, ściągający i przeciwutleniający. Stosowany jest do leczenia zmian skórnych takich jak na przykład trądzik [263].

### 8.3.3. OLEJEK CYTRONELOWY

Cytronela (*Cymbopogon nardus* Rendle, *Cymbopogon winteratus winterianus* Jowitt ex Bor) to rodzaju trawy należącej do rodziny wiechlinowatych (*Poaceae*). Inna nazwa tej rośliny to palczatka cytronelowa. Trawa ta rośnie głównie w Afryce, Birmie, Sri Lance, na Jawie, Madagaskarze, w Tajwanie, Indiach, Meksyku, Gwatemali, Hondurasie, Brazylii oraz Argentynie [264, 265]. Do 1890 roku największym eksporterem olejku cytronelowego była Sri Lanka. Jednak pojawiały się informacje, że pochodzący stamtąd olejek był zafałszowany naftą. Spowodowane to było tym, że cytronela jest łatwo palna i wiele osób uwierzyło, że zawiera naftę. Obecnie na wyspie Jawie (cytronela jawańska, *C. winterianus* Jowitt ex Bor), wytwarza się dwa razy więcej olejku cytronelowego niż w Sri Lance (cytronela cejlońska, *C. nardus* Rendle) [266]. Olejek jawański jest również gatunkowo najlepszy. Jednak największym producentem olejku z odmiany jawańskiej są Chiny, w których w latach 2014–2015 wytwarzano od 800 do 1500 ton. Natomiast w przypadku Indonezji wartość ta wynosi 250–500 ton/rok. Światowa produkcja tego olejku wynosiła około 1800 ton/rok [267]. Jednak w ostatnich latach wielkość produkcji olejku cytronelowego na świecie gwałtownie się zmniejszyła do około 700 ton w 2018 roku, a jego cena wynosi obecnie 25 dolarów za 1 kg w przypadku produktu z Indonezji oraz 28 dolarów za ten pochodzący z Chin [114]. Olejek cytronelowy znany jest od dawien dawna jako środek odstrasżający owady, szczególnie komary. Świeże liście cytroneli zawierają około 0,8–1,0% olejku. Z 1 ha można pozyskać od 15 do 20 ton w pierwszym roku uprawy i od 20 do 25 ton w drugim. W przypadku roślin starszych ilość ta ulega zmniejszeniu [268]. Pierwszy zbiór dokonywany jest po około 6–8 miesiącach od rozpoczęcia uprawy i powtarzany jest co 75–90 dni w okresie od kwietnia do póź-

nego grudnia [267]. Po ścięciu liści palczatki cytronelowej przechowuje się je przez 24 godziny w suchym i przewiewnym miejscu. Po tym czasie olejek cytronelowy otrzymywany jest w procesie destylacji z parą wodną zebranych liści cytroneli. Proces trwa zwykle 2,5 do 3 godzin pod ciśnieniem atmosferycznym. Około 80% olejku otrzymywane jest w ciągu pierwszej godziny trwania destylacji, w drugiej wartość ta wynosi 19%, a w ostatniej tylko 1%. W związku z tym najczęściej stosuje się dwa lub trzy odbieralniki na poszczególne frakcje. Olejek cytronelowy przechowywany jest w opakowaniach wykonanych ze szkła lub aluminium [269]. Otrzymany olejek ma żółte lub bładozielone zabarwienie, gorzki smak oraz różano-zielony zapach z nutą cytrusową pochodzącą od cytronelalu. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Jest on wyczuwalny po naniesieniu na bloter przez 28 godzin [270].

Jak wspomniano powyżej, olejek cytronelowy pozyskuje się z dwóch gatunków palczatki cytronelowej. Zawierają one ponad 80 związków aktywnych, ale nieco różnią się składem. W obu przypadkach głównymi składnikami są cytronelal, geraniol, cytronelol i octan geranylu (rys. 90). Największa ich część otrzymywana jest w pierwszej godzinie prowadzenia procesu destylacji. Palczatka cejlońska (*C. nardus*) zawiera: 18–20% geraniolu i 5–15% cytronelalu, natomiast palczatka jawańska (*C. winterianus*) 11–13% geraniolu i 32–45% cytronelalu [265, 271]. Obie zawierają porównywalne ilości cytronelolu (kilkanaście procent) oraz octanu geranylu. Ponadto w olejku cytronelowym występują również niewielkie ilości eugenolu, farnesolu i metyloeugenolu. Skład chemiczny handlowego olejku cytronelowego jawańskiego został uregulowany w 2001 roku przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO). Norma ISO 3848:2001 wymaga obecności 14 najważniejszych związków w odpowiednich ilościach, tak aby można olejek nazwać cytronelowym jawańskim [272]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cytronelowego zaprezentowano na rys. 91.



Rys. 90. Wybrane składniki olejku cytronelowego

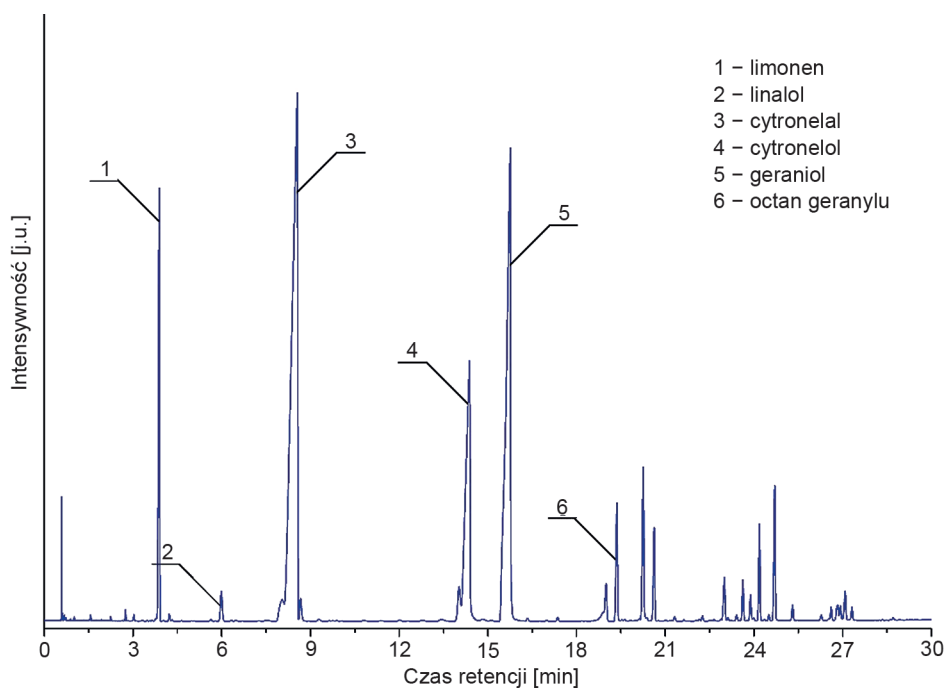
Olejek cytronelowy miesza się dobrze z olejkami bergamotowym, kajeputowym, cedrowym, eukaliptusowym, geraniowym, lawendowym, cytrynowym, nerolowym, pomarańczowym, z mięty pieprzowej, petitgrain, sosnowym, różanym, szaflrowym oraz z kwiatów ylang-ylang.

Olejek ten jest jednym z popularniejszych. Wynika to z jego szerokiego zastosowania. Używa się go bowiem w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, w tym również perfumeryjnym.

Jest również surowcem, z którego otrzymuje się np.: geraniol, cytronelal, hydrokscytronelal oraz inne wartościowe składniki zapachowe. Ponadto jest jednym z najczęściej stosowanych olejków eterycznych w aromaterapii i medycynie.

W produktach spożywczych używa się go do wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, wyrobów nabiałowych, lodów oraz cukierków twardych. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa zalecana ilość (26 ppm) omawianego olejku może znaleźć się w nabiale i lodach [270].

Olejek ten jest często stosowany w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym i chemii gospodarczej do nadawania produktom świeżego kwiatowego, zielonego zapachu z nutami cytrusowymi. Jest on składnikiem między innymi: mydeł, detergentów, dezodorantów i środków do polerowania. Został również zatwierdzony jako naturalny komponent preparatów odstrasżających owady [267].



Rys. 91. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cytronelowego

Olejek cytronelowy zawiera w swoim składzie związki uznawane za potencjalne substancje alergiczne. Są to przede wszystkim geraniol (<25%), cytronelol (<14%), eugenol (<3%) oraz farnesol (<1%). Z tego powodu rekomendowana zawartość olejku cytronelowego w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 3% [270].

Olejek cytronelowy w medycynie stosuje się w preparatach przeciwgrzybiczych, przeciwbakteryjnych, przeciwzapalnych i przeciwbólowych. Ma również właściwości antyseptyczne. Łagodzi on także m.in.: problemy z układem trawiennym, napięcia nerwowe, depresję, stany lękowe, apatię, zmęczenie oraz nieprzyjemny zapach potu [268].

#### 8.3.4. OLEJEK Z TRAWY CYTRYNOWEJ

Olejek z trawy cytrynowej jest otrzymywany z palczatki cytrynowej, należącej podobnie jak palczatka cytronelowa do rodziny wiechlinowatych (*Poaceae*). Pierwotnie występowała ona na terenie Azji. Nazwa trawa cytrynowa pochodzi od charakterystycznego cytrynowego zapachu pojawiającego się w trakcie zgniatania liści palczatki. Najpopularniejsze są: zachodnioindyjska trawa Koczin lub Malabar (*Cymbopogon flexuosus*) oraz wschodnioindyjska (*C. citratus*). Pierwsza pochodzi z obszarów Indii i Sri Lanki, natomiast druga z Południowych Indii, Cejlonu, Indonezji i Malezji [273]. Obecnie trawa cytrynowa rośnie w Azji (Indie, Tajlandia, Bangladesz i Chiny), Europie, Afryce (Kongo, Czad, Gabon, Tanzania, wyspy Komory i Madagaskar), Australii i Ameryce Południowej (Gwatemala, Brazylia) [274]. W przypadku trawy wschodnioindyjskiej 1 kg kosztuje 25 dolarów [114].

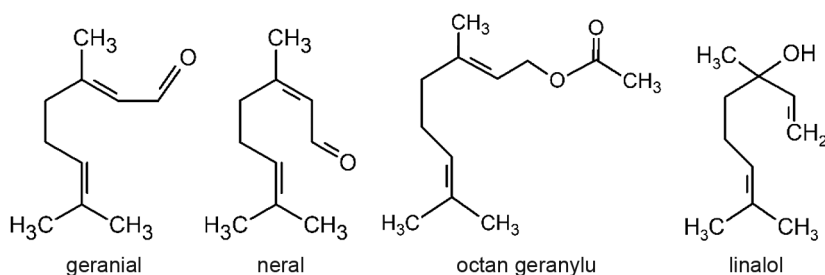
Olejek otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną palczatki cytrynowej. Jako surowiec można zastosować świeżo ściętą trawę cytrynową lub 3-dniową przechowywaną w zacienionym miejscu, co nie ma znaczącego wpływu na jakość i wydajność pozyskanego olejku, która wynosi około 0,35% [273].

Otrzymany olejek ma świeży, nieco cytrynowy zapach z intensywną nutą słodką oraz ziołową i zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Jest on po naniesieniu na blotter wyczuwalny przez 92 godziny [275]. Za charakterystyczny zapach olejku z trawy cytrynowej odpowiedzialny jest cytral (mieszanina geranialu i neralu) – jego główny składnik. Zawartość tego związku w olejku może dochodzić nawet do 85%, a uzależniona jest od odmiany trawy cytrynowej zastosowanej w procesie destylacji z parą wodną. Odmiana wschodnioindyjska jest bogatsza w cytral (zawiera do 85%) w porównaniu z odpowiednikiem zachodnioindyjskim (zawiera maksymalnie 76%) [274]. Ponadto olejek z trawy cytrynowej zawiera kilka procent geraniolu, linalolu, octanu geranylu oraz niewielkie ilości cytronelolu i eugenolu (rys. 92) [276]. Podobnie jak w przypadku wszystkich olejków eterycznych wymagania stawiane olejkowi z trawy cytrynowej zawarte zostały w normie ISO 3217:1974 [277]. Przykładowy chromatogram omawianego olejku zaprezentowano na rys. 93.

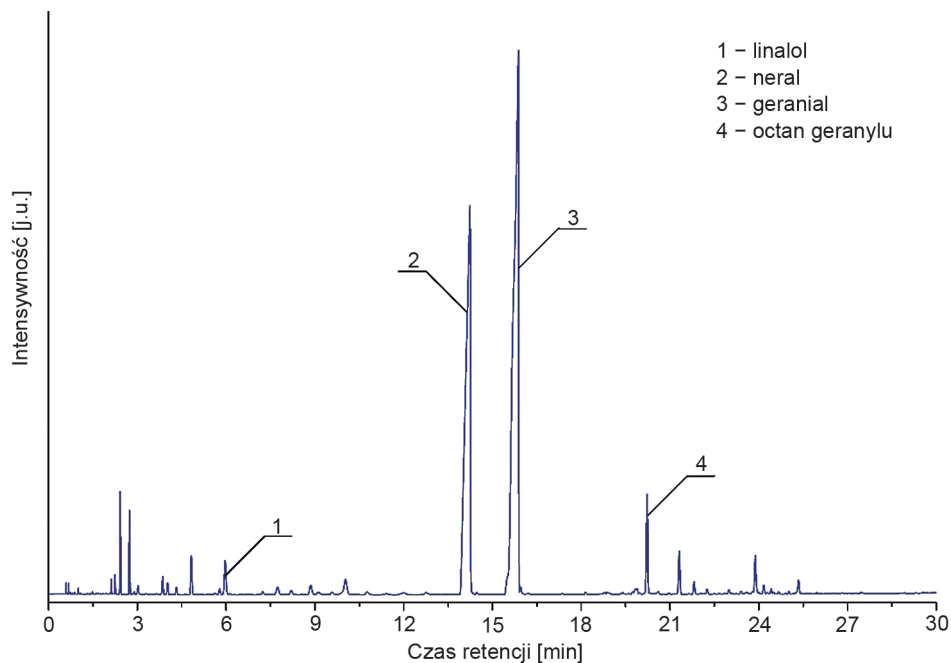
Olejek z palczatki cytrynowej dobrze komponuje się z olejkami: cytrynowym, pomarańczowym, limonkowym, palmarozowym, różanym (attar różany), eukaliptusowym, lawendowym oraz geraniowym. W różnych wyrobach często jest stosowany jako zamiennik droższego olejku cytrynowego. Jak wspomniano w rozdziale doty-

czącym olejku cytrynowego, olejek z trawy cytrynowej bardzo często służy do jego zafałszowania.

Omawiany olejek jest bardzo popularny i znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Wynika to przede wszystkim z jego niskiej ceny. Jest surowcem używanym w produktach spożywczych, kosmetycznych (rzadziej perfumeryjnych) oraz medycznych. Ma działanie aromaterapeutyczne. Ponadto jest składnikiem preparatów odstraszających owady (muchy, komary i kleszcze), a także organicznych pestycydów. W Indiach występuje jako odświeżający dodatek w mieszankach stosowanych m.in. w kadzidelkach. Wyodrębniony z olejku z trawy cytrynowej cytral stosowany jest do produkcji witamin A i E oraz związków zapachowych z grupy jononów [273].



Rys. 92. Wybrane składniki olejku z trawy cytrynowej



Rys. 93. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z trawy cytrynowej



W produktach spożywczych olejek ten służy do aromatyzowania, np.: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, wyrobów nabiałowych, lodów, galaretek i puddingów, cukierków twardych i nadziewanych. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa zawartość olejku z trawy cytrynowej może znajdować się w galaretkach i puddingach oraz w cukierkach nadziewanych (290 ppm) [275].

W przemyśle kosmetycznym olejek z palczatki cytrynowej stosowany jest jako składnik perfumujący w mydłach, solach do kąpieli, dezodorantach odświeżających oraz antyperspirantów. Jak wspomniano powyżej olejek z trawy cytrynowej zawiera przede wszystkim cytral (do 85%). Związek ten uważany jest za potencjalny alergen. Oprócz mieszaniny geranialu i neralu w oleju tym występują również inne związki, które mogą przyczynić się do pojawienia się odczynów alergicznych po jego zastosowaniu, są to: geraniol (<8%), cytronelol (<1%) oraz eugenol (<0,30%). W związku z powyższym zgodnie z rekomendacją FEMA zawartość olejku z trawy cytrynowej w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 10% [275].

Olejek z trawy cytrynowej znajduje zastosowanie w produktach medycznych zarówno dla ludzi, jak i zwierząt. Używany jest w szamponach dla psów i kotów jako środek odstrasżający pchły, wszy i kleszcze.

W wyrobach dla ludzi stosowany jest w preparatach mających działanie przeciwalergiczne, przeciwzapalne, przeciwobrzękowe i uspokajające. Jest także składnikiem medykamentów do odkażania skóry, przewodu pokarmowego oraz układu oddechowego.

W aromaterapii ma działanie przeciwrheumatyczne, przeciwtrądzikowe, przeciwgrzybicze i przeciwzapalne. Przy inhalacji rozszerza drogi oddechowe i pobudza ośrodek oddechowy. Udrażnia zatoki, upłynniając zalegającą wydzielinę śluzową [273].

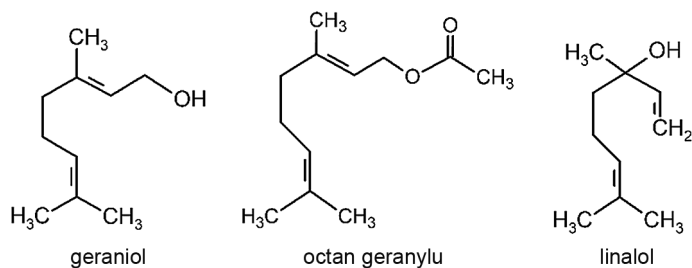
### 8.3.5. OLEJEK PALMAROZOWY

Olejek palmarozowy otrzymuje się z liści palczatki imbirowej (*Cymbopogon martini* Watson) zwanej również palmarozą, rośliny należącej do rodziny wiechlinowatych (*Poaceae*). Pochodzi ona z Indii. Obecnie uprawiana jest w krajach tropikalnych i subtropikalnych [278]. Zależnie od warunków klimatycznych z 1 ha można rocznie uzyskać około 30–40 ton materiału roślinnego. Przekłada się to na 220–250 kg olejku. Najwyższą wydajność uzyskuje się po 2–4 latach. Olejek eteryczny pozyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną zarówno liści, jak i kwiatów, łodyg oraz korzeni. Przed procesem materiał roślinny suszony jest w cieniu w przewiewnym miejscu przez 24–48 godzin [279]. Otrzymany olejek ma zabarwienie od jasnożółtego do żółtego oraz charakterystyczny kwiatowy zapach przypominający różany z nutą ziołową. Zapach ten zaliczamy do nuty środkowej (serca). Jest on średnio lotny i wyczuwalny po naniesieniu na bloter przez 60 godzin [280]. Za charakterystyczny zapach olejku z palmarozy odpowiedzialny jest przede wszystkim geraniol, który może stanowić prawie 85–86% wszystkich składników w nim zawartych. Oprócz wspomnianego

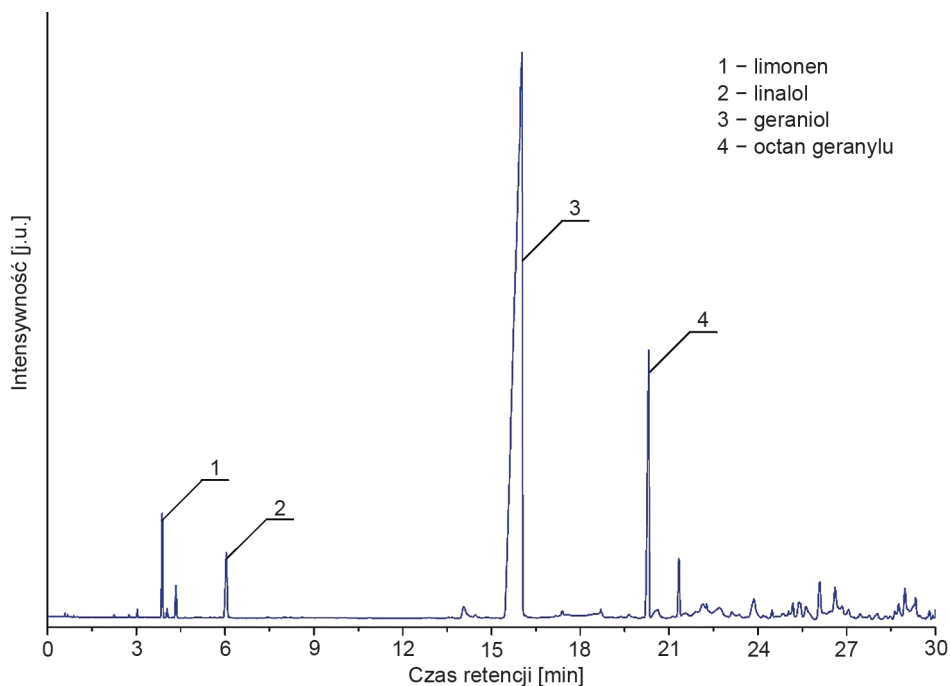


związku stwierdzono w nim również obecność kilkuprocentowych ilości octanu geranylu i linalolu (rys. 94). Olejek ten zawiera ponadto cytral i farnesol [281, 282]. Właściwości fizykochemiczne i skład olejku z palmarozy zawarte zostały w normie ISO 4727:1988 [283]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku palmarozowego przedstawiono na rys. 95.

Omawiany olejek komponuje się dobrze z innymi olejkami, jak: geraniowy, z drzewa różanego, cedrowy, lawendowy, rumiankowy i z melisy.



Rys. 94. Wybrane składniki olejku palmarozowego



Rys. 95. Przykładowy chromatogram handlowego olejku palmarozowego

Olejek z palmarozy znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych, spożywczych i w aromaterapii. Dodatkowo jest on źródłem geraniolu o wysokim stopniu czystości, który jest związkiem wyjściowym do otrzymywania wielu innych związków.

ków zapachowych, takich jak chociażby estry. Używany jest też jako czynnik nawadniający do wyrobów tytoniowych i w odświeżaczach powietrza.

W wyrobach kosmetycznych olejek znajduje zastosowanie w produkcji mydeł, odżywek do włosów suchych i zniszczonych oraz kremów do pielęgnacji skóry dojrzałej, ponieważ nawadnia ją, stymuluje, pobudza regenerację komórek i wzmacnia. W perfumerii stosowany jest jako składnik kwiatowych kompozycji zapachowych przypominających zapachem różę. Z tego też powodu często zastępuje olejek różany w tańszych kompozycjach zapachowych.

Olejek palmarozowy zawiera do 90% geraniolu. W jego składzie znajdują się również związki uznane za potencjalne alergeny. Są to przede wszystkim geraniol (<85%), farnesol (<1,2%) oraz cytral (<1%). Z tego też powodu rekomendowana zawartość olejku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 8% [280].

Oprócz produktów kosmetycznych olejek ten znajduje zastosowanie w wyrobach spożywczych. Wśród nich można wymienić chociażby: wyroby wypiekane, napoje bezalkoholowe, wyroby nabiałowe, lody owocowe oraz cukierki twarde. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa zalecana ilość olejku palmarozowego (13 ppm) może znajdować się w wyrobach wypiekanych [280].

W aromaterapii olejek stosowany jest do kąpieli i masażu w przypadkach nerwowości, w stresie, przy wyczerpaniu. Rozszerza drogi oddechowe i pobudza ośrodek oddechowy, udrażnia zatoki.

### 8.3.6. OLEJKI Z MIĘTY

Mięta (*Mentha* L.) to roślina należąca do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Należy do niej również 240 roślin różnego rodzaju i 6500 gatunków na całym świecie. Obecnie uprawianych jest około 30 gatunków mięty, wśród których najpopularniejsze są: pieprzowa, polna, ogrodowa, jabłkowa, pomarańczowa, hiszpańska, ananasowa, imbirowa, makrelowa, owcza, cytrynowa, polej, wodna i czekoladowa. Natomiast tylko z nielicznych gatunków mięty pozyskiwany jest olejek eteryczny. Są to przede wszystkim mięta polna (*Mentha arvensis* L.), mięta zielona (*M. spicata* L.) oraz mięta pieprzowa (*M. x piperita* L.), mięta kędzierzawa (*M. crispata* L.) i mięta nadwodna (*M. citrata* L.) [284]. Olejki z mięty są najpopularniejszymi olejkami otrzymywanymi z roślin z rodziny jasnotowatych. Produkowane są głównie w: Argentynie, Angoli, Australii, Brazylii, Bułgarii, Chinach, Francji, Indiach, Paragwaju, Szwajcarii, Tajlandii, Stanach Zjednoczonych oraz we Włoszech i na Węgrzech [285].

#### 8.3.6.1. OLEJEK Z MIĘTY PIEPRZOWEJ

Olejek eteryczny z mięty pieprzowej (*M. x piperita* L.) otrzymywany jest z liści. Roślina ta jest krzyżówką mięty nadwodnej (*M. aquatica* L.) i mięty zielonej (*M. spicata* L.). Pochodzenie mięty nie jest znane. Wysuszone jej liście znaleziono

w piramidach egipskich już 1000 lat p.n.e. Niektóre źródła podają, że mięta pieprzowa uprawiana była już w starożytnym Egipcie. Starożytni Egipcjanie i Rzymianie stosowali tę roślinę jako naturalne lekarstwo w przypadku dolegliwości trawienych. Pliniusz Młodszy w swoim dziele *Naturalis Historia* pisze, że ta odmiana mięty była stosowana do aromatyzowania potraw i wina przez starożytnych Greków i Rzymian. Wspominają o tym również islandzkie farmakopee z XIII wieku. Natomiast w Europie Zachodniej mięta rozpowszechniła się szczególnie w medycynie około połowy XVIII wieku, kiedy po raz pierwszy została zastosowana w Anglii. Roślina ta uprawiana jest na plantacjach na terenach Europy, Azji, Ameryki Północnej i Południowej oraz Australii [286].

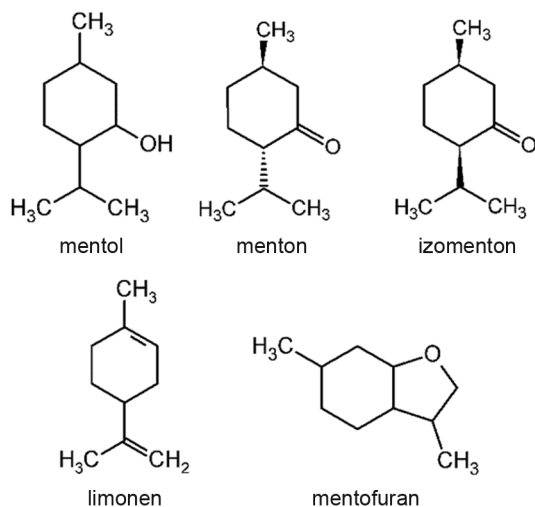
Olejek z mięty pieprzowej jest piątym najpopularniejszym olejkiem eterycznym. Po raz pierwszy otrzymano go w wyniku destylacji w XVI wieku. Obecnie światowa produkcja olejku z mięty pieprzowej wynosi około 4000 ton rocznie. Głównym jego producentem i eksporterem są Stany Zjednoczone (80% olejku dostępnego w handlu), do których mięta pieprzowa została przywieziona do stanu Nowy Jork z Anglii. W Stanach Zjednoczonych mięta pieprzowa uprawiana jest na terenach od stanu Waszyngton do Oregonu oraz w Idaho. W zależności od obszaru i warunków klimatycznych otrzymywany olejek eteryczny różni się składem. Chodzi przede wszystkim o zawartość mentofuranu. Pożądana zawartość tego związku w olejku to 2–3% [287]. Ponadto na kontynencie amerykańskim jest on także wytwarzany w Kanadzie i Argentynie, w wielu krajach europejskich (Anglia, Węgry, Rosja, Francja, Włochy, Bułgaria), w Azji (Chiny i Indie), w Afryce Południowej, a także w Australii, Nowej Zelandii i na Tasmanii [288]. Cena 1 kg olejku z mięty pieprzowej to około 40 dolarów [114].

Pozyskiwany jest on w wyniku destylacji z parą wodną naziemnej części rośliny. Otrzymany olejek poddawany jest rektyfikacji lub redestylacji [289]. Związane jest to z tym, że czysty olejek z pierwszej destylacji ma nieprzyjemny zapach związany z obecnością związków siarki (siarczek dimetylu). Dodatkowo w trakcie tego procesu usuwane są inne zanieczyszczenia. Trafiły one do olejku w trakcie destylacji z parą wodną, którą zazwyczaj przeprowadza się w warunkach polowych, w miejscu pozyskania materiału roślinnego [287]. Wydajność otrzymywania olejku eterycznego zawarta jest w przedziale od 0,1 do 1%. Często stosuje się blending olejków pozyskanych z różnych odmian mięty. Dotyczy to szczególnie odmiany uprawianej w Japonii, a mianowicie mięty polnej (*M. arvensis*). Olejek jest bezbarwny lub może posiadać jasnożółte bądź żółtozielone zabarwienie. Ma charakterystyczny zapach miętowy z dominującą chłodzącą nutą mentolu. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej-środkowej (górna serca). Jest on wyczuwalny stosunkowo krótko, bo tylko przez 16 godzin [290].

Oprócz wspomnianego już mentolu (30,0–55,0%) olejek ten zawiera: menton (14,0–32,0%), isomenton (1,5–10,0%), 1,8-cyneol (3,5–14,0%), limonen (1,0–5,0%), mentofuran (1,0–9,0%), octan mentylu (2,8–10,0%), pulegon (maks. 4,0%), niewiel-

kie ilości karwonu (maks. 1,0%) i izopulegolu (maks. 0,2%) (rys. 96) [291, 292]. Natomiast zgodnie z *Farmakopeą Polską VIII* olejek z mięty pieprzowej powinien zawierać składniki w następujących ilościach: mentol (33,0–55,0%), menton (14,0–32,0%), izomenton (1,5–10,0%), 1,8-cyneol (3,5–14,0%), limonen (1,0–5,0%), mentofuran (1,0–9,0%), octan mentylu (2,8–10,0%), izopulegol (poniżej 0,2%), pulegon (poniżej 4,0%), karwon (poniżej 1,0%). Właściwości fizykochemiczne oraz skład olejku z mięty pieprzowej zawarte zostały w normie ISO 856:2006 [293]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mięty pieprzowej zaprezentowano na rys. 97.

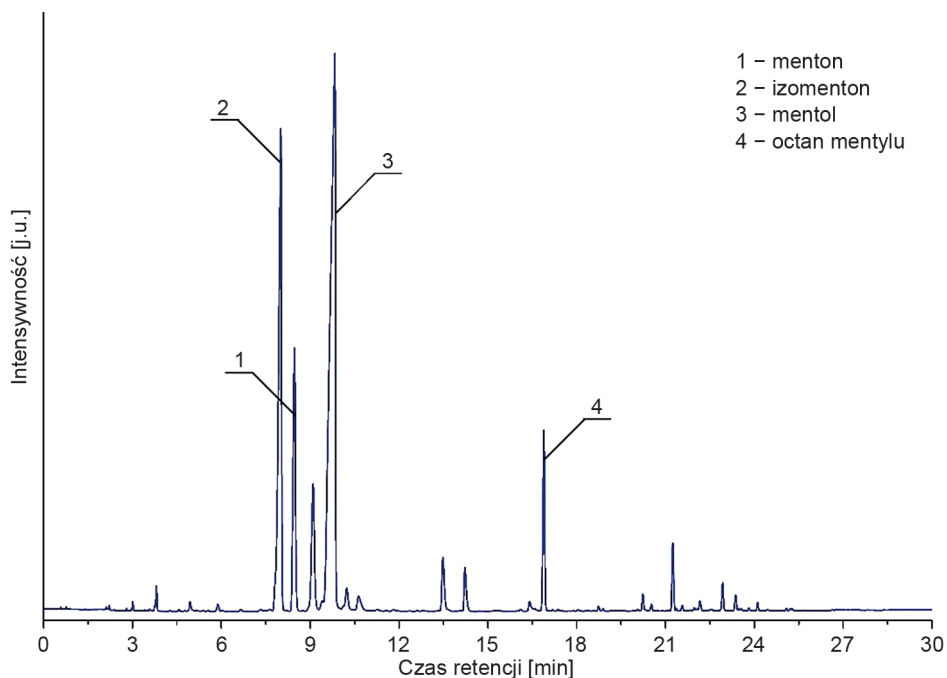
Jak wspomniano powyżej olejek z mięty pieprzowej jest jednym z popularniejszych. Zarówno on sam, a także jego składniki i ich pochodne stosowane są w produktach żywnościowych, kosmetykach, farmaceutykach, w perfumerii i przemyśle związków zapachowych.



Rys. 96. Wybrane składniki olejku z mięty pieprzowej

Szacuje się, że 55% światowej produkcji olejku z mięty pieprzowej zużywają zakłady produkujące gumy do żucia, kolejne 34% służy do aromatyzowania past do zębów i kosmetyków do pielęgnacji jamy ustnej, a tylko 10% znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym.

W produktach żywnościowych olejek ten znajduje zastosowanie w aromatyzowaniu: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, gum do żucia, wyrobów cukierniczych, wyrobów nabiałowych, lodów, puddingów i galaretek, cukierków twardych oraz produktów mięsnych. W porównaniu z wszystkimi olejkami eterycznymi olejek z mięty pieprzowej stosowany jest w największych dozwolonych ilościach w tej grupie produktów.



Rys. 97. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mięty pieprzowej

Zgodnie z danymi FEMA maksymalna zawartość tego olejku może występować w gumach do żucia (8300 ppm) [290].

Oprócz żywności i medykamentów olejek z mięty pieprzowej znajduje zastosowanie w wielu produktach kosmetycznych takich jak: mydła, kremy, maseczki kosmetyczne, toniki, pasty do zębów, preparaty do płukania jamy ustnej i balsamy do rąk. Olejek z mięty pieprzowej może zawierać niewielkie ilości trans-heks-2-en-1-alu (do maks. 0,1%), który jest uważany za związek będący potencjalnym alergenem. Zgodnie z rekomendacją zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym nie może przekraczać 10% [290].

Poza wspomnianymi grupami produktów omawiany olejek stosowany jest jako substancja aromatyzująca w wyrobach tytoniowych.

Olejek z mięty pieprzowej należy do najważniejszych olejków leczniczych. Jest wpisany do wielu farmakopei, m.in. amerykańskiej, europejskiej, brytyjskiej, francuskiej i polskiej. Jego terapeutyczne działanie polega na łagodzeniu bólów głowy, migren pochodzenia gastrycznego, dolegliwości związanych z grypą, niwelowaniu apatii, stanów zapalnych skóry, podrażnień oraz ukąszeń owadów.

### 8.3.6.2. OLEJEK Z MIĘTY POLNEJ

Olejek eteryczny otrzymywany jest z liści mięty polnej (*M. arvensis*) zwanej również dziką, kukurydzianą, japońską lub też mentolową. Pochodzi ona z Japonii, skąd została przywieziona do Chin oraz do Indii i wielu innych krajów. Obecnie uprawiana jest także w Brazylii, Stanach Zjednoczonych, Australii, Tajlandii, Angoli, Argentynie i we Francji [294].

Podobnie jak inne gatunki mięty jest ona również używana w celach leczniczych. Cenione są jej właściwości antyseptyczne i korzystny wpływ na trawienie. Herbata sporządzona z liści tradycyjnie stosowana jest w leczeniu gorączki, bólów głowy, zaburzeń trawienia i różnego rodzaju drobnych dolegliwości. W medycynie chińskiej znajduje zastosowanie jako środek chłodzący w formie kompresów w przypadku wysokiej temperatury i grypy, a także w niektórych rodzajach bólów głowy, gardła i stanów zapalnych oczu [295].

Poza wspomnianymi leczniczymi zastosowaniami mięty polnej gatunek ten jest również surowcem w przemyśle aromatów i zapachów. Z mięty polnej pozyskiwany jest przede wszystkim olejek eteryczny. W świecie rocznie wytwarza się ponad 22 000 ton tego olejku. Obecnie największym jego producentem są Indie (roczna produkcja to około 18 000 ton), ale w pierwszej połowie XX wieku produkcja była zdominowana przez Japonię, dostarczającą około 70% z 800 ton olejku z mięty polnej, jaki był dostępny w tym okresie na rynku. Pozostałe 30% wytwarzane było w Chinach. Po II wojnie światowej dominującą rolę wśród producentów olejku z mięty polnej przejęła Brazylia, która w latach 60. XX wieku stała się jego największym producentem (roczna produkcja 5000 ton) [296]. Wynikało to z obecności około 20 000 emigrantów z Japonii, którzy przybyli w latach 20. XX wieku do Brazylii po wielkim trzęsieniu ziemi, jakie mało miejsce w Tokio. Niektórzy z tych japońskich emigrantów byli rolnikami zajmującymi się uprawami mięty polnej, którzy przywieźli wiedzę na temat produkcji olejku eterycznego. Do 1943 roku produkcja olejku eterycznego z mięty polnej w Brazylii wzrosła do około 80 ton [284]. Ekstremalnie wysokie ceny i zmienności dostaw doprowadziły do upadku brazylijskiego sektora produkcji i wejścia Chin jako głównego dostawcy w latach 80. i pierwszej połowie 90. XX wieku. W tym samym okresie wśród znaczących producentów olejku z mięty polnej pojawiły się Indie (roczna produkcja na poziomie 6000 ton), które z czasem przejęły rolę głównego dostawcy i pozycję tę zachowują również do dzisiaj [296]. Szacuje się, że kraj ten wytwarza 90% olejku z mięty polnej, który jest dostępny na rynkach światowych [297]. Olejek ten służy głównie do pozyskiwania mentolu w procesie odmentolowania (2/3 wytwarzanego olejku) [284]. Obecnie za 1 kg olejku z mięty polnej trzeba zapłacić 25 dolarów, co jest zdecydowanie niższą ceną w porównaniu z olejkiem z mięty pieprzowej [114].

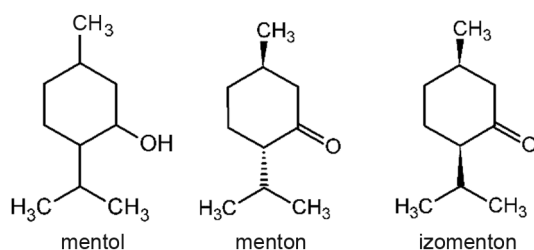
Olejek eteryczny pozyskiwany jest z mięty polnej w procesie destylacji z parą wodną wysuszonych liści. Surowiec stosowany do procesu suszony jest przez dwa dni.

Liście mięty polnej ścina się dwa razy w roku. W ten sposób z 1 ha można uzyskać od 125 do 150 kg olejku. Olejek otrzymywany jest z wydajnością 5%. Podobnie jak w przypadku wszystkich surowych olejków miętowych nie nadaje się on bezpośrednio do użycia po otrzymaniu. Związane jest to z obecnością siarczku dimetylu, który nadaje olejkowi nieprzyjemny zapach. W wyniku procesu redestylacji lub powtórnej destylacji z parą wodną otrzymywany jest olejek miętowy o charakterystycznym intensywnym zapachu miętowym zaliczanym do nuty środkowej (serca) [298].

Głównymi składnikami olejku z mięty polnej są, podobnie jak w przypadku olejku z mięty pieprzowej, mentol, izomentol i octan mentylu (rys. 98). Jednak w porównaniu z olejkami z mięty pieprzowej ten z mięty polnej jest bogatszy w mentol (70–90%), a zawiera mniej mentonu (5–20%) i octanu mentylu (kilka %) [285, 299].

Główne przemysłowe zastosowanie olejku z mięty polnej wynika z jego składu, a konkretnie z wysokiej zawartości mentolu, która to wartość jest najwyższą spośród wszystkich olejków pozyskiwanych z różnych gatunków mięty.

Olejek ten służy bowiem do otrzymywania krystalicznego mentolu. W wyniku przechłodzenia wytrącają się kryształy mentolu. Pozostałość po krystalizacji to tzw. odmentolowany (zubożony) olejek miętowy, który najczęściej dostępny jest w sprzedaży jako olejek odmentolowany: jednokrotnie, trzykrotnie i pięciokrotnie rektyfikowany. Spowodowane jest to tym, że czysty olejek z mięty polnej zawiera tak dużą zawartość mentolu, że już w temperaturze pokojowej można zaobserwować wytrącanie się kryształów tego związku. Olejek taki może również służyć do odtwarzania olejku o składzie charakterystycznym dla tego pozyskanego z mięty pieprzowej. Często stosowany jest również w blendingu różnych olejków miętowych. Przykładowy chromatogram handlowego odmentolowanego olejku z mięty polnej zaprezentowano na rys. 99.

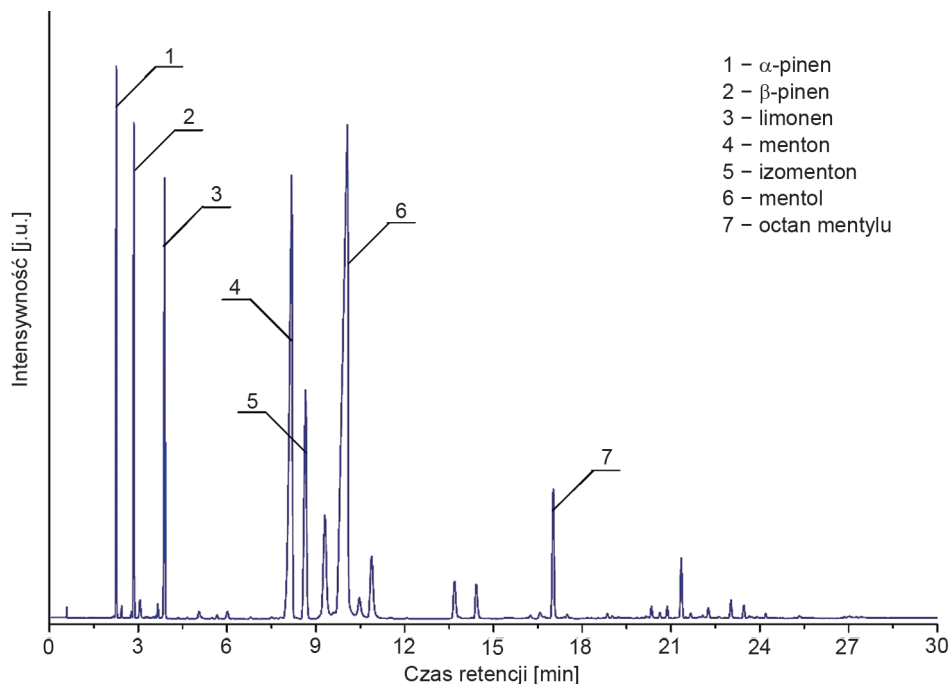


Rys. 98. Wybrane składniki olejku z mięty polnej

Odmentolowany olejek z mięty polnej jest bezbarwnym lub jasnożółtym płynem o silnym, świeżym, słodko-gorzkiem zapachu miętowym, trochę przypominającym zapach olejku z mięty pieprzowej. Jego głównymi składnikami są: mentol, menton,  $\alpha$ -i  $\beta$ -pinen, octan mentolu, izomenton, felandren, piperitone i mentofuran [295]. Wymagania stawiane odmentolowanemu olejkowi z mięty polnej zawarte zostały w normie ISO 9776:1999 [300].

Olejek znajduje zastosowanie w niektórych preparatach farmaceutycznych, takich jak: pastylki na kaszel, herbaty ziołowe i syropy [301].

W kosmetykach jest szeroko stosowany w mydłach, pastach do zębów, detergentach oraz wyrobach perfumowanych. Nie ma żadnych ograniczeń w stosowaniu tego olejku, które wynikałyby z obecności związków będących potencjalnymi alergenami.



Rys. 99. Przykładowy chromatogram handlowego odmentolowanego olejku z mięty polnej

Olejek ten jest również używany w przemyśle spożywczym, szczególnie do aromatyzowania: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, gumy do żucia, mieszanek przypraw, mrożonego nabiału, lodów, galaretek i puddingów, kawy i herbaty rozpuszczalnej, wyrobów mięsnych, dżemów i słodczy. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość (16 000 ppm) tego olejku może znajdować się w gumach do żucia [298].

### 8.3.6.3. OLEJEK Z MIĘTY ZIELONEJ

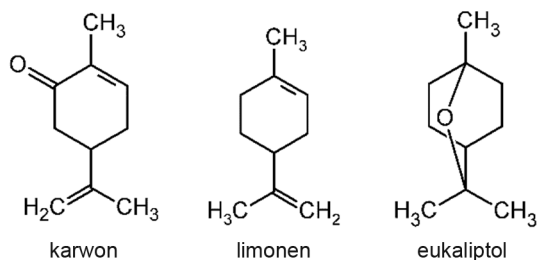
Ostatni omawiany olejek z grupy miętowych otrzymywany jest z mięty zielonej (*M. spicata* L.) zwanej inaczej miętą kłosową. Pochodzi ona z Półwyspu Bałkańskiego oraz z północnych i wschodnich regionów Turcji. Obecnie rośnie w Europie (Albania, tereny dawnej Jugosławii, Grecja, Kreta, Cypr, Włochy), jak również w Azji (Turcja, Liban, Syria, Japonia), w Ameryce Północnej (głównie Stany Zjednoczone)



oraz w Australii i Nowej Zelandii [302, 303]. Roślina ta uprawiana jest podobnie jak inne gatunki mięty w celach leczniczych, kulinarnych oraz do produkcji aromatów.

Z liści otrzymywane są aromatyczne herbatki. W medycynie ludowej są one chętnie stosowane ze względu na właściwości: wiatropędne, przeciwskurczowe, moczopędne, antybakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwutleniające. Jest także użyteczna w leczeniu przeziębienia i grypy, problemów z układem oddechowym i pokarmowym, hemoroidami oraz bólami brzucha. Często znajduje również zastosowanie jako dodatek do potraw, szczególnie w kuchni indyjskiej i włoskiej, w których zwykle dodawana jest świeża lub suszona do potraw z ryb i skorupiaków zarówno przed, jak i po ich ugotowaniu [304].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną liści mięty zielonej. Otrzymany olejek ma charakterystyczny miętowy zapach zaliczany do nuty środkowej (serca), który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 36 godzin [305]. W odróżnieniu od innych opisanych wcześniej olejków pozyskiwanych z różnych gatunków mięty olejek z mięty zielonej nie zawiera w swoim składzie w ogóle mentolu. Dominującym składnikiem tego olejku jest natomiast karwon, którego zawartość w olejku może być w przedziale 40 do nawet 76%. Związek ten odpowiada również za charakterystyczny zapach olejku z mięty zielonej. Ponadto w jego składzie występują: limonen, 1,8-cyneol (eukaliptol) oraz niewielkie ilości innych związków monoterpenuidowych (rys. 100) [304, 306]. Wymagania, jakie stawiane są olejkiowi pozyskanemu z ziela mięty zielonej, by można go było nazwać miętowym, znajdują się w normie ISO 3033:1988 zawierającej dane dotyczące jego właściwości fizykochemicznych i składu [307]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mięty zielonej zaprezentowano na rys. 101.



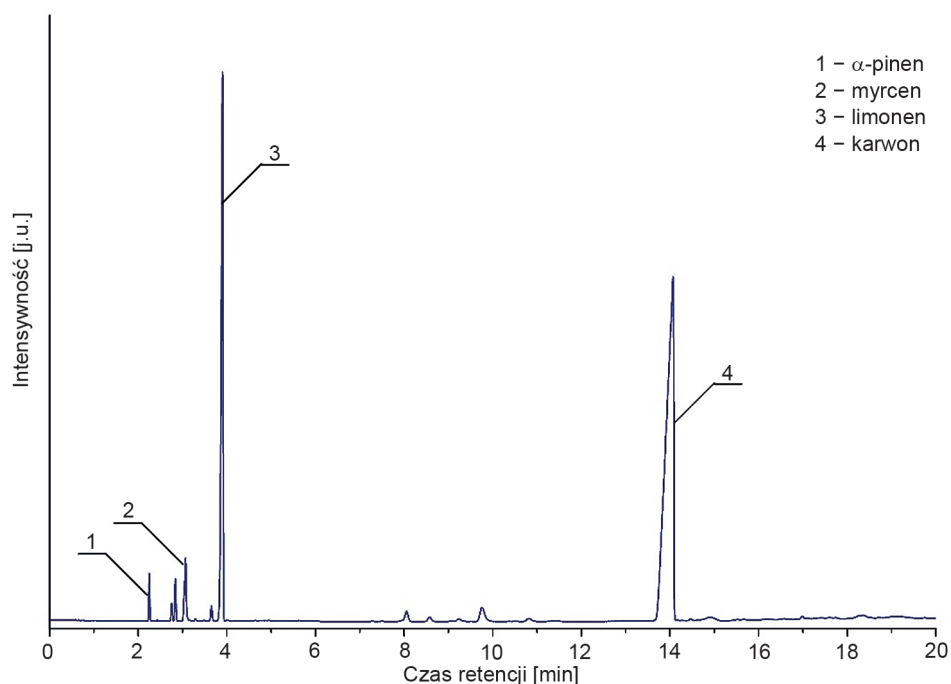
Rys. 100. Wybrane składniki olejku z mięty zielonej

Olejek ten dobrze miesza się z olejkami takimi jak: lawendowy, lawandykowy, jaśminowy, eukaliptusowy, bazyliowy i rozmarynowy. Często również stosowany jest w kombinacji z olejkiem otrzymanym z mięty pieprzowej [305].

Znajduje on zastosowanie w produktach kosmetycznych, spożywczych oraz farmaceutycznych.

W przypadku produktów kosmetycznych stosowany jest często jako składnik wyrobów perfumeryjnych z nutami zapachowymi z grupy paprociowych lub zio-

łowych, pachnących produktami żywnościowymi, mydeł perfumowanych czy też mieszanek zapachowych używanych w dyfuzorach i pastach do zębów. Olejek ten nie zawiera związków uważanych za potencjalne alergeny. Zatem nie ma żadnych ograniczeń sygnowanych przez IFRA co do jego stosowalności. Natomiast zalecana maksymalna zawartość tego olejku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 8% [305].



Rys. 101. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z mięty zielonej

W produktach żywnościowych olejek ten znajduje zastosowanie w aromatyzowaniu: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, gum do żucia, mieszanek przyprawowych, wyrobów cukierniczych, wyrobów nabiałowych, lodów, puddingów i galaretek, cukierków twardych oraz produktów mięsnych. W porównaniu ze wszystkimi olejkami eterycznymi olejek z mięty zielonej stosowany jest w największych dozwolonych ilościach w tej grupie produktów. Zgodnie z informacjami FEMA maksymalna zawartość tego olejku (66 670 ppm) może występować w przyprawach i jest to najwyższe stężenie jakiegokolwiek olejku eterycznego w produkcie spożywczym [305].

Olejek ten jest idealny przy dolegliwościach takich jak: problemy trawienne, nudności, choroba lokomocyjna, czkawka, wzdęcia, zaparcia i biegunka. Jest on również łagodnym środkiem moczopędnym. Stosuje się go także do rozluźniania mięśni związanych z bólami brzucha i skurczami. W masażach aromaterapeutycznych ob-

niża napięcie nerwowe, stres i jest dobry na zmęczenie. Olejek z mięty zielonej jest skuteczny w zakażeniach, oczyszczaniu porów i odświeżaniu skóry.

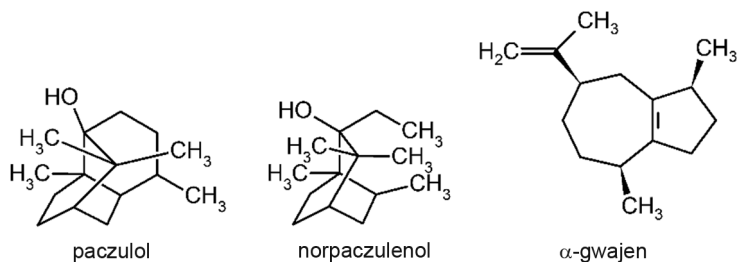
### 8.3.7. OLEJEK PACZULOWY

Olejek paczulowy otrzymywany jest z paczulki wonnej (*Pogostemon cablin* Benth.), rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*) pochodzącej z Azji Południowo-Wschodniej. Obecnie uprawiana jest w wielu krajach tropikalnych m.in.: w Malezji, Indiach, Tajlandii, na Filipinach, w Indonezji, Chinach, na Karaibach, Madagaskarze i Mauritiusie oraz w Brazylii [308]. Paczula należy do roślin wszechstronnie wykorzystywanych. Na Bliskim Wschodzie suszone liście paczuli stosowano do perfumowania tkanin w celu ochrony przed molami. Roślina ta, pakowana w saszetki, używana jest także do ochrony przed pluskwami. W Japonii, Chinach i Malezji stosuje się ją w medycynie naturalnej, np. jako antidotum na ukąszenia węży i jako środek odstraszający owady [309].

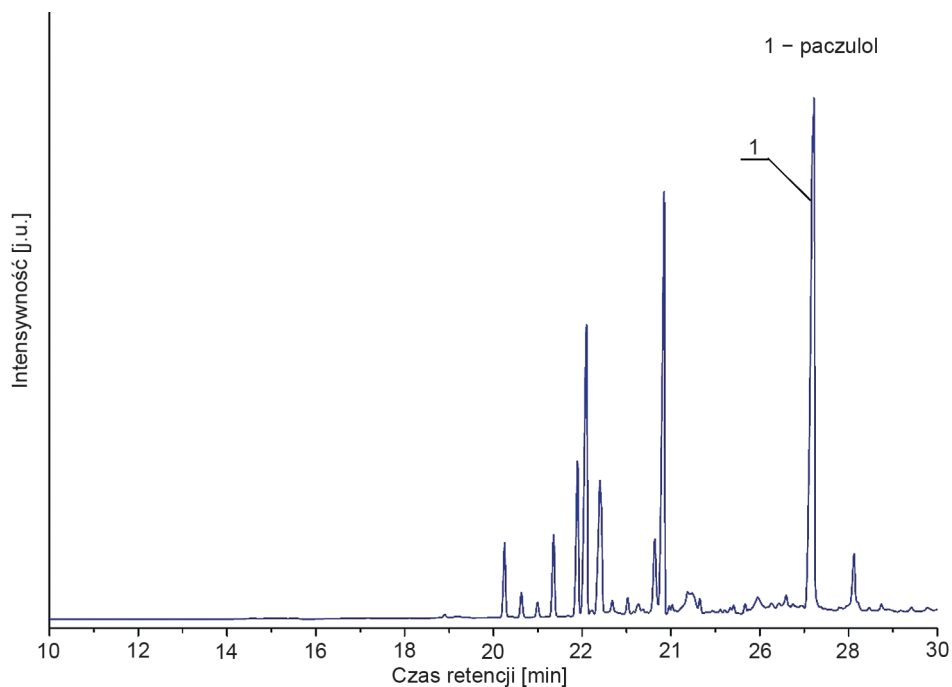
Olejek z paczuli otrzymywany jest przez destylację z parą wodną suchych liści. Proces prowadzi się w wysokiej temperaturze przez przynajmniej 24 godziny. Surowiec zbierany jest w godzinach porannych i suszony w zacienionym przewiewnym miejscu przez przynajmniej 3 dni. Wydajność pozyskiwania olejku wynosi średnio około 2,6% [310]. Roczną produkcję szacuje się na ponad 1600 ton/rok [308]. Cena za 1 kg olejku paczulowego wynosi od 45 do 60 dolarów [309]. Otrzymany olejek eteryczny ma zabarwienie od ciemnożółtego poprzez pomarańczowe, czasem z zielonym odcieniem, aż do ciemnobrązowego. Ponieważ destylowany jest w stałych urządzeniach może zawierać żelazo, które powoduje ciemnienie olejku w wyniku zmiany stopnia utlenienia. Dlatego też przed jego zastosowaniem w różnego rodzaju wyrobach żelazo należy usunąć [309, 311]. W tym celu do olejku dodaje się kwasu cytrynowego, winowego lub szczawiowego. W wyniku reakcji tworzą się stabilne kompleksy. Olejek paczulowy ma intensywny zapach orientalny, drzewno-korzenno-ziemisty zakwalifikowany do nuty dolnej (podstawy). Jest on wyczuwalny przez 400 godzin po naniesieniu na bloter [312].

Głównym składnikiem olejku paczulowego jest alkohol paczulowy [313]. Ponadto w jego składzie zidentyfikowano między innymi: norpaczulenol i  $\alpha$ -gwajen (rys. 102). Właściwości fizykochemiczne oraz skład olejku paczulowego umożliwiające ocenę jakości otrzymanego olejku z paczulki wonnej zawarto w normie ISO 3757:2002 [314]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku paczulowego zaprezentowano na rys. 103.

Miesza się on z wieloma olejkami eterycznymi, wśród których można wymienić: wetiwerowy, rozmarynowy, z żywicy olibanowej, z drzewa cedrowego, z mirtu, jaśminowy, różany, z owoców cytrusowych, z szałwii muszkatołowej, z trawy cytrynowej, geraniowy i z imbiru.



Rys. 102. Wybrane składniki olejku pачzulowego



Rys. 103. Przykładowy chromatogram handlowego olejku pачzulowego

Olejek pачzulowy jest niezastąpionym składnikiem znajdującym zastosowanie głównie w medycynie i aromaterapii, kosmetykach, perfumerii oraz w niewielkim stopniu w przemyśle spożywczym. Wynika to przede wszystkim z tego, że nie ma on żadnego, zarówno naturalnego, jak i syntetycznego, odpowiednika.

W celach medycznych olejek ten stosowany jest od bardzo dawna, szczególnie w medycynie naturalnej w krajach, w których rośnie pачzulka wonna. Pomaga on bowiem w leczeniu schorzeń dróg moczowych. Stosuje się go również do łagodzenia stanów lękowych, depresji [311], podczas stanów zapalnych skóry, trądziku, grzybicy oraz na otarcia i skaleczenia skóry.

Natomiast w aromaterapii ma silne działanie uspokajające i przeciwłękowe. Redukuje bowiem stres i pozwala na pełne uspokojenie organizmu. W małych dawkach działa uspokajająco, zaś w dużych pobudzająco. Posiada również właściwości przeciwdepresyjne i antyseptyczne. Wzmaga libido poprzez odświeżający wpływ na ośrodkowy układ nerwowy [315].

W kosmetykach przede wszystkim ma działanie regenerujące tkanki. Działa leczniczo na szorstką, popękaną skórę oraz podrażnienia, wskazany jest do cery tłustej ze skłonnością do trądziku. Ponadto bardzo dobrze działa na blizny i rozstępny. Dodatkowo stosowany jest jako składnik kompozycji zapachowych w mydłach, płynach do pielęgnacji ciała, detergentach, kadzidełkach oraz różnego rodzaju zapachach do samochodów.

W największej ilości olejek paczulowy używany jest przez przemysł perfumeryjny. Stosuje się go głównie w kompozycjach kwiatowych, szyprowych czy też paprociowych. Wśród wielu wyrobów perfumeryjnych można wymienić chociażby: Eau Sauvage (Dior), Opium (YSL), Diorella (Dior), Miss Dior (Dior) Gentleman (Givenchy), Arpege (Lanvin), Tabu (Dana), Paloma Picasso (Paloma Picasso), Ysatis (Givenchy) i Angel (Thierry Mugler) [315].

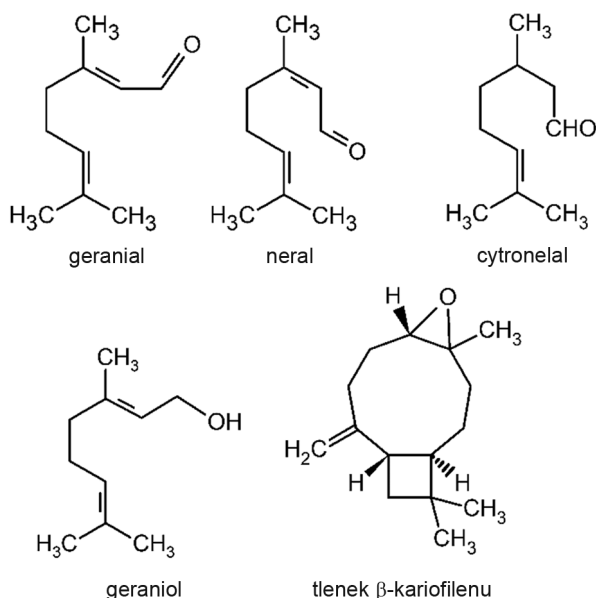
Nie ma żadnych ograniczeń w stosowaniu tego olejku, ponieważ w swoim składzie nie zawiera on żadnych substancji alergennych. Natomiast zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym nie przekracza 10% [312].

W niewielkich ilościach olejek ten stosowany jest również w produktach spożywczych. Przede wszystkim w: wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, gumach do żucia, wyrobach nabiałowych, lodach i cukierkach twardych. Zgodnie z zaleceniami FEMA najwyższa zawartość (220 ppm) tego olejku może znajdować się w gumach do żucia [312].

### 8.3.8. OLEJEK MELISOWY

Olejek melisowy otrzymywany jest z melisy lekarskiej (*Melissa officinalis* L.), rośliny podobnie jak mięta i paczula wonna należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Pochodzi ona z terenów Europy Południowej, skąd rozprzestrzeniła się na inne obszary [316]. Obecnie rośnie w Afryce Północnej (Maroko, Tunezja), Europie (Niemcy, Francja, Włochy, Rumunia, Bułgaria), Azji (Azja Zachodnia i Środkowa, Kaukaz, Pakistan, północny Iran), Ameryce Północnej i Nowej Zelandii [317, 318]. W medycynie tradycyjnej stosuje się go od czasów starożytnych. Wywarów i ekstraktów z tej rośliny używali bardzo często Grecy i Rzymianie. Melisa służyła jako dodatek do potraw, jak również stosowana była między innymi do uśmierzania bólu po ukąszeniach i użądleniach owadów. W XVI wieku francuscy mnisi i zakonnice oraz szwajcarski fizyk i alchemik Paracelsus sporządzali toniki zwane „eliksirami życia”, które zawierały w swoim składzie melisę, i używali ich.

Olejek otrzymywany jest przez destylację z parą wodną świeżych pąków liści i gałązek melisy lekarskiej. Wydajność pozyskiwania tego olejku jest bardzo niska i wynosi około 0,01%. Ma on jasnożółte zabarwienie i zapach cytrusowy zakwalifikowany do nuty głębi. Zapach ten wyczuwalny jest po naniesieniu na bloter przez 120 godzin [319]. W olejku melisowym zidentyfikowano ponad 100 różnego rodzaju składników. Wśród głównych związków można wymienić: cytral (mieszanka geranialu i neralu), cytronelal, linalol, geraniol oraz tlenek  $\beta$ -kariofilenu (rys. 104) [320, 321]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku melisowego przedstawiono na rys. 105.



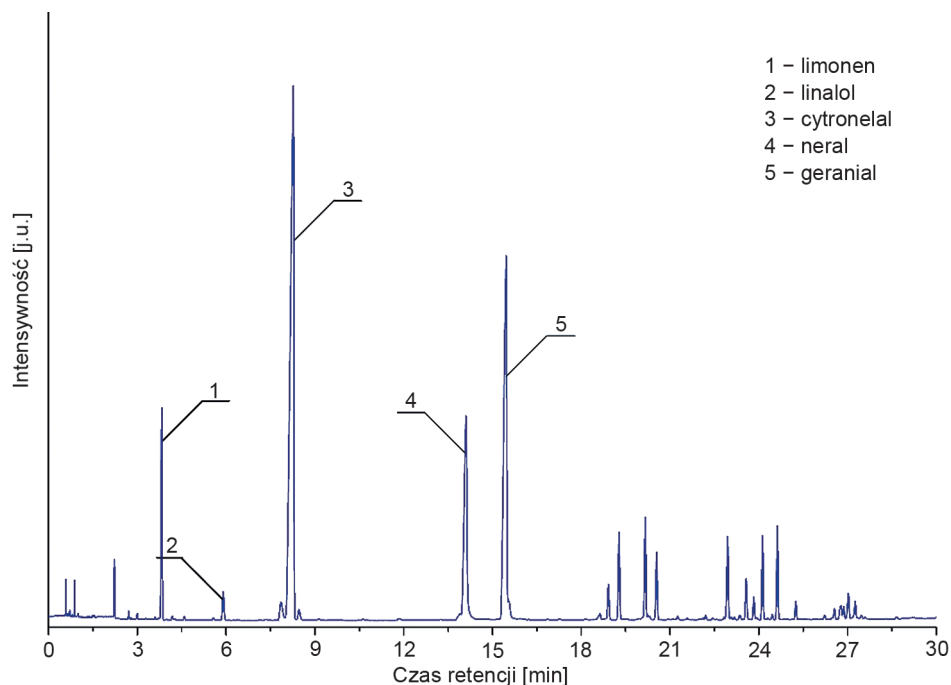
Rys. 104. Wybrane składniki olejku melisowego

Olejek miesza się dobrze z wieloma innymi na przykład: lawendowym, geraniowym oraz wszelkiego rodzaju kwiatowymi i cytrusowymi.

Olejek melisowy jest składnikiem znajdującym zastosowanie głównie w medycynie i aromaterapii, kosmetykach, perfumerii oraz w niewielkim stopniu w przemyśle spożywczym.

W przypadku produktów spożywczych olejek ten stosowany jest jako substancja aromatyzująca w: wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, wyrobach nabiałowych, lodach oraz cukierkach twardych. Zgodnie z rekomendacją FEMA najwyższa zawartość olejku melisowego (60 ppm) może znaleźć się w wyrobach wypiekanych [319].

W kosmetyce (szczególnie naturalnej) olejek melisowy stanowi dobry składnik zapachowy kremów i środków do pielęgnacji ciała. Jest również składnikiem kompozycji zapachowych stosowanych przez przemysł perfumeryjny.



Rys. 105. Przykładowy chromatogram handlowego olejku melisowego

Olejek melisowy ma właściwości uczulające. Związane jest to przede wszystkim z głównym składnikiem, którym jest cytral (<52%), a także z obecnością geraniolu (<5%) oraz cytronelolu (<3%).

Zgodnie z zaleceniami zawartość tego olejku w końcowym produkcie uzależniona jest od rodzaju produktu, w którym docelowo on się znajduje [319].

W aromaterapii olejek z melisy uważany jest za jeden z najcenniejszych. Stosuje się go podczas problemów układów: oddechowego (astma, zapalenie oskrzeli, przewlekły kaszel), trawiennego (kolka, niestrawność, nudności, wymioty i niestrawność na tle nerwowym), krążeniowego (regulacja rytmu serca, obniżanie ciśnienia krwi) i nerwowego (stany niepokoju oraz depresji) [318].

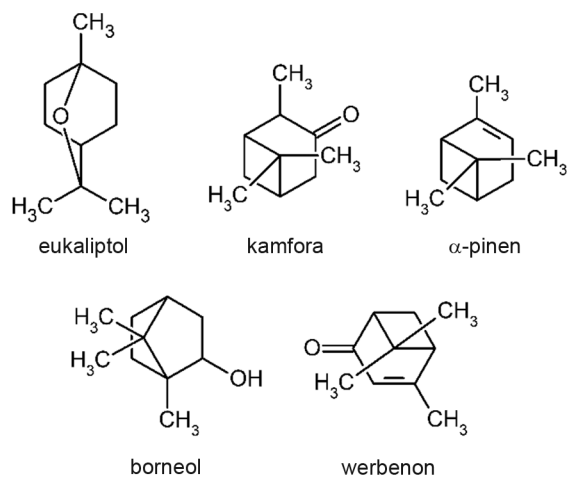
### 8.3.9. OLEJEK ROZMARYNOWY

Olejek rozmarynowy otrzymywany jest z rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis* L.), rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Pochodzi ona z krajów śródziemnomorskich, gdzie można ją do dzisiaj znaleźć dziko rosnącą, natomiast jej uprawy znajdują się na całym świecie [322]. Największe uprawy znaleźć można przede wszystkim w krajach basenu Morza Śródziemnego, takich jak: Hiszpania, Maroko, Tunezja, Francja i Włochy [323]. Rozmaryn to jedno z pierwszych ziół stosowanych w medycynie naturalnej. Olejek uważany jest za jeden z najskutecz-

niejszych olejków eterycznych. Świeże i suszone liście dodawane są w kuchni śródziemnomorskiej jako przyprawa nadająca potrawom przyjemny aromat, smak oraz polepszająca strawność. Rozmaryn stosowany był nie tylko w ziołolecznictwie lub jako przyprawa, ale także w obrzędach religijnych starożytnych Greków i Rzymian. Używany był i do tej pory jest zarówno świeży, jak i w formie suszonej. Rozmaryn i jego olejek mają działanie przeciwdrobnoustrojowe, odstraszać mole, muchy owocówki, wszy, komary i inne insekty [324].

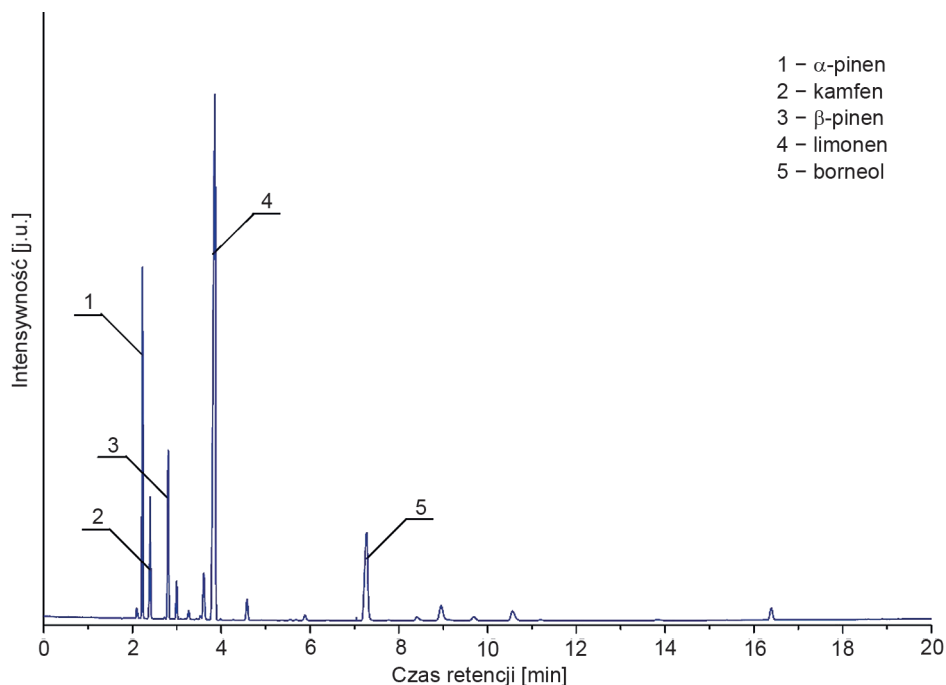
Olejek rozmarynowy otrzymuje się w wyniku destylacji z parą wodną świeżych liści rozmarynu. Wydajność procesu pozyskiwania olejku wynosi maksymalnie 1,5%. Otrzymany olejek ma barwę jasnożółtą i charakterystyczny miętowo-ziołowy zapach z nutami drzewnymi i kamforowymi. Zapach ten zakwalifikowany został do nuty środkowej (serca). Jest wyczuwalny po naniesieniu na bloter przez 4 godziny [325]. Skład chemiczny olejku rozmarynowego zależy od chemotypu surowca. Można wyróżnić trzy chemotypy: kamforowy (Hiszpania), 1,8-cyneolowy (Tunezja) oraz werbenonowy (Francja) [326]. W pierwszym chemotypie zawartość 1,8-cyneolu (eukaliptolu) i kamfory wynosi po około 30%, natomiast w chemotypie 1,8-cyneolowym zawartość tych składników wynosi odpowiednio 50 i 10%. Natomiast głównymi składnikami olejku werbenonowego są:  $\alpha$ -pinen (15–30%), werbenon (15–50%) oraz 1,8-cyneol (do 20%) [327]. Ponadto we wszystkich olejkach rozmarynowych występuje borneol [328] (rys. 106). Wymagania stawiane olejkom pozyskanym z rozmarynu lekarskiego zawarte zostały w normie ISO 1342:2012 [329]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku rozmarynowego przedstawiono na rys. 107.

Olejek ten doskonale miesza się z innymi, takimi jak: z drzewa cedrowego, z kwiatów pomarańczy i cytryny, z mięty polej, z liści z drzewka pomarańczowego, cytroneolowy, z oregano, tymianku, z bazylii, z żywicy olibanowej, lawendowy, lawandulowy, sosnowy, z mięty pieprzowej oraz z liści cynamonowca [325].



Rys. 106. Wybrane składniki olejku rozmarynowego





Rys. 107. Przykładowy chromatogram handlowego olejku rozmarynowego

Olejek rozmarynowy znajduje zastosowanie w produktach farmaceutycznych, spożywczych, kosmetycznych i chemii gospodarczej.

Jest on stosowany jako składnik: szamponów, mydeł, dezodorantów, płynów kosmetycznych do włosów oraz wyrobów perfumeryjnych [326]. Używany jest również jako składnik świec zapachowych, detergentów i odświeżaczy powietrza.

Nadmienić należy, że rozmaryn ma bardzo długą historię jako składnik wyrobów perfumeryjnych. Był on składnikiem pierwszego znanego alkoholowego wyrobu perfumeryjnego, jakim była Woda Królowej Węgier. Będąca faktycznie nalewką, którą Elżbieta Łokietkówna, żona króla węgierskiego Roberta Andegaweńskiego, otrzymała w prezencie prawdopodobnie od mnichów. Stosowany jest również jako substancja zapachowa w wodach toaletowych i kolońskich, wśród których można wymienić: Amo (Salvatore Ferragamo), Platinum Egoiste (Chanel), L.12.12 White (Lacoste), Cool Water (Davidoff), Higher (Christian Dior), Acqua di Gio Profumo (Giorgio Armani) i Zeta di Zegna (Ermenegildo Zegna).

Nie ma żadnych ograniczeń w stosowaniu olejku rozmarynowego wynikających z obecności substancji wywołujących alergię. Zgodnie z rekomendacjami zastosowana ilość tego olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 10% [325].

W produktach spożywczych olejek rozmarynowy znajduje zastosowanie jako składnik aromatyzujący, dotyczy to: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholo-

wych, przypraw, wyrobów nabiałowych, lodów, cukierków twardych oraz wyrobów mięsnych. Zgodnie z zaleceniami FEMA najwyższa zawartość olejku rozmarynowego (40 ppm) może znaleźć się w produktach mięsnych [325].

Ponadto olejek ten jest też głównym składnikiem niektórych pestycydów organicznych.

Olejek rozmarynowy ma szerokie zastosowanie w leczeniu – łagodzi rozmaite dolegliwości, takie jak: skurcze mięśni, bóle głowy, nerwobóle, zmęczenie psychiczne i wyczerpanie nerwowe. Ma działanie antyseptyczne, dzięki czemu nadaje się do łagodzenia infekcji jelitowych, biegunek, zapalenia jelit, niestrawności i wzdęć. Pomaga również w chorobach skóry, poprawiając ukrwienie skóry głowy, dzięki czemu sprzyja porostowi włosów. W medycynie ludowej nadal stosowany jest jako środek przeciw reumatyzmowi i w leczeniu ran skóry [322, 326].

### 8.3.10. OLEJKI SZAŁWIOWE

Olejki szałwiowe pozyskiwane są z różnych gatunków szaławii (*Salvia*), rośliny z rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Obecnie znanych jest ponad 900 różnych gatunków szaławii i stanowią one największą część rodziny jasnotowatych. Tylko niektóre gatunki są uprawiane. Wśród nich najbardziej popularne są szałwia lekarska, hiszpańska oraz szałwia muskatołowa.

#### 8.3.10.1. OLEJEK Z SZAŁWII LEKARSKIEJ

Jednym z olejków szałwiowych jest ten otrzymywany z szaławii lekarskiej (*Salvia officinalis* L.). Wynika to z tego, że jej uprawa jest najtańsza i najpowszechniejsza w porównaniu z innymi gatunkami, np. z szałwią lawendową, znaną również pod nazwą szałwia hiszpańska. Szałwia lekarska pochodzi z rejonu Morza Śródziemnego z terenów dzisiejszej Albanii, byłej Jugosławii, Grecji i Włoch. Można ją znaleźć również poza tym obszarem. Uprawiana jest w wielu krajach świata. W Europie jej uprawy znajdują się między innymi w Chorwacji, we Włoszech, w Hiszpanii, Grecji, Francji, gdzie również otrzymywany jest z niej olejek eteryczny [330]. Szałwia lekarska była już znana w starożytności jako roślina lecznicza, a także magiczna. Grecy i Rzymianie stosowali ją w medycynie i jako dodatek do potraw [331]. Była między innymi używana jako lekarstwo na ukąszenia węża, problemy ze wzrokiem, utratę pamięci. W średniowieczu stosowano ją jako lek na przeziębienia, gorączkę, padaczkę, choroby wątroby i zaparcia. Natomiast arabscy uczeni twierdzili, iż spożywanie szaławii przedłuża życie. Również obecnie stosowana jest jako roślina lecznicza w medycynie naturalnej krajów regionu Morza Śródziemnego.

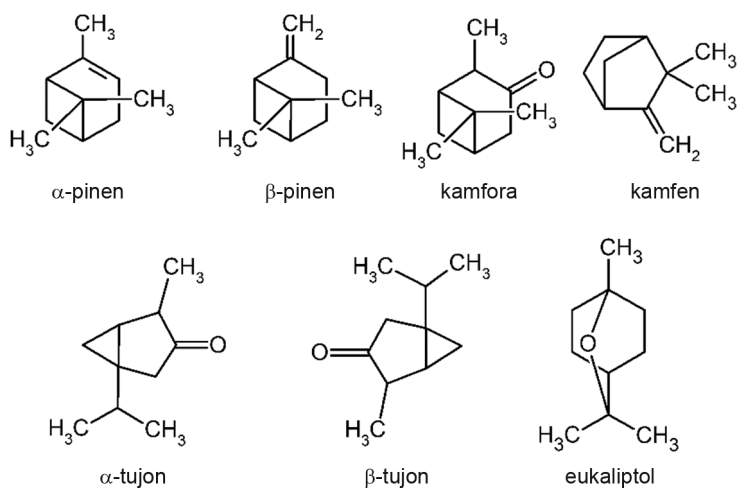
Liście szaławii działają dezynfekująco, przeciwzapalnie, wykrztuśnie, rozkurczowo i ściągająco. Wykazują one również działanie przeciwbakteryjne, fungi- i wirusostatyczne [332].

Olejek szałwiowy, zwany inaczej dalmatyńskim, otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną liści szałwii lekarskiej, zarówno świeżych, jak i wysuszonych. Wymagania, jakie musi spełnić ziele szałwii, aby można było z niego otrzymywać olejek, są podane w normie ISO 11165:1995 [333]. Wydajność otrzymywania olejku wynosi około 2% i uzależniona jest od stopnia wysuszenia ziela. Otrzymany olejek jest bezbarwny i ma intensywny ziołowo-kamforowy aromat zaliczany do nuty środkowej (serca). Zapach ten wyczuwalny jest przez 12 godzin [334]. Za zapach odpowiedzialne są główne składniki olejku, a mianowicie: kamfora, 1,8-cineol zwany inaczej eukaliptolem oraz  $\alpha$ - i  $\beta$ -tujon [335]. Ponadto w olejku szałwiowym występują  $\alpha$ - i  $\beta$ -pinen, kamfen, a także borneol i octan bornylu [336, 337] (rys. 108).

Przykładowy chromatogram handlowego olejku szałwiowego zaprezentowano na rys. 109.

Olejek szałwiowy komponuje się dobrze z olejkami takimi jak: cytrusowy, jałowcowy, geraniowy, lawendowy, rozmarynowy, miętowy i z drzewa sandałowego.

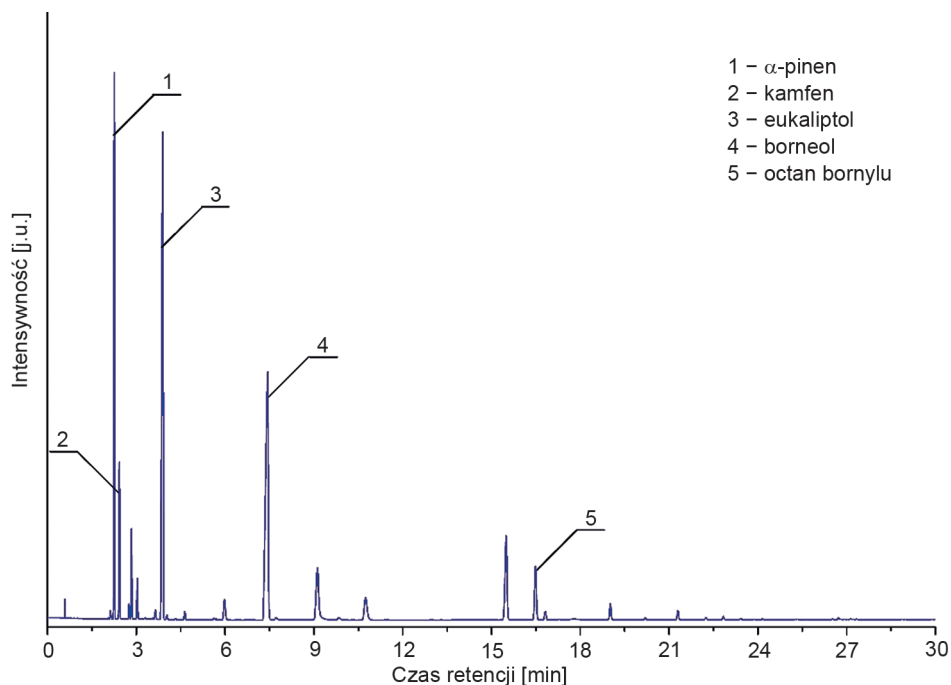
Znajduje on zastosowanie w produktach farmaceutycznych, spożywczych kosmetycznych i chemii gospodarczej. Ponadto olejek ten jest też składnikiem niektórych pestycydów organicznych [338].



Rys. 108. Wybrane składniki olejku z szałwii lekarskiej

W produktach spożywczych olejek szałwiowy stosowany jest do aromatyzowania wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, wyrobów nabiałowych, lodów, cukierków twardych oraz wyrobów mięsnych. Zgodnie z zaleceniami FEMA największa ilość tego olejku może znajdować się w produktach mięsnych (110 ppm) [334].

Nie ma żadnych ograniczeń w stosowaniu olejku szałwiowego, które mogą wynikać z obecności substancji wywołujących alergię. Zaleca się zastosowanie tego olejku w koncentracji zapachowej w ilości do 1% [334].



Rys. 109. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z szaławii lekarskiej

Olejek szaławiiowy ma działanie przeciwzapalne, antibakteryjne i grzybobójcze. Działa kojąco na oparzenia słoneczne. Olejek znajduje zastosowanie m.in. w pielęgnacji cery tłustej, pielęgnacji tłustych włosów i łupieżu, w pielęgnacji cery trądzikowej, przy łagodzeniu bóli mięśniowych i reumatycznych, likwiduje napięcie, przywraca siły witalne.

### 8.3.10.2. OLEJEK Z SZAŁWII MUSZKATOŁOWEJ

Kolejny olejek otrzymywany jest z szaławii muszkatołowej (*Salvia sclarea* L.). W średniowieczu szaławia zwana była *Oculus Christi*, czyli Oko Chrystusa. Inna jej nazwa z tego okresu to *Clear eye* (Jasne oko).

Początkowo roślina ta rosła w Europie Południowej. Szaławia muszkatołowa przystosowała się do suchego klimatu o niskiej wilgotności. Obecnie jest ona uprawiana w Europie Południowej i Środkowej (Francja, Włochy, Węgry, Wielka Brytania) oraz w Azji Zachodniej i Środkowej (Rosja), a także w Ameryce Północnej. Szaławia muszkatołowa stosowana była od bardzo dawna w medycynie naturalnej. Egipcjanie używali tego zioła leczniczego w celu stymulowania płodności. Hildegarda z Bingen, średniowieczna uzdrowicielka, zalecała tonik na bazie szaławii na problemy z żołądkiem. Ponadto roślina ta stosowana była między innymi w przypadku problemów trawiennych, chorób skóry, zapalenia i bólu gardła oraz w przypadku zranień. W nie-

mieckich winnicach szałwia muszkatołowa sadzona była pomiędzy winoroślami, ponieważ służyła do aromatyzowania wina. W Anglii, do której trafiła w 1562 roku, używano jej zamiast chmielu podczas warzenia piwa [339].

Największym producentem olejku z szaławii muszkatołowej jest Rosja. Cena 1 kg olejku pochodzącego z tego kraju wynosi 155 dolarów. Jest też tańsza alternatywa – olejek wytwarzany we Francji. W tym przypadku cena za tę samą ilość wynosi niewiele ponad 110 dolarów [114].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną kwitnącego ziela szaławii muszkatołowej. Materiał roślinny zbierany jest w godzinach porannych (niższa temperatura) i świeży poddawany jest procesowi destylacji, aby zapobiec ulatnianiu się do atmosfery cennych składników. W suchym klimacie plenność szaławii muszkatołowej jest niska, ale produkuje ona więcej olejku. Wydajność otrzymywania olejku eterycznego uzależniona jest od wysokości nad poziomem morza, na której znajdują się uprawy. Na dużych wysokościach wydajność wynosi 0,15% (w odniesieniu do świeżego surowca). Otrzymany olejek ma świeży, kwiatowo-ziołowy zapach zaliczany do nuty środkowej (serca). Zapach ten po naniesieniu na blotter wyczuwalny jest przez 36 godzin [340].

Olejek z szaławii muszkatołowej zawiera około 100 różnych składników. Są to głównie formy tlenowe monoterpenów i w niewielkich ilościach seskwiterpenów.

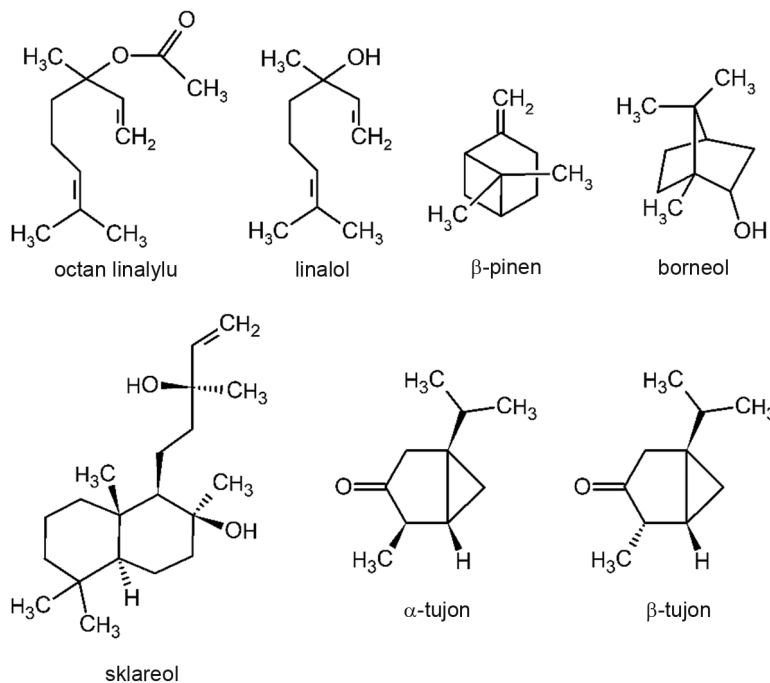
W olejku tym w największej ilości występuje octan linalylu (45–87%). Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność: sklareolu, linalolu, nerolu, geraniolu,  $\beta$ -pinenu,  $\alpha$ -tujonu,  $\beta$ -tujonu, borneolu oraz niewielkich ilości myrcenu i kamfory [341] (rys. 110). Przykładowy chromatogram olejku z szaławii muszkatołowej przedstawiono na rys. 111.

Olejek ten bardzo dobrze miesza się z olejkami z: bergamotki, czarnego pieprzu, drewna cedrowego, cytroneli, cyprysu, geranium, grejfruta, jaśminu, jałowca, lawendy, cytryny, limonki, pomarańczy, rumianku rzymskiego, drzewa sandałowego, drzewa herbacianego oraz kwiatów ylang-ylang [339].

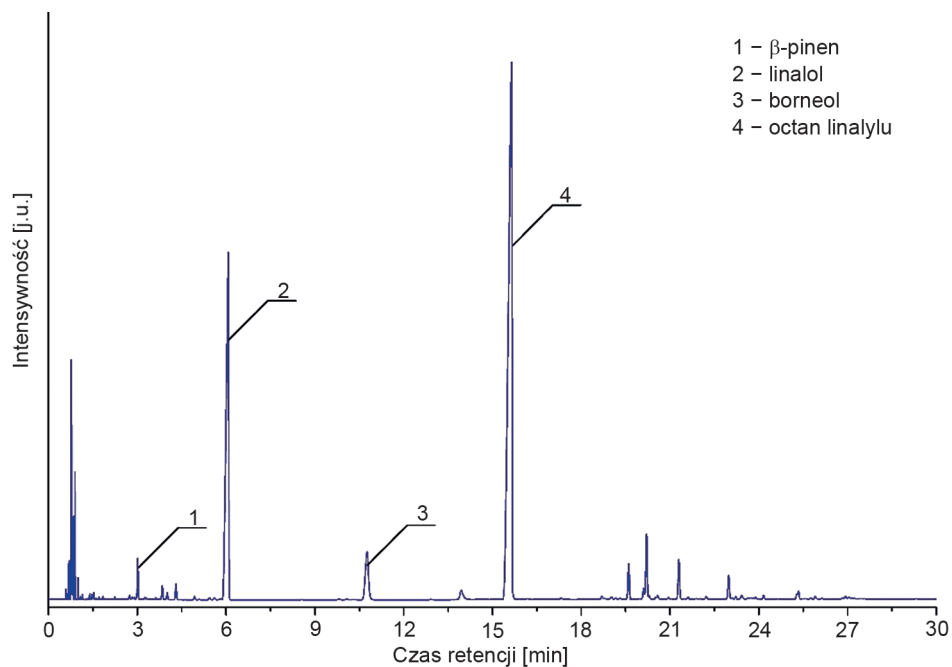
Olejek z szaławii muszkatołowej znajduje zastosowanie nie tylko w medycynie, ale także w kosmetyce, produktach spożywczych oraz w aromaterapii.

W przemyśle kosmetycznym stosowany jest jako składnik zapachowy w produkcji mydeł i wyrobów perfumeryjnych. W perfumerii olejek można znaleźć w wodach toaletowych wielu producentów. Jako przykład można podać chociażby: Versace Pour Homme (Versace), Egoiste Platinum (Chanel), Z Zegna Milan (Ermenegildo Zegna), Aqua Pour Homme (Bulgari), Antaeus (Chanel) czy też Aqua di Gio Essenza (Giorgio Armani).

Opisywany olejek w swoim składzie zawiera związki uważane przez IFRA za potencjalne alergeny. Są to: geraniol (<2,20%) oraz trans-heks-2-en-1-al. (<0,10%). Zalecana zawartość olejku z szaławii muszkatołowej w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 15%.



Rys. 110. Wybrane składniki olejku z szaławii muszkatołowej



Rys. 111. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z szaławii muszkatołowej

W produktach spożywczych olejek z szałwii muszkatołowej znajduje zastosowanie jako składnik aromatyzujący w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych (wermuty, wina i likiery) i bezalkoholowych, mrożonym nabiale, lodach owocowych oraz cukierkach twardych. Zgodnie z zaleceniami FEMA w największej ilości (100 ppm) olejek z szałwii muszkatołowej może znaleźć się w napojach alkoholowych [340].

Natomiast w aromaterapii olejek ten stosowany jest nawet częściej niż ten otrzymany z szałwii lekarskiej. Jest on pomocny w leczeniu stanów nerwicowych, stresu, strachu, paranoi, lęku i depresji. Poprawia pracę mózgu, zwiększa wydajność fizyczną i umysłową, a także łagodzi bóle głowy [339].

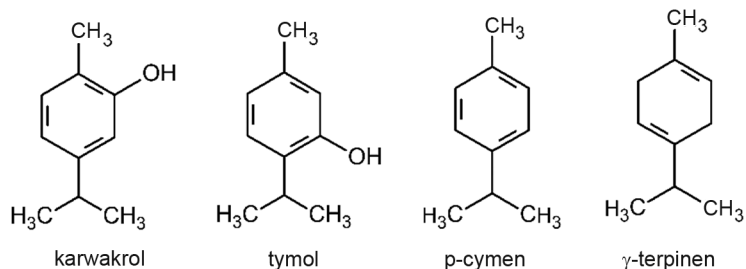
### 8.3.11. OLEJEK Z OREGANO

Olejek z oregano otrzymuje się z tzw. lebiodki pospolitej (*Origanum vulgare*), rośliny wieloletniej należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Inna jej nazwa to dziki majeranek. Roślina ta uprawiana była już w starożytnej Grecji i Cesarstwie Rzymskim. Obecnie rośnie w Afryce Północnej, Europie i Azji. Najpowszechniej znanym jest kulinarne zastosowanie oregano. Jako przyprawa wzbogaca smak zup, jarzyn, pomidorów oraz potraw mięsnych, drobiu, kielbas i tłustych sosów [342]. Roślina ta była od czasów starożytnych używana również w medycynie. W greckiej medycynie tradycyjnej stosowano ją w dolegliwościach takich jak: astma, skurcze, biegunka i niestrawność, a także jako środek na przeziębienie i utrzymanie ogólnego stanu zdrowia [343].

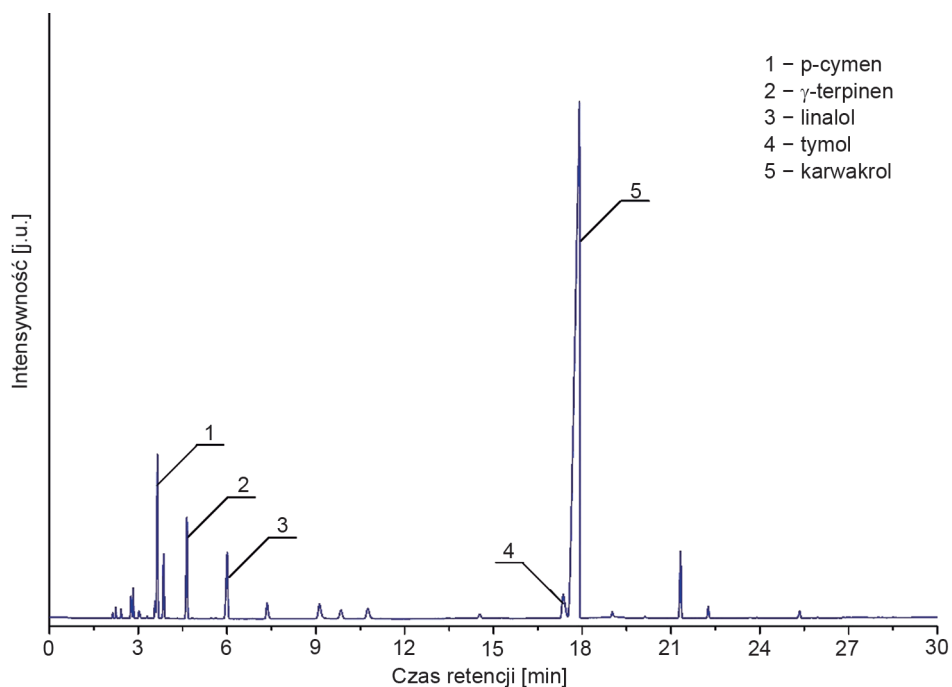
Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną wysuszonego zioła oregano. Zawiera ono do 3% olejku eterycznego. Otrzymany olejek ma charakterystyczny ziołowo-zielony zapach zakwalifikowany do nuty środkowej (serca). Za charakterystyczny zapach odpowiedzialne są w głównej mierze karwakrol i tymol [344]. Związki te odpowiadają również za właściwości antybakteryjne olejku z oregano [345]. Ponadto w składzie omawianego olejku występują p-cymen oraz  $\gamma$ -terpinen (rys. 112). Dwa ostatnie związki są jednocześnie prekursorami karwakrolu i tymolu [343]. Zawartość poszczególnych składników w olejku eterycznym zmienia się w zależności od szerokości geograficznej, pod którą zlokalizowane są uprawy oregano. Jako ciekawostkę można podać, że w przypadku olejku otrzymanego z rośliny uprawianej w Turcji w jej składzie stwierdzono obecność karwakrolu (ok. 64%), p-cymenu (ok. 13%), linalolu (ok. 4%),  $\alpha$ -terpineolu (ok. 3%) i terpinen-4-olu (ok. 2%), natomiast nie występował w nim kompletnie tymol [344]. Właściwości fizykochemiczne i skład olejku z oregano umożliwiające ocenę jego jakości zawarto w normie ISO 13171:2016 [346]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z oregano zaprezentowano na rys. 113.

Olejek z oregano stosowany jest głównie w celach leczniczych. Najczęściej w formie rozcieńczonej, na przykład w olejach spożywczych. Ma on przede wszystkim

właściwości przeciwwirusowe i antybakteryjne. Pozwala zwalczać mikroorganizmy odpowiedzialne za zakażenia skóry. Ma też działanie antypasożytnicze dzięki czemu łagodzi problemy z trawieniem.



Rys. 112. Wybrane składniki olejku z oregano



Rys. 113. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z oregano

Olejek ten wzmacnia układ odpornościowy, zwiększa elastyczność stawów i mięśni oraz oczyszcza górne drogi oddechowe [347].

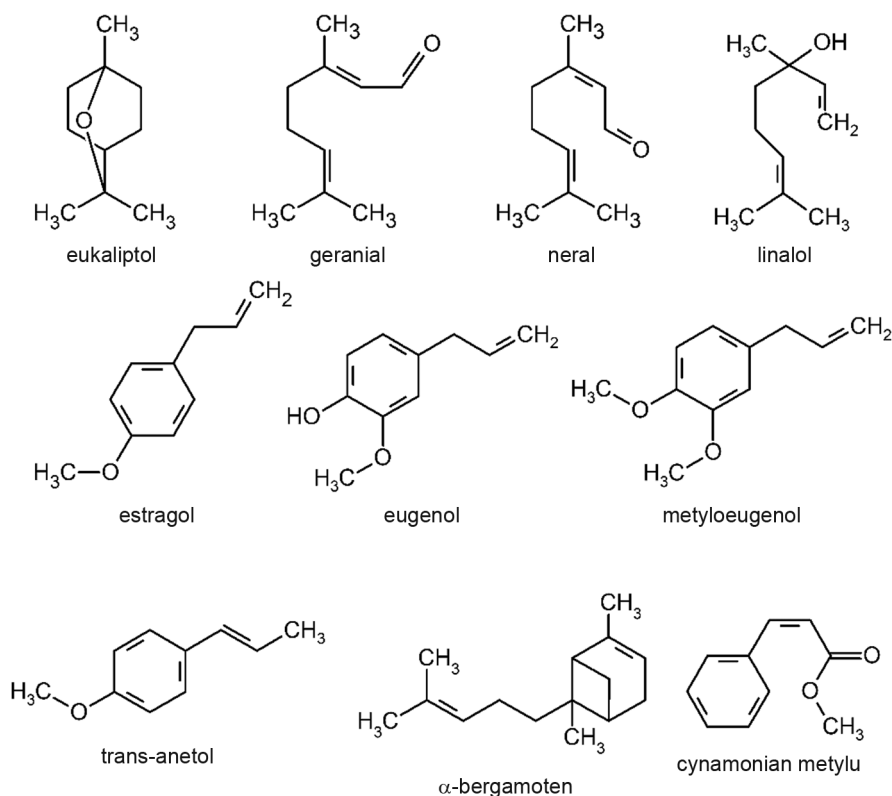
### 8.3.12. OLEJEK Z BAZYLI

Olejek z bazylii otrzymywany jest z różnych gatunków tej rośliny, głównie z bazylii pospolitej zwanej inaczej bazylią słodką (*Ocimum basilicum* L.), rośliny z rodziny



jasnotowatych (*Lamiaceae*). Bazylia rośnie na terenach Azji, Afryki i Ameryki Południowej. Znanych jest ponad 50 gatunków tej rośliny. Różnią się one pomiędzy sobą metodą uprawy, wyglądem oraz składem związków aromatycznych. Prawdopodobnie pierwsze uprawy tej rośliny znajdowały się w Indiach. Obecnie bazylia uprawiana jest w wielu krajach azjatyckich i tych z basenu Morza Śródziemnego. Największe uprawy znajdują się w takich krajach jak: Francja, Egipt, Węgry, Indonezja, Maroko, Stany Zjednoczone, Grecja oraz Izrael [348]. Największym producentem i importerem olejku z bazylii są Stany Zjednoczone. Koszt 1 kg olejku z bazylii pospolitej wynosi 13 dolarów [114]. W handlu znane są trzy główne odmiany bazylii, z których jako produkt końcowy otrzymywane są olejki eteryczne oraz wysuszone liście. Mianowicie: bazylia francuska, mająca najśłodszy zapach i ciemny kolor (najbardziej wartościowa), bazylia amerykańska, ceniona za kolor, słodki zapach, czystość i jednakowy kształt liści (bardzo wysokiej jakości), oraz bazylia egipska, znana również jako afrykańska lub z Reunion, ma bardziej kamforowy zapach (najtańsza) [348].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku hydrodestylacji liści oraz kwitnących wierzchołków bazylii. Przed procesem surowiec suszony jest od 1 do 3 dni w temperaturze poniżej 40°C. Zapach otrzymanego olejku uzależniony będzie od składu



Rys. 114. Wybrane składniki olejku z bazylii

chemicznego. Olejek bazyliowy może zawierać w swoim składzie między innymi: estragol (metylochawikol), linalol, 1,8-cyneol (eukaliptol), linalol, trans-anetol, metyloeugenol, eugenol,  $\alpha$ -bergamoten, cytral, karwakrol (rys. 114) [349, 350].

Skład olejku bazyliowego zależy od chemotypu surowca. Można wyróżnić pięć chemotypów. Chemotyp I, tzw. estragolowy, zawiera jako główny składnik estragol zwany inaczej metylochawikolem (ok. 85%) oraz kilkuprocentową ilość 1,8-cyneolu (eukaliptolu). W chemotypie II, linalowo-estragolowym, dominują linalol (ok. 41%) oraz estragol (ok. 22%), a także  $\alpha$ -bergamoten (ok. 8%). W chemotypie III, nazywanym również metyloeugenolowym, głównym składnikiem jest właśnie ten związek (ok. 74%), ponadto zawiera on ok. 6% limonenu, 4%  $\gamma$ -kadynerenu i 3%  $\beta$ -ocymenu. Czwarta odmiana trans-anetolowa składa się głównie z trans-anetolu (75%), linalolu (17%) oraz karwakrolu (3%). W ostatnim chemotypie, tzw. metyloeugenolowo-trans-anetolowym, występują jako składniki głównie metyloeugenol (42%) oraz trans-anetol (36%) [351]. Właściwości fizykochemiczne i skład olejku z bazylii chemotypu estragolowego umożliwiające ocenę jego jakości zawarto w normie ISO 11043:1998 [352].

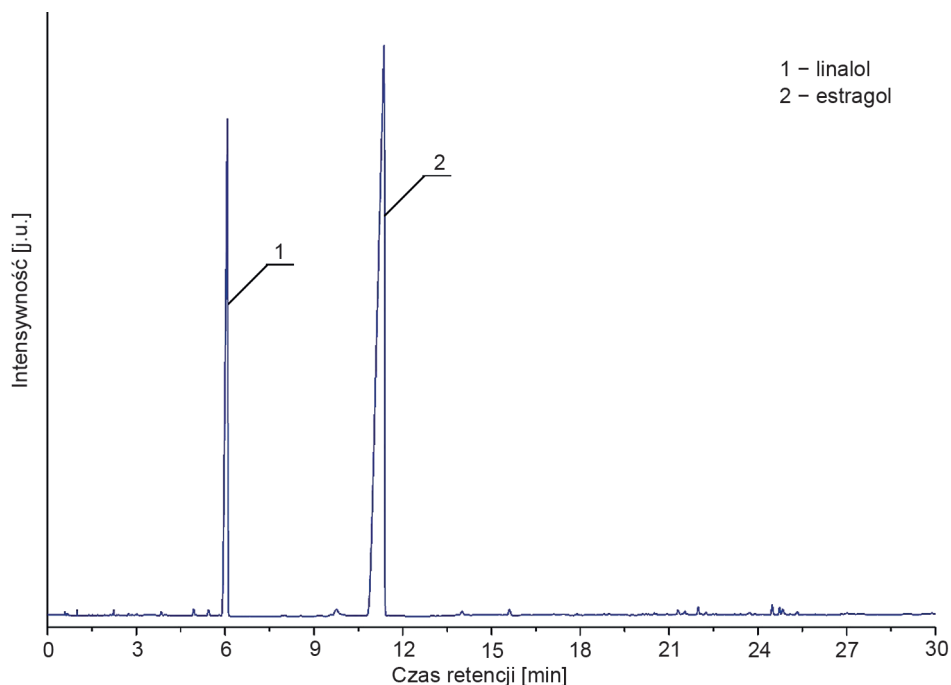
Według innej klasyfikacji biorącej również pod uwagę skład mamy do czynienia z czterema rodzajami olejku bazyliowego. Rodzaj I bogaty jest w estragol, II w linalol, III w metyloeugenol, a IV w cynamonian metylu [353].

Niezależnie od przyjętej klasyfikacji olejek bazyliowy tzw. europejski charakteryzuje się dużą zawartością linalolu oraz estragolu i otrzymywany jest z bazylii pospolitej. Ma on aromat ziołowy, świeży i lekko słodkawy. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Przykładowy chromatogram handlowego olejku bazyliowego zaprezentowano na rys. 115.

Olejek bazyliowy dobrze się łączy z olejkami: lawendowym, z kwiatów ylang-ylang, cyprysowym, świerkowym, cytrynowym, pomarańczowym oraz bergamotowym.

Jest on stosowany w produktach spożywczych, kosmetycznych oraz w wyrobach perfumeryjnych, do pielęgnacji jamy ustnej i zębów. W wyrobach perfumeryjnych występuje on między innymi w takich produktach jak: Euphoria Men Intense (Calvin Klein), The One (Dolce&Gabbana), Hugo XY (Hugo Boss), Hot Water (Davidoff) i Aqua Allegoria Mandarine-Basilic (Guerlain).

Olejek bazyliowy poprawia krążenie krwi. Ma działanie przeciwbólowe. Często używany jest podczas leczenia: artretyzmu, ran, oparzeń, stłuczeń, blizn, kontuzji sportowych, ran pooperacyjnych, skręceń oraz bólów głowy. Wspomaga trawienie i leczy niestrawności. Stosowany jest również szeroko w aromaterapii. Ma bowiem właściwości uspokajające, zapewnia jasność i siłę umysłu. Ponadto łagodzi napięcie nerwowe, wyczerpanie umysłowe, melancholię, stany migrenowe oraz depresję.



Rys. 115. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z bazylii pospolitej

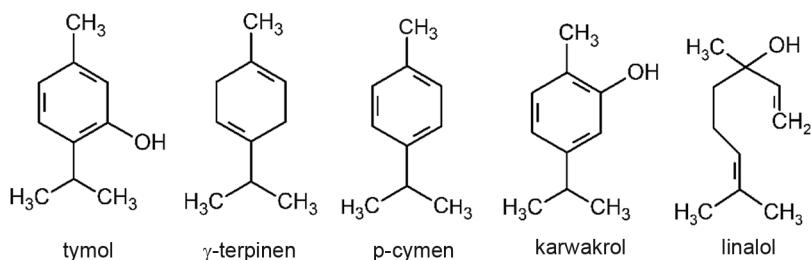
### 8.3.13. OLEJEK TYMIANKOWY

Olejek tymiankowy otrzymuje się z ziela tymianku pospolitego, zwanego również macierzanką tymiankiem lub tymiankiem właściwym (*Thymus vulgaris* L.) ewentualnie z tymianku hiszpańskiego (*T. zygis* L.) – roślin należących do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae*). Tymianek pozyskiwany jest zarówno z obszarów, na których rośnie dziko, jak i z upraw w wielu europejskich krajach takich jak: Francja, Szwajcaria, Hiszpania, Włochy, Bułgaria, Portugalia oraz Grecja [354, 355].

Tymianek używany do otrzymania olejku eterycznego w Europie uprawiany jest głównie w Hiszpanii, Francji, Włoszech oraz Bułgarii. Największym producentem olejku tymiankowego jest Hiszpania. Szacuje się, że ponad 90% olejku pochodzi właśnie z tego kraju [355]. Cena 1 kg olejku pochodzącego z tego kraju wynosi około 125 dolarów [114].

Olejek otrzymywany jest przez destylację z parą wodną świeżych lub wysuszonych naziemnych części roślin. Wymagania, jakie musi spełnić ziele tymianku, aby można było z niego otrzymywać olejek, są podane w normie ISO 6754:1996 [356]. Dotyczy to przede wszystkim warunków suszenia, jak i zawartości składników lotnych, co wpływa w znaczący sposób na jakość otrzymanego olejku eterycznego. Całe liście tymianku powinny zawierać minimum 0,5% olejku, co przekłada się na 5 ml/kg wysuszonego materiału roślinnego [354]. Typowa wydajność pozyski-

wania olejku wynosi około 1% i jest ona otrzymywana w okresie letnim. W przypadku zbiorów zimowych wartość ta spada do 0,1%. Oczywiście na wydajność, jak również i skład ma wpływ nie tylko pora roku, ale również szerokość geograficzna, czynniki środowiskowe, a także warunki prowadzenia destylacji. Jako ciekawostkę można podać przykład Szwajcarii, gdzie z plantacji tymianku olejek pozyskiwany jest z wydajnością 3% [355]. Otrzymany w wyniku destylacji olejek ma charakterystyczny ziołowo-zielony zapach, który zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Po naniesieniu olejku na bloter zapach ten wyczuwalny jest przez 83 godziny [357]. Głównymi składnikami olejku są tymol i  $\gamma$ -terpinen [358, 359]. Oprócz tymolu (23–60%) i  $\gamma$ -terpinenu (18–50%) w składzie olejku tymiankowego występują: p-cymen (8–44%), karwakrol (2–8%) i linalol (3–4%) (rys. 116) [360]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku tymiankowego zaprezentowano na rys. 117.

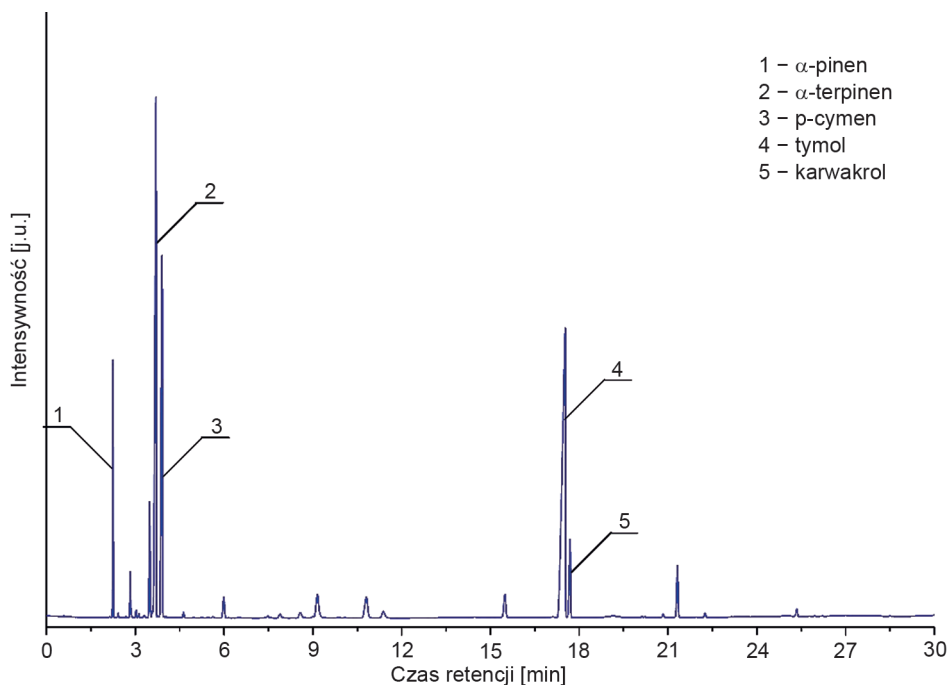


Rys. 116. Wybrane składniki olejku tymiankowego

Olejek tymiankowy doskonale miesza się z olejkami takim jak: lawendowy, bergamotowy, cytrynowy, grejpfrutowy, rozmarynowy czy sosnowy.

Stosowany jest on przez przemysł spożywczy i kosmetyczny. Jest też składnikiem wielu leków. W produktach spożywczych używa się go jako czynnik konserwujący w celu zachowania świeżości przetworzonego mięsa i masła. Jest dodatkiem automatyzującym stosowanym w niewielkich stężeniach na przykład w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych i bezalkoholowych, gumach do żucia, lodach, cukierkach twardych i wspomnianych już powyżej produktach mięsnych. Według danych FEMA spośród wszystkich wyrobów spożywczych w największej ilości (27 ppm) olejek ten występuje w cukierkach twardych. Jednak najbardziej znanym produktem zawierającym olejek tymiankowy jest likier benedyktyński.

W produktach kosmetycznych stosowany jest najczęściej w formie hydrolatów (toniki, płyny, wody aromatyczne itp.). Można go znaleźć w wyrobach perfumeryjnych takich jak: Pure XS (Paco Rabanne), Hugo (Hugo Boss), L'Homme Cologne Bleue (Yves Saint Laurent), The Beat (Burberry), Alien Man (Thierry Mugler) oraz CH Man Prive (Carolina Herrera). W jego składzie stwierdzono obecność śladowych ilości trans-heks-2-en-1-olu (<0,1%), który zaliczany jest przez IFRA do potencjalnych czynników alergicznych. Zalecana zawartość tego olejku w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 2% [357].



Rys. 117. Przykładowy chromatogram handlowego olejku tymiankowego

Olejek ten jest stosowany w przypadku problemów skórnych związanych z tłustą skórą, trądzikiem, zapaleniem skóry, wypryskami i ukąszeniami owadów. Łagodzi również takie dolegliwości jak: rwa kulszowa i bóle reumatyczne.

Olejek tymiankowy może być źródłem tymolu, który stosowany jest na przykład jako jeden z aktywnych składników w Listerine® (płynie do płukania jamy ustnej) [355].

#### 8.3.14. OLEJEK Z LIŚCI POMARAŃCZY GORZKIEJ (PETITGRAIN)

Olejek petitgrain jest trzecim rodzajem olejku eterycznego pozyskiwanym z tej samej rośliny, a mianowicie pomarańczy. Słowo petitgrain oznacza małe ziarno. Pierwotnie olejek ten otrzymywany był w wyniku destylacji niedojrzałych owoców [361]. Natomiast samo określenie petitgrain odnosi się nie tylko do olejku pozyskanego z liści pomarańczy gorzkiej, ale również do tych otrzymanych z liści i gałązek innych owoców cytrusowych, wśród których najpopularniejsze są cytryna (*petitgrain lemon*), madarynka (*petitgrain mandarine*) i bergamotka (*petitgrain bergamot*).

Najlepszy jakościowo olejek petitgrain, otrzymywany z liści pomarańczy gorzkiej (*Citrus aurantium*), produkowany jest we Francji [361]. Natomiast jego największym producentem jest Paragwaj, w którym olejek wytwarzany jest od ponad 100 lat. Całkowita produkcja oleju petitgrain w Paragwaju wynosi 200 ton rocznie, stanowi to

ponad 80% globalnej produkcji. Około 98% produkcji paragwajskiej jest eksportowane [362]. Olejek petitgrain pochodzący z Paragwaju jest gorszy jakościowo od tego z Francji, ponieważ jest on pozyskiwany z rośliny będącej hybrydą pomarańczy gorzkiej (*C. aurantium*) i pomarańczy słodkiej (*C. sinensis*). Bardzo często olejek petitgrain z liści pomarańczy gorzkiej fałszowany jest mieszaniną olejku z liści pomarańczy gorzkiej i słodkiej lub wręcz zastępowany destylowanym olejkiem pomarańczowym albo olejkiem uzyskanym po destylacji z parą wodną niedojrzałych owoców i liści pomarańczy słodkiej [361].

Olejek petitgrain otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną liści i gałązek drzewka pomarańczy gorzkiej. Pierwszy zbiór surowca do destylacji następuje po 5 latach od wysiania i może trwać przez okres 35–40 lat. Około 70–80% łącznych rocznych zbiorów odbywa się między październikiem a lutym, a pozostałe 20–30% w okresie od kwietnia do czerwca [362]. Wydajność procesu pozyskiwania omawianego olejku wynosi około 0,2%. Olejek z liści pomarańczy gorzkiej jest przezroczysty o zabarwieniu od bezbarwnego do żółtego i ma charakterystyczny zapach cytrusowy z nutami drzewnymi. Aromat ten zaliczany jest do nuty zapachowej górnej (głowy). Po naniesieniu na bloter zapach wyczuwalny jest przez 28 godzin [363].

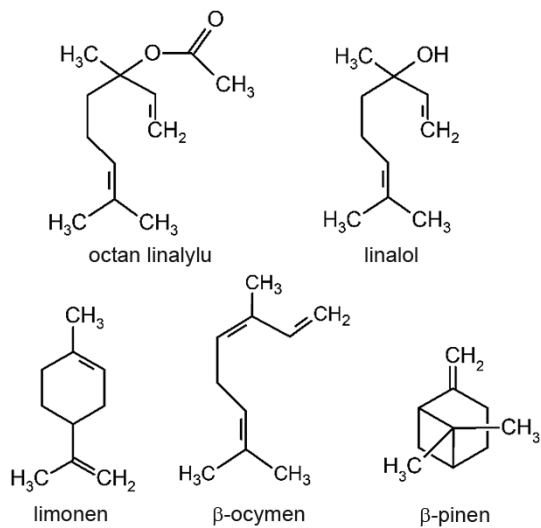
Olejek z liści pomarańczy gorzkiej zawiera w swoim składzie od 91 do 96% związków tlenowych. Wśród nich w największej ilości występuje octan linalylu (ponad 50%) oraz linalol (od 22 do 33%). Pozostałymi składnikami są najczęściej limonen,  $\beta$ -ocymen,  $\beta$ -pinen oraz myrcen (rys. 118). Ponadto w olejku stwierdzono obecność niewielkich ilości aldehydów takich jak cytral i heks-2-en-1-al. Jednakże całkowita zawartość związków z grupy aldehydów nie przekracza 2% [131]. Wymagania, jakie musi spełnić olejek petitgrain otrzymywany z liści pomarańczy gorzkiej we Francji oraz w Paragwaju, są podane odpowiednio w normach ISO 8901:2003 [364] oraz ISO 3064:2015 [365].

Przykładowy chromatogram handlowego olejku z liści pomarańczy gorzkiej zaprezentowano na rys. 119.

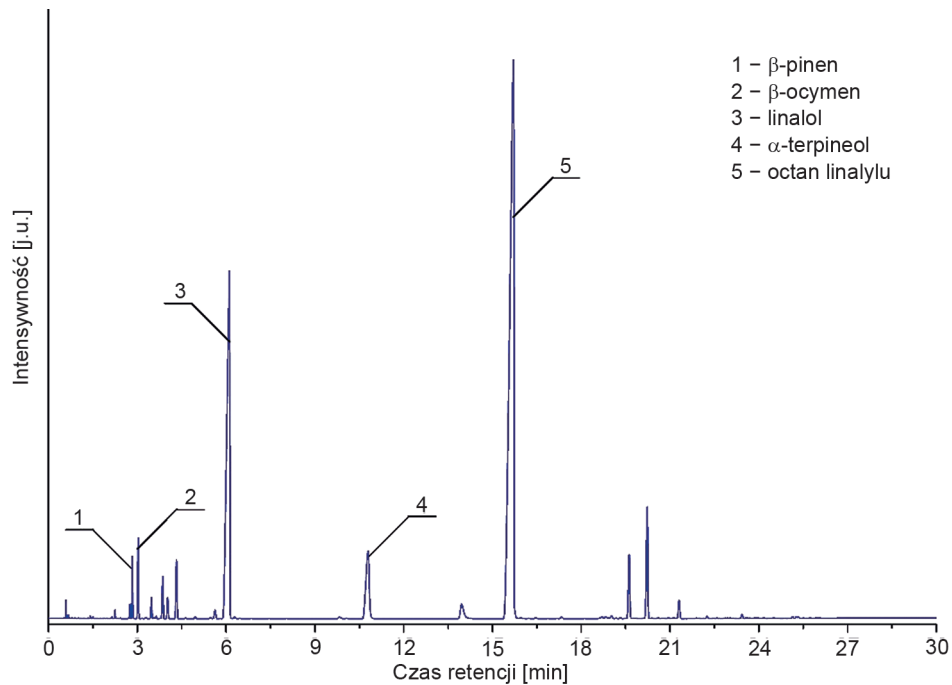
Olejek petitgrain doskonale miesza się z innymi olejkami, wśród których można wymienić: bergamotowy, z drzewa cedrowego, z kardamonu, z szałwii muskatołowej, goździkowy, z żywicy olibanowej, geraniowy, lawendowy, melisowy, nerolowy, pomarańczowy, palmarozowy, różany, z drzewa różanego, z drzewa sandałowego, wetiwerowy oraz z kwiatów ylang-ylang [361].

Obecnie olejek ten jest szeroko stosowany przez przemysł kosmetyczny, a w szczególności tę jego część, która zajmuje się wytwarzaniem wyrobów perfumeryjnych, farmaceutyczny oraz spożywczy.

Przemysł kosmetyczny jest głównym przetwórcą olejku petitgrain. Znajduje on zastosowanie jako składnik kompozycji zapachowych służących do aromatyzowania innych produktów, ale także jest komponentem wyrobów perfumeryjnych, w szczególności wód toaletowych i kolońskich, wśród których można wymienić: Vision In A Dream Psychedelic (Clive Christian), Dior Addict (Christian Dior), Fleur



Rys. 118. Wybrane składniki olejku z liści pomarańczy gorzkiej



Rys. 119. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z liści pomarańczy gorzkiej

d'Oranger Lavande Petit Grain (Yves Rocher), Laliq White (Laliq), Aqua Pour Homme Edition Limitee (Bvlgari), Flor de Azahar (Zara) oraz Orange Leaves Eau de Cologne (L'Occitane en Provence). Jednym z głównych składników olejku jest linalol. Związek ten łatwo może ulegać utlenieniu z wytworzeniem nadtlenu. W związku z tym do produktu należy dodać przeciwutleniacz (BHT lub  $\alpha$ -tokoferol). Ponadto w składzie olejku petitgrain występują również związki uznane za potencjalne alergen, wśród których należy wyróżnić cytral (<1%) oraz heks-2-en-1-al (<0,1%).

Z tego też powodu zalecana zawartość olejku petitgrain w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 15% [363].

W przemyśle spożywczym olejek z liści pomarańczy gorzkiej stosowany jest w niewielkich ilościach. Znajduje on zastosowanie głównie jako składnik aromatyzujący w produkcji: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, przypraw, wyrobów nabiałowych, lodów, galaretek i puddingów oraz cukierków twardych. Zgodnie z rekomendacją FEMA największa ilość (17 ppm) tego olejku może znaleźć się w wyrobach wypiekanych.

Olejek petitgrain otrzymywany z liści pomarańczy gorzkiej rekomenduje się także do stosowania w aromaterapii. Szczególnie dotyczy to leczenia antydepresyjnego, ponieważ olejek ten łagodzi niepokój, stany lękowe, podniecenie, ataki paniki i stres. Dodatkowo wspomaga leczenie trądziku i grzybicę stóp [361, 366].

### 8.3.15. OLEJEK EUKALIPTUSOWY

Olejek eukaliptusowy otrzymywany jest z liści eukaliptusa gałkowego (*Eucalyptus globulus* Labill.) zwanego również eukaliptusem właściwym lub rozdrębem gałkowym gatunku drzewa należącego do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae*). Roślina ta jest jednym z 800 gatunków eukaliptusa, w tym również hybryd, z których tylko 1% znajduje zastosowanie przemysłowe. Drzewa eukaliptusowe pochodzą z Australii, gdzie znane były przede wszystkim jako rośliny lecznicze. Rdzenni mieszkańcy tego kontynentu używali eukaliptusa do leczenia wszelkich ran i urazów. Obecnie rośliny te można spotkać na terenach Północnej i Południowej Afryki, Azji i Europy Południowej. Hybrydy międzygatunkowe rosną w Brazylii, Kongu, Chinach, Indonezji i Południowej Afryce. Ponadto małe plantacje znajdują się na Filipinach, w Tajlandii, Malezji i Ameryce Południowej (Argentyna, Chile, Paragwaj i Urugwaj) [367].

Jednym z popularniejszych gatunków eukaliptusa jest eukaliptus gałkowy. To drzewo pochodzące z południowo-wschodniej Australii (Tasmania i południowa Wiktorja). Na terenie Europy Południowo-Zachodniej (Hiszpania, Portugalia) oraz Afryki Północnej roślina ta pojawiła się w połowie XIX wieku, gdzie była sadzona w celach przemysłowych, głównie jako surowiec drzewny i do otrzymywania mas celulozowo-papierniczych. Obecnie jest to główny surowiec w przemyśle papierniczym, hodowany na całym świecie na obszarach o klimacie umiarkowanym (od Australii poprzez Azję, Afrykę aż do Ameryki Północnej). Na przykład w Euro-

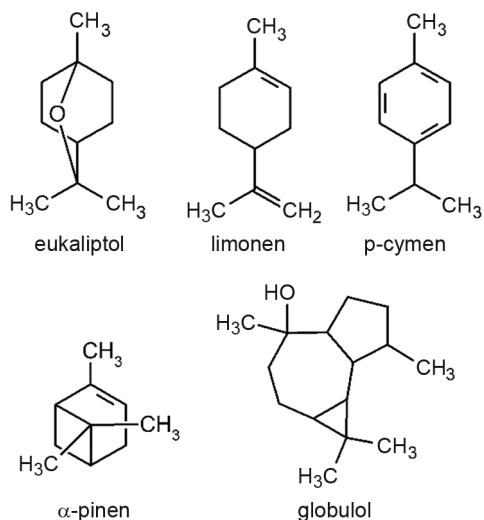


pie lasy eukaliptusowe zajmują 1,3 mln ha, głównie na Półwyspie Iberyjskim (więcej niż 80%), we Francji oraz we Włoszech [212]. Rynek olejku eukaliptusowego zdominowany jest przez Chiny, które wytwarzają nawet 80% olejku dostępnego na rynku. Wielkość produkcji w 2018 roku w tym kraju szacowana jest na 10 000 ton i jest to kilkusetprocentowy wzrost w porównaniu z 2017 rokiem (6500 ton) [114]. Plantacje występują głównie w południowej części prowincji Yunnan. Otrzymywanie olejku eukaliptusowego przez destylację z parą wodną liści nie jest głównym powodem sadzenia drzew eukaliptusowych, chociaż, jak wspomniano, Chiny są największym jego producentem. W Chinach drzewa te są często stosowane do budowy drewnianych stropów w kopalniach. Drzewa eukaliptusowe osiągną dojrzałość po pięciu latach wzrostu. W celu przyspieszenia wzrostu należy okresowo przycinać listowie. Zatem niezależnie od tego, czy olejek jest pozyskiwany, czy też nie, przycinanie liści jest niezbędne. Dokonuje się tego dwa razy w roku przez pierwsze trzy lata, a następnie praca ta może być wykonywana raz w roku [368]. Cena za 1 kg olejku z eukaliptusa gałkowego wyprodukowanego w Chinach wynosi 24 dolary [114].

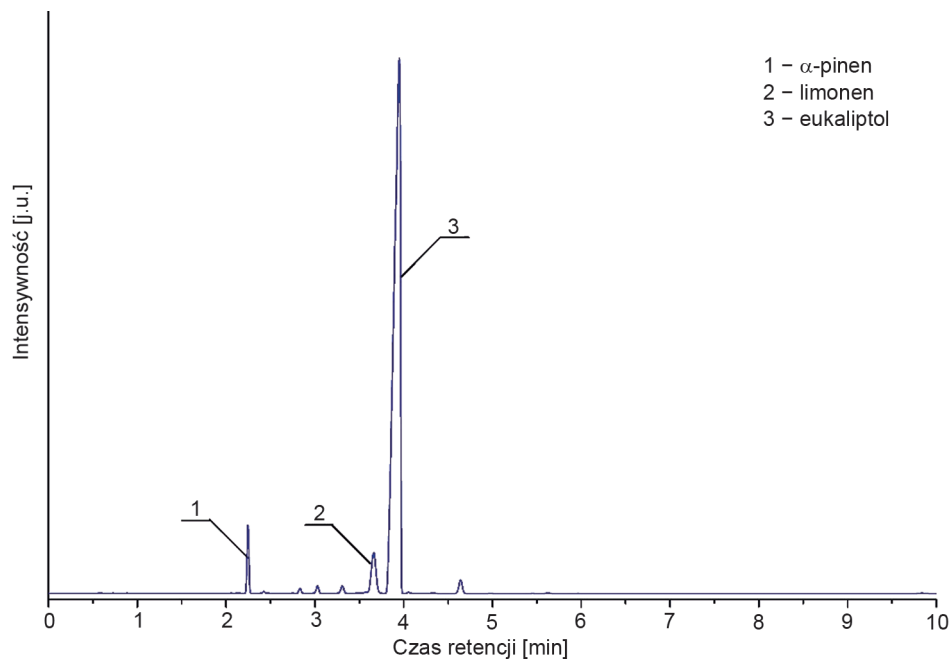
Olejek ten pozyskuje się ze świeżych liści eukaliptusa w procesie ich destylacji z parą wodną. Zawartość olejku w materiale roślinnym szacowana jest na nie mniej niż 2%. Destylacja olejku wykonywana jest głównie w zachodniej i południowo-zachodnich częściach prowincji Yunnan w małych destylarniach. Natomiast pozyskany surowy olejek poddawany jest procesowi rektyfikacji w większych zakładach przetwórczych, których jest około 10. Mogą one przetwarzać nawet 20 000 ton surowego olejku eukaliptusowego rocznie i są w stanie dostarczyć olejek o każdym pożądanym przez klienta stopniu czystości, począwszy od 80% [368]. Wydajność procesu wynosi od 1,3 do 2,7% [367]. Olejek z eukaliptusa gałkowego jest bezbarwny i ma oleistą konsystencję oraz charakterystyczny intensywny miętowo-kamforowy zapach zaliczany do nuty górnej (głowy). Jest on tak intensywny, że odstrasza komary, muchy, pchły i inne owady. Zapach ten po naniesieniu próbki na bloter wyczuwalny jest przez mniej niż 4 godziny [369]. Za charakterystyczny zapach odpowiedzialny jest 1,8-cyneol (eukaliptol). To główny składnik olejku z eukaliptusa gałkowego [370–372]. Zawartość tego związku może dochodzić nawet do 84%. Ponadto w składzie olejku znajdują się:  $\alpha$ -pinen, limonen, p-cymen i globulol (rys. 120). Oczywiście, podobnie jak w przypadku innych olejków eterycznych zawartości poszczególnych związków mogą się zmieniać w dość szerokim zakresie. Wymagania dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz składu surowego i rektyfikowanego olejku z eukaliptusa gałkowego zawarte zostały w normie ISO 770:2002 [373]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku eukaliptusowego zaprezentowano na rys. 121.

Olejek eukaliptusowy stosowany jest w wielu kompozycjach zapachowych, dobrze miesza się z olejkiem hyzopowym, cedrowym, rozmarynowym, tymiankowym, lawendowym, cytrynowym, melisowym, z palczatki cytrynowej, sosnowym oraz różanym.

Olejek ma zastosowanie w przemysłach: farmaceutycznym, kosmetycznym i chemii gospodarczej, perfumeryjnym oraz spożywczym. Ponadto stosowany jest w aromaterapii. Jest również składnikiem preparatów odstraszających owady, a także biopestycydów.



Rys. 120. Wybrane składniki olejku eukaliptusowego



Rys. 121. Przykładowy chromatogram handlowego olejku eukaliptusowego

W produktach kosmetycznych i chemii gospodarczej olejek eukaliptusowy jest składnikiem między innymi: mydeł, detergentów, ekologicznych środków czystości. Służy do wyrobu maści, płynów, kremów oraz jako składnik past do zębów i płynów do płukania ust.

Nie ma żadnych ograniczeń wydanych przez IFRA odnośnie do stosowalności tego olejku w kosmetykach. Natomiast zalecana jego zawartość w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 20% [369].

W produktach spożywczych olejek eukaliptusowy stosowany jest w niewielkich ilościach jako składnik aromatyzujący, głównie w produkcji: wyrobów wypiekanych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych, wyrobów nabiałowych, lodów oraz cukierków twardych. Zgodnie z rekomendacją FEMA najwyższa zawartość tego olejku (130 ppm) może znajdować się w cukierkach twardych [369]. Jego obecność w produktach żywnościowych zapobiega ich psuciu się (właściwości przeciwdrobnoustrojowe).

W przypadku zastosowania olejków z eukaliptusa do celów farmaceutycznych wymagane jest, aby zawartość 1,8-cyneolu (eukaliptolu) wynosiła przynajmniej 70%. Olejki otrzymane z niektórych gatunków eukaliptusa zawierają nawet pomiędzy 80 a 95% tego związku. W przypadku olejków o niskiej zawartości eukaliptolu jest on do nich dodawany w ilości umożliwiającej otrzymanie wymaganej minimalnej zawartości. Olejki takie znajdują zastosowanie zwłaszcza w preparatach do usuwania objawów kaszlu i grypy. Są to przede wszystkim krople, pastylki, maści oraz środki wziewne.

Olejek eukaliptusowy stosowany jest również w aromaterapii. Dodany do kąpieli działa relaksująco oraz regenerująco. Działa oczyszczająco, poprawia nastrój, łagodzi bóle mięśni i stawów, pielęgnuje włosy i wspomaga ich wzrost.

### 8.3.16. OLEJEK Z DRZEWA HERBACIANEGO

Olejek eteryczny jest otrzymywany z liści i gałązek drzewa herbacianego (*Melaleuca alternifolia* Cheel), zwanego również melaleuką skrętolistną, rośliny należącej do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae*). Jako surowiec można zastosować również dwa inne gatunki *Melaleuca linariifolia* Sm. i *M. dissitiflora* Muell. [374]. Drzewa herbaciane pochodzą z Australii (Nowa Południowa Walia). Swoją nazwę, niemającą nic wspólnego z herbatą, zawdzięczają kapitanowi Jamesowi Cookowi. Do 1770 roku były kompletnie nieznanne w Zachodnim Świecie. Natomiast Aborygeni używali naparu z liści między innymi w celach leczniczych. Ich wzorem kapitan Cook stosował liście tego drzewa do parzenia napoju zastępującego herbatę. Otrzymany napój miał właściwości antyszkorbutowe.

Liście używane były przez tubylców na skaleczenia, otarcia, oparzenia, ukąszenia owadów oraz zakażenia. Pierwsza oficjalna informacja o zastosowaniu ich jako leku przez lekarza pojawiła się w „Medical Journal of Australia” w 1930 roku. Chirurg

z Sydney napisał o przyspieszaniu gojenia się ran, a także właściwościach antyseptycznych wywaru z liści drzewa herbacianego.

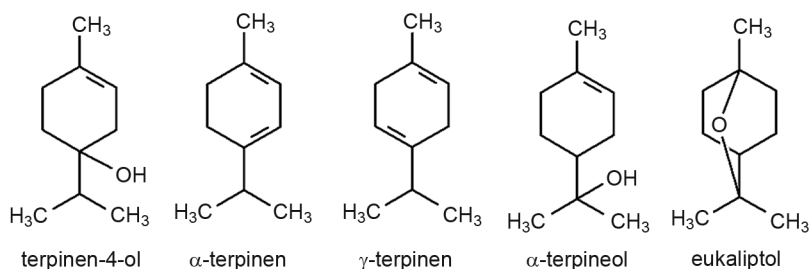
W czasie II wojny światowej olejek z drzewa herbacianego stosowany był w fabrykach amunicji w maszynach tnących w celu ochrony rąk robotników przed infekcjami powstałymi w wyniku kontaktu ze skrawkami ostrego metalu [375].

Obecnie drzewa herbaciane rosną w Australii (stany Nowa Południowa Walia i Queensland), a także w Brazylii, Chinach, Indonezji, Kenii, Malezji, na Madagaskarze, w Południowej Afryce, Tanzanii, Talandii, Stanach Zjednoczonych oraz w Zimbabwie [374]. Cena za 1 kg olejku z drzewa herbacianego wynosi 38 dolarów [114].

Do produkcji olejku używa się roślin o niskiej zawartości 1,8-cyneolu (eukaliptolu). Z trzech chemotypów *Melaleuca alternifolia* do tego celu stosuje się chemotyp I bogaty w terpinen-4-ol i zawierający do 10% 1,8-cyneolu. Natomiast chemotyp II bogaty jest w 1,8-cyneol, a III w terpinolen [374, 376]. Surowcem do otrzymywania olejku są zarówno gałązki, jak i liście. Otrzymuje się go w wyniku destylacji z parą wodną rozdrobnionego surowca. Wydajność pozyskiwania olejku to ok. 0,6%. Pozyskany olejek ma jasnożółty kolor oraz ostry ziołowo-ziemisty, lekko piekący zapach, który zakwalifikowany został do nuty górnej (głowy). Zapach ten wyczuwalny jest po naniesieniu na bloter przez 44 godziny [377].

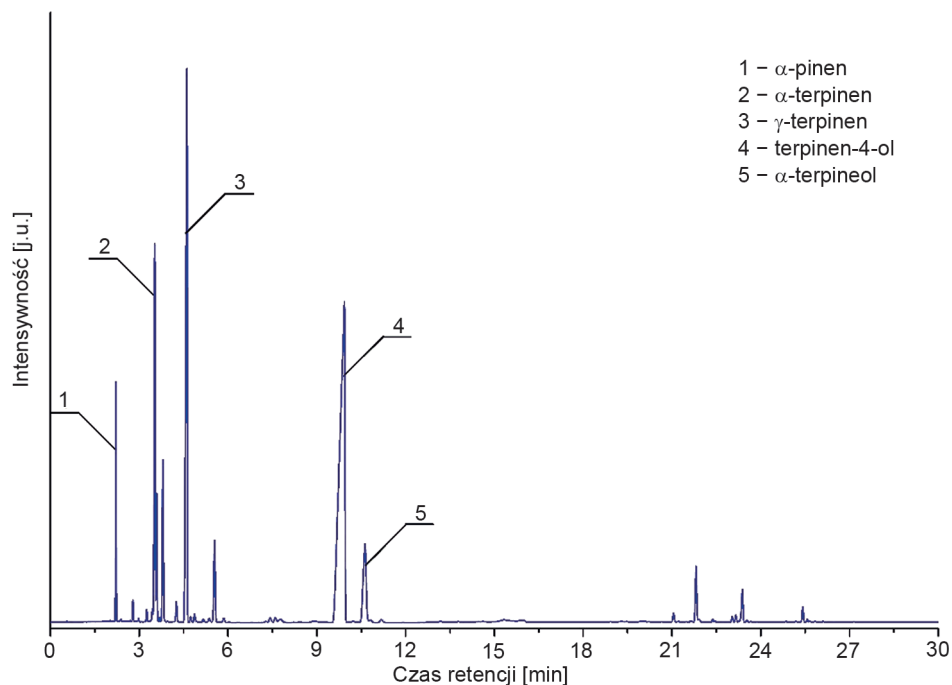
Głównym składnikiem olejku z drzewa herbacianego jest terpinen-4-ol. Zawartość tego związku w oleju wynosi ponad 40%. Pozostałymi komponentami są  $\gamma$ -terpinen (ok. 20%) i  $\alpha$ -terpinen (ok. 20%). Ponadto olejek zawiera jeszcze kilka procent  $\alpha$ -terpineolu, 1,8-cyneolu (eukaliptolu) oraz  $\alpha$ -pinenu (rys. 122) [378]. Skład chemiczny handlowego olejku z drzewa herbacianego został uregulowany w 1996 roku przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO). Chociaż olejek zawiera ponad 100 różnych składników, norma ISO 4730:2004 wymaga tylko obecności 15 najważniejszych z nich, tak aby można go nazwać olejkami z drzewa herbacianego [379, 380]. Norma ta określa również, że zawartość terpinen-4-olu powinna być w przedziale od 30 do 48%, natomiast w przypadku  $\gamma$ -terpinenu musi mieścić się w zakresie 10–28% [381].

Przykładowy chromatogram handlowego olejku z drzewa herbacianego zaprezentowano na rys. 123.



Rys. 122. Wybrane składniki olejku z drzewa herbacianego

Olejek często miesza się z olejkami takimi jak: lawendowy, lawandynowy, z szaławii muskatołowej, sosnowy, z kwiatów drzewa ylang-ylang, geraniowy, z majeranku oraz goździkowy i z gałki muskatołowej.



Rys. 123. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z drzewa herbacianego

Olejek z drzewa herbacianego stosowany jest często w medycynie i aromaterapii oraz w produktach kosmetycznych i spożywczych.

W preparatach leczniczych stosuje się go podczas przeziębień, grypy, infekcji wirusowych. Znajduje także zastosowanie podczas infekcji skóry, grzybicy i trądziku. Łagodzi również poparzenia. Jest to jeden z niewielu olejków, które mogą być stosowane bez rozcieńczenia. Dotyczy to stosowania punktowego.

W przemyśle kosmetycznym stosowany jest najczęściej w tzw. kosmetykach o właściwościach leczniczych, wśród których można wymienić: kremy antyseptyczne, dezodoranty, mydła, zasyпки, szampony (najczęściej do włosów przetłuszczających się), odżywki do włosów, pasty do zębów i preparaty do płukania jamy ustnej, a także do higieny intymnej i wiele innych. W wyrobach perfumeryjnych stosowany jest rzadko, najczęściej jako nośnik nuty ziołowej. Nie ma natomiast żadnych ograniczeń wydanych przez IFRA odnośnie do stosowania powyższego olejku. Zalecana zawartość olejku herbacianego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 3% [377].

Olejek ten może być składnikiem rozmaitych wyrobów spożywczych. Jednakże jego zawartości w tego rodzaju produktach nie są duże (rzędu kilkudziesięciu ppm). Mogą go zawierać między innymi: wyroby wypiekane, napoje alkoholowe i bezalkoholowe, płatki śniadaniowe, sery, gumy do żucia, dżemy, mrożony nabiał, zupy, zamienniki cukru, przetworzone warzywa, kawa rozpuszczalna, galaretki, puddingi i wiele innych [377].

Ostatnim zastosowaniem, które zwiększa popyt na olejek z drzewa herbacianego, jest aromaterapia. Olejek ten jest stosowany zależnie od sytuacji w formie czystej (lokalnie) lub rozcieńczonej (olejek drzewa herbacianego jako dodatek do kosmetyków) do kąpieli, masażów, obmywania, płukania [375].

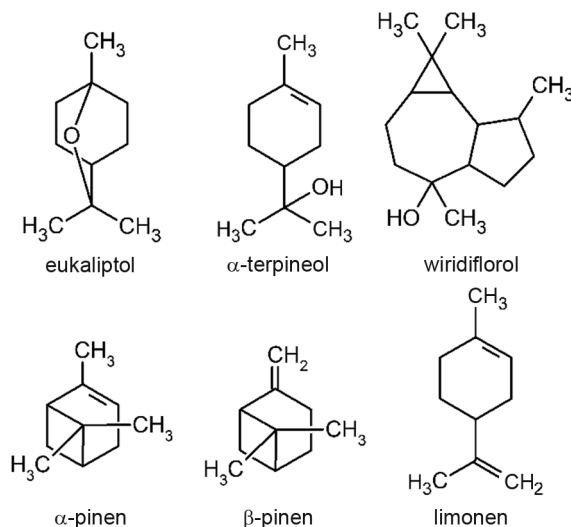
### 8.3.17. OLEJEK NIAOULI

Olejek niaouli otrzymywany jest z liści i młodych pędów wiecznie zielonych krzewów niaouli (*Melaleuca quinquenervia*) lub inaczej drzewa papierowego. Nazwa związana jest z tym, że drzewo to traci niezwykle cienką korę koloru białego, którą można znaleźć leżącą wokół niego w postaci cienki płatów przypominających papier. Roślina ta należy do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae*). Blisko spokrewniona jest z drzewem herbacianym i kajeputowym. Wielkością (20 m) dorównuje drzewom eukaliptusowym. Drzewo niaouli pochodzi z Nowej Kaledonii [382]. Obecnie rośnie w regionie Pacyfiku (Australia, Nowa Kaledonia, Malezja, Wietnam) i Oceanu Indyjskiego (Indonezja, Papua Nowa Gwinea, Madagaskar) oraz w Afryce (Egipt, Kamerun, Benin) i na Florydzie [383]. Na początku XX wieku zaczęto uprawiać niaouli na Florydzie w celu osuszeniu bagien. Decyzja okazała się błędna – gatunek w szybkim czasie zdominował krajobraz. Stało się tak za sprawą niesamowitej plenności niaouli: drzewo kwitnie kilka razy w roku i bez przerwy dostarcza ogromnej ilości nasion. Drzewo wypuszcza również nowe pędy z kawałków pnia i korzeni, zostawionych w ziemi po wycięciu [384].

Spośród wszystkich producentów olejku z niaouli największym jest Madagaskar. Szacuje się, że w tym kraju wytwarza się około 10 ton tego olejku rocznie, z czego większość eksportowana jest do Europy i Stanów Zjednoczonych. Drzewo niaouli i jego olejek mają długą historię stosowania w wielu kulturach. W Nowej Kaledonii przypisuje się im działanie zapobiegające malarii. Związane jest to z zawartością w powietrzu składników zapachowych wydzielanych przez rosnące drzewa. Olejek jest również stosowany do oczyszczania źródeł wody pitnej. Na Środkowym Wschodzie służy do sporządzania naparów pomagających w chorobach jelit. We francuskich szpitalach używany był w położnictwie i ginekologii.

Olejek z niaouli pozyskiwany jest drogą destylacji z parą wodną z zastosowaniem liści i młodych pędów jako surowca. Ma zapach przypominający olejek eukaliptusowy z nutą kamforową [385]. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Za charakterystyczny aromat odpowiedzialny jest podobnie jak w przypadku olejku

eukaliptusowego, rozmarynowego i kardamonowego 1,8-cyneol (45–65%), zwany również eukaliptolem (rys. 124). To podobieństwo w składzie często jest wykorzystywane do fałszowania olejku niaouli tym pozyskanym z eukaliptusa. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność wiridiflorolu,  $\alpha$ -terpineolu,  $\alpha$ -pinenu,  $\beta$ -pinenu i limonenu [386]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku niaouli zaprezentowano na rys. 125.



Rys. 124. Wybrane składniki olejku niaouli

Olejek niaouli jest często mieszany z olejkami takimi jak: jałowcowy, lawendowy, cytrynowy, limonkowy, rozmarynowy i mirtowy.

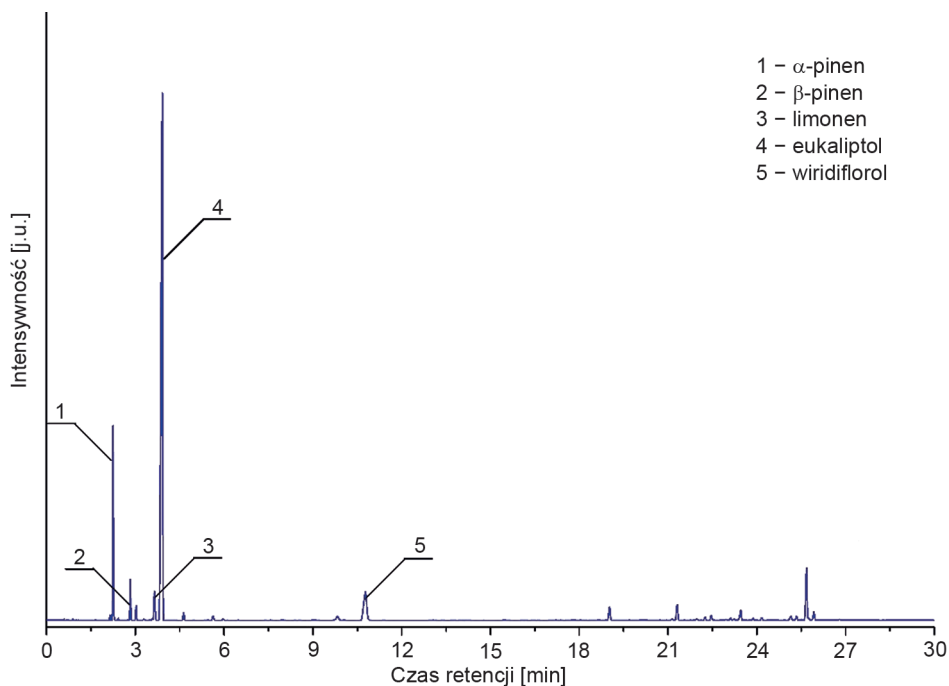
Jak wspomniano powyżej, olejek ten ma długą historię stosowania. Jest on często używany w produkcji farmaceutyków, substancji zapachowych i antyseptyków. Nie ma natomiast zastosowania w produktach spożywczych.

Najczęściej stosowany jest w kosmetykach o właściwościach kosmetyczno-leczniczych, a także w wyrobach perfumeryjnych. W tym ostatnim przypadku jest składnikiem wód toaletowych oraz kolońskich z nutami kwiatowymi, drzewnymi, cytrusowymi oraz szyprowymi. Bywa częstym zamiennikiem olejku z drzewa herbacianego.

W składzie olejku niaouli występuje w niewielkiej ilości benzaldehyd (<0,50%), który zgodnie z zaleceniami IFRA podlega ograniczeniom stosowalności ze względu na swoje właściwości uczulające.

W aromaterapii olejek niaouli ma podobne zastosowania jak olejek z drzewa herbacianego, ale w odróżnieniu od niego jest łagodniejszy i mniej uczulający w kontakcie ze skórą. Stąd też jest najlepszym wyborem dla tych osób, które mają skórę wrażliwą. Używany jest podczas przeziębienia, w przypadku kaszlu i innych infekcji, a ponadto wzmacnia odporność. Łagodzi bóle stawów i mięśni oraz dolegliwości związane z krążeniem i chorobami serca. Poprawia również jasność myślenia i kon-

centrację. Stosowany jest także w przypadku trudności z oddychaniem związanych z bronchitem, astmą i zapaleniem zatok przynosowych. Najczęściej wtedy występuje w formie mieszanek z innymi olejkami eterycznymi takimi jak: z mięty pieprzowej, eukaliptusowym, sosnowym lub z mirtu. Wcierany w skórę działa rozgrzewająco, a potem znieczulająco i przeciwbólowo [385].



Rys. 125. Przykładowy chromatogram handlowego olejku niaouli

### 8.3.18. OLEJEK KAJEPUTOWY

Olejek kajeputowy, zwany również kadżeputowym, otrzymywany jest ze świeżych liści drzewa kajeputowego, znanego także pod nazwą czarnobiel kajeputowy lub białe drzewo herbaciane (*Melaleuca leucadendra* L.), które należy do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae*). Tej samej, do której należą również opisane w poprzednich rozdziałach drzewo eukaliptusowe, herbaciane i niaouli. Roślina występuje w klimacie tropikalnym. Rośnie dziko w Malezji, Indonezji, Australii, Papui Nowej Gwinei, Południowej Kambodży, Wietnamie i Tajlandii [387, 388]. W wielu regionach uprawiana jest jako drzewo ozdobne. Od dawna znane były również właściwości lecznicze liści drzewa kajeputowego. Aborygeni z jego liści i pąków przygotowywali aromatyczne napary oraz używali jego liści do opatrywania ran i inhalacji.

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z liści drzewa kajeputowego rosnącego głównie na Molukach (grupa wysp we wschodniej części Archipelagu Malajskiego), w Za-



chodnim Timorze i na Jawie (Indonezja) oraz w Północnej Australii [388]. Zaznaczyć należy, że olejek ten był jednym z pierwszych produktów sprowadzonych do Europy. Zawdzięczamy to kupcom holenderskim, którzy dokonali tego w XVIII wieku. Największym producentem olejku kajeputowego jest Indonezja. Szacuje się, że w 2014 roku w tym kraju wyprodukowano pomiędzy 300 a 350 ton tego olejku. Drugie miejsce zajmuje Wietnam z wyprodukowanymi 100 tonami [388]. 1 kg olejku kajeputowego z Wietnamu to wydatek 44 dolarów [114].

Olejek kajeputowy pozyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną świeżych liści oraz szczytów gałązek kajeputu. Zwykle ze 100 kg świeżego materiału roślinnego otrzymywane jest od 0,4 do 1,2 kg olejku eterycznego. Ma on zabarwienie od bladzielonego do żółtego i zapach należący do grupy ziołowych przypominający połączenie drzewa herbacianego i eukaliptusa. Jest on zaliczany do nuty górnej (głowy). Zapach ten jest wyczuwalny po naniesieniu na bloter przez 144 godziny [389].

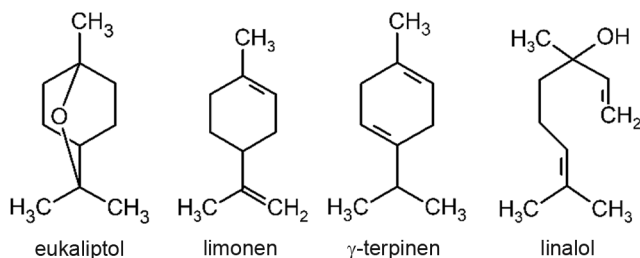
Głównym składnikiem olejku kajeputowego jest eukaliptol (1,8-cyneol), którego zawartość może wynosić od 45 do 65%. Jest on odpowiedzialny za charakterystyczny ziołowy zapach olejku. Znane są cztery chemotypy drzewa kajeputowego. Chemotyp pierwszy zawiera przede wszystkim eukaliptol (64,3%), dwa kolejne odpowiednio metylo Eugenol (99%) oraz metyloizoeugenol (88%), natomiast czwarty zarówno 1,8-cyneol (21,3%), jak również wiridiflorol (28,2%) [390]. Najpopularniejsza jest odmiana pierwsza bogata w eukaliptol, co związane jest z aktywnością farmaceutyczną tego związku [391].

Oprócz 1,8-cyneolu olejek kajeputowy zawiera ponadto:  $\alpha$ -terpineol (9–16%), limonen (3–6%), linalol (3%) i  $\gamma$ -terpinene (0,7–3%) (rys. 126) [388]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kajeputowego zaprezentowano na rys. 127.

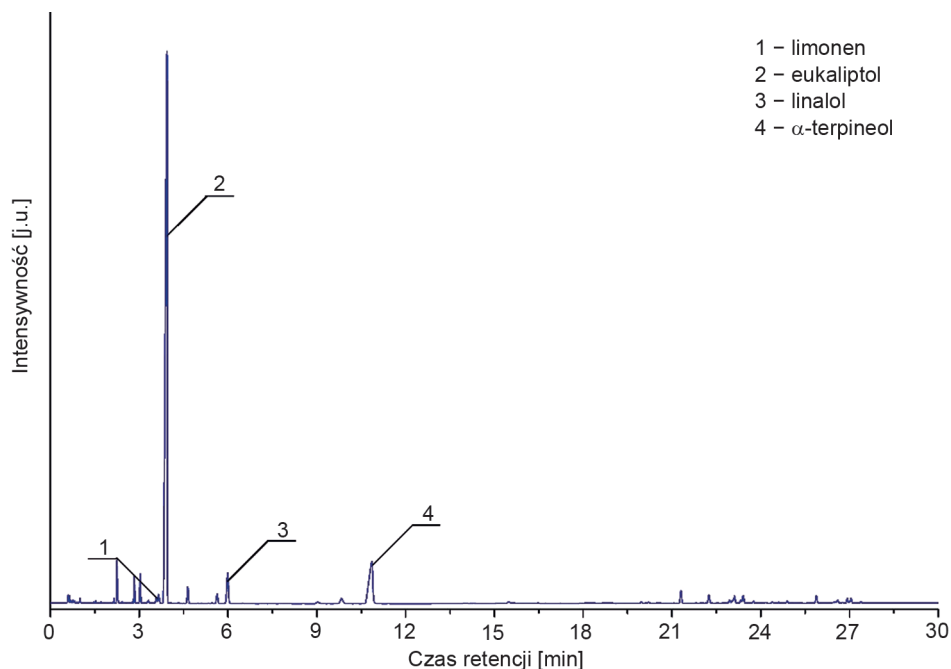
Olejek kajeputowy miesza się dobrze między innymi z olejkami takim jak: bergamotowy, cyprysowy, jałowcowy, cytrynowy, pomarańczowy, sosnowy oraz rozmarynowy i tymiankowy.

Stosowany jest najczęściej w produktach kosmetycznych i w umiarkowanych ilościach w spożywczych, medykamentach oraz w aromaterapii.

W kosmetykach znajduje zastosowanie jako związek zapachowy, składnik preparatów do ochrony skóry oraz do miejscowego łagodzenia dolegliwości jako czynnik kojący. Używany jest również w płynach do płukania ust.



Rys. 126. Wybrane składniki olejku kajeputowego



Rys. 127. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kajeputowego

Opisywany olejek w swoim składzie zawiera jeden związek uważany przez IFRA za potencjalny alergen, jest nim geraniol (<0,40%). Zalecana zawartość olejku kajeputowego w koncentracji zapachowym nie powinna zatem przekraczać 8% [389].

W niewielkich ilościach olejek ten stosowany jest również w produktach spożywczych takich jak: wyroby wypiekane, napoje bezalkoholowe, wyroby nabiałowe, lody owocowe oraz cukierki twarde. Wśród wymienionych najwyższą zawartość olejku kajeputowego zgodnie z rekomendacją FEMA może znaleźć się w cukierkach twardych i jest to 13 ppm [389].

W aromaterapii stosowany jest w dyfuzorach mukolitycznych (rozrzedzających śluz w drogach oddechowych). Ponadto używa się go również podczas leczenia koklusu, grypy, przeziębienia, nieżytu oskrzeli, chorób pasożytniczych, zapalenia zatok, bakteryjnych i grzybiczych chorób skóry. Doustne zastosowanie jest ograniczone do niewielkich ilości w środkach wykrztuśnych, antyseptycznych, żółciopędnych, rozkurczowych i przeciw pasożytniczych [389].

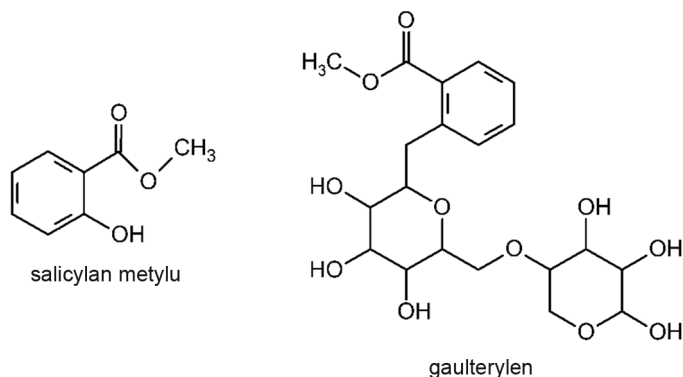
### 8.3.19. OLEJEK GOLTERIOWY

Olejek golteriowy otrzymywany jest z liści krzewu zwanego golterią rozeslaną (*Gaultheria procumbens*), rośliny należącej do rodziny wrzosowatych (*Ericaceae*). W języku angielskim roślina ta nazywana jest *Eastern Teaberry*, *Checkerberry*,

*Boxberry* lub *American Wintergreen*. *Golteria* rozesłana to roślina pochodząca z Ameryki Północnej. Uważa się, że to Indianie jako pierwsi odkryli jej zastosowanie do uśmierzania bólu mięśni oraz stawów. Z tego też powodu roślina ta nazywana była „herbatką górską”, gdyż napar z jej liści był spożywany przez Indian [392]. *Golteria* stosowana jest również jako roślina ozdobna.

Olejek eteryczny pozyskuje się w procesie destylacji z parą wodną wysuszonych liści *golterii* rozesłanej. Wysuszony materiał roślinny zawiera bowiem więcej salicylanu metylu. Otrzymywany jest on z wydajnością 0,5–0,8% [392]. Ma charakterystyczny miętowy zapach, który po naniesieniu próbki na bloter wyczuwalny jest przez 8 godzin [393]. Za ten charakterystyczny zapach odpowiedzialny jest salicylan metylu, którego zawartość w olejku dochodzi do 99% [394]. Drugim składnikiem jest gaulterylen (rys. 128). Jest on faktycznie składnikiem pierwotnym, z którego powstaje salicylan metylu. W olejku stwierdzono również obecność śladowych ilości  $\alpha$ -pinenu, myrcenu i delta-3-karenu [395]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku *golterii* zaprezentowano na rys. 129.

Olejek *golterii* miesza się z wieloma innymi, dając efekt synergetyczny. Jako przykład można podać olejek: z oregano, miętowy, tymiankowy, z kwiatów ylang-ylang, z narcyza i wanilii.

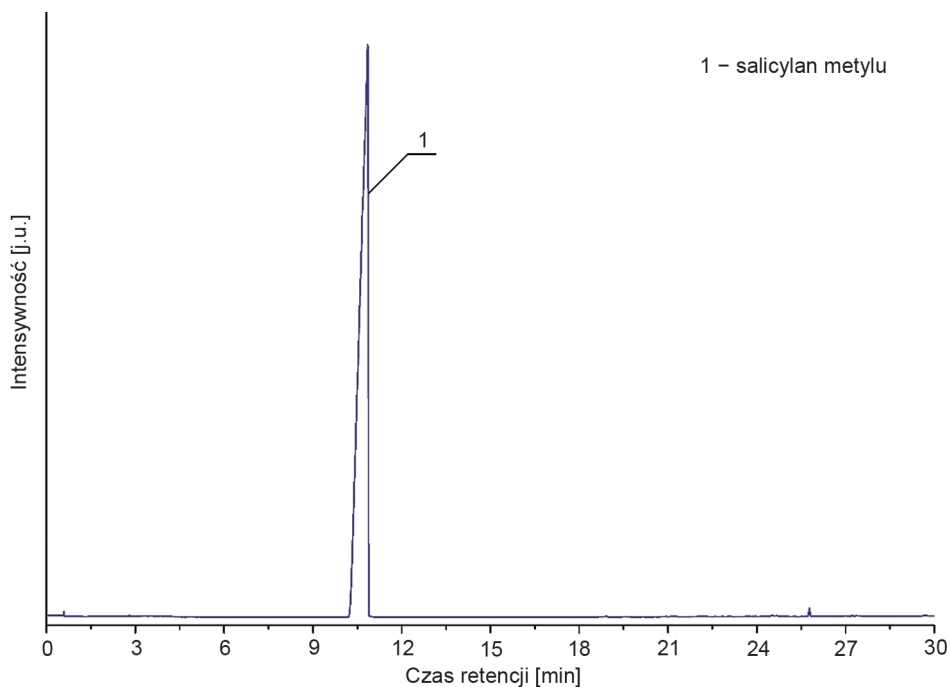


Rys. 128. Wybrane składniki olejku *golterii*

Olejek *golterii* stosowany był dawniej jako źródło kwasu salicylowego, który po acetylowaniu w obecności kwasu siarkowego dawał aspirynę (kwas acetylosalicylowy) [396]. Obecnie jego rola jako surowca w przemyśle farmaceutycznym zmalała. Związane jest to z tym, iż syntetyczny kwas salicylowy jest tańszy w porównaniu do tego uzyskiwanego z olejku *golterii* [392].

Olejek ten stosowany jest w medycynie, produktach kosmetycznych i spożywczych.

W medycynie najczęściej używa się go jako składnika różnego rodzaju maści przeciwartretycznych oraz przeciwbólowych na mięśnie i stawy. Te właściwości lecznicze związane są głównie z obecnością salicylanu metylu [392].



Rys. 129. Przykładowy chromatogram handlowego olejku golteriowego

W produktach kosmetycznych olejek golteriowy stosowany jest w niewielkich ilościach. Związane jest to z tym, że w większych ilościach może on podnosić ciśnienie krwi, a nawet prowadzić przy przedawkowaniu do niewydolności nerek. Najczęściej używany jest jako aromat w pastach do zębów oraz w śladowych ilościach w wyrobach perfumeryjnych zaliczanych do grupy kwiatowych na bazie narcyza, ylang-ylang, lilii czy też gardenii. Ponadto można go znaleźć w kompozycjach ziołowych, drzewnych, czy też paprociowych [393]. W związku z obecnością salicylanu metylu zawartość tego olejku w wyrobach kosmetycznych, zgodnie z zaleceniami IFRA, nie powinna przekraczać 0,13%. Rekomendowana ilość olejku w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 3%.

W przypadku produktów spożywczych olejek golteriowy stosowany jest jako składnik aromatyzujący, dotyczy to między innymi: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, mrożonego nabiału, lodów i cukierków twardych. Zgodnie z danymi FEMA największa ilość (3900 ppm) tego olejku używana jest do aromatyzowania gum do żucia [393]. Do tej grupy należą popularne gummy do żucia firmy Wrigley's z serii Winterfresh.

W przypadku aromaterapii olejek golteriowy stosowany jest tylko zewnętrznie i to w niewielkich ilościach, co wynika ze wspomnianej już powyżej obecności

salicylanu metylu. Ma on między innymi właściwości: przeciwbólowe, łagodzące, przeciwrheumatyczne, przeciwartretyczne, przeciwskurczowe, antyseptyczne, wiatropędne oraz moczopędne.

### 8.3.20. OLEJEK CYPRYSOWY

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z młodych gałązek drzewa cyprysu włoskiego (*Cupressus sempervirens*), rośliny należącej do rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae*). Pochodzi ono z basenu Morza Śródziemnego. Rośnie w północno-wschodniej Afryce (Libia, Tunezja), na Środkowym Wschodzie (Iran, Palestyna, Jordania, Liban, Syria, Irak i Turcja), w południowej Europie (Grecja i Włochy) oraz Ameryce Północnej [212, 397].

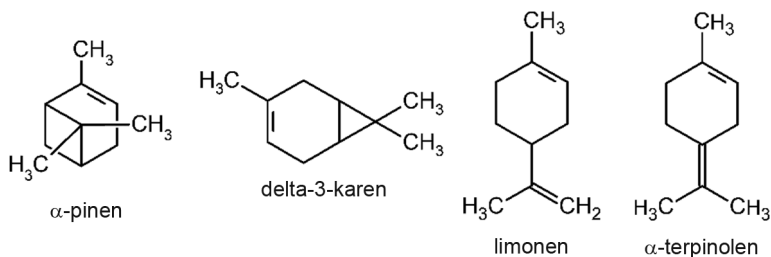
Cyprys jest drzewem, które wymieniano już w Biblii. W starożytnej Grecji i Rzymie drzewo cyprysowe dedykowane było bogom śmierci i podziemia. Drzewa cyprysowe uprawiane są dla ich cennego drewna, a także w celu otrzymania olejku eterycznego. Drewno cyprysa jest twarde i mocne, od dawna używa się go w meblarstwie. Jako ciekawostkę można podać, że z tego drewna wykonano drzwi Bazyliki św. Piotra na Watykanie.

Natomiast olejek od bardzo dawna stosowany był w medycynie tradycyjnej. Wywary z gałązek cyprysa używane były zewnętrznie w przypadku przeziębienia, kaszlu i zapalenia oskrzeli. Olejek eteryczny stosowano jako środek antyseptyczny i przeciwskurczowy oraz w przypadku uciążliwego kaszlu.

Olejek otrzymywany jest w procesie destylacji z parą wodną młodych gałązek cyprysowych. Wydajność pozyskiwania olejku wynosi 0,5%. Cena za 1 kg olejku to około 40 dolarów [114]. Otrzymany produkt ma świeży ziołowo-drzewny zapach, który wyczuwalny jest po naniesieniu próbki na bloter przez 44 godziny [398]. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Wymagania, jakie musi spełnić olejek cyprysowy, są podane w normie ISO 20809:2017 [399].

W składzie olejku cyprysowego zidentyfikowano 24 różne związki chemiczne. Lotne związki stanowią około 93% wszystkich występujących w nim składników. Wśród nich w ponad 85% są to węglowodory monoterpenowe. Dodatkowo występuje w nim około 4% monoterpenowych związków tlenowych (monoterpenoidy), a także 3% seskwiterpenów i 2% ich tlenowych pochodnych [400]. Spośród wszystkich związków, głównymi składnikami olejku cyprysowego są:  $\alpha$ -pinen (49%), delta-3-karen (22%), limonen (5%) i  $\alpha$ -terpinolen (5%) (rys. 130). Ponadto stwierdzono również obecność między innymi: kamfenu,  $\beta$ -pinenu, myrcenu, p-cymenu,  $\gamma$ -terpinenu, karwakrolu czy też  $\beta$ -kariofilenu [397]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cyprysowego zaprezentowano na rys. 131.

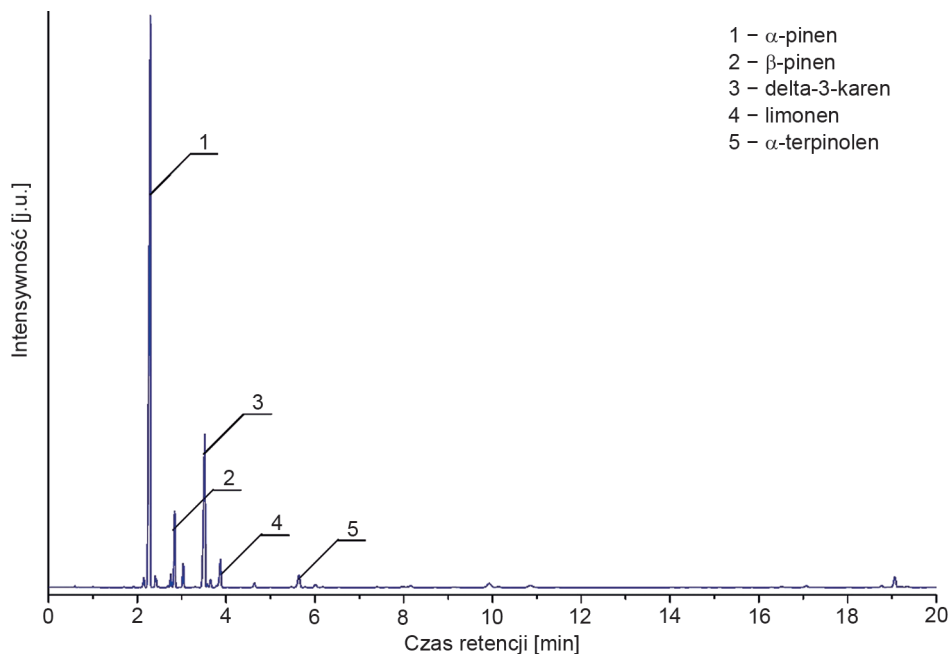
Olejek cyprysowy miesza się bardzo dobrze z olejkami takimi jak: bergamotowy, grapefruitowy, lawendowy, cytrynowy, sosnowy i z drzewa sandałowego.



Rys. 130. Wybrane składniki olejku cyprysowego

Jest on stosowany w kosmetykach, w medycynie i aromaterapii. Nie znajduje kompletnie zastosowania w produktach spożywczych.

Cyprys uważany jest za drzewo lecznicze. Jego suszone liście stosowane są podczas bólów brzucha, a także w leczeniu cukrzycy. Natomiast suszone owoce są używane w leczeniu stanów zapalnych, bólu zęba, w przypadku zapalenia krtani oraz jako środek antykoncepcyjny. Ponadto jego nasiona zostały zastosowane w leczeniu ran, owrzodzeń, siniaków, wyprysków, krost i wykwitów skórnych, a olejek eteryczny z liści jest używany zewnętrznie i ma właściwości: przeciwrheumatyczne, gojące, przeciwskurczowe, przeciwpotne, przeciwkaszlowe, ściągające, uspokajające, regenerujące pracę układu nerwowego i antyseptyczne, a dodatkowo reguluje gospodarkę płynami. Stosowany może być również jako środek odstraszający owady i składnik środków owadobójczych [401].



Rys. 131. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cyprysowego

Oprócz zastosowania w medycynie i farmacji olejek cyprysowy stosowany jest również jako składnik produktów kosmetycznych takich jak: wyroby perfumeryjne, mydła, żele, pianki i toniki. Występuje przede wszystkim w kosmetykach przeciwcellulitowych. Ponadto stosowany jest w różnego rodzaju kremach do pielęgnacji stóp, a także w preparatach do pielęgnacji cery naczynkowej.

Olejek cyprysowy znajduje zastosowanie również w perfumerii, jako składnik kompozycji zapachowych między innymi takich jak: leśne, paprociowe czy też szyprowe. Służy także do przygotowywania hydrolatów (płynów, toników, wód aromatycznych itp.). Rekomendowana zawartość olejku cyprysowego w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 2% [398].

### 8.3.21. OLEJEK Z LIŚCI CYNAMONOWCA

Cynamonowiec jest kolejnym po pomarańczy przykładem rośliny, która może posłużyć do pozyskania różnych rodzajów olejków eterycznych, różniących się w znaczący sposób właściwościami. Jako surowiec mogą służyć: liście, kora oraz korzenie. Do grupy cynamonowców zaliczanych jest ponad 300 różnych aromatycznych drzew i krzewów. Tylko cztery gatunki mają ogromne znaczenie gospodarcze, jeśli weźmie się pod uwagę ich szerokie zastosowania szczególnie jako przypraw w kuchniach wielu krajów. Są to mianowicie: cynamonowiec cejloński (*Cinnamomum verum* lub *C. zeylanicum*) nazywany również prawdziwym, cynamonowiec wonny (*C. cassia*) zwany chińskim lub kasją, cynamonowiec wietnamski (*C. loureiroi*) oraz cynamonowiec indonezyjski (*C. burmanni*) [402]. Spośród czterech wymienionych dwa pierwsze służą do otrzymywania olejku eterycznego na dużą skalę.

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z liści cynamonowca cejlońskiego (*C. zeylanicum*), gatunku drzewa należącego do rodziny wawrzynowatych (*Lauraceae*).

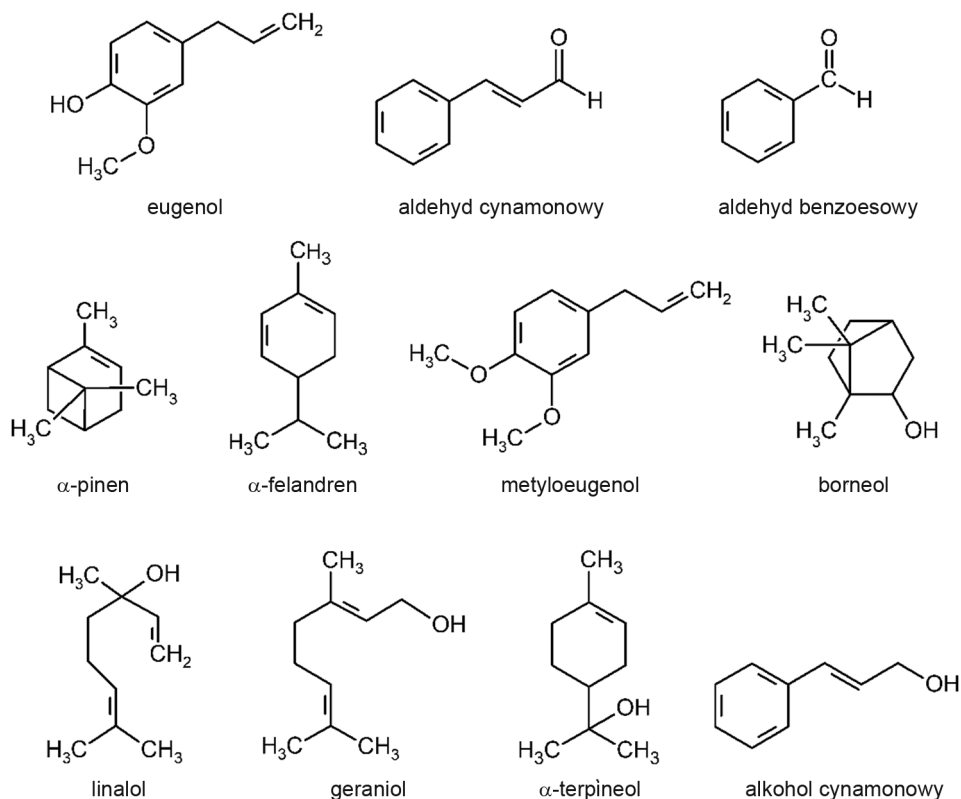
Cynamonowiec cejloński uprawiany jest głównie na Sri Lance, ale można go także spotkać na plantacjach w Indiach, na Karaibach i w Brazylii. Natomiast cynamonowiec wonny występuje na plantacjach w Chinach, Indonezji, Wietnamie i wielu krajach Azji Południowo-Wschodniej [403]. Szacuje się, że około 60–70% cynamonu dostępnego w handlu pochodzi ze Sri Lanki. Natomiast powierzchnia plantacji drzew cynamonowych wynosi 25 000 ha. Również kraj ten jest największym producentem olejku cynamonowego, w tym także tego pozyskiwanego z liści. Cena 1 kg olejku z cynamonowca cejlońskiego wyprodukowanego na Sri Lance wynosi 24 dolary [114].

Olejek cynamonowy pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną rozdrobionych i wysuszonych liści oraz młodych gałązek cejlońskiego drzewa cynamonowego. Materiał roślinny suszony jest przez 3 dni. Proces destylacji realizowany jest w regionalnych destylarniach, w których destylatory najczęściej mieszczą 200 kg wysuszonego surowca. Czas destylacji wynosi 8–9 godzin, a olejek otrzymywany jest z wydajnością około 0,9%. Otrzymany olejek ma jasnożółtą barwę oraz bardzo przy-

jemny, intensywny korzenny zapach zaliczany do nuty środkowej (serca). Zapach ten po naniesieniu próbki na bloter wyczuwalny jest przez 304 godzin [404].

Głównym składnikiem olejku z liści cynamonowca cejlońskiego jest eugenol (rys. 132) [405]. Zawartość tego związku może dochodzić do 95%.

Pozostałymi związkami, których obecność stwierdzono w oleju są: aldehyd cynamonowy, aldehyd benzoesowy,  $\alpha$ -pinen,  $\alpha$ -felandren, metyloeugenol, borneol, geraniol, kariofilen,  $\alpha$ -terpineol, linalol, alkohol cynamonowy i śladowe ilości ponad 15 innych połączeń chemicznych [406]. Właściwości olejku cynamonowego otrzymanego z liści z cynamonowca ze Sri Lanki, a także skład umożliwiający ocenę jego jakości zawarte zostały w normie ISO 3524:2003 [407]. Zgodnie z wyżej wymienioną normą do głównych składników olejku zalicza się: eugenol (70–83%), benzoesan benzylu (2–4%), octan eugenylu (1,3–3%), ester octowy alkoholu cynamonowego (do 1,8%) oraz aldehyd cynamonowy (do 1,3%). Przykładowy chromatogram handlowego olejku cynamonowego otrzymanego z liści przedstawiono na rys. 133.



Rys. 132. Wybrane składniki olejku cynamonowego z liści

Olejek cynamonowy z liści bardzo dobrze miesza się z innymi olejkami, takimi jak: cedrowy, goździkowy, lawendowy, rozmarynowy i z kwiatów drzewa ylang-ylang.

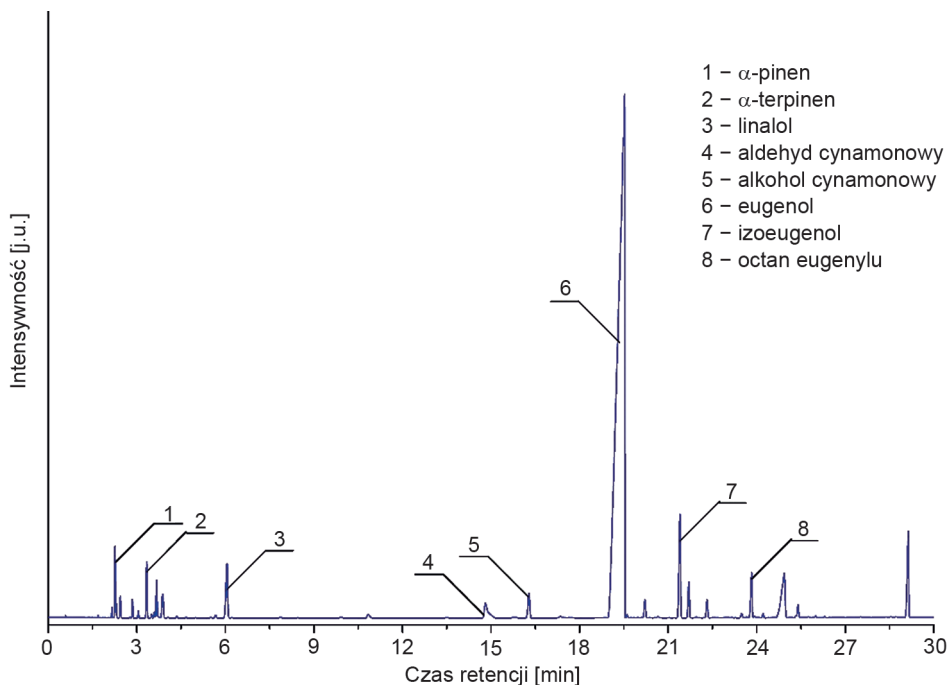


Olejek ten znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym (perfumeryjnym), a także w spożywczym i farmaceutycznym. Jest on również stosowany jako surowiec do otrzymywania eugenolu.

W produktach spożywczych olejek cyjanonowy z liści stosowany jest do aromatyzowania między innymi: wyrobów w piekarnych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, mieszanek przypraw, mrożonych wyrobów mlecznych, lodów owocowych, galaretek i puddingów, cukierków twardych i przetworów owocowych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku cyjanonowego (520 ppm) znajduje się w gumach do żucia [404].

Olejek z liści cyjanonu jest stosowany jako składnik zapachowy w wyrobach perfumeryjnych, zapachach przemysłowych detergentów, a także w produktach kosmetycznych takich jak: kremy, mydła, płyny kosmetyczne oraz szampony.

Olejek cyjanonowy z liści zawiera związki uznane jako potencjalne alergeny. Głównym alergenem jest aldehyd cyjanonowy. Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość tego związku w produkcie kosmetycznym nie powinna przekraczać 0,1%. W składzie tego olejku występują następujące substancje uczulające: eugenol (<89%), benzoesan benzylu (<4%), aldehyd benzoesowy (0,2%), alkohol cyjanonowy (<1%) oraz wspomniany powyżej aldehyd cyjanonowy (<3%). Rekomendowana zawartość olejku otrzymanego z liści cyjanonowca cejlońskiego w koncentracji zapachowej nie powinna przekraczać 6% [404].



Rys. 133. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cyjanonowego z liści

Olejek ten od bardzo dawna używany jest przez masażyistów, zielarzy i lekarzy medycyny alternatywnej. Związane jest to z jego właściwościami antybakteryjnymi i przeciwwirusowymi. Pomocny jest przy infekcji górnych dróg oddechowych i przy przeziębieniach oraz katarze. Łagodzi objawy zatorów i zapalenia oskrzeli. Poprawia nastrój i może pomóc złagodzić objawy depresyjne. Wspomaga krążenie krwi, dotlenienie organizmu i metabolizm. Łagodzi bóle mięśni i skurcze, a także zmniejsza dolegliwości reumatyczne.

### 8.3.22. OLEJKI ŚWIERKOWE

Olejek pozyskiwany jest z różnych gatunków świerku (*Picea* A. Dietr.), drzewa należącego do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*). Rodzina sosnowatych obejmuje około 300 gatunków drzew i krzewów. Natomiast obecnie znanych jest 35 różnych gatunków świerku. Najczęściej olejek otrzymywany jest z młodych pędów świerku pospolitego (*Picea abies*) oraz świerku czarnego (*P. mariana*).

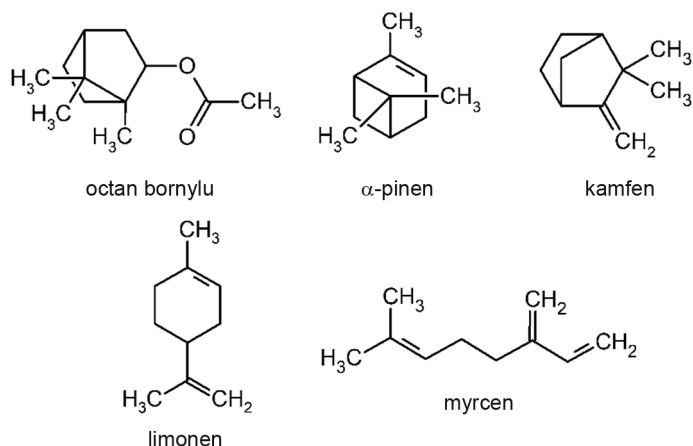
#### 8.3.22.1. OLEJEK ZE ŚWIERKU POSPOLITEGO

Pierwszym z olejków świerkowych jest ten otrzymywany z młodych pędów świerku pospolitego (*P. abies*) zwanego również norweskim lub szkockim. Świerk pospolity jest jednym z najważniejszych drzew w Europie z długą tradycją uprawy. Historycznie uprawiany jest od XVIII wieku. Rośnie głównie w północnej Europie i subalpejskich obszarach Alp i Karpat. Największe obszary porośnięte świerkiem znajdują się w Skandynawii, głównie w Norwegii i Szwecji. Z gatunku tego pochodzą najbardziej popularne choinki świąteczne, których tradycja rozpoczęła się w Niemczech, wraz z rozległym zalesieniem mającym swój początek w XVIII wieku. Stosowany jest w budownictwie jako element konstrukcyjny i w stolarce drewnianej, w przemyśle papierniczym oraz w meblarstwie. Drewno świerkowe nie jest jednak trwałe, nie nadaje się wtedy, gdy wymagana jest odporność na gnicie. Najciekawszym zastosowaniem drewna świerkowego jest użycie go do budowy instrumentów muzycznych, takich jak pudła rezonansowe, fortepiany, skrzypce i wiolonczele. Stradivarius i wielu innych wybitnych włoskich lutników w XVII i na początku XVIII wieku używali drewna świerkowego z lasów południowej części Alp włoskich na szczyty ich skrzypiec, w szczególności z „lasu skrzypiec” w Parco naturale di Paneveggio (Trydent, północno-wschodnie Włochy) [212].

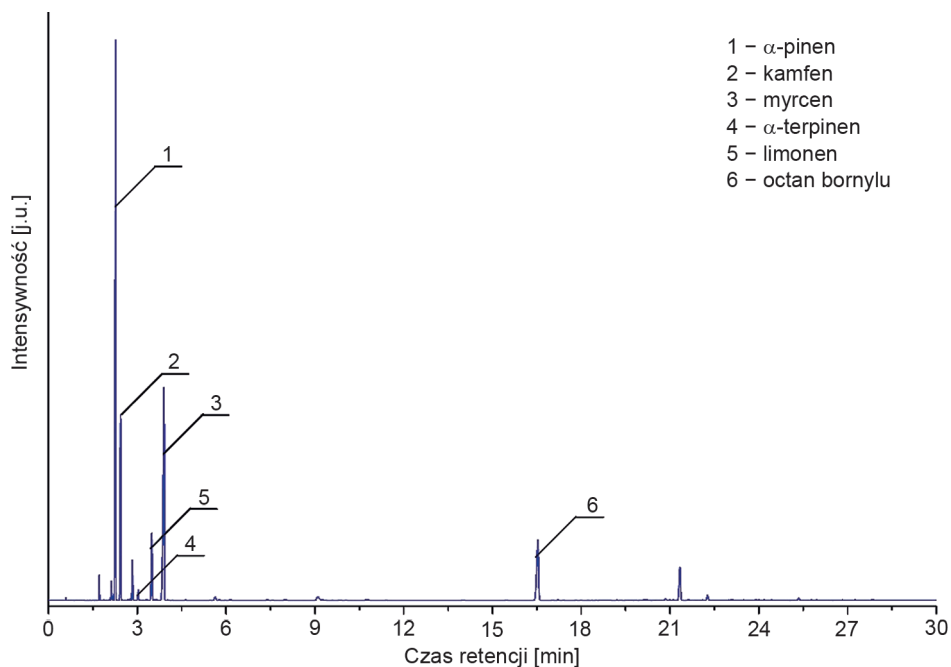
Olejek świerkowy pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną młodych pędów świerku pospolitego. Otrzymany olejek jest bezbarwny albo ma jasnożółty kolor oraz charakterystyczny ziołowo-drzewny zapach zaliczany do nuty górnej (głowy). Za charakterystyczny zapach olejku świerkowego odpowiedzialny jest octan bornylu (rys. 134). Poza wspomnianym związkiem w składzie olejku ze świerku pospolitego zidentyfikowano ponad 50 różnych substancji chemicznych. Znalezio-

ne poza octanem bornylu związki należą do: węglowodorów monoterpenuych ( $\alpha$ -pinen, kamfen, limonen, myrcen), węglowodorów oraz alkoholi seskwiterpenowych, a także alkoholi diterpenowych [408]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku ze świerku pospolitego zaprezentowano na rys. 135.

Olejek świerkowy dobrze miesza się między innymi z olejkami: lawendowym, melisowym, sosnowym, cytrynowym oraz tymiankowym.



Rys. 134. Wybrane składniki olejku ze świerku pospolitego



Rys. 135. Przykładowy chromatogram handlowego olejku ze świerku pospolitego

Olejek ten znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych, a także w aromaterapii oraz do dezynfekcji i aromatyzowania pomieszczeń. Natomiast nie jest używany jako składnik aromatyzujący w produktach spożywczych.

W przypadku wyrobów kosmetycznych olejek ze świerku pospolitego występuje w składzie między innymi: dezodorantów, balsamów do ciała, żeli, mleczek oraz kremów. Zalecana zawartość olejku ze świerku pospolitego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 8% [409].

W aromaterapii olejek ten znajduje zastosowanie w różnego rodzaju piankach oraz solach do kąpiei. Obecnie używa się go podczas przeziębień i do wzmacnianiu układu odpornościowego. Najczęściej w czasie stanów podgorączkowych, przy ogólnym osłabieniu organizmu czy też podczas infekcji górnych dróg oddechowych (takich jak: zapalenie zatok, krtani, zapalenie oskrzeli, angina). Ponadto olejek ten łagodzi stres, niepokój oraz likwiduje napięcie nerwowe. Podobnie jak w przeszłości stosowany jest również w leczeniu ran, otarć, siniaków oraz w celu przyspieszenia regeneracji ran ropnych.

### 8.3.22.2. OLEJEK ZE ŚWIERKU CZARNEGO

Drugim olejkiem świerkowym jest ten otrzymywany z igieł i młodych pędów świerku czarnego (*P. mariana*). Drzewo to pochodzi z Kanady, gdzie współcześnie rośnie głównie na terenach podmokłych. Można znaleźć je również w północnej części Ameryki Północnej, między innymi w Funlandii, Labradorze i północnym Quebecu, na terenach przy zatoce Hudson, we wschodniej i południowej Alasce, w południowej i centralnej Kolumbii Brytyjskiej, południowej Manitobie, centralnej i północno-wschodniej Pensylwanii oraz Massachusetts [410]. Świerk czarny stosowany jest głównie jako surowiec w przemyśle papierniczym, ale także jako drzewko bożonarodzeniowe [411].

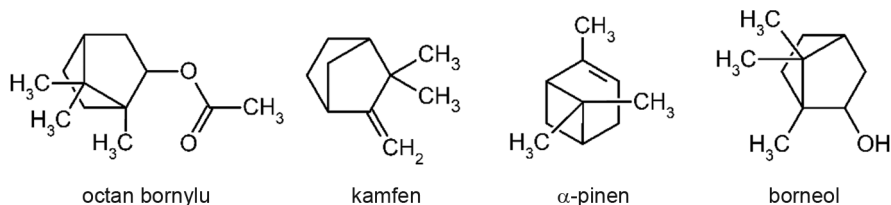
Świerk czarny i pozyskany z niego olejek stosowane były od bardzo dawna w różnych celach. Rdzenni Amerykanie używali żywicy jako gumy do żucia. Stosowali ją również jako uszczelniacz i klej. Jedli młode pędy ze względu na ich właściwości odżywcze. Natomiast z pasków drewna świerkowego wykonywali wodoszczelne kosze do przechowywania żywności, gotowania, a także maty do spania. W XVII wieku kapitan Cook parzył herbatę z igieł i młodych pędów świerka i stosował ją jako lekarstwo na szkorbut. W 1849 roku górnicy w kopalniach złota jedli pędy świerka, aby zapobiec szkorbutowi. Świerk był również używany w garbowaniu skóry. Jest to miękkie drewno i często było stosowane do produkcji instrumentów strunowych. Natomiast żywica służyła jako klej do mocowania protez [412].

Olejek z czarnego świerku od dawna był używany w saunach, łaźniach parowych, a także jako dodatek do kąpiei i do masażu w uzdrowiskach.

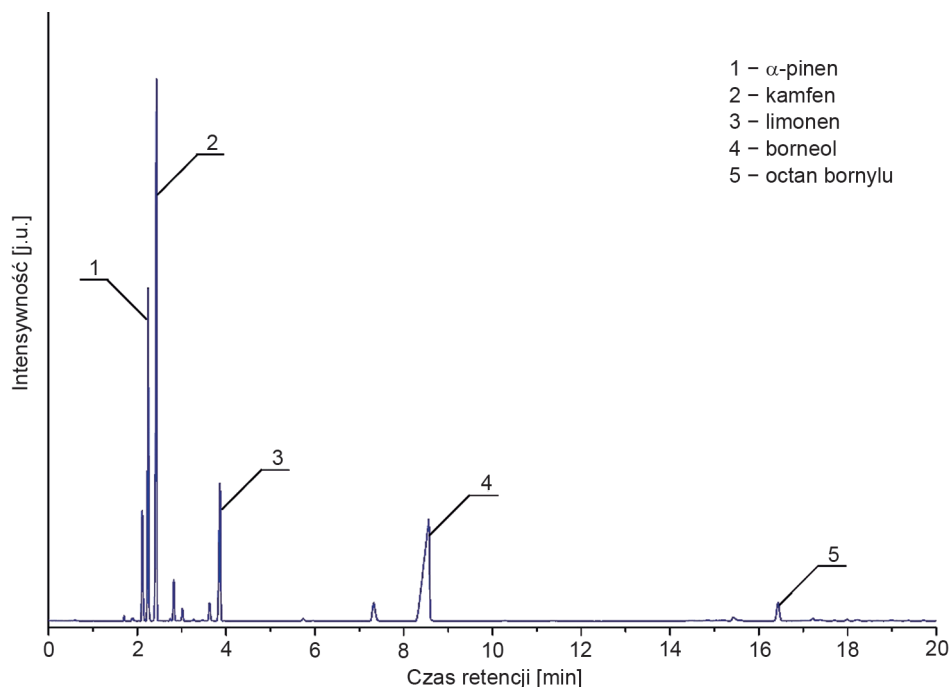
Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną igieł i młodych pędów czarnego świerku. Igły i pędy zbierane są od stycznia do kwietnia,

co umożliwia produkcję olejku z najwyższą wydajnością. O ilości pozyskanego olejku decyduje nie tylko czas, w którym surowiec został zebrany, ale również wiek drzewa. Okazuje się bowiem, że drzewo 25-letnie wytwarza dwukrotnie więcej olejku niż 45-letnie [412]. Otrzymany olejek jest bezbarwny lub ma jasnożółty kolor oraz charakterystyczny żywiczno-balsamiczny zapach. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Głównym składnikiem olejku jest octan bornylu, którego zawartość wynosi ponad 20%. Ponadto w jego składzie występują kamfen,  $\alpha$ -pinen oraz borneol (rys. 136) [413]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z czarnego świerku zaprezentowano na rys. 137.

Olejek z czarnego świerku dobrze łączy się z innymi olejkami takimi jak: sosnowy, z drzewa cedrowego, galbanum, żywicy benzoesowej, lawendy i rozmarynu.



Rys. 136. Wybrane składniki olejku ze świerku czarnego



Rys. 137. Przykładowy chromatogram handlowego olejku ze świerku czarnego

Olejek ten znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym i w aromaterapii. Natomiast nie jest używany do aromatyzowania produktów spożywczych.

W przypadku zastosowania omawianego olejku w wyrobach kosmetycznych jego zalecana zawartość w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 5% [414].

Olejek ten częściej stosowany jest w celach terapeutycznych. Ma on bowiem właściwości antybakteryjne, moczopędne, przeciwzapalne, grzybobójcze, przeciwkaszlowe, wykrztuśne, przeciwskurczowe. Stosowany jest zatem w przypadku zapalenia oskrzeli i zatok, kataru, zakażeń grzybiczych skóry, dolegliwości ginekologicznych i jelitowych, trądziku, łuszczycy, reumatyzmu oraz choroby zwyrodnieniowej stawów [412, 415].

### 8.3.23. OLEJEK SOSNOWY

Olejek sosnowy otrzymuje się z igieł i młodych pędów sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris*) zwanej również pospolitą, drzewa należącego do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*). Obecnie znanych jest około 100 różnych odmian sosen. Natomiast sosna pospolita jest najbardziej rozpowszechnionym gatunkiem sosny i drugim po jałowcu zwyczajnym drzewem iglastym na świecie. Występuje powszechnie na terenach od południowo-zachodniej Hiszpanii aż do dalekowschodnich obszarów Rosji i północnej Skandynawii. Szacuje się, że w Europie sosna pospolita rośnie na powierzchni około 28 mln ha, co stanowi 20% wszystkich terenów zalesionych. Bardzo popularna jest szczególnie w krajach skandynawskich. Drzewo to jest również bardzo często sadzone w Stanach Zjednoczonych, szczególnie w części północnej.

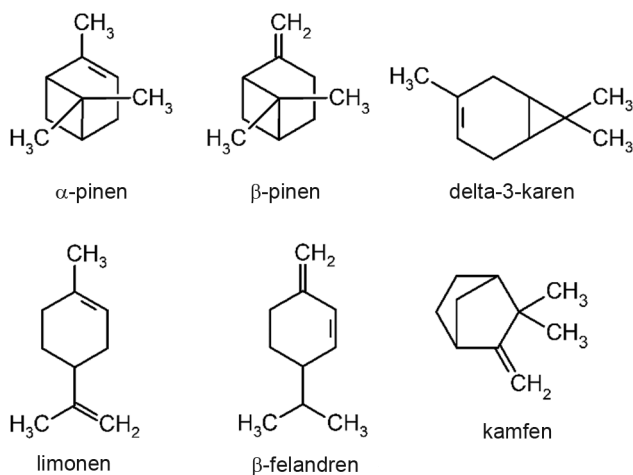
Drewno sosnowe stosuje się w budownictwie jako element konstrukcyjny i w stolarce drewnianej, w przemyśle papierniczym oraz w meblarstwie. Jest ono łatwe w obróbce, a jednocześnie uznaje się je za najtrwalsze z drzew iglastych. W odróżnieniu od drewna świerkowego jest ono odporne na wilgoć. Wykonywano z niego koła młyńskie, natomiast w górnictwie stosowano jako materiał na konstrukcje zabezpieczające wyrobiska kopalniane. Sosny są również często używane do rekultywacji gruntów, wiążą luźne piaski w słabych rodzajach gleby. W całej Europie Wschodniej i byłym ZSRR z sosny zwyczajnej była otrzymywana żywica do celów przemysłowych [212]. Pędy sosny używane są jako środek wykrztuśny, do otrzymywania syropów, jako dodatek do kąpieeli aromatycznych oraz do destylacji olejku [416].

Olejek eteryczny uzyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną igieł oraz szczytowych gałązek sosny zwyczajnej. Najlepsze jakościowo olejki pochodzą z roślin rosnących w Północnej części Europy i Azji (w tym z Syberii). Olejek otrzymuje się z materiału zbieranego wiosną i latem. Wydajność jego pozyskiwania, która może dochodzić nawet do 0,5%, osiągnięta jest w przypadku młodych igieł i pędów [417]. Gorsze jakościowo olejki sosnowe pochodzą z drewna. Stąd też bardzo często dochodzi do zafałszowania olejku sosnowego poprzez wymieszanie różnych rodzajów. Otrzymany olejek jest bezbarwny lub jasnożółty i ma przyjemny balsamiczny zapach

zaliczany do nuty środkowej (serca). Zapach ten po naniesieniu na bloter jest wyczuwalny przez 16 godzin [418].

W składzie olejku sosnowego, podobnie jak w pozostałych olejkach pozyskiwanych z drzew należących do sosnowatych, dominują związki zaliczane do węglodorów monoterpenowych. Stanowią one około 75% wszystkich połączeń chemicznych w nim obecnych. Pozostałe składniki to związki seskwiterpenoidowe (około 15%) oraz tlenowe pochodne monoterpenów. Spośród wszystkich związków obecnych w olejku sosnowym w największej ilości występują:  $\alpha$ -pinen (14–65%), delta-3-karen (0–61%),  $\beta$ -pinen (1–40%), limonen (0–34%), kamfen (0–8%) i  $\beta$ -felandren (0–29%) (rys. 138) [416]. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność innych węglodorów monoterpenowych i ich tlenowych pochodnych oraz seskwiterpenoidów. Należy w tym miejscu wymienić:  $\gamma$ -terpinen,  $\beta$ -ocymen, 1,8-cyneol (eukaliptol), cytral, borneol, octan bornylu i  $\alpha$ -kadynol [417]. Skład chemiczny olejku sosnowego może różnić się w zależności od pochodzenia surowca oraz od jego wieku [416, 419, 420]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku sosnowego zaprezentowano na rys. 139.

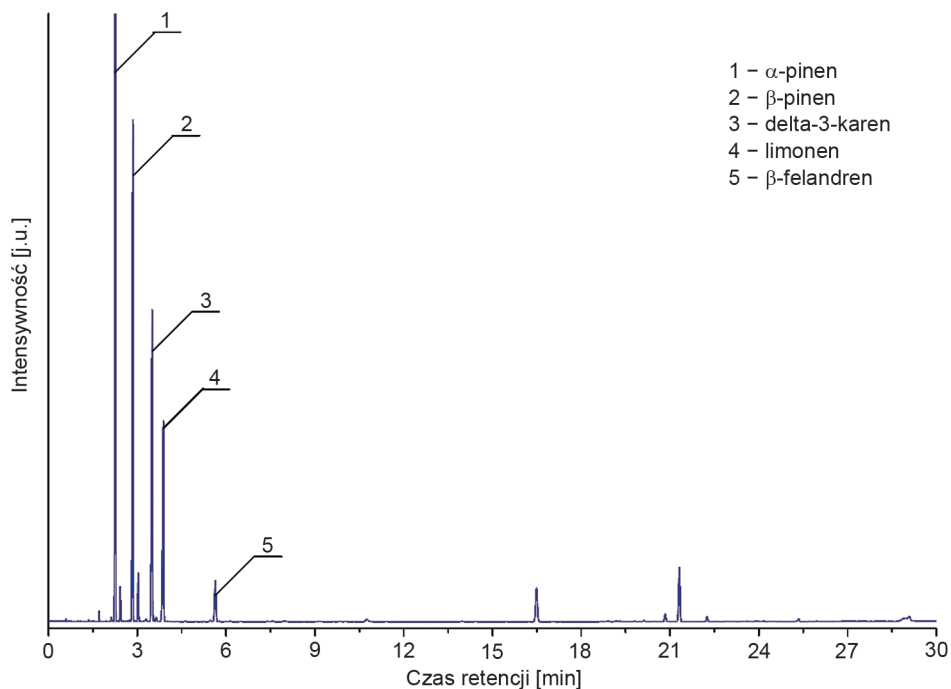
Olejek sosnowy dobrze łączy się z innymi, wśród których można wymienić między innymi olejek: jałowcowy, cytronelowy, tymiankowy, eukaliptusowy, z drzewa herbacianego, niaouli, kajeputowy, cyprysowy, a także świerkowym (otrzymany zarówno ze świerku pospolitego, jak i czarnego).



Rys. 138. Wybrane składniki olejku sosnowego

Olejek ten znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych, spożywczych i w aromaterapii.

W produktach kosmetycznych stosowany jest ze względu na swoje właściwości odświeżające. Można go znaleźć w wyrobach perfumeryjnych takich jak: Paco (Paco Rabanne), Obsession (Calvin Klein), Man (Mexx), Drakkar Noir (Guy Laroche)



Rys. 139. Przykładowy chromatogram handlowego olejku sosnowego

i Hugo Man (Hugo Boss). Zgodnie z zaleceniami jego zawartość w koncentracie zapachowym nie powinna przekraczać 10%.

Niewielkie ilości olejku sosnowego stosowane są w wyrobach wypiekanych i napojach bezalkoholowych [418].

Olejek sosnowy działa wykrztuśnie, bakteriobójczo i rozkurczowo. Polecany jest do inhalacji w schorzeniach górnych dróg oddechowych (zapaleniu oskrzeli, kaszlu, nieżyty gardła, krtani, nosa). Kąpiele z dodatkiem olejku stosowane są przy leczeniu dermatoz, okłady i masaże działają rozgrzewająco. Ma też działanie wzmacniające system immunologiczny – zwiększa odporność organizmu. Usuwa objawy zmęczenia umysłowego i wyczerpania nerwowego [416].

### 8.3.24. OLEJKI Z JODŁY

Olejki z jodły (*Abies*) pozyskiwane są z różnych gatunków tego drzewa należącego do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*). Rodzina sosnowatych obejmuje około 300 gatunków drzew i krzewów, natomiast obecnie znanych jest co najmniej 48 różnych gatunków jodły rosnących na półkuli północnej. Najczęściej olejek otrzymywany jest z młodych pędów jodły pospolitej (*Abies alba*) oraz jodły syberyjskiej (*Abies sibirica*).



### 8.3.24.1. OLEJEK Z JODŁY POSPOLITEJ

Pierwszy z olejków z jodły otrzymywany jest z młodych pędów jodły pospolitej (*Abies alba*) zwanej również jodłą srebrną. Jodła pospolita rośnie na terenach górzystych Europy Środkowej, a także w niektórych regionach Europy Południowej i Wschodniej z wyłączeniem Skandynawii, Anglii oraz Półwyspu Iberyjskiego. Spotkać ją można głównie na terenie południowych i wschodnich Niemiec, w Czechach i Austrii, a także na południu Europy, między innymi w Bułgarii, Albanii, Grecji i we Włoszech. Sporadycznie występuje we wschodniej Francji [212]. W Polsce występuje na terenie Karpat, Sudetów, Gór Świętokrzyskich oraz Roztocza [421].

Drewno pozyskane z jodły jest nieżywiczne, lekkie i drobnoziarniste, a także łatwe w obróbce, co czyni go dobrym materiałem stosowanym w budownictwie i przemyśle meblowym. W XVII wieku drewno jodły było używane do produkcji masztów okrętowych. Olejki eteryczne uzyskane z liści były również stosowane w przeszłości w leczeniu kaszlu i przeziębienia. Podobnie jak świerk norweski jodły używano także jako surowca do produkcji papieru. W XIX wieku była popularna jako drzewko bożonarodzeniowe, choć ostatnio została zastąpiona przez tańszy świerk z Norwegii [212].

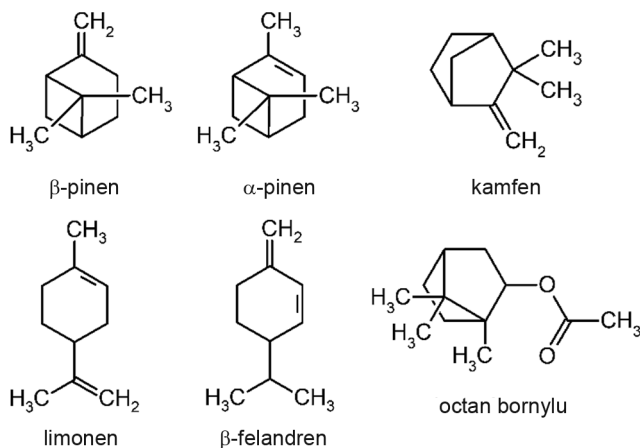
Olejek eteryczny z jodły otrzymywany jest w procesie destylacji z parą wodną młodych pędów jodły pospolitej. Otrzymany olejek jest bezbarwny lub żółtawozielonkawy i posiada charakterystyczny drzewny zapach, który zaliczany jest do nuty środkowej (serca). Zapach ten po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 24 godziny [422].

Głównym składnikiem olejku z jodły pospolitej jest  $\beta$ -pinen. Ponadto w składzie tego olejku stwierdzono obecność między innymi:  $\alpha$ -pinenu, kamfenu, limonenu,  $\beta$ -felandrenu oraz octanu bornyłu (rys. 140) [423]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z jodły pospolitej zaprezentowano na rys. 141.

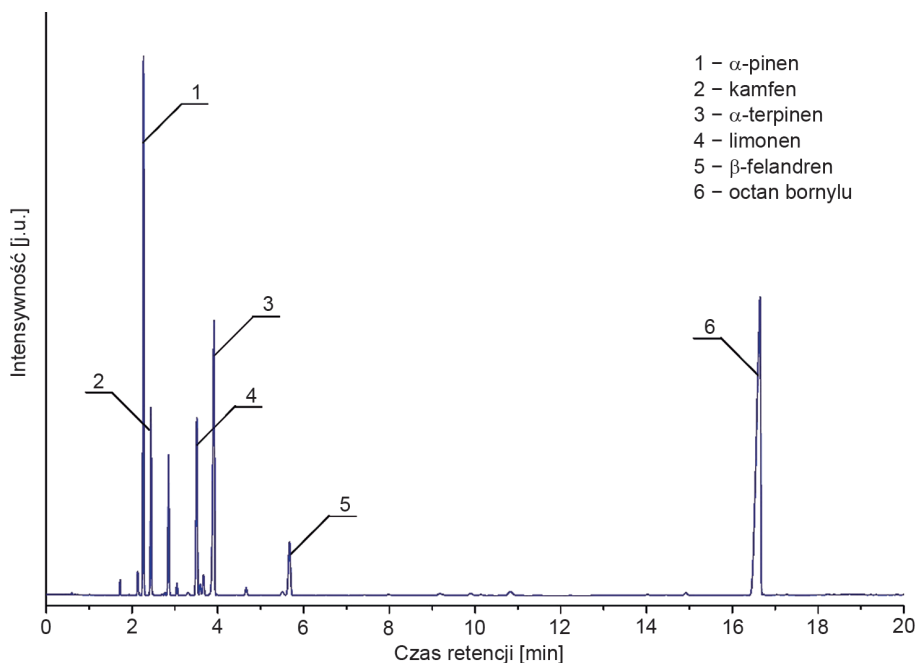
Olejek z jodły pospolitej dobrze łączy się z takimi olejkami jak: cedrowy, cytrusowy, geraniowy, lawendowy, sandałowy i sosnowy.

Stosowany jest on w celach leczniczych jak również w produktach kosmetycznych. Natomiast nie znajduje zastosowania w wyrobach spożywczych.

Olejku tego w kosmetykach używa się do produkcji odświeżaczy powietrza, mydeł, preparatów do kąpieli oraz wyrobów perfumeryjnych. W produktach kosmetycznych jest składnikiem wyrobów perfumeryjnych z grupy wód kolońskich, w których wiodącą nutą zapachową są nuty: drzewna, paprociowa lub zielona. Podobnie jak w innych olejkach z drzew sosnowatych składniki obecne w olejku z jodły pospolitej (np. delta-3-karen) mogą przekształcać się do nadtlenków. Zgodnie z zaleceniami IFRA liczba nadtlenkowa takiego olejku nie może przekraczać 10 mmoli/dm<sup>3</sup>. W związku z tym do produktu należy dodać przeciwutleniacz (BHT lub  $\alpha$ -tokoferol).



Rys. 140. Wybrane składniki olejku z jodły pospolitej



Rys. 141. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z jodły pospolitej

Olejek z jodły pospolitej może również zawierać w swoim składzie niewielką ilość karwonu (<0,10%), który uważany jest za związek mogący powodować uczulenia. Zalecana zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 5% [422].

Olejek eteryczny pozyskany z jodły pospolitej znajduje zastosowanie między innymi w schorzeniach układu oddechowego, ma również działanie bakteriobój-

cze i dezynfekujące. Łagodzi napięcia nerwowe i jest także pomocny przy leczeniu chorób układu krążenia. Stosuje się go przy infekcjach górnych dróg oddechowych. Zwalcza kaszel i udrażnia nos [421].

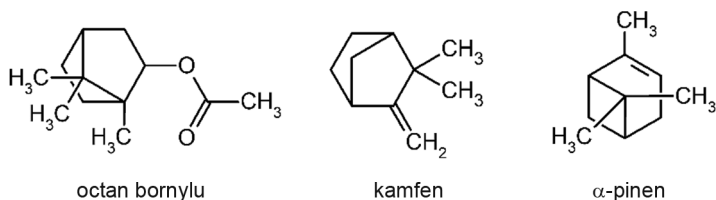
### 8.3.24.2. OLEJEK Z JODŁY SYBERYJSKIEJ (PICHTOWY)

Olejek pichtowy otrzymywany jest z igieł i młodych pędów jodły syberyjskiej (*Abies sibirica*) zwanej również jodłą białokorą lub białą, drzewa należącego do rodziny sosnowatych. Jodła syberyjska występuje na obszarach czystych ekologicznie Chin, Kirgistanu, Federacji Rosyjskiej (Altaj, Amur, Buriacja, Czyta, Irkuck, Chabarowsk, Krasnojarski, Tuwa, Zachodnia Syberia, Jakucja) oraz Turcji i Mongolii [424, 425]. Próby przeniesienia jej upraw do bardziej zanieczyszczonego środowiska Europy Środkowej i Zachodniej powodowały obumieranie drzew.

Jodła syberyjska jest ważnym gospodarczo drzewem. Jej drewna używa się w budownictwie i przemyśle papierniczym [424].

Olejek eteryczny z jodły syberyjskiej otrzymywany jest w wyniku destylacji z parą wodną igieł i wierzchołków (do około 30 cm) młodych pędów pokrytych igliwem (tzw. łapka jodłowa). Otrzymany olejek jest bezbarwny lub ma lekko jasnożółty kolor i charakterystyczny balsamiczno-drzewny, żywiczny zapach. Zapach ten zaliczany jest do nuty środkowej (serca) i po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 16 godzin [426]. Koszt zakupu 1 kg olejku pichtowego to 39 dolarów [114].

Głównymi składnikami olejku pichtowego są: octan bornylu, kamfen oraz  $\alpha$ -pinen (rys. 142). Przykładowy chromatogram handlowego olejku pichtowego zaprezentowano na rys. 143.

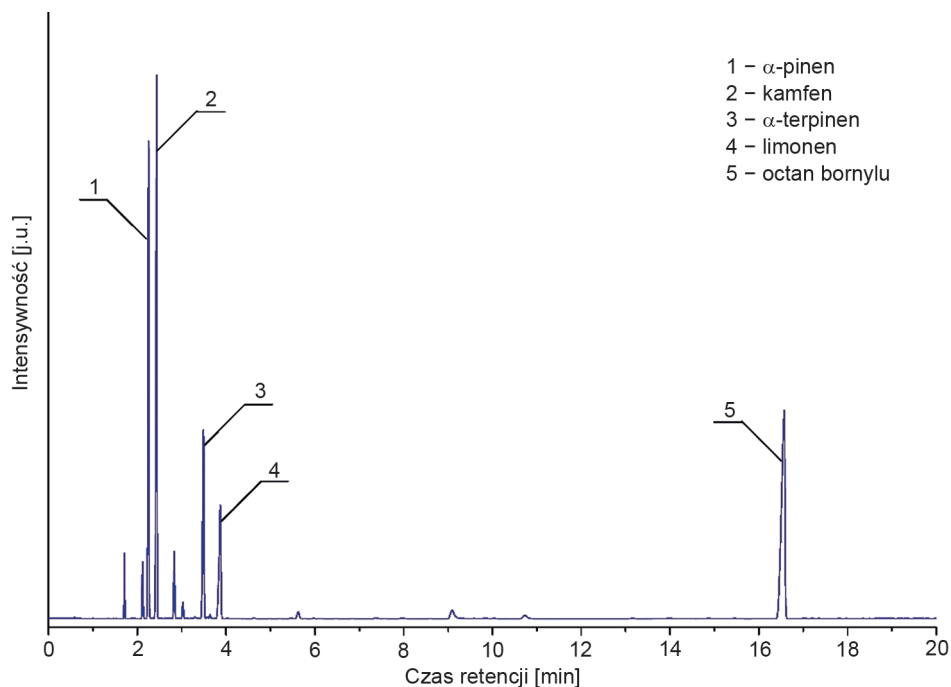


Rys. 142. Wybrane składniki olejku pichtowego

Olejek z jodły syberyjskiej dobrze łączy się z olejkami z: sosny, drewna cedrowego, kajeputowego, żywicy benzoesowej, lawendy, świerku, rumianku, cytryny, bazylii, mirtu i rozmarynu.

Stosowany jest on w celach leczniczych, jak również w produktach kosmetycznych. Natomiast jego obecność w wyrobach spożywczych jest marginalna.

W kosmetykach olejek ten jest składnikiem: preparatów do kąpieli, mydeł, kremów do golenia oraz wyrobów perfumeryjnych – dotyczy to wód toaletowych i kolońskich przeznaczonych dla mężczyzn i posiadających wiodącą nutę zapachową z grupy paprociowych [411].



Rys. 143. Przykładowy chromatogram handlowego olejku pichtowego

Składniki obecne w olejku pichtowym (np. delta-3-karen) mogą przekształcać się do nadtlenków. Zgodnie z zaleceniami IFRA liczba nadtlenkowa takiego olejku nie może przekraczać  $10 \text{ mmoli/dm}^3$ . W związku z tym do produktu należy dodać przeciwutleniacz (BHT lub  $\alpha$ -tokoferol). Natomiast zalecana zawartość olejku z jodły syberyjskiej w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 12% [426].

W przypadku produktów spożywczych olejek pichtowy stosowany jest w niewielkiej liczbie produktów i w małych ilościach, np.: w wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, mrożonym nabiale, lodach owocowych oraz cukierkach twardych. Zgodnie z informacjami FEMA najwyższa zawartość tego olejku (5,2 ppm) może znajdować się w cukierkach twardych [426].

Olejek z jodły syberyjskiej często stosowany jest w celach leczniczych podczas masażów i inhalacji. Jest to przede wszystkim związane z jego właściwościami przeciwbólowymi, antyseptycznymi, przeciwskurczowymi, pobudzającymi i wykrztuśnymi. Jest składnikiem niektórych środków przeciwkaszlowych. Działając rozgrzewająco, łagodzi ból stawów i bóle mięśni. Jego efekt rozgrzewający jest korzystny w przypadku połączenia masażu stosowanych do łagodzenia bólów mięśni i tych spowodowanych chorobami reumatycznymi lub artretyzmem. Szczególnie skutecznie działa w połączeniu z innymi olejkami wykazującymi wysokie właściwości przeciwzapalne, takimi jak otrzymany: z rumianku niemieckiego, jałowca, lawendy, kocanki, sosny, ze świerku i z rozmarynu [411].

## 8.4. OLEJKI ETERYCZNE OTRZYMYWANE Z DREWNA, ŻYWICY I KORY DRZEW

Do tej grupy należy stosunkowa niewielka liczba olejków eterycznych spośród wszystkich dostępnych na rynku. Olejki z tej grupy otrzymywane są w wyniku destylacji rozdrobnionych fragmentów drewna (cedr, sandałowiec, drzewo agarowe i różane), żywicy pozyskiwanej z drzew (kadzidłowce, drzewo kamforowe) oraz z kory (cynamonowiec, brzoza cukrowa).

### 8.4.1. OLEJEK SANDAŁOWY

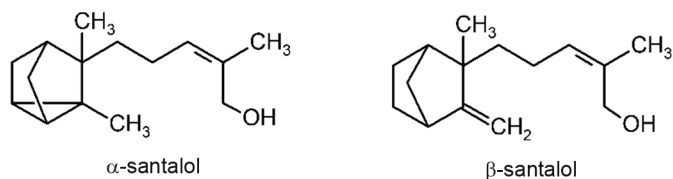
Olejek sandałowy otrzymuje się z indyjskiego drzewa sandałowego (*Santalum album*) należącego do rodziny sandałowcowatych (*Santalaceae*). Jest jednym z najlepiej poznanych i najstarszych gatunków drzew, jakie są wykorzystywane w celach handlowych od kilku tysięcy lat. Drzewo to rośnie w Azji (Indie, Sri Lanka, Timor, Indonezja, Malezja, Kambodża, Wietnam, Birma, Tajlandia, Chiny), na wyspach na Pacyfiku (Papua Nowa Gwinea, Fidzi, Wanuatu, Nowa Kaledonia, Hawaje) i nawet w Australii. Obecnie jego największym producentem są Indie. Szacuje się, że około 90% dostępnego na rynku drewna sandałowego pochodzi właśnie z tego kraju [427].

Drzewo sandałowe stosowane było w wielu kulturach w celach religijnych i medytacyjnych. Wraz ze swoimi produktami stało się integralną częścią buddyzmu i innych wierzeń religijnych. Drewno jest poświęcone czci boga Shiva. Według buddystów drzewo sandałowe zamieszkiwane jest przez Boginię Lakshmi. Trociny drewna sandałowego miesza się z gumą arabską i innymi pachnącymi materiałami w celu otrzymania kadzidełek [428]. Dawniej drewno sandałowe przywożone było szlakami handlowymi z Indii do Egiptu, Grecji i Rzymu. W Indiach wykonywano z niego meble, a także stosowano jako kadzidło w obrzędach pogrzebowych [429].

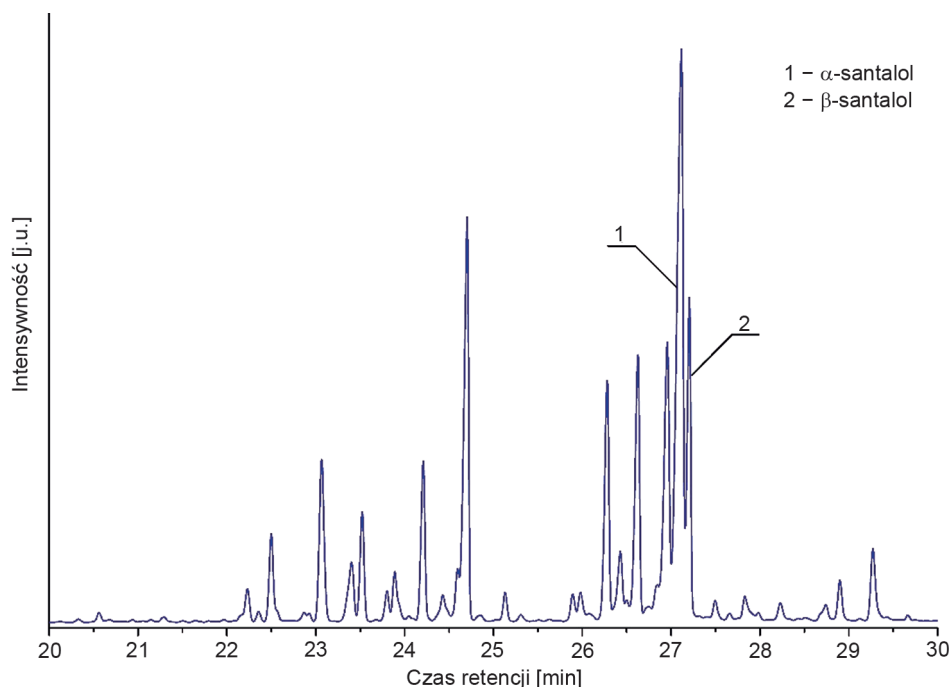
Olejek sandałowy jest jednym z droższych olejków eterycznych. Jeszcze 40 lat temu 1 kg tego olejku kosztował 100 dolarów, a obecnie jest to już 2900 dolarów [430]. Drewno sandałowe jest bardzo aromatyczne. Zawdzięcza to obecności olejku eterycznego znajdującego się zarówno w części zdrewniałej (około 4%), jak również w korzeniach (10%). Olejek eteryczny otrzymywany jest z drewna sandałowego pochodzącego z rdzenia drzewa w wyniku destylacji z parą wodną. Drewno musi pochodzić z drzewa mającego co najmniej 30 lat, ponieważ zawartość olejku w drzewie zwiększa się z jego wiekiem. Proces destylacji prowadzony jest od 24 do 72 godzin [431]. Olejek sandałowy pozyskiwany jest z wydajnością nie przekraczającą 6–7% [428]. Świeżo otrzymany olejek jest bezbarwny lub bladożółty i ma charakterystyczny słodkawo-drzewny zapach, który zaliczany jest do nuty dolnej (bazowa lub inaczej podstawy). Zapach ten po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 400 godzin [432]. Jakość olejku sandałowego zależy przede wszystkim od stężenia dwóch głównych alkoholi seskwiterpenowych, a mianowicie  $\alpha$ -santalolu

i  $\beta$ -santalolu, których obecności zawdzięcza on przyjemny charakterystyczny aromat (rys. 144). Sumaryczna zawartość obu tych alkoholi stanowi 90% wszystkich substancji lotnych obecnych w oleju [433]. Wymagania, jakie musi spełnić olejek sandałowy, są podane w normie ISO 3518:2002 [434]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku sandałowego zaprezentowano na rys. 145.

Olejek sandałowy dobrze komponuje się z olejkami otrzymanymi z: bazylii, czarnego pieprzu, kasji, szałwii muskatołowej, cyprysa, fenkułu, żywicy olibanowej, geranium, jaśminu, lawendy, cytryny, mirtu, kwiatów pomarańczy, pomarańczy, palmarozy, paczuli, róży, świerku, wetiweru oraz kwiatów ylang-ylang [429].



Rys. 144. Wybrane składniki olejku z drzewa sandałowego



Rys. 145. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z drzewa sandałowego

Olejek z drzewa sandałowego znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych, a także w aromaterapii. Niewielkie jego ilości stosowane są również w produktach spożywczych.

W przypadku wyrobów kosmetycznych głównym beneficjentem jest przemysł perfumeryjny. Olejek ten jest składnikiem wielu wyrobów z tej grupy. Tych stworzonych zarówno dla kobiet, jak i dla mężczyzn. Jako przykłady można podać: Chanel No. 5 (Chanel), Egoiste (Chanel), Chloe (Karl Lagerfeld) i Dior-Dior (Dior).

Olejek z drzewa sandałowego nie zawiera w składzie związków będących potencjalnymi alergenami, w związku z tym nie ma ograniczenia w jego stosowalności. Zalecana zawartość olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 10%.

W produktach spożywczych niewielkie ilości tego olejku używane są do aromatyzowania między innymi: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia czy też lodów owocowych [432].

Stosowany jest do łagodzenia schorzeń takich jak: trądzik, łupież, infekcje pęcherza moczowego, czyraki, zapalenie oskrzeli, zaparcia, kaszel, depresja, biegunka, wypryski, zgaga, hemoroidy, impotencja, infekcje, bezsenność, swędzenie, niskie libido, przekrwienie limfatyczne, problemy menstruacyjne, nudności, napięcie nerwowe, powtarzające się koszmary, problemy z oddychaniem, bóle gardła i pleśniawki [429].

#### 8.4.2. OLEJEK Z DRZEWA RÓŻANEGO

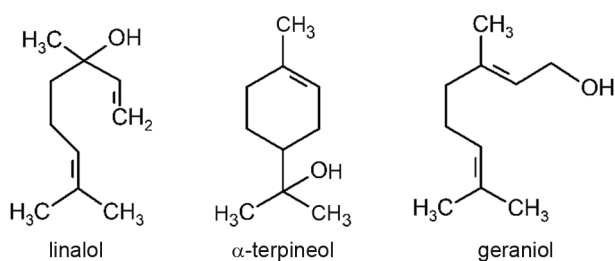
Drzewo różane (*Aniba rosaeodora* L.), z którego otrzymuje się olejek eteryczny, zwane jest również „pau-rosa” i należy do rodziny wawrzynowatych (*Lauraceae*). Drzewo to rośnie w Ameryce Południowej na obszarach Amazonii. Można je znaleźć w Brazylii w stanach Amapá, Amazonas i Pará, a także w Kolumbii, Ekwadorze, Gujanie, Peru, Surinamie, Wenezueli i Gujanie Francuskiej [435]. Drewno pozyskiwane z drzewa różanego jest głównym źródłem olejku eterycznego. Przemysłowe pozyskiwanie tego olejku datuje się na XIX wiek. Pierwszymi krajami, w których wytwarzano olejek z drzewa różanego, były Brazylia i Gujana Francuska, największy jego producent. Surowcem były dziko rosnące drzewa. Olejek z drzewa różanego jest znany ze swoich antybakteryjnych, przeciwgrzybiczych, cytotoksycznych, antyoksydacyjnych i antymutagennych właściwości. Dawniej stosowano go często jako główny składnik wysokiej jakości perfum, kosmetyków i produktów leczniczych. Oprócz zastosowań kosmetycznych był też naturalnym źródłem alkoholu monoterpenu, linalolu. Z tych też powodów olejek z drzewa różanego wytwarzany był w dużych ilościach. Intensywna jego produkcja, szczególnie w Gujanie Francuskiej w latach 1875–1975, skutkowała nadmiernym wycinaniem drzew, co wywołało znaczne ograniczenie ich występowania na tym obszarze i stopniowy spadek produkcji olejku z drzewa różanego pochodzącego z tego obszaru. Stało się to katalizatorem do wzrostu produkcji omawianego olejku dla Brazylii. Wspomnieć należy, że produkcja olejku z drzewa różanego wzrosła z 83 ton w 1935 roku do 481 ton w połowie 1950 roku. W latach 1950–1960 średnia produkcja na poziomie 300 ton/rok wystarczyła, aby Brazylia stała się największym producentem na świecie. Jednak w latach 70. XX wieku sytuacja uległa ponownie zmianie. Spadła zarówno produkcja, jak

i sprzedaż, co było wynikiem braku inwestycji w tym sektorze. Obszary, które pozostały po ścięciu drzew, nie zostały ponownie obsadzone, pozostawiono te tereny bez instytucji zarządzającej istniejącymi zasobami [436].

Po 2001 roku produkcja światowa została zauważalnie ograniczona, co było spowodowane zmianami w ustawodawstwie Gujany Francuskiej, które zakazuje wycinania tego gatunku drzewa rosnącego na obszarze naturalnym [437]. Obecnie Brazylia jest jedynym producentem olejku z drzewa różanego. Na wniosek tego kraju drzewo różane zostało wpisane do bazy gatunków zagrożonych CITES (*Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora* – Konwencja o międzynarodowym handlu dzikimi zwierzętami i roślinami gatunków zagrożonych wyginięciem zwana również konwencją waszyngtońską) [438].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest poprzez destylację z parą wodną drobnych drzewnych kawałków drzewa różanego. Wydajność otrzymywania olejku mieści się w przedziale od 0,9 do 2,67%. Zależy ona głównie od wieku drzewa. Młode i o małej średnicy pnie drzewa różanego dostarczają więcej olejku w porównaniu z bardziej dojrzałymi i grubszyymi (wartość średnia około 1%). Sugeruje to, że bardziej opłacalna jest krótka uprawa trwająca nie dłużej niż 9 lat [439]. Otrzymany olejek jest bezbarwny lub bladożółty i ma charakterystyczny drzewno-kwiatowy, delikatnie różany zapach zaliczany do nuty średniej (serca), który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 12 godzin [440]. Za charakterystyczny zapach olejku z drzewa różanego odpowiedzialny jest linalol, którego zawartość może wynosić od 70 do nawet 90% [439]. Pozostałymi składnikami są  $\alpha$ -terpineol oraz geraniol (rys. 146). Charakterystyka fizykochemiczna oraz skład olejku z drzewa różanego, które umożliwiają ocenę właściwości pozyskanego olejku, zawarte są w normie ISO 3761:2005 [441].

Przykładowy chromatogram handlowego olejku z drzewa różanego przedstawiono na rys. 147.

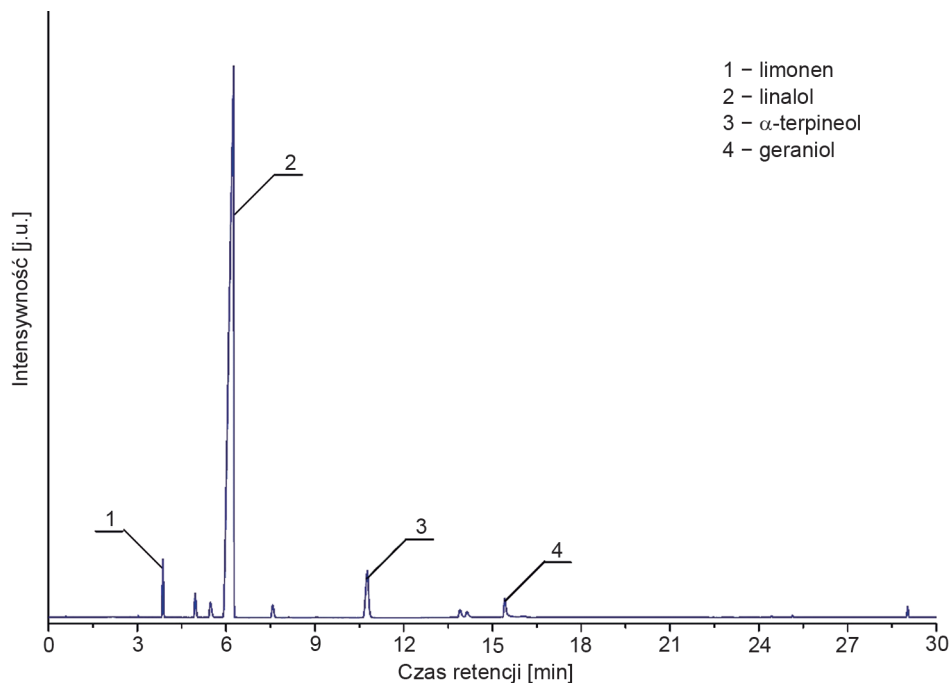


Rys. 146. Wybrane składniki olejku z drzewa różanego

Olejek z drzewa różanego tworzy kompozycje zapachowe z takimi olejkami jak: cytrynowy, pomarańczowy, grejpfrutowy, lawendowy, paczulowy, sandałowy i z kwiatów ylang-ylang. Stosowany jest na całym świecie w wyrobach perfumeryjnych i kosmetycznych.



Olejek ten ze względu na wysoką zawartość linalolu, podobnie jak różany czy też otrzymywany z kolendry, łatwo ulega utlenieniu z wytworzeniem nadtlenu. Z tego też powodu zaleca się dodanie do niego przeciwutleniaczy (BHT,  $\alpha$ -tokoferol) w ilości około 0,1%. W swoim składzie zawiera również związki uznane za potencjalne alergeny. Dotyczy to geraniolu (zawartość <2,5%) i benzoesu benzyłu (<1,6%). Zalecane jego stężenie w koncentracji zapachowym nie powinno przekraczać 20% [440].



Rys. 147. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z drzewa różanego

Dawniej olejek z drzewa różanego był również głównym źródłem naturalnego linalolu. Jednak z czasem surowiec ten stopniowo zastępowano konkurencyjnym olejkami z chińskiego drzewa Ho, który może zawierać nawet 97,5% linalolu i jest przede wszystkim tańszy [439]. Bardzo często olejek ten po dodaniu do niego syntetycznych składników stosowany jest do fałszowania olejku różanego.

Olejek ten ma również właściwości: przeciwbólowe, przeciwdrgawkowe, przeciwdepresyjne, antibakteryjne, antyseptyczne i bakteriobójcze. Pobudza również komórki, umożliwiając ich regenerację, a także zmniejsza bezsenność i ból [442, 443]. Stosowany może być w kominkach aromaterapeutycznych, w formie inhalacji, kąpiele i masażu.

### 8.4.3. OLEJKI CEDROWE

Znanych jest wiele różnych odmian olejków cedrowych różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Wiele z nich produkuje się poprzez destylację drewna pozyskanego z jałowców i cyprysów, a nie z prawdziwych cedrów. Są to olejki z jałowca wirginijskiego (*Juniperus virginiana* L.), jałowca teksańskiego (*Juniperus mexicana* Schiede), chińskiego cyprysa płaczącego (*Cupressus funebris* Endl.) oraz jałowca wschodnioafrykańskiego (*Juniperus procera* Hochst) – roślin zaliczanych do rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae*) [444]. Natomiast w przypadku drzew cedrowych, które należą do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*), są to: cedr atlaski (*Cedrus atlantica*), cedr cypryjski (*C. brevifolia*), cedr himalajski (*C. deodura*) oraz cedr libański (*C. libani*) [445]. W odróżnieniu od innych olejków eterycznych pozyskiwanych z drzew iglastych olejki cedrowe nie mają zapachu typowego dla igliwia, bowiem destylowane są z cedrowego drewna, często z wiórów i trocin, powstających przy obróbce drewna przeznaczonego na cele budowlane.

#### 8.4.3.1. OLEJEK CEDROWY WIRGINIA (Z JAŁOWCA WIRGINIJSKIEGO)

Jeden z olejków eterycznych otrzymywany jest z jałowca wirginijskiego (*Juniperus virginiana*), rośliny zaliczanej do rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae*). Jest on zwany również cedrem czerwonym i pochodzi z Ameryki Północnej. W warunkach naturalnych drzewo to występuje w chłodnym klimacie i normalnie spotykane jest na dużych wysokościach [446]. W większych skupiskach jałowiec wirginijski rośnie od centralnej części Wirginii poprzez Północną Karolinę do Tennessee, centralnego Kentucky i Północnej Alabamy. Natomiast w formie rozproszonej można go również spotkać w niektórych częściach Arkansas, w Południowej Alabamie, Missisipi, Teksasie, na Florydzie, w Iowa i Oklahomie. Na przykład w Oklahomie powierzchnia, jaką porasta cedr czerwony, wynosi ponad 2,8 mln ha [447].

Różne fragmenty tego drzewa stosowane były w celach medycznych od bardzo dawna. Napary przygotowywane na podstawie młodych pędów używane były przez Indian Cherokee jako środek napotny w przeziębieniach. Z jałowca wirginijskiego sporządzano maści na swędzenie i choroby skóry. Rdzenni mieszkańcy Ameryki Północnej używali go również do leczenia reumatyzmu. Natomiast koloniści przybyli z Europy osiadli na terenach północno-zachodniego Arkansas i południowo-zachodniego Missouri stosowali jagody z jałowca wirginijskiego w leczeniu obrzęku, zapaleniu oskrzeli i zgagi. Olejek pozyskany z tego drzewa stał się również bardzo ważnym produktem handlowym [448].

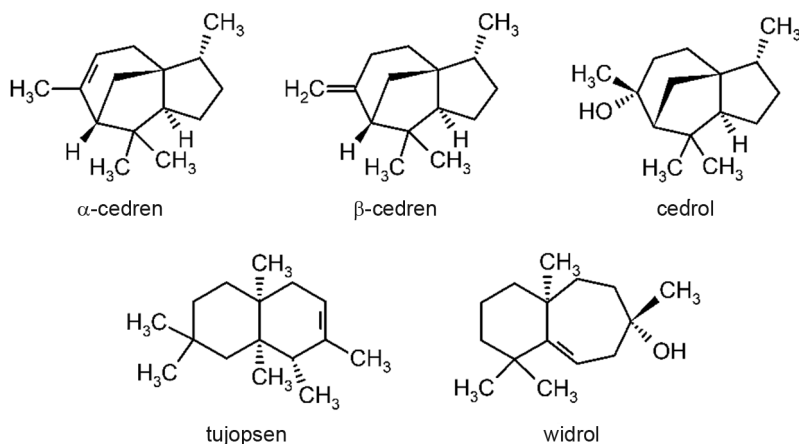
Olejek eteryczny cedrowy Wirginia jest wytwarzany w wyniku destylacji z parą wodną trocin, miałko rozdrobnionych odpadów drewna z produkcji wyrobów cedrowych lub z pni i kłód jałowca wirginijskiego. Cena olejku z jałowca wirginijskiego to około 34 dolary za 1 kg [114]. Otrzymany olejek ma zabarwienie od bladożół-

tego do bladobrazowego i charakterystyczny drzewno-balsamiczny zapach zaliczany do nuty środkowej (serca) [449]. Zapach ten po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 388 godzin [450].

Głównymi składnikami olejku cedrowego otrzymanego z jałowca wirginijskiego są:  $\alpha$ -cedren,  $\beta$ -cedren, cedrol, widrol oraz tujopsen [451] (rys. 148). Skład chemiczny handlowego olejku cedrowego Wirginia został uregulowany w 2004 roku przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO). Dotyczy to szczególnie zawartości jednego ze związków, którym jest cedrol. Zgodnie z normą ISO 4724:2004 zawartość tego związku w olejku z jałowca wirginijskiego nie powinna być większa niż 14% [452]. Natomiast w Stanach Zjednoczonych zgodnie ze standardami publikowanymi przez FMA (*Fragrance Manufacturers Association* – Stowarzyszenie Producentów Związków Zapachowych) określana jest sumaryczna zawartość cedrolu i izomerów, która powinna mieścić się w zakresie od 18 do 38% [449]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cedrowego Wirginia zaprezentowano na rys. 149.

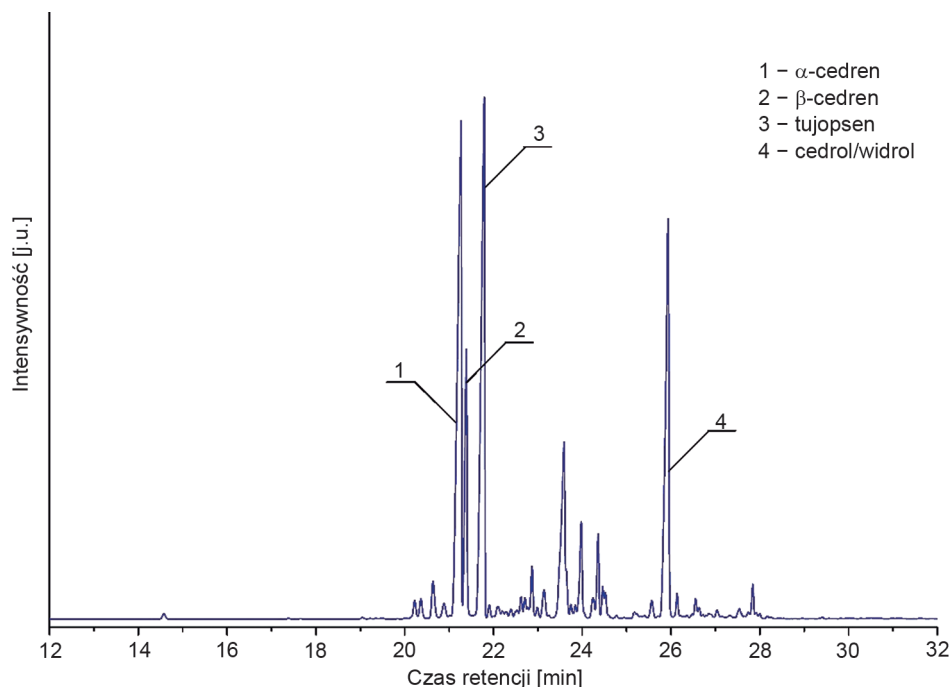
Olejek ten dobrze miesza się z takimi olejkami jak: bergamotowy, z szalwii muszkatołowej, nerolowym, różanym, jałowcowym, z drzewa sandałowego, cyprysowym, wetiwerowym, paczulowym i z żywicy benzoinowej [450].

Olejek ten ma wiele zastosowań komercyjnych. Stosowany jest między innymi w preparatach do pielęgnacji mebli, których zadaniem jest przywrócenie zapachu cedru. Jest też składnikiem wielu produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej. Natomiast nie jest używany jako związek aromatyzujący w przemyśle spożywczym.



Rys. 148. Wybrane składniki olejku cedrowego z jałowca wirginijskiego

W wyrobach kosmetycznych stosuje się go jako substancję zapachową w szampnach, płynach po goleniu, mydłach i produktach perfumeryjnych. Jak do tej pory nie ma ograniczeń w stosowalności tego olejku, które wynikałyby z obecności związków chemicznych uważanych za potencjalne substancje alergiczne.



Rys. 149. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cedrowego z jałowca wirginijskiego

Zalecana zawartość olejku cedrowego Wirginia w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 20% [450].

W produktach chemii gospodarczej olejek ten najczęściej występuje w odświeżaczach powietrza i detergentach. Można go również znaleźć w preparatach odstraszających owady, olejach do masażu oraz kadzidełkach.

Aromaterapeutyczne zastosowanie olejku z cedru czerwonego wynika z jego właściwości, wśród których można wymienić: przeciwświądowe, antyseptyczne, przeciwskurczowe, ściągające, moczopędne, wykrztuśne, wspomagające gojenie ran skóry, uspokajające oraz pobudzające (układ krążenia). W aromaterapii olejek ten stosuje się w trakcie masażu, kąpeli, inhalacji i w saunie.

#### 8.4.3.2. OLEJEK CEDROWY ATLAS

Olejek eteryczny otrzymywany jest z drewna cedru atlaskiego (*Cedrus atlantica*) zwanego również marokańskim lub niebieskim, należącego do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*). Obecnie można go znaleźć w Górach Atlas w Maroku i w północno-zachodniej Algierii. Uprawy cedru atlaskiego rozpoczęły się na tych terenach w 1840 roku, kiedy to dokonano pierwszych zalesień [453]. Uważa się, że drzewa cedrowe Atlas pochodzą od słynnych cedrów libańskich, które rosną w stanie dzikim w Libanie i na Cyprze. Odmiany tego cedru są teraz pod ochroną przed wycinką

w celu otrzymania tarcicy czy też olejku. Z tego też powodu każdy olejek eteryczny oferowany jako olejek z cedru libańskiego najprawdopodobniej jest destylowany z cedru typu Atlas [444]. Cedry atlaskie można w łatwy sposób odróżnić od libańskich po kolorze liści. Pierwsze z nich mają kolor jasnozielony, a drugie ciemnozielony [453]. Drzewo cedrowe Atlas jest obecnie również na czerwonej liście zagrożonych gatunków. Ostatnio stwierdzono bowiem zmniejszenie powierzchni jego naturalnych siedlisk o 25%, co spowodowane jest częstymi suszami mającymi miejsce na obszarze jego występowania. Wykorzystywany do celów handlowych cedr atlaski rośnie na plantacjach. W Maroku powierzchnie ich upraw obejmują około 132 000 ha i znajdują się głównie w środkowej części Atlasu. Corocznie zapewniają między 80 000 a 100 000 m<sup>3</sup> drewnianych kłód przeznaczonych do przemysłu budowlanego i meblarskiego. Produkcja ta stanowi około 90% całkowitej ilości drewna różnego rodzaju wytwarzanego w tym kraju [454].

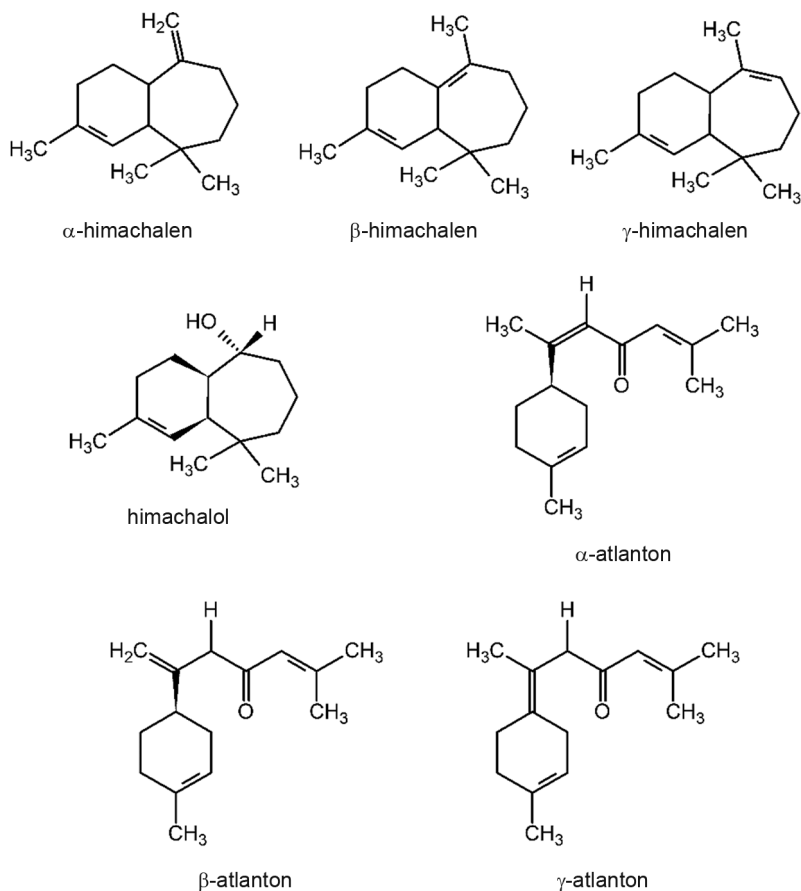
Uważa się, że drewno cedrowe było używane przez starożytnych Egipcjan do balsamowania oraz do celów kosmetycznych i perfumeryjnych. Było ono też cennym materiałem budowlanym. Wymienione zostało również w Biblii. Według Pieśni Salomona drewna cedrowego użyto do budowy Świątyni. Symbolizowało ono również obfitość, płodność i siłę duchową. Słowo cedr wywodzi się z języka arabskiego, gdzie „kedron” oznacza moc [444]. Dawniej z drewna tego drzewa robiono skrzynie do przechowywania pościeli i odzieży, ponieważ było to skutecznym sposobem ochrony przed molami i innymi owadami.

Olejek eteryczny powstaje w procesie destylacji z parą wodną odpadów pozostających po obróbce drewna cedrowego, głównie wiórów i trocin. Otrzymany olejek ma żółty kolor oraz balsamiczny i słodki zapach, który po naniesieniu na błoter wyczuwalny jest przez 192 godziny [455]. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej (podstawy, bazowej). Obok olejku sandałowego uważany jest za wzorzec zapachu drzewnego. W składzie olejku cedrowego typu Atlas stwierdzono obecność ponad 100 różnych związków chemicznych. Są to głównie seskwiterpenoidy, wśród których w największej ilości występują:  $\beta$ -himachalen,  $\alpha$ -himachalen oraz  $\gamma$ -himachalen [456]. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność himachalolu oraz  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -atantonu (rys. 150) [457]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego z cedru atlaskiego zaprezentowano na rys. 151.

Olejek z cedru atlaskiego dobrze łączy się z wieloma innymi olejkami, wśród których można wymienić: wetiwerowy, cyprysowy, lawendowy, paczulowy, nerolowy, rozmarynowy, rumiankowy, eukaliptusowy, sosnowy, z kwiatów drzewa ylang-ylang, kadzidłowy, bergamotowy, pomarańczowy, sandałowy, z szaławii muszkatołowej i jałowcowy.

Olejek eteryczny cedrowy odmiany Atlas używany jest w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym, aromaterapii, a także stosowany jest do produkcji repelentów i środków owadobójczych. Największym beneficjentem jest przemysł perfumeryjny. Związane jest to z jego niepowtarzalnym zapachem i możliwością stosowania go jako

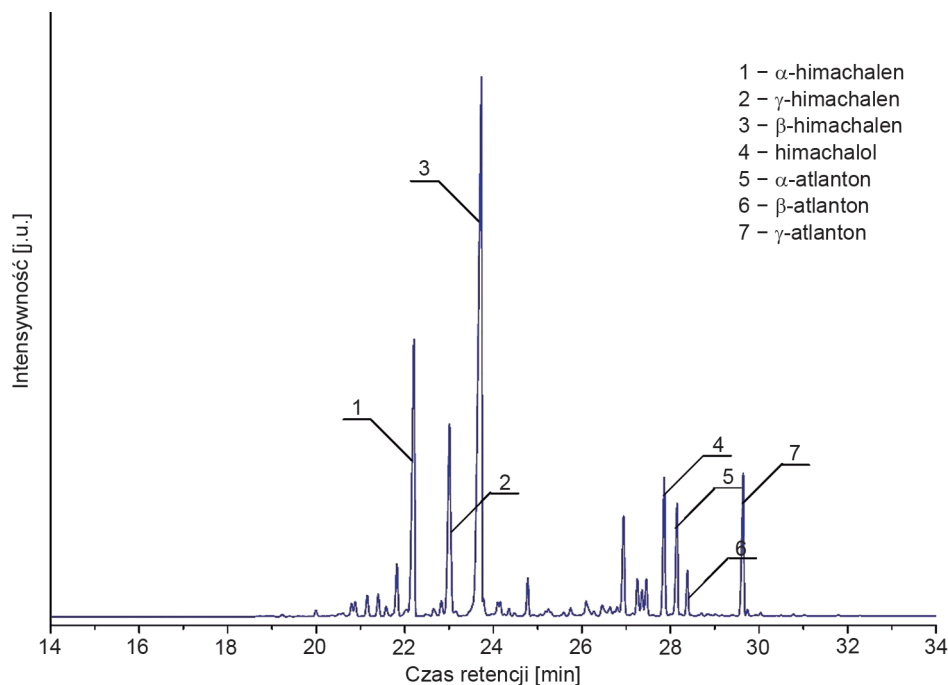
wysokiej jakości utrwalacza (fiksatora) zapachu w wyrobie perfumeryjnym. W olejku z cedru atlaskiego mogą występować związki łatwo ulegające utlenieniu z wytworzeniem nadtlenków, których stężenie w olejku nie może być wyższe niż 10 mmoli/litr. W związku z tym, aby zapobiec ich tworzeniu się w olejku w trakcie produkcji, dodawane są przeciwutleniacze [455]. Nie ma ograniczeń w stosowalności tego olejku, które wynikałyby z obecności związków uznanych za potencjalne czynniki uczulające. Zalecana zawartość olejku z cedru atlaskiego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 8% [455].



Rys. 150. Wybrane składniki olejku cedrowego atlaskiego

Olejek z drzewa cedrowego wykazuje również właściwości lecznicze. Znalazł zastosowanie w profilaktyce i leczeniu zakażeń dróg oddechowych, gdzie wykorzystywane są jego właściwości antyseptyczne. Ponadto wykazuje działanie przeciwzapalne, diuretyczne, a także pobudza wydzielanie żółci i soków trawiennych. Stosowany jest w leczeniu niektórych chorób skóry, w tym trądziku. Przeciwbólowe działanie

olejku zostało wykorzystane w terapii chorób reumatycznych. Jest też używany jako środek przeciwłupieżowy, przeciwłojotokowy i wspomagający porost włosów [458]. Związki chemiczne zawarte w oleju z drzewa cedrowego odmiany atlaskiej znalazły zastosowanie jako składniki leków. Są to  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -atlanton, będące ważnymi składnikami preparatów przeciwzapalnych, a także przeciwnowotworowych [453].



Rys. 151. Przykładowy chromatogram handlowego oleju cedrowego atlaskiego

### 8.4.3.3. OLEJEK CEDROWY HIMALAJSKI

Olejek eteryczny otrzymuje się także z drewna cedru himalajskiego (*Cedrus deodara*), zwanego również tybetańskim, należącego do rodziny sosnowatych (*Pinaceae*). Cedr himalajski rośnie na terenach zachodnich Himalajów, wschodniego Afganistanu, północnego Pakistanu, północno-środkowych Indii, południowo-zachodniego Tybetu oraz zachodniego Nepalu, gdzie jest rośliną endemiczną [459]. Poza wspomnianymi regionami cedr himalajski jako roślina egzotyczna występuje w Argentynie, Kanadzie, Chinach, we Francji, w Niemczech, Hiszpani i we Włoszech [460].

Cedr himalajski jest jedną z najważniejszych roślin leczniczych, stosowanych od czasów starożytnych w medycynie ajurwedyjskiej. W medycynie naturalnej ekstrakty olejowe z tej rośliny były stosowane do zwalczania stanów zapalnych. Pomagały one również między innymi w leczeniu dyspepsji, bezsenności, kaszlu, gorączki, zapalenia oskrzeli, chorób skóry i krwi oraz problemów ze wzrokiem. Dodatkowo

różne części rośliny mają również szczególne zastosowania: ekstrakt z drewna jest stosowany przy wzdęciach, reumatyzmie, kamieniach nerkowych, chorobach płuc i zaburzeniach układu moczowego, natomiast wyciąg z kory jest używany w leczeniu gorączki, biegunki i czerwonki [461]. Lasy cedrowe były ulubionym miejscem zamieszkania i życia mieszkańców starożytnych Indii i ich rodzin, ponieważ były poświęcone hinduskiemu bogu Shiva [462]. Co ciekawe, kora cedru himalajskiego zawiera duże ilości dihydrokwercetu, związku należącego do flawonoidów [461]. Cedr ten używany jest do produkcji żelu ginekologicznego V-Gel, który jest powszechnie stosowany jako środek antyseptyczny [459].

Największym producentem oleju z himalajskiego drzewa cedrowego są Indie. Natomiast w porównaniu z innymi olejkami zwanymi cedrowymi produkowany jest on w najmniejszej ilości (nawet kilkadziesiąt razy mniej). Olejek eteryczny otrzymywany jest z zastosowaniem destylacji z parą wodną. Przed rozpoczęciem procesu destylacji drewno cedrowe zostaje rozdrobnione na małe kawałki, które następnie przerabiane są do postaci wiórów i trocin. Proces pozyskiwania oleju eterycznego prowadzony jest przez około 8 do 9 godzin. Po destylacji olejek jest przechowywany w pojemnikach wykonanych z tworzywa sztucznego [463]. Otrzymany olejek ma żółty lub żółtobrazowy kolor i słodki, drzewny, balsamiczny zapach przypominający olejek z cedru atlaskiego jednak z lekką nutką kamforową. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej (bazowej, podstawy). Naniesiony na bloter wyczuwalny jest przez 400 godzin [464].

Podobnie jak w przypadku oleju z cedru atlaskiego głównymi składnikami są związki z grupy seskwiterpenów, wśród których można wymienić:  $\beta$ -himachalen,  $\alpha$ -himachalen,  $\gamma$ -himachalen. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność himachalolu oraz  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -atlantonu (rys. 152) [463]. Przykładowy chromatogram handlowego oleju eterycznego z cedru himalajskiego zaprezentowano na rys. 153.

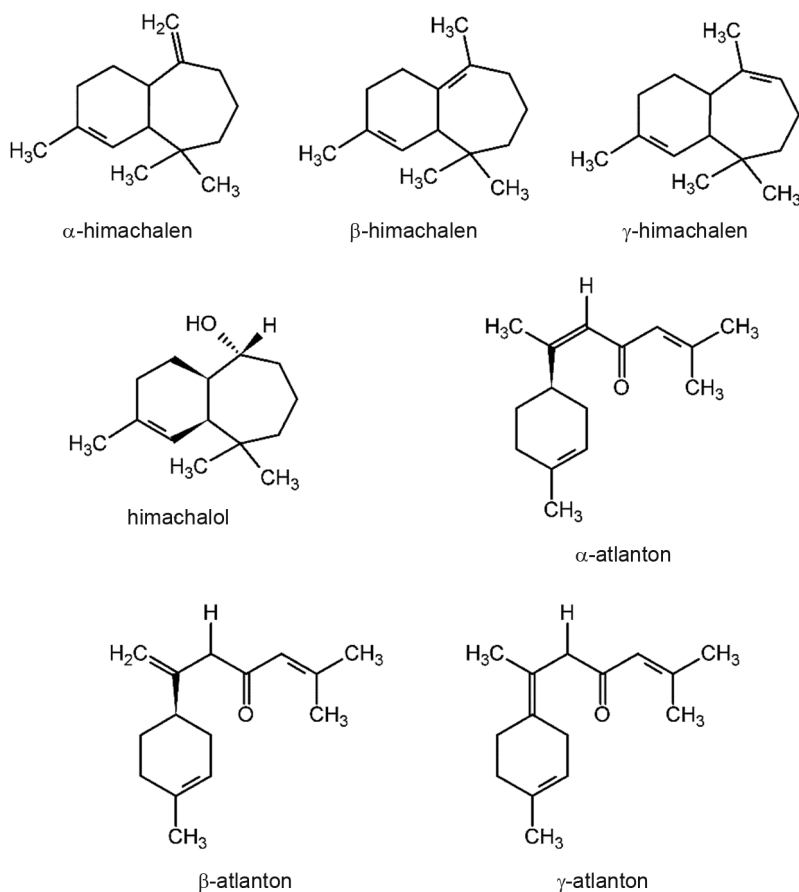
Olejek z cedru himalajskiego miesza się z wieloma olejkami, wśród których można wymienić: paczulowy, z drzewa sandałowego, z żywicy olibanowej, rozmarynowy, z kwiatów rumianku, eukaliptusowy, cyprysowy, jałowcowy, wetiwerowy, z kwiatów drzewa ylang-ylang, z szałwii muszkatolowej, nerolowy, bergamotowy oraz sosnowy.

Znajduje on zastosowanie przede wszystkim w produktach kosmetycznych takich jak mydła oraz w przemyśle perfumeryjnym. Olejek ten nie jest stosowany przez przemysł spożywczy. W wyrobach perfumeryjnych jest on składnikiem nuty dolnej w produktach z wiodącą nutą zapachową leśną, orientálną czy też drzewno-kwiatową. Często pełni również rolę utrwalacza zapachu szczególnie w przypadku ostatniego rodzaju perfum.

Podobnie jak wiele olejków z roślin należących do rodziny sosnowatych olejek z cedru himalajskiego może zawierać związki, które łatwo ulegają utlenieniu z wytworzeniem nadtlenków, których zawartość nie może być wyższa niż 10 mmoli/litr. W związku z tym, aby zapobiec ich tworzeniu, do oleju w trakcie produkcji dodawa-



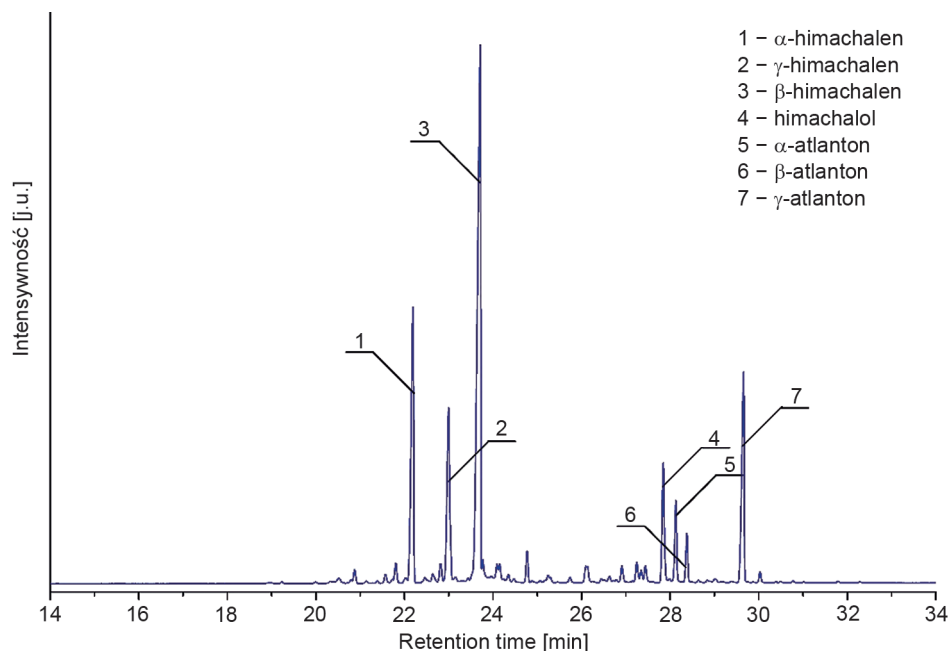
ne są przeciwutleniacze. Nie ma ograniczeń w stosowności tego olejku, które wynikałyby z obecności związków uznanych za potencjalne czynniki uczulające. Zalecana zawartość olejku z cedru himalajskiego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 5% [464].



Rys. 152. Wybrane składniki olejku cedrowego himalajskiego

Jak wspomniano powyżej, głównymi jego składnikami są himachaleny oraz atlantony, których zawartości mogą być modyfikowane w zależności od zastosowania. Olejek eteryczny wzbogacony w atlantony nazywany jest olejkiem klasy perfumeryjnej, natomiast gdy zawiera znaczną ilość himachalenów (w wyniku usunięcia atlantonów), występuje pod nazwą „olejek superrektyfikowany”.

Obecność himachalenów oraz himachalolu umożliwia zastosowanie olejku z cedru himalajskiego jako naturalnego repelentu [465].



Rys. 153. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cedrowego himalajskiego

Olejek eteryczny otrzymany z cedru himalajskiego ma właściwości antyseptyczne, antyłojotokowe, moczopędne, ściągające, grzybobójcze, uspokajające, pobudzające krążenie oraz mukolityczne. Stosowany jest również jako środek wykrztuśny i afrodyzjak.

#### 8.4.4. OLEJEK KAMFOROWY

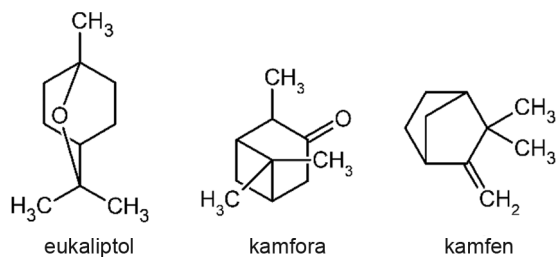
Olejek kamforowy to naturalny olejek eteryczny, który pozyskuje się z drzewa kamforowego (*Cinnamomum camphora*), zwanego również cynamonowcem kamforowym lub po prostu kamforowcem, należącego do rodziny wawrzynowatych (*Lauraceae*). Drzewo to pierwotnie można było spotkać na terenach południowych Chin, na Tajwanie, w Japonii, Wietnamie oraz Korei [466]. Obecnie można je spotkać również w Australii (Nowa Południowa Walia) [467] oraz na południu Stanów Zjednoczonych (szczególnie na Florydzie) [468].

Drzewo kamforowe wykorzystywane jest jako roślina ozdobna, jako dobry materiał w budownictwie oraz do wyrobu mebli, instrumentów i rzeźb. Drzewo cynamonowca kamforowego jest cenione ze względu na twardość, oryginalną brązowo-żółtą barwę i odporność na uszkodzenia przez owady [469]. Dodatkowo jest ono źródłem kamfory i oleju kamforowego. W medycynie roślina ta może być stosowana do leczenia bólów mięśni, stanów zapalnych i bólów reumatycznych. W innych branżach stosowana jest do produkcji kauczuku, lakierów, celulozoidu i kosmetyków [466].

Od czasów starożytnych olejek kamforowy używany był jako składnik potraw. W Chinach za czasów panowania dynastii Tang stanowił dodatek do specjalnego deseru dla cesarza. Do dzisiaj jest używany do celów kulinarnych w Indiach, gdzie można go kupić w sklepach z żywnością [469].

Olejek eteryczny z drzewa kamforowego pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną rozdrobnionych fragmentów drewna. Skład chemiczny olejku kamforowego zależy od chemotypu surowca. Można wyróżnić dwa chemotypy: kamforowy oraz 1,8-cyneolowy. W pierwszym chemotypie zawartość kamfory dochodzi do 84%, natomiast 1,8-cyneol występuje w ilości od kilku do kilkunastu procent. W przypadku drugim wiodącym składnikiem w olejku jest 1,8-cyneol (eukaliptol), którego zawartość wynosi ponad 30% [467]. Chemotyp kamforowy najczęściej służy do otrzymania naturalnej kamfory. Surowa kamfora, będąca ciałem stałym, wydzielana jest po schłodzeniu olejku kamforowego. Czystą kamforę uzyskuje się poprzez pojedynczą lub podwójną sublimację surowej kamfory lub przez rekrytalizację [470]. Pozostały po oddzieleniu olejek nazywany jest zubożonym olejkiem kamforowym. Jego skład zbliżony jest do tego pozyskiwanego z drugiego chemotypu zwanego 1,8-cyneolowym. Olejek kamforowy chemotypu II ma rześki, lekko korzenny przyjemny zapach podobny do olejku z eukaliptusa, który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 4 godziny [471]. Ten charakterystyczny zapach olejek zawdzięcza obecności eukaliptolu (1,8-cyneol). Poza wspomnianym eukaliptołem w składzie olejku występuje kamfora oraz kamfen (rys. 154).

Przykładowy chromatogram handlowego olejku kamforowego zaprezentowano na rys. 155.

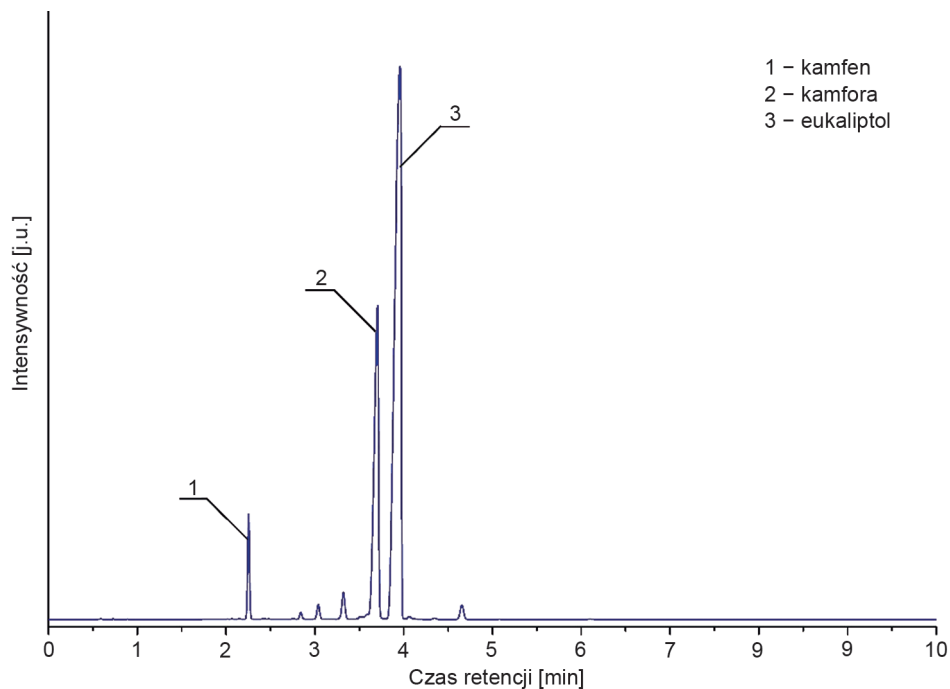


Rys. 154. Wybrane składniki olejku kamforowego

Olejek kamforowy dobrze komponuje się z olejkami: kajeputowym, mirtowym, niaouli, cytrusowymi, melisowym, lawendowym, rumiankowym, różanym, cytroneolowym i kardamonowym. Najczęściej w mieszankach wymienionych powyżej stosuje się go w celach aromaterapeutycznych [472].

Olejek ten znajduje zastosowanie w kosmetykach, w niewielkich ilościach w przemyśle spożywczym, a także w medycynie w postaci preparatów na bazie alkoholu: maści i balsamów, jak również środków odkażających stosowanych w stomatologii. Biorąc pod uwagę produkty kosmetyczne, to nie ma ograniczeń w stosowalności tego

olejku wynikających z obecności związków chemicznych uważanych za potencjalne substancje alergiczne. Natomiast zalecana zawartość olejku kamforowego w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 5% [471].



Rys. 155. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kamforowego

W przypadku wyrobów spożywczych jest on składnikiem wyrobów wypiekanych oraz napojów bezalkoholowych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku kamforowego (48 ppm) znajduje się w wyrobach wypiekanych [471].

Olejek kamforowy najczęściej stosowany jest w medycynie i aromaterapii. Związane jest to z jego właściwościami, wśród których można wymienić działanie między innymi: przeciwbólowe, przeciwbakteryjne, przeciwdepresyjne, przeciwzapalne, przeciwrheumatyczne, przeciwskurczowe, przeciwwirusowe, wiatropędne, napotne, moczopędne, wykrztuśne oraz przeciwgorączkowe. Ma również działanie uspokajające, ponadto pobudza: centralny układ nerwowy, nadnercza oraz układ oddechowy [472].

#### 8.4.5. OLEJEK Z ŻYWICY OLIBANOWEJ

Olejek olibanowy wytwarza się z oleożywicy kadzidłowca (*Boswellia*), drzewa z rodziny osoczynowatych (*Burseraceae*). Znanych jest około 20 gatunków *Boswellia* występujących przede wszystkim w suchych regionach północno-wschodniej Afryki

oraz Półwyspu Arabskiego i Azji. Można je znaleźć między innymi w: Jemenie, Omanie, Somalii, Etiopii, Indiach, Chinach i na Madagaskarze [473].

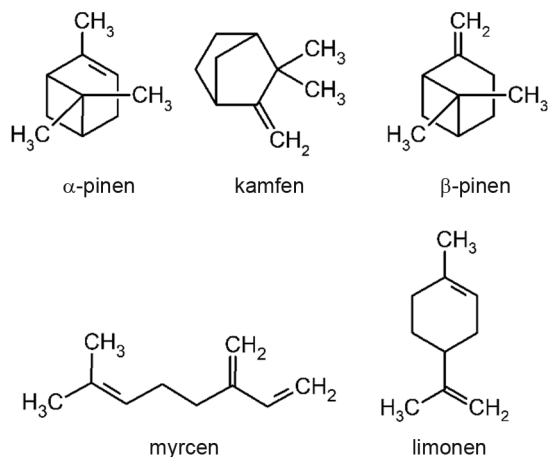
Najstarszym eksporterem żywicy olibanowej jest Oman, skąd od tysięcy lat jest ona sprzedawana i wysyłana do innych części świata, szczególnie do krajów śródziemnomorskich [474]. Żywica z kadzidłowca (olibanum) była cennym towarem handlowym dla ludów zamieszkujących Afrykę Północną przez co najmniej 5000 lat. Arabskie określenie *luban*, będące synonimem słowa kadzidło, oznacza czystość i biel.

Wśród starożytnych Rzymian *olibanum* miało taki sam status i wartość jak złoto. W czasach faraonów używano go do balsamowania zwłok. Jego obecność stwierdzono w grobowcu egipskiego faraona Tutenchamona, który zmarł w 1323 roku p.n.e. Starożytni Egipcjanie uważali również, że grudki *olibanum* są potem bogów, którzy kapał na ziemię. Jak głoszą zapiski w Nowym Testamencie kadzidło było jednym z cennych darów ofiarowanych Dzieciątku przez trzech Mędrców ze Wschodu [475]. Oprócz zastosowania w ceremoniach religijnych *olibanum* było używane w różnych społecznościach do łagodzenia skutków chorób zakaźnych, jak również odstraszania złych duchów. Jest też wymieniane w różnych tradycyjnych indyjskich, chińskich i perskich tekstach leczniczych. Informacje takie można znaleźć na przykład w ajurwedzie, gdzie *olibanum* jest opisywane jako: skuteczny lek w oczyszczaniu krwi, diuretyk czy też substancja poprawiająca cerę. Ponadto żywica z kadzidłowca łagodzi także: trąd, wrzody, przetoki, biegunki, gorączkę, przewlekłe choroby skóry, krwotok i reumatyzm [473].

Francuscy kapłani sprowadzili egzotyczny zapach do Europy [475]. Jego inna nazwa (*frankincense*) pochodzi od francuskiego słowa *franc*, które znaczy „bujny, bogaty” lub „prawdziwe kadzidło” [473].

Olejek eteryczny olibanowy wytwarzany jest z oleożywicy drzew kadzidłowych. W tym celu w pniu drzewa wykonuje się głębokie nacięcia. Po kilku tygodniach z wnętrza drzewa wydostaje się mleczny sok, który twardnieje w kontakcie z powietrzem, tworząc oleistą gumożywicę. Pozyskaną gumożywicę poddaje się destylacji z parą wodną. Olejek pozyskiwany jest z wydajnością około 5%. Ma on charakterystyczny balsamiczno-drzewny zapach z akcentem kwiatowo-owocowym. Zapach ten zaliczany jest do nuty podstawy (bazy) i po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 188 godzin [476].

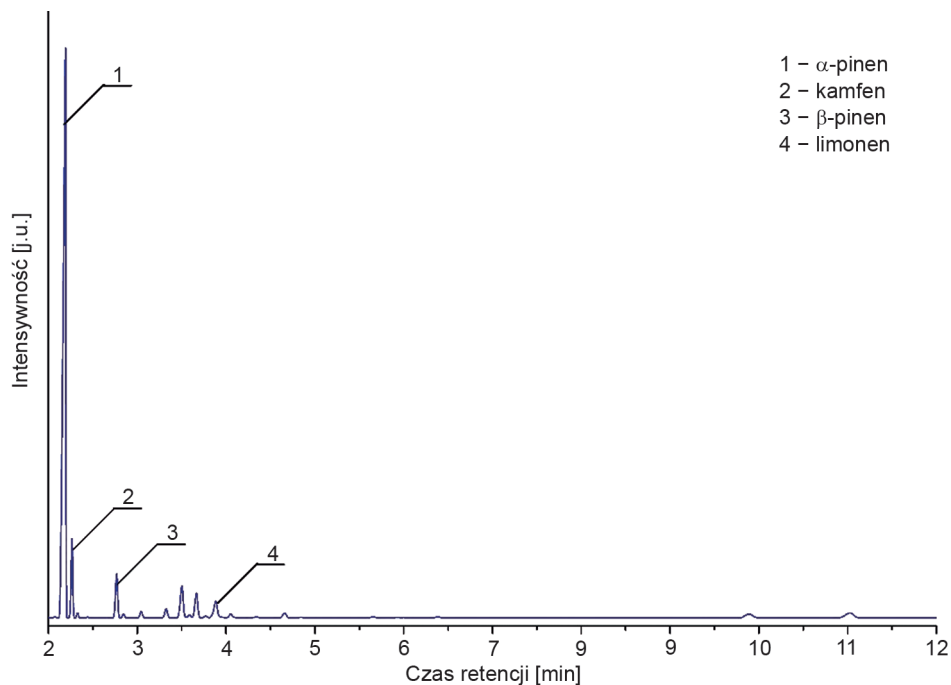
Głównymi składnikami olejku olibanowego są węglowodory monoterpene, które stanowią ponad 97% wszystkich związków w nim obecnych. Pozostałe niecałe 3% to związki seskwiterpenowe, na czele z kariofilenem [477]. Wśród substancji z pierwszej grupy w największej ilości występuje  $\alpha$ -pinen. Ponadto stwierdzono obecność kilku procent kamfenu,  $\beta$ -pinenu, myrcenu, limonenu oraz  $\beta$ -ocymenu (rys. 156). Przykładowy chromatogram handlowego olejku olibanowego zaprezentowano na rys. 157.



Rys. 156. Wybrane składniki olejku z żywicy olibanowej

Olejek olibanowy miesza się z takimi olejkami jak: bergamotowy, jodłowy, z różowego grejfruta, z mirry, palmarozowy, z drzewa sandałowego, z kwiatów ylang-ylang oraz różany.

Znajduje on zastosowanie w wyrobach kosmetycznych i spożywczych oraz medycznych.



Rys. 157. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z żywicy olibanowej

W zastosowaniach kosmetycznych polecany do skóry dojrzałej i przesuszonej. Nawilża i napina ją, domykając rozszerzone naczynka włosowate. Jego intensywny zapach jest często stosowany w wyrobach perfumeryjnych typu unisex, kwiatowych i orientalnych, wśród których można wymienić między innymi: Lacoste pour Femme (Lacoste), Beauty (Calvin Klein), Bleu de Chanel (Chanel), Versace Pour Homme Dylan Blue (Versace) oraz Bentley for Men Intense (Bentley).

Olejek olibanowy nie zawiera składników, które uważane są za potencjalne alerdeny. Zalecana jego zawartość w koncentracie zapachowym stosowanym w produktach kosmetycznych nie powinna przekraczać 8% [476].

W przypadku produktów spożywczych zastosowanie olejku olibanowego jest marginalne. Tylko w niewielkich ilościach (kilku ppm) jest składnikiem: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, mrożonek czy też lodów owocowych. Zgodnie z danymi FEMA największe ilości znajdują się w wyrobach wypiekanych (3,7 ppm) [476].

W celach medycznych olejek ten stosowany jest w preparatach przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Znajduje również zastosowanie w łagodzeniu chorób reumatycznych i zwyrodnień stawów.

Ponadto ma właściwości: przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwutleniające, antyseptyczne, przeciwskurczowe, przeciwwirusowe, wiatropędne i wykrztuśne.

#### 8.4.6. OLEJEK Z KORY CYNAMONOWCA

Olejek eteryczny pozyskiwany jest z kory cynamonowca cejlońskiego (*Cinnamomum zeylanicum*), gatunku drzewa należącego do rodziny wawrzynowatych (*Lauraceae*), które, jak wspomniano w rozdziale dotyczącym olejku cynamonowego otrzymanego z liści, rośnie głównie na plantacjach w Sri Lance, Indiach, na Karaibach i w Brazylii [403].

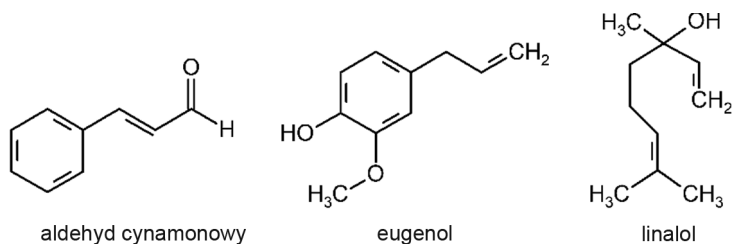
Od tysięcy lat kora cynamonowa jest znana jako jedna z najczęściej używanych przypraw w wielu kuchniach świata. Bardzo popularna jest w kuchni meksykańskiej przy sporządzaniu różnych deserów takich jak: szarlotka, pączki i bułeczki cynamonowe, a także pikantne cukierki. Jest również składnikiem aromatyzującym: kawę, herbatę, gorące kakao i różne likiery. Natomiast na Bliskim Wschodzie, w kuchni tureckiej i perskiej, cynamon jest często używany jako przyprawa do kurczaka i dań mięsnych na bazie jagnięciny, a także różnych gęstych zup, napojów i słodczy. W kuchni indyjskiej jest doskonałą przyprawą dodawaną do mięs i drobiu.

W ajurwedyjskiej medycynie kora cynamonowca stosowana była jako lek: przeciwwymiotny, przeciwbiegunkowy, przeciwwzdęciowy i jako środek pobudzający. Ponadto Egipcjanie używali jej do balsamowania. W XVI wieku portugalscy konkwistadorzy odkryli drzewo cynamonowca w Sri Lance, skąd przyprawa ta była importowana do krajów europejskich w XVI i XVII wieku. Natomiast podczas holen-

derskiej kolonizacji części Azji w XVII wieku uprawa cynamonu rozpoczęła się na Jawie, a Kompania Wschodnioindyjska stała się głównym eksporterem cynamonu do krajów europejskich. Choć uprawa cynamonu cejlońskiego na przestrzeni lat zmniejszyła się, Sri Lanka nadal pozostaje głównym producentem wysokiej jakości olejku cynamonowego, który jest niezwykle często stosowany zarówno w przemyśle farmaceutycznym, jak i spożywczym [402]. Przewaga Sri Lanki nad innymi krajami producentami wynika z szerokiej puli genetycznej drzew cynamonowych, jakimi dysponuje ten kraj. Związane jest to z obecnością i ochroną wielu dzikorosnących cynamonowców, które dostarczają nowych genów do drzew uprawianych na plantacjach [478]. Cena 1 kg olejku z cynamonowca cejlońskiego pochodzącego ze Sri Lanki wynosi 315 dolarów [114].

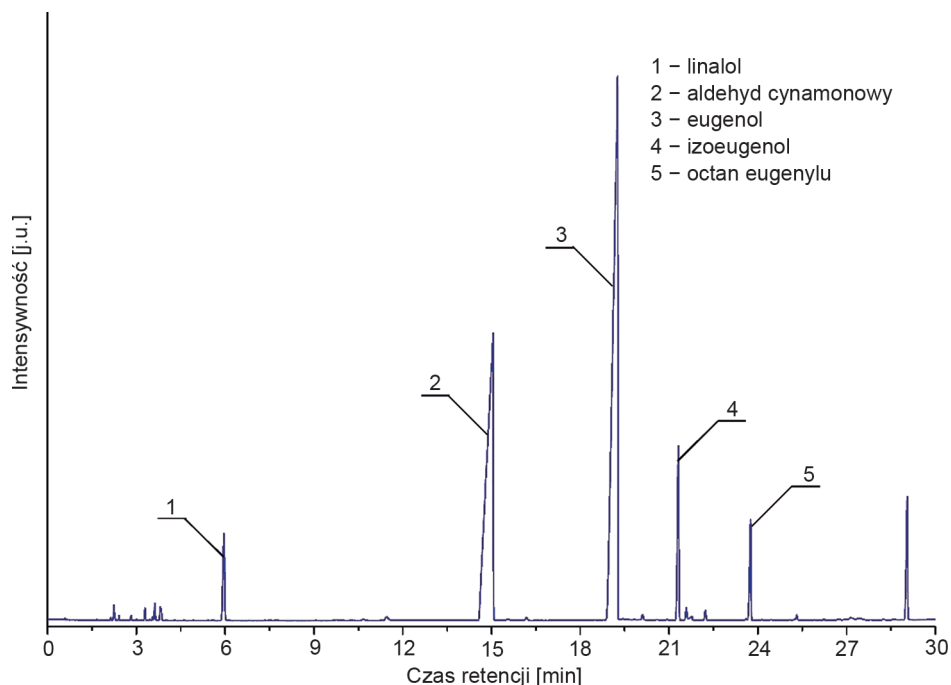
Olejek cynamonowy pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną rozdrobionej kory cejlońskiego drzewa cynamonowego. Kora zawiera do 4% olejku eterycznego, który uzyskiwany jest z wydajnością około 1% [479]. Otrzymany olejek ma jasnożółtą barwę oraz charakterystyczny mocny, korzenny zapach zaliczany do nuty środkowej (serca). Zapach ten po naniesieniu próbki na bloter wyczuwalny jest przez 372 godziny [480].

Głównymi składnikami olejku cynamonowego są: aldehyd cynamonowy, eugenol oraz linalol (rys. 158). Zawartość aldehydu w olejku cynamonowym z kory może dochodzić do 90%, natomiast eugenol występuje w ilości od kilku do kilkunastu procent. Pozostałymi składnikami obecnymi w olejku są: 1,8-cyneol (eukaliptol),  $\beta$ -kariofilen oraz octan cynamylu [479]. Odwrotna sytuacja ma miejsce w przypadku pozyskiwania olejku z liści drzewa cynamonowego. W tym przypadku wiodącym składnikiem jest eugenol (aż do nawet 88%), zawartość aldehydu cynamonowego nie przekracza kilkunastu procent. Biorąc pod uwagę zawartość eugenolu w tym olejku, jego skład zbliżony jest do olejku z pąków goździka. Również cena jest zdecydowanie niższa w porównaniu z olekiem cynamonowym z kory i wynosi ona 24 dolary za 1 kg [114]. Trzeci typ olejku z cynamonowca otrzymywany jest z mieszanki kory i korzeni drzewa. Od poprzednich różni się on obecnością dużych ilości kamfory w składzie (nawet 60%). Dwa ostatnie olejki traktowane są jako te gorszej jakości [481]. Czasem również służą do zafałszowań olejku cynamonowego z kory. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cynamonowego zaprezentowano na rys. 159.



Rys. 158. Wybrane składniki olejku cynamonowego z kory





Rys. 159. Przykładowy chromatogram handlowego olejku cynamonowego

Cynamon jest używany głównie w przemyśle aromatów i esencji ze względu na jego zapach. Może on być zatem składnikiem wielu różnych produktów spożywczych, wyrobów perfumeryjnych i preparatów leczniczych [482].

W produktach spożywczych olejek cynamonowy stosowany jest do aromatyzowania między innymi: wyrobów wypiekanych, napojów bezalkoholowych, gum do żucia, lodów owocowych, cukierków twardych i wyrobów mięsnych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku cynamonowego (620 ppm) znajduje się w gumach do żucia [480]. Dodatkowo w przypadku gum do żucia olejek ten używany jest nie tylko z powodu przyjemnego zapachu, ale również ze względu na jego właściwości odświeżające i zdolność do usuwania przykrego zapachu z ust.

Natomiast w przypadku produktów kosmetycznych jest on składnikiem wyrobów do pielęgnacji jamy ustnej oraz skóry, bowiem doskonale ją nawilża i natłuszcza. Używany jest również w preparatach do pielęgnacji włosów (odżywia je, nawilża oraz regeneruje). W wyrobach perfumeryjnych stosuje się go w produktach takich jak na przykład: Boss Bottled (Hugo Boss), Dolce Vita (Christian Dior), Boss In Motion (Hugo Boss), Joop Homme! (Joop), Sander For Man (Jill Sander) oraz L'Eau d'Issey pour Homme (Issey Miyake).

Olejek cynamonowy zawiera związki uznane jako potencjalne alergeny. Głównym alergenem jest aldehyd cynamonowy. Zgodnie z zaleceniami IFRA zawartość tego związku w produkcie kosmetycznym nie powinna przekraczać 0,1%. W skła-

dzie tego olejku występują następujące substancje uczulające: eugenol (<3%), benzo-  
esan benzylu (<2%), aldehyd benzoesowy (0,87%), alkohol cynamonowy (<1%) oraz  
wspomniany powyżej aldehyd cynamonowy (<90%). Rekomendowana zawartość  
olejku otrzymanego z kory cynamonowca cejlońskiego w koncentracji zapachowym  
nie powinna przekraczać 6% [480].

Olejek cynamonowy ma szerokie zastosowanie w medycynie. Może być używany  
do leczenia kataru, poprawia krążenie krwi w całym ciele – dotyczy to zwłaszcza  
rąk i stóp – ma działanie bakteriobójcze, łagodzi stany zapalne skóry. Ponadto olejek  
ten zwiększa aktywność mózgu, poprawia pamięć i koncentrację.

Olejek cynamonowy działa również jako środek odstrasżający niektóre gatunki  
komarów i przez to jest używany jako składnik różnych środków odstrasżających.  
Często łączy się go z innymi olejkami eterycznymi, na przykład: geraniowym, mięto-  
wym i z trawy cytrynowej [481].

## 8.5. OLEJKI ETERYCZNE OTRZYMYWANE Z NASION

Do tej grupy, podobnie jak do poprzedniej, należy stosunkowo niewielka liczba  
olejków eterycznych. Olejki z tej grupy otrzymywane są w wyniku destylacji nasion  
roślin, wśród których można wymienić między innymi: kolendrę, marchew, koper  
włoski (fenkuł) czy też kardamon.

### 8.5.1. OLEJEK KARDAMONOWY

Olejek kardamonowy pozyskiwany jest z torebek zawierających nasiona kardamo-  
nu (*Elettaria cardamomum*), rodzaju byliny należącej do rodziny imbirowatych  
(*Zingiberaceae*). Roślina ta pochodzi z wybrzeża Indii. Obecnie jest ona uprawia-  
na w: Gwatemali, Tanzanii, Sri Lance, Salwadorze, Wietnamie, Laosie, Kambodży  
oraz w Indiach [483]. Ten gatunek kardamonu znany jest również jako mały zielony  
kardamon lub prawdziwy kardamon. Ponadto istnieje gatunek wielkich czerwonych/  
czarnych ziaren kardamonu (*Amomum subulatum* Roxb) zwany również etiopskim  
lub fałszywym kardamonem, który rośnie głównie w Etiopii, Indiach, Nepalu i Bu-  
tanie. Spośród tych dwóch gatunków bardziej popularny jest pierwszy z nich [484].

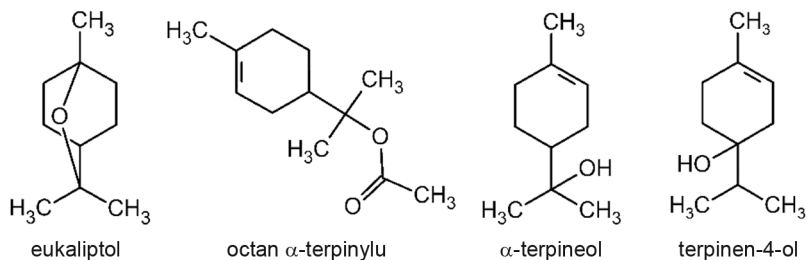
Szacuje się, że światowa produkcja suszonych ziaren kardamonu wynosi oko-  
ło 36 tys. ton/rok, a jego największym producentem i eksporterem jest Gwatemala  
(roczna produkcja wynosi ponad 20 tys. ton). Drugim największym producentem  
są Indie, które zużywają 90% kardamonu wytwarzanego na terenie tego kraju. 60%  
dostępnego na rynku kardamonu używane jest przez Indie, Zjednoczone Emira-  
ty Arabskie oraz Arabię Saudyjską. Dopiero na kolejnych miejscach są kraje euro-  
pejskie, Japonia i Stany Zjednoczone. Tej dużej popularności kardamonu nie zmie-  
nia również fakt, że jest trzecią najdroższą przyprawą na świecie po szafranie oraz

wanilii [485]. Sprzyja to również różnego rodzaju fałszerstwom. Mianowicie ziarna kardamonu zastępowane są ziarnami innego gatunku. Dlatego też na rynku dostępne są torebki nasienne kardamonu, które trudnej jest podrobić.

Kardamon należy do grupy znanych od stuleci przypraw korzennych. Niektórzy twierdzą, że jest tak stary jak ludzkość. Kardamon rósł już w ogrodach króla Babilonu w 720 roku p.n.e. Wymieniany jest on w starych tekstach hinduistycznych, a także przez greckiego uczonego i filozofa Teofrasta w tekście z IV wieku p.n.e. oraz przez Dioskuridesa w podaniu z I wieku p.n.e. W medycynie ajurwedyjskiej stosowany był jako lek. Obecnie nadal używa się go w Indiach w przypadku wielu dolegliwości, takich jak: zapalenie oskrzeli, problemy z nerkami (w tym kamienie nerkowe), jałdłowstręt i ogólne zaburzenia układu moczowego, ponadto w przypadku problemów z trawieniem, łagodnych wzdęć i zapać. Z tego też powodu ziarenka kardamonu są często żute po posiłkach. Natomiast Arabowie aromatyzowali i nadal aromatyzują nim kawę. Do Europy kardamon został przywieziony około 1214 roku [486].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku hydrodestylacji. Jako surowiec stosowane są wysuszone torebki nasienne zawierające ziarna kardamonu. Pomimo że sama torebka nie zawiera olejków eterycznych, w ten sposób unika się pomyłki związanej z częstymi zafałszowaniami ziarna kardamonu. Otrzymany olejek jest bezbarwny lub ma bladożółty kolor i charakterystyczny intensywny ciepły i korzenny zapach przypominający zapachem eukaliptus [487]. Zapach ten zaliczany jest do nuty górnej (głowy). Koszt zakupu 1 kg olejku z nasion kardamonu wynosi 315 dolarów – w tym przypadku olejek pochodzi z Kerali w Indiach [114].

Za charakterystyczny zapach olejku kardamonowego odpowiedzialne są 1,8-cyneol (eukaliptol) oraz octan terpinylu. Związki te występują w ilościach odpowiednio około 55 i 30%. Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność (po kilka procent) między innymi:  $\alpha$ -terpineolu, terpinen-4-olu, limonenu i sabinenu (rys. 160) [484]. Wymagania dotyczące olejku kardamonowego zostały opisane w normie ISO 4733:2004 [488]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kardamonowego zaprezentowano na rys. 161.



Rys. 160. Wybrane składniki olejku z kardamonu

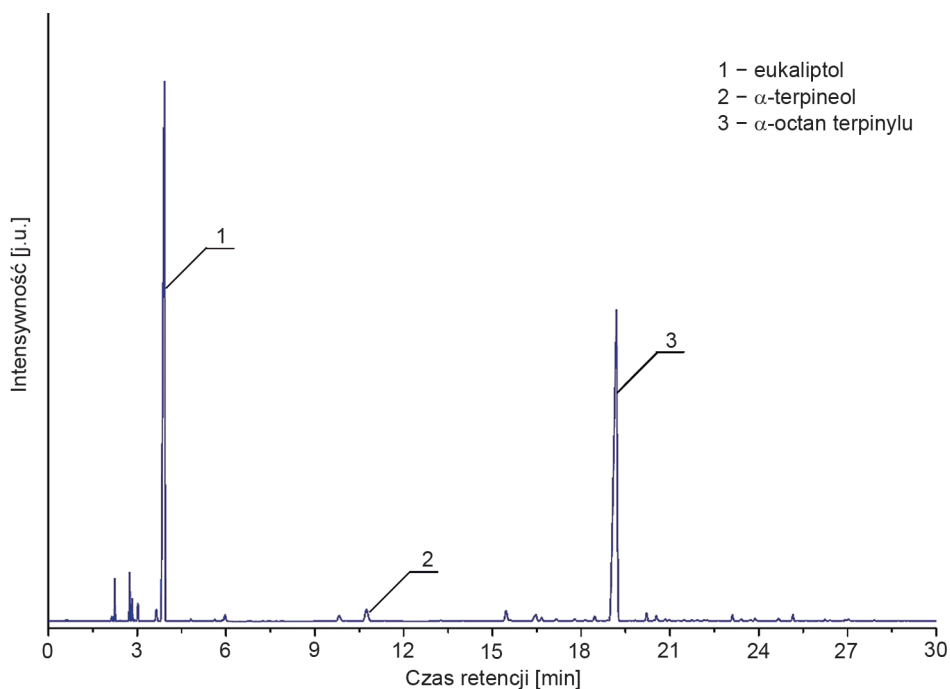
Olejek kardamonowy dobrze miesza się z innymi olejkami takimi jak: różany, z drzewa sandałowego, cedrowy, imbirowy, pomarańczowy, cynamonowy i mirtowy.

Znajduje on zastosowanie w aromaterapii, w produktach kosmetycznych, perfumeryjnych oraz spożywczych.

W produktach kosmetycznych najczęściej spotykany jest w naturalnych preparatach do ust, balsamach, a także kremach ujędrniająco-wyszczuplających. W przypadku wyrobów perfumeryjnych jest składnikiem do tworzenia kompozycji świeżych, ziołowych, z nutą orientalno-korzenną, szczególnie w zapachach dla mężczyzn. Wśród produktów perfumeryjnych można znaleźć go między innymi w takich zapachach jak: Gentleman 2017 (Givenchy), Dolce&Gabbana pour Homme (Dolce&Gabbana), Emporio For Him (Giorgio Armani), Versense (Versace), 1 million (Paco Rabanne), Emporio Stronger With You (Giorgio Armani) oraz L.12.12 White (Lacoste).

Olejek ten w swoim składzie zawiera geraniol (<1,2%) oraz cytral (<0,6%), które znane są jako czynniki uczulające. Z tego też powodu zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 12% [487].

Olejek kardamonowy jest bardzo popularnym składnikiem produktów spożywczych. Można go znaleźć między innymi w: wyrobach wypiekanych, napojach alkoholowych i bezalkoholowych, gumach do żucia, mieszankach przyprawowych, mrożonym nabiale, puddingach i galaretkach, sosach, cukierkach twardych i z nadzieniem oraz produktach mięsnych. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku kardamonowego (4500 ppm) znajduje się w gumach do żucia [487].



Rys. 161. Przykładowy chromatogram handlowego olejku kardamonowego

Olejek ten stosowany jest w aromaterapii ze względu na kojący zapach. Łagodzi zaburzenia gastryczne, nudności, niestrawność, kaszel oraz bóle głowy. Likwiduje zmęczenie oraz przywraca dobry nastrój.

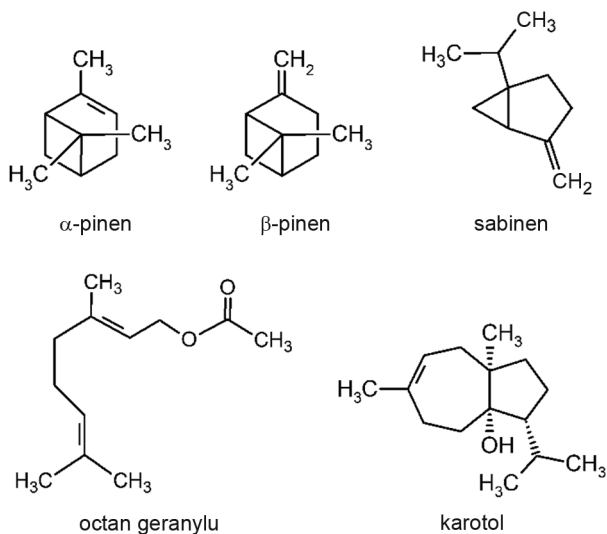
### 8.5.2. OLEJEK Z NASION MARCHWI

Olejek eteryczny z nasion marchwi otrzymuje się z marchwi zwyczajnej (*Daucus carota*), zwanej również dziką, rośliny należącej do rodziny selerowatych (*Apiaceae*) [489]. Pierwotnie uprawiana była jako roślina lecznicza. Marchew pochodzi z Azji, gdzie rosła w formie dzikiej. Udomowiona została prawdopodobnie w Afganistanie, później zawędrowała do krajów śródziemnomorskich. Obecnie rośnie na terenie Afryki (Algieria, Libia, Maroko, Tunezja), Azji (Federacja Rosyjska, Kazachstan, Kirgistan, Tadżykistan, Turkmenistan, Uzbekistan, Afganistan, Pakistan, Iran, Irak, Palestyna, Jordania, Liban, Syria, Turcja) i Europy (Białoruś, Estonia, Litwa, Mołdawia, Federacja Rosyjska – część Europejska, Ukraina, Austria, Belgia, Czechy, Niemcy, Węgry, Liechtenstein, Luksemburg, Holandia, Polska, Słowacja, Szwajcaria, Dania, Irlandia, Norwegia, Szwecja, Zjednoczone Królestwo, Albania, Bośnia i Hercegowina, Bułgaria, Chorwacja, Grecja, Włochy, Macedonia, Czarnogóra, Rumunia, Serbia, Słowenia, Francja, Portugalia, Hiszpania) [490]. W wielu krajach traktowana jest jak chwast inwazyjny zagrażający lokalnej roślinności. Uważa się ją za poważny problem w Afganistanie, Grecji, na Węgrzech i w Polsce. Jest również najbardziej rozpowszechnionym chwastem w Szwecji, Jordanii, Portoryko, Tunezji i na Mauritiusie, a także w Austrii, Kanadzie, Egipcie, Anglii, Niemczech, Iranie, Iraku, Stanach Zjednoczonych, krajach byłego ZSRR i Polinezji Zachodniej [491].

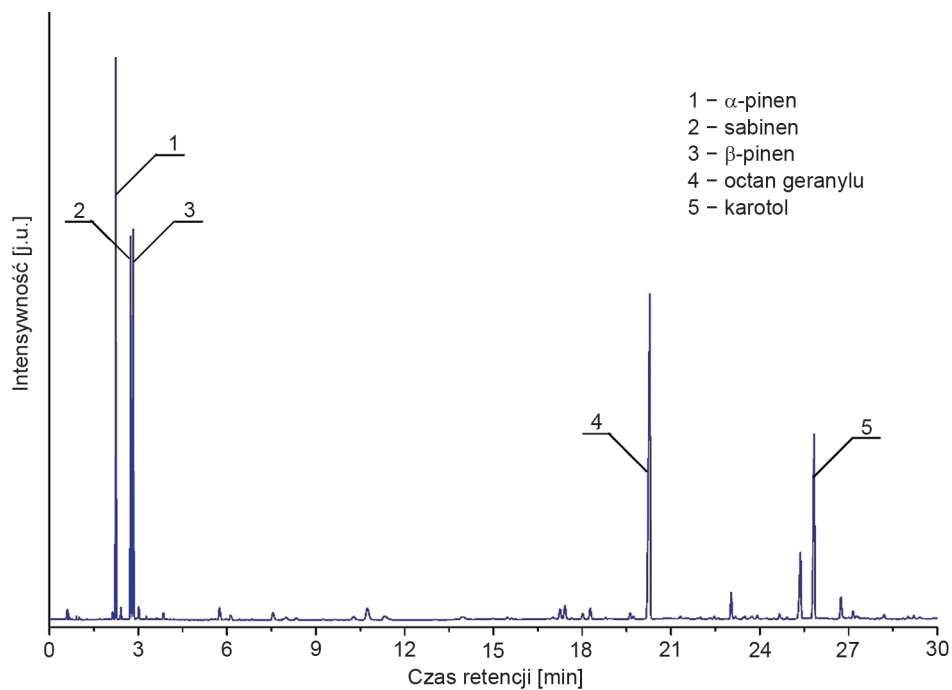
Marchew zwyczajna jest jednym z najbardziej popularnych warzyw. Spożywana jest w postaci surowej lub też jako składnik różnych gotowanych potraw. Może być pieczona, smażona i marynowana lub podawana w połączeniu z mięsem, w gulaszu, pieczeni, zupach lub curry. Pieczoną marchewkę stosowano również jako substytut kawy. Olejek eteryczny używany był do likierów smakowych i perfum. Różne części marchwi służyły również do celów leczniczych. Już bowiem starożytni Egipcjanie używali tej rośliny między innymi jako środka pobudzającego, moczopędnego oraz przeciwbiegunkowego [490].

Olejek eteryczny pozyskiwany jest w wyniku destylacji z parą wodną wysuszonych nasion marchwi zwyczajnej. Wydajność procesu nie przekracza 1%. Zwykle zawarta jest w przedziale od 0,3 do 0,6%. Otrzymany olejek ma charakterystyczny ziemisto-ziołowy zapach, który po naniesieniu na bloter wyczuwalny jest przez 96 godzin [492]. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej (bazy). Głównymi związkami występującymi w omawianym olejku są karotol (do nawet 67%), octan geranylu (od 51 do 77%),  $\alpha$ -pinen (do 51%), a także sabinen (od 1,5 do 60%) [491] (rys. 162). Ponadto w jego składzie stwierdzono obecność również myrcenu oraz limone-  
nu [493].

Przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego otrzymanego z nasion marchwi zaprezentowano na rys. 163.



Rys. 162. Wybrane składniki olejku z nasion marchwi



Rys. 163. Przykładowy chromatogram handlowego olejku z nasion marchwi

Olejek z nasion marchwi zwyczajnej dobrze łączy się z olejkami z: bergamotki, cytryny, pomarańczy, geranium, drzewa cedrowego i rozmarynu.

Olejek ten stosowany jest w kosmetyce i perfumerii oraz w niewielkich ilościach w wyrobach spożywczych.

W produktach kosmetycznych jest on składnikiem preparatów regenerujących nawilżających i natłuszczających skórę. Zalecany do skóry dojrzałej i starzejącej się. Ze względu na stymulujący wpływ na krwinki czerwone poprawia jej elastyczność. W perfumerii stosowany jest w wyrobach z wiodącymi nutami zapachowymi takimi jak: szyprowe, paprociowe, orientalne, fantazyjne, ziemiste i skórzane.

Olejek ten w swoim składzie zawiera metyloeugenol (<0,5%), geraniol (<2,0%) oraz cytral (<2,6%), które znane są jako czynniki uczulające. Z tego też powodu zgodnie z zaleceniami zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym nie powinna przekraczać 4% [492].

Olejek z nasion marchwi tylko w niewielkich ilościach stosowany jest jako składnik aromatyzujący w produktach spożywczych. Można go znaleźć między innymi w: wyrobach wypiekanych, napojach bezalkoholowych, mieszankach przyprawowych, mrożonym nabiale, puddingach, galaretkach, zupach i cukierkach twardych. Należy nadmienić, że zawartości tego olejku w wyrobach kształtuje się na poziomie kilku ppm. Jest jeden wyjątek od tej reguły, a mianowicie w mieszankach przyprawowych zgodnie z danymi FEMA jego zawartość w produkcie wynosi 15 ppm [492].

Olejek eteryczny z nasion marchwi ze względu na swoje właściwości jest przydatny w leczeniu problemów ze skórą takich jak na przykład: owrzodzenia, wrzody, bielactwo, świąd, czyraki, wypryski i łuszczyca. Może przyczynić się do złagodzenia uczucia stresu i wyczerpania. Używany jest do masażu i kąpeli, jest też uważany za doskonały oczyszczacz krwi ze względu na jego wpływ detoksykujący na wątrobę. Jest on stosowany w leczeniu żółtaczki i innych chorób wątroby [492].

## 8.6. OLEJKI ETERYCZNE OTRZYMYWANE Z KORZENI I KŁĄCZY

Ostatnią grupę omawianych olejków stanowią te otrzymywane z korzeni i kłączy. Do najpopularniejszych należą: arcydzięgiel, imbir, tatarak, irys, lubczyk i wietiw.

### 8.6.1. OLEJEK IMBIROWY

Olejek otrzymywany jest z korzenia i kłączy imbiru lekarskiego (*Zingiber officinale* Rosc), rośliny należącej do rodziny imbirowatych (*Zingiberaceae*). Prawdopodobnie pochodzi z tropikalnych regionów Azji Południowo-Wschodniej (dzisiejsze tereny północno-wschodnich Indii). W czasach średniowiecznych został wywieziony z Indii do innych części świata. Obecnie imbir rośnie ponadto w: Nigerii, Sierra Leone, Indonezji, Bangladeszu, Australii, Nepalu, Meksyku, na wyspach Fidżi i Jamajce oraz



na Haiti i Hawajach [494, 495]. Roślina ta jest jedną z najpowszechniej stosowanych przypraw i równie popularnym środkiem leczniczym.

Kłącze imbiru stosowane jest od czasów starożytnych jako lek w tradycyjnej medycynie chińskiej, indyjskiej i arabskiej. Ma ono właściwości napotne, przeciwskurczowe, wykrztuśne, pobudzające krążenie, ściągające, pobudzające apetyt, przeciwzapalne i moczopędne. Ponadto nadaje smak i ostrość żywności i napojom. Jest spożywane głównie w postaci świeżej pasty, proszku suszonego, plastrów zakonserwowanych w syropie, cukierków (krystalizowanego imbiru) lub aromatycznych herbat [496].

Imbir sadzony jest na przełomie kwietnia i maja, a zbierany po około 7–8 miesiącach (grudzień–styczeń) od posadzenia, gdy liście zaczynają żółknąć i stopniowo wędzną. Zbieranie odbywa się poprzez wykopywanie kłącza. Są one myte, a następnie suszone w celu poprawy koloru [497].

Olejek imbirowy otrzymywany jest z zastosowaniem destylacji z parą wodną wysuszonych i rozdrobnionych kłączy i korzeni imbiru. Otrzymany olejek ma charakterystyczny miodowo-korzenny zapach, który zaliczany jest do nuty dolnej (bazy). Zawartość olejku w niektórych rodzajach świeżego imbiru może być znacznie powyżej 4% w suchej masie. Jednakże destylacja wysuszonego handlowego imbiru zwykle umożliwia otrzymanie olejku z wydajnością w przedziale od 1 do 2,5%. Na wartość tę wpływa szereg czynników, które obejmują uprawę imbiru, stopień dojrzałości podczas zbiorów, metodę przygotowania i suszenia, wiek rośliny oraz w pewnym stopniu metodę destylacji. Największe wydajności olejku uzyskiwane są z częściowo rozdrobnionego imbiru pochodzącego z Nigerii [498]. Cena olejku imbirowego waha się od 113 do 130 dolarów za 1 kg [114].

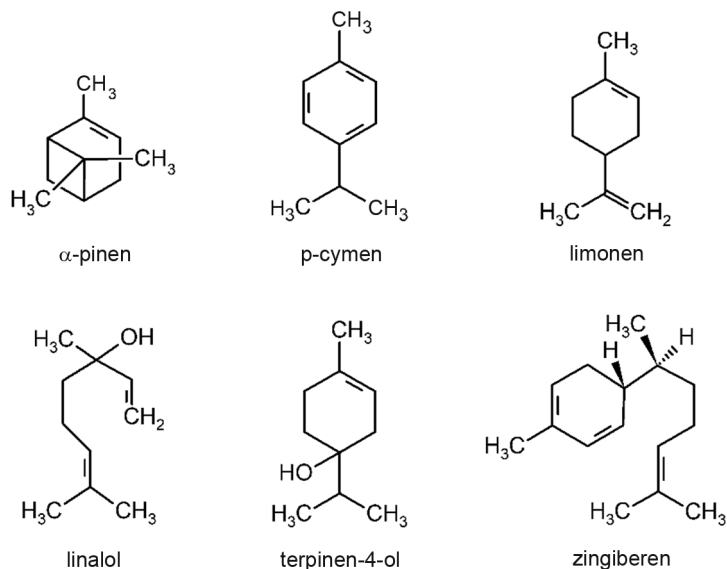
W olejku imbirowym stwierdzono obecność ponad 50 związków chemicznych. Są to związki takie jak: monoterpenuoidy, głównie felandren, kamfen, 1,8-cyneol (eukaliptol), linalol, limonen, cytral, geraniol, cytronelol, borneol, oraz seskwiterpeny, głównie  $\alpha$ -zingiberen,  $\beta$ -bisabolen,  $\beta$ -seskwifelandren i zingiberol, a także alifatyczne kwasy i aldehydy (rys. 164) [497, 499]. Wymagania stawiane olejkom otrzymanym z kłączy imbiru zawarte są w normie ISO 16928:2014 [500]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku imbirowego zaprezentowano na rys. 165.

Olejek imbirowy dobrze miesza się z innymi olejkami eterycznymi, wśród których można wymienić między innymi: cytrusowe (szczególnie cytrynowy, limonkowy i pomarańczowy), kardamonowy, cynamonowy, z żywicy benzoinowej i olibanowej, drzewa cedrowego, sandałowego i różanego, goździkowego, wetiwerowego, kolendrowy, nerolowy oraz paczulowy [501].

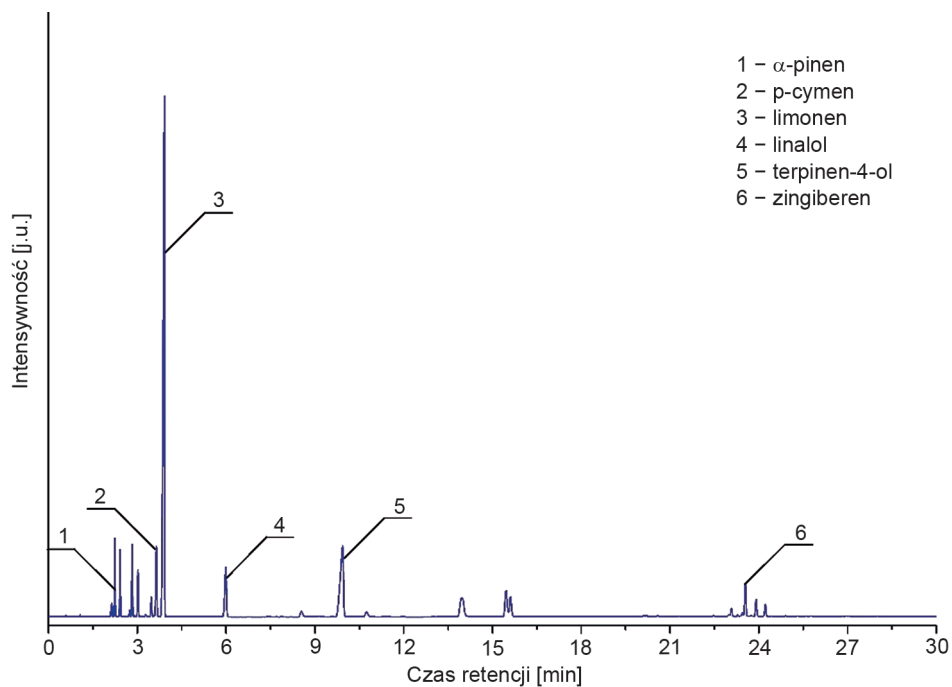
Olejek ten znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz w medycynie.

W produktach kosmetycznych można go znaleźć przede wszystkim w kosmetykach do pielęgnacji skóry, szczególnie trądzikowej (mydła, kremy, maseczki oraz środki oczyszczające). Ponadto stosowany jest również w perfumach, wodach toa-





Rys. 164. Wybrane składniki olejku imbirowego



Rys. 165. Przykładowy chromatogram handlowego olejku imbirowego

letowych, hydrolatach i kompozycjach zapachowych. W wyrobach perfumeryjnych występuje między innymi w: Euphoria Men (Calvin Klein), Challenge (Lacoste), Boss The Scent Private Accord (Hugo Boss) czy też Pure XS (paco Rabanne).

Nie ma ograniczenia w stosowalności tego olejku w produktach kosmetycznych. W jego składzie nie występują bowiem żadne związki, które uważać można za potencjalne substancje powodujące alergie. Zalecana zawartość tego olejku w koncentracji zapachowym może dochodzić do 12% [501].

Olejek imbirowy znajduje również zastosowanie jako składnik aromatyzujący w przemyśle spożywczym. Można go znaleźć między innymi w takich produktach jak: wyroby wypiekane, napoje bezalkoholowe, mieszanki przyprawowe, mrożony nabiał, lody owocowe, cukierki twarde oraz produkty mięsne. Zgodnie z danymi FEMA najwyższa zawartość olejku imbirowego w ilości 47 ppm znajduje się w wyrobach wypiekanych [501].

Olejek eteryczny z kłączy imbiru stosowany jest jako lek na obrzęk, owrzodzenia, utratę apetytu, ból brzucha, biegunkę, ból zęba, zapalenie dziąseł, w schorzeniach motorycznych, również w preparatach o działaniu przeciwwzapalnym [495].

### 8.6.2. OLEJEK WETIWEROWY

Olejek wetiwerowy otrzymywany jest z korzenia wetiwery pachnącej, zwanej palczatką nastroszoną (*Vetiveria zizanioides* Roberty), rośliny należącej do rodziny wiechlinowatych (*Poaceae*). Roślina ta pochodzi z terenów Indii, Pakistanu, Bangladeszu, Sri Lanki oraz Malezji. Obecnie rośnie w krajach o klimacie podzwrotnikowym. Głównymi producentami są Haiti, Indonezja, Gwatemala, Indie, Chiny i Brazylia. Uprawiana jest również w Malezji, Japonii, Angoli, Kongu, Argentynie, Gujanie, Jamajce, na Mauritiusie, w Hondurasie, na Filipinach i Dominikanie [502]. Światowa roczna produkcja trawy wetiwerowej szacowana jest na 250 ton [503, 504].

W wielu kulturach z korzeni trawy wetiwerowej plecione są kosze, maty i zasłony. W przypadku mat i zasłon, gdy zostaną one szczelnie utkane, stają się praktycznie wodoodporne. Natomiast na Haiti suszona trawa jest używana także jako pokrycie dachów w domach [505]. Trawa wetiwerowa jest bardzo popularna w medycynie ludowej jako antyseptyk i środek tonujący. Stosuje się ją także w leczeniu napięć nerwowych, stanów reumatycznych, zapalnych oraz napięć i bólów mięśni. Pomaga zwalczyć bezsenność.

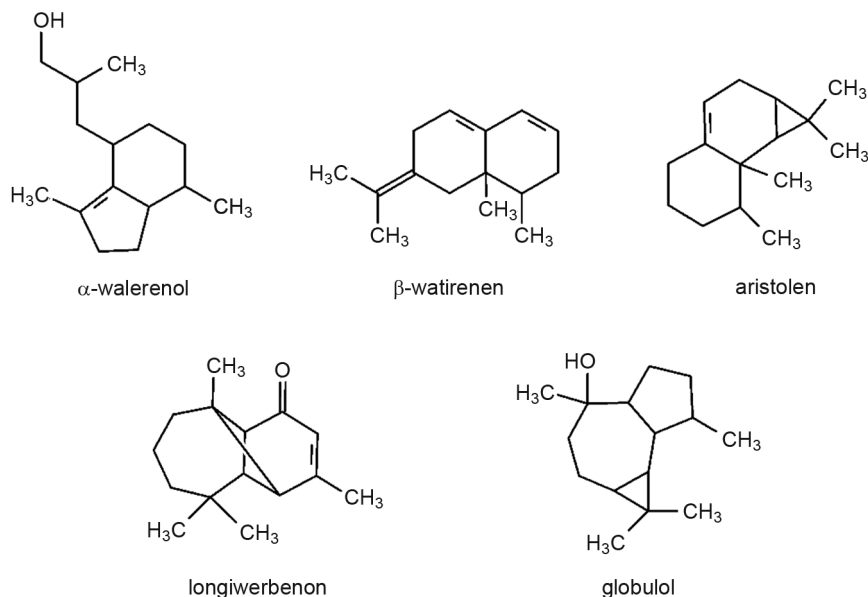
Wydajność pozyskiwania korzeni trawy wetiwerowej zależy od szeregu czynników takich jak: warunki glebowe, wiek korzeni, czas zbioru, metody suszenia i destylacji. Przeciętna wydajność korzeni może wynosić od 3–4 ton na hektar z plantacji mających dwa lata [502].

Do celów handlowych destylacja olejku z korzenia wetiwery prowadzona jest w Brazylii, Chinach, na Haiti, w Indiach, Indonezji i Republice Dominikany. Ograniczone ilości są również produkowane w Wietnamie, Salwadorze, na Madagaskarze

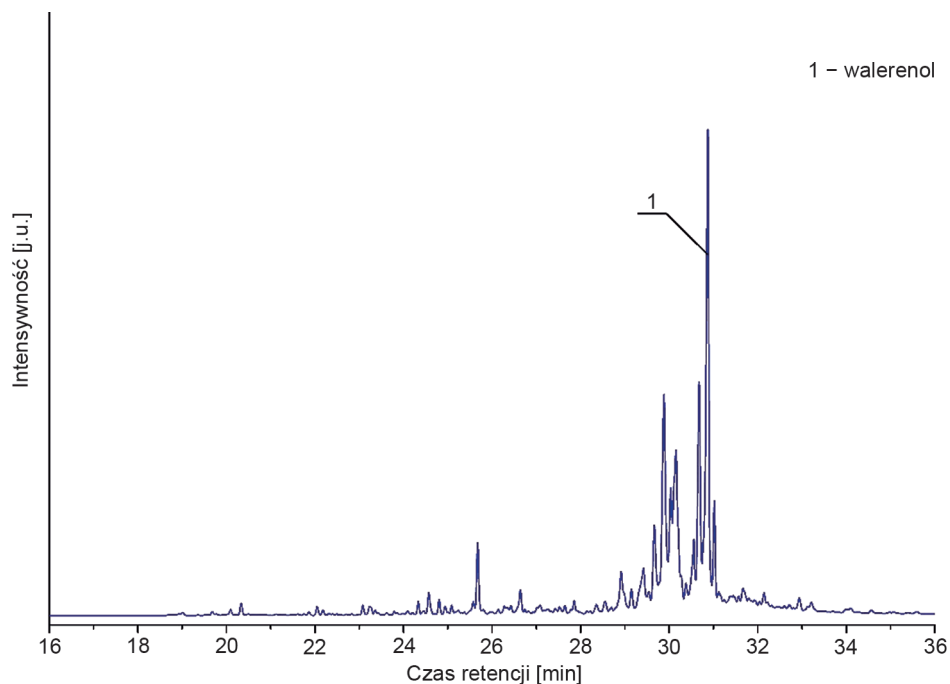
i Reunion oraz w Nepalu. Skład chemiczny olejku wetiwerowego różni się zależnie od obszaru, na którym rósł surowiec [506]. Najlepszy olejek otrzymywany jest z trawy uprawianej na wyspie Reunion i na Haiti [507]. Otrzymywany w wyniku destylacji z parą wodną wysuszonych, a następnie namoczonych w wodzie i rozdrobnionych korzeni. Ma on zapach drzewny pomimo tego, że otrzymywany jest z korzeni trawy. Roczna produkcja to około 300 ton. Wydajność pozyskiwania to ok. 2%. Cena olejku z trawy wetiwerowej to 290 dolarów za 1 kg w przypadku produktu indonezyjskiego oraz 330 dolarów, gdy pochodzi on z Haiti [114].

Olejek wetiwerowy pozyskiwany jest w procesie destylacji z parą wodną korzeni trawy wetiwerowej. Otrzymany olejek ma czerwono-brązowy kolor oraz, jak wspomniano powyżej, charakterystyczny drzewny zapach zaliczany do nuty dolnej (bazy). Po naniesieniu na bloter zapach ten wyczuwalny jest przez 400 godzin [508].

W składzie olejku z trawy wetiwerowej stwierdzono obecność ponad 50 różnych związków chemicznych należących głównie do grupy alkoholi seskwiterpenowych (30–42%), ketonów seskwiterpenowych (14–22%) oraz węglodorów seskwiterpenowych (2–4%), ponadto niewielkie ilości estrów, szczególnie alkoholi seskwiterpenowych i kwasów karboksylowych (rys. 166) [505]. Wśród wybranych związków można wymienić chociażby:  $\alpha$ -walerenol (ok. 20%),  $\beta$ -watirenen (ok. 7%), longiwerbenon (3,5%), germakren (ok. 4%), arystolen (3%), selin-6-en-4-ol (3%) and globulol (ok. 2%) [509]. Właściwości fizykochemiczne oraz skład olejku z trawy wetiwerowej zawarte zostały w normie ISO 4716:2013 [510]. Przykładowy chromatogram handlowego olejku wetiwerowego przedstawiono na rys. 167.



Rys. 166. Wybrane składniki olejku wetiwerowego



Rys. 167. Przykładowy chromatogram handlowego olejku wetiwerowego

Olejek wetiwerowy miesza się dobrze z olejkami otrzymanymi z: bergamotki, czarnego pieprzu, drzewa sandałowego, szaławii muszkatołowej, kolendry, żywicy oliwanowej, geranium, imbiru, grejpfruta, jaśminu, lawendy, cytryny, trawy cytrynowej, kwiatów pomarańczy, paczuli, róży, drzewa różanego i sandałowego, fiołków oraz z jagodlina wonnego (ylang-ylang) [505].

Olejek z trawy wetiwerowej znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych. Są to przede wszystkim preparaty do pielęgnacji skóry oraz wyroby perfumeryjne. W przypadku pierwszej grupy produktów olejek ten stosowany jest jako składnik kosmetyków przeznaczonych do skóry wrażliwej, co wynika z jego właściwości antyseptycznych, tonizujących i detoksykujących. Normalizuje on również aktywność gruczołów łojowych skóry. Działa odmładzająco na skórę i wzmacnia tkankę łączną. Olejek wetiwerowy uzupełnienia również niedobory wilgoci w odwodnionej i suchej skórze, a nawet zapobiega rozstępom [511].

Pomimo że jego typowo drzewny zapach kojarzony jest głównie z wyrobami dla mężczyzn, znajduje zastosowanie także w perfumach dla kobiet. Wśród wyrobów perfumeryjnych zawierających olejek wetiwerowy można wymienić: Boss sport (Hugo Boss), Bulgari pour homme (Bulgari), L'Anarchiste (Caron), Coco Mademoiselle (Chanel), Kenzo Pour Homme (Kenzo), Encre Noire (Lalique), Platinum Egoiste (Chanel), Chanel No. 5 (Chanel) i Eros (Versace).

Nie ma ograniczenia w stosowalności tego olejku. W jego składzie bowiem nie występują żadne związki, które uważać można za potencjalne substancje powodujące alergie. Zalecana zawartość tego olejku w koncentracie zapachowym może dochodzić do 12% [508].

Olejek wetiwerowy znajduje zastosowanie również w aromaterapii. Pomaga w leczeniu trądziku, uzależnień, lęków i zapalenia stawów. Jest również afrodyzjakiem. Stosuje się go ponadto do łagodzenia: stanów zapalnych skóry, siniaków, wyprysków, popękanej skóry stóp, infekcji paznokci, zakażeń, wyczerpania nerwowego, nerwobóli, problemów z zatokami, reumatyzmu, owrzodzeń, skurczy, pleśniawek oraz ran [505].

## LITERATURE/LITERATURA

- [1] Z. Zdrojewicz, K. Minczakowska, K. Klepacki, Rola aromaterapii w medycynie, *Family Medicine & Primary Care Review* 2014, 4(16), 387–391.
- [2] A. Jabłońska-Trypuć, R. Farbiszewski, *Sensoryka i podstawy perfumerii*, Wydawnictwo MedPharm Polska, Wrocław 2008.
- [3] W. Brud, I. Konopacka-Brud, *Podstawy perfumerii. Historia, pochodzenie i zastosowania substancji zapachowych*, Wydawnictwo Oficyna Wydawnicza MA, Łódź 2009.
- [4] Ancient Indus or Harappan Civilization, <https://www.harappa.com/> [Access 30.10.2019].
- [5] R.-M. Gattefossé, *Gattefossé's aromatherapy*, R. Tisserand (ed.), C.W. Daniel, Saffron Walden 1993, <https://archive.org/details/gattefossesaroma00rene> [Access 30.10.2019].
- [6] J. Valnet, *The practice of aromatherapy: A classic compendium of plant medicines & their healing properties*, Healing Arts Press, Rochester 1990, [https://archive.org/details/practiceofaromat00valn\\_0](https://archive.org/details/practiceofaromat00valn_0) [Access 30.10.2019].
- [7] K. Tulej de Silva (ed.), *A manual on the essential oil industry*, United Nations Industrial Development Organization, Vienna 1995.
- [8] I. Konopacka-Brud, Bezpieczeństwo stosowania olejków eterycznych w zabiegach aromaterapeutycznych – część I, <https://www.instyutaroma.pl/single-post/Bezpieczenstwo-aromaterapii-czesc-pierwsza> [Access 25.09.2018].
- [9] Information materials of IFRA, IFRA RIFM QRA, Information booklet V6.0, 2011, <https://ifrafragrance.org/> [Access 03.11.2019].
- [10] A.M. Api, D.A. Basketter, P.A. Cadby, M.-F. Cano, G. Ellis, G.F. Gerberick, P. Griem, P.M. McNamee, C.A. Ryan, R. Safford, Dermal sensitization quantitative risk assessment (QRA) for fragrance ingredients, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 52, 3–23.
- [11] Information materials of IFRA, IFRA-RIFM QRA, Information booklet V7.1, 2015, <https://ifrafragrance.org/self-regulation/standards-guidance> [Access 03.11.2019].
- [12] Kalkulator maksymalnej zawartości olejków eterycznych w produktach, Modern Soapmaking's EO CALC, <http://www.eocalc.com/enter-your-own-blend/> [Access 03.11.2019].

- 
- [13] I. Konopacka-Brud, Bezpieczeństwo aromaterapii – najważniejsza sprawa to czystość olejków eterycznych, <https://www.institutaroma.pl/single-post/Bezpieczne-olejki-eteryczne> [Access 25.09.2019].
- [14] Ustawa o kosmetykach z dnia 30 marca 2001 r Dz.U. 2001 Nr 42 poz. 473.
- [15] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego I Rady (WE) NR 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
- [16] Dyrektywa 2003/15/WE Parlamentu Europejskiego I Rady z dnia 27 lutego 2003 r. zmieniająca dyrektywę Rady 76/768/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do produktów kosmetycznych.
- [17] IFRA Standards, <https://ifrafragrance.org/self-regulation/standards-guidance> [Access 03.11.2019].
- [18] M. Hunter, Essential oils: art, agriculture, science, industry and entrepreneurship (a focus on the Asia-Pacific region), Nova Science Publishers, Inc., New York 2009.
- [19] B.M. Lawrence, Perfumer & Flavorist 34 (2009) 38.
- [20] Market demand of essential oils worldwide from 2018 to 2025 (in kilotons), <https://www.statista.com/statistics/750725/global-essential-oils-market-demand/> [Access 30.06.2019].
- [21] C. Barbieri, P. Borsotto, Essential Oils: Market and Legislation, in: Potential of Essential Oils, H.A. El-Shemy (ed.), IntechOpen, 2018, 107–127.
- [22] Global Essential Oils Market Business Growth Statistics, Trends and Key Players are DuPont, Royal DSM, Givaudan, H. Reynaud & Fils, The Lebermuth Company, dōTERRA, Young Living Essential Oils, Sensient Technologies Corporation, International Flavors & Fragrances Inc., <https://wiseawareness.com/global-essential-oils-market-business-growth-statistics-trends-and-key-players-are-dupont-royal-dsm-givaudan-h-reynaud-fils-the-lebermuth-company-doterra-young-living-essential-oils-sen/> [Access 30.06.2019].
- [23] Which countries export Essential Oils?, 2017, export, [https://oec.world/en/visualize/tree\\_map/hs92/export/show/all/3301/2017/](https://oec.world/en/visualize/tree_map/hs92/export/show/all/3301/2017/) [Access 30.06.2019].
- [24] United Nations Commodity Trade Statistics Database, <https://comtrade.un.org/db/mr/daCommoditiesResults.aspx?px=H1&cc=3301> [Access 21.12.2018].
- [25] Exporting essential oils for fragrances to Europe, <https://www.cbi.eu/market-information/natural-ingredients-cosmetics/essential-oils-fragrances/> [Access 30.04.2019].
- [26] Which countries import Essential Oils?, 2017, import, [https://oec.world/en/visualize/tree\\_map/hs92/import/show/all/3301/2017/](https://oec.world/en/visualize/tree_map/hs92/import/show/all/3301/2017/) [Access 30.06.2019].

- [27] Market demand of essential oils in the United States in 2017, by product type (in kilotons), <https://www.statista.com/statistics/973640/us-essential-oils-market-demand-by-type/> [Access 30.06.2019].
- [28] Import volume of essential oils to Europe in 2017, by oil type (in tonnes), <https://www.statista.com/statistics/435226/essential-oils-european-imports-by-type/> [Access 30.06.2019].
- [29] Leading European importers of essential oils in 2017, by oil type, <https://www.statista.com/statistics/435214/leading-european-importers-essential-oils-by-type/> [Access 30.06.2019].
- [30] Exporting essential oils for food to Europe, <https://www.cbi.eu/market-information/natural-food-additives/essentials-oils-food/> [Access 30.04.2019].
- [31] ISO 9235:2013. Aromatic natural raw materials. Vocabulary.
- [32] [https://www.umb.edu.pl/photo/pliki/farm/chemia\\_org/kosm/k-skrypt-destylacja.pdf](https://www.umb.edu.pl/photo/pliki/farm/chemia_org/kosm/k-skrypt-destylacja.pdf) [Access 30.10.2019].
- [33] [http://www.lab-szklo.com.pl/aparaty-laboratoryjne-aparat-do-destylacji-z-para-wodna,0,510\\_](http://www.lab-szklo.com.pl/aparaty-laboratoryjne-aparat-do-destylacji-z-para-wodna,0,510_) [Access 30.10.2019].
- [34] J. Deryng, Nowy aparat do oznaczania olejków w materiale roślinnym, *Acta Pol. Pharm.*, 1951, 8, 121–136.
- [35] PN-A-79011-14:1998. Koncentraty spożywcze – Metody badań – Oznaczenie zawartości olejków eterycznych.
- [36] BN-88-8192-04. Przyprawy korzenne. Oznaczenie zawartości olejków eterycznych.
- [37] Rzeczpospolita Polska. Minister Zdrowia. Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, *Farmakopea Polska VIII*, vol. 1, Warszawa 2008, 229–230.
- [38] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Aparat\\_Derynga#/media/Plik:Ap\\_Deryngax2.svg](https://pl.wikipedia.org/wiki/Aparat_Derynga#/media/Plik:Ap_Deryngax2.svg), [Access 30.10.2019].
- [39] J.F. Clevenger, Apparatus for the determination of volatile oil, *The Journal of the American Pharmaceutical Association* (1912) 1928, 4(17), 345–349 [Access 30.10.2019]. <https://doi.org/10.1002/jps.3080170407>
- [40] M. Vinatoru, T.J. Mason, I. Calinescu, Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2017, 12(97), 159–178.
- [41] A. St-Gelais, Extracting Essential Oils in the Lab, *PhytoChemia Acta* 2014, <https://www.phytochemia.com/en/2014/08/04/extracting-essential-oils-in-the-lab/> [Access 30.10.2019].
- [42] A. Fazlali, S. Moradi, H. Hamed, Studying of optimization condition of rosemary essence extraction with microwave assisted hydro-distillation method, *American Journal of Essential Oils and Natural Products* 2015, 3(1), 46–50.



- [43] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, J. Smadja, F. Chemat, An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel, *Journal of Chromatography A* 2006, 1112(1–2), 121–126, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967305024234> [Access 30.10.2019].
- [44] Z. Ziolkowski, *Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym*, WNT, Warszawa 1979.
- [45] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Techniki separacyjne*, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2010.
- [46] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Aparat\\_Graefego#/media/Plik:Aparat\\_Graefego.svg](https://pl.wikipedia.org/wiki/Aparat_Graefego#/media/Plik:Aparat_Graefego.svg) [Access 30.10.2019].
- [47] S. Barua, R. Gopalakrishnan, V. Veer, Extraction, Purification and Characterisation of Insecticidal Compounds from Plants, in: *Herbal Insecticides, Repellents and Biomedicines: Effectiveness and Commercialization*, Springer, India 2016, 101–115. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-2704-5>
- [48] A. Boryniec, S. Chudzyński, S. Porejko, S. Malinowski, *Technologia chemiczna organiczna*, vol. II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1958.
- [49] R. Klimek, *Olejki eteryczne*, Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957.
- [50] R. Yadav, N. Yadav, *International Journal Of Pharmaceutics & Drug Analysis* 4 (2016) 266.
- [51] S.S. Handa, S.P.S. Khanuja, G. Longo, D.D. Rakesh (eds.), *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*, United Nations Industrial Development Organization and the International Centre for Science and High Technology, 2008.
- [52] *Herbs, spices and essential oils. Post-harvest operations in developing countries*, UNIDO and FAO 2005, [https://www.unido.org/sites/default/files/2009-10/Herbs\\_spices\\_and\\_essential\\_oils\\_0.pdf](https://www.unido.org/sites/default/files/2009-10/Herbs_spices_and_essential_oils_0.pdf) [Access 30.10.2019].
- [53] K.H.C. Başer, Essential oil extraction from natural products by conventional methods, paper presented at TBAM-ICSNMDO Training Course on Quality Improvement of Essential Oils, 15–19 November 1999, Eskigehir, Turkey, 1–21.
- [54] S. Kumar, A. Kumar, R. Kumar, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 8 (2019) 2228.
- [55] K.H.C. Başer, G. Buchbauer (eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*, CRC Press, London 2010.
- [56] R. Waters, Coldpressed citrus oil recovery, ASME 1993 Citrus Engineering Conference, March 25, 1993, Lakeland, Florida.
- [57] A. Arce, A. Soto, *Tree and Forestry Science and Biotechnology*, 2 (2008), 1.
- [58] Citrus processing, <http://www.bertuzzi.it/citrus> [Access 30.10.2018].

- [59] 4757 Bertuzzi CitroRap high speed rotating drums scrape for oranges, <http://www.andershornstein.se/machines/machines-for-food-processing-industry/processing-machines/4757-bertuzzi-citrorap-high-speed-rotating-drums-scrape-for-oranges/1662/?images=1> [Access 30.10.2018].
- [60] Birillatrice – Sfumatrice, <https://www.indelicatotech.com/birillatrice-sfumatrice-azs-204> [Access 30.10.2018].
- [61] N. Bousbia, Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires, PhD thesis, Universite D'avignon Et Des Pays De Vaucluse, 2011.
- [62] The FCM whole citrus juice extractor, American Society of Mechanical Engineers March 24, 1983.
- [63] M.L. Suter, M.R. Jackson, J.M. Carvalho, G.W. Schrader, K.G. Socha, Patent US 2006/0037498 A1 (2006).
- [64] M.L. Suter, K.G. Socha, Patent US 2006/0037496 A1 (2006).
- [65] G.W. Schrader, J.M. Carvalho, Patent US 7156016 B2 (2007).
- [66] Introduction to citrus, 9236\_bfbi-introduction-to-citrus.pdf [Access 30.01.2019].
- [67] J.W. Kesterson, R.J. Braddock, P.G. Crandall, *Perfumer & Flavorist* 4 (1979) 9.
- [68] Brown Oil Extractor, <https://www.brown-intl.com/Brown/media/Brown-PDFs/MDL-BOE-NF-Brochure-8-1-18.pdf> [Access 30.01.2019].
- [69] R.C. Bushman, Patent US 4470344 (1984).
- [70] Lemon Juice From Argentina and Mexico, U.S. International Trade Commission, [https://www.usitc.gov/publications/701\\_731/pub4418.pdf](https://www.usitc.gov/publications/701_731/pub4418.pdf) [Access 30.11.2018].
- [71] F.K. Holbrook, D.R. James, Patent US 3952647 (1976).
- [72] Thi Kieu Tiên Do, F. Hadji-Minaglou, S. Antoniotti, X. Fernandez, Authenticity of essential oils, *Trends in Analytical Chemistry* 2015, 66, 146–157.
- [73] PN-A-86948. Olejki eteryczne – metody badań.
- [74] Rzeczpospolita Polska. Minister Zdrowia. Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, *Farmakopea Polska*, ed. VI, Warszawa 2002.
- [75] Rzeczpospolita Polska, Minister zdrowia, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, *Farmakopea Polska*, ed. VII, Warszawa 2006.
- [76] E. Guenther, *The Essential oils. Volume one. History-origin in plant production-analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc., 1955.
- [77] E. Hahn-Deinstrop, *Applied Thin-Layer Chromatography*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

- [78] R. Kasprzykowska, A.S. Kołodziejczyk, E. Jankowska, K. Stachowiak, *Preparatyka i analiza związków naturalnych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2014.
- [79] P.J. Marriott, R. Shellie, C. Cornwell, Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils, *Journal of Chromatography A* 2001, 936, 1–22.
- [80] B. Plutowska, *Wykorzystanie technik instrumentalnych do oceny jakości organoleptycznej i rozróżniania destylatów rolniczych i miodów*, PhD thesis, Politechnika Gdańska, 2008.
- [81] D. Kilcast, *Instrumental Assessment of Food Sensory Quality*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [82] P. Rubiolo, B. Sgorbini, E. Liberto, C. Cordero, C. Bicchi, Essential oils and volatiles sample preparation and analysis. A review, *Flavour and Fragrance Journal* 2010, 25, 282–290.
- [83] P.Q. Tranchida, I. Bonaccorsi, P. Dugo, L. Mondello, G. Dugo, Analysis of Citrus essential oils state of the art and future perspectives. A review, *Flavour and Fragrance Journal* 2012, 27, 98–123.
- [84] L. Mondello, A. Casilli, P.Q. Tranchida, L. Cicero, P. Dugo, G. Dugo, Comparison of fast and conventional GC analysis for citrus essential oils, *Journal of Agricultural And Food Chemistry* 2003, 51, 5602–5606.
- [85] L. Mondello, R. Shellie, A. Casilli, P.Q. Tranchida, P. Marriott, G. Dugo, Ultra-fast essential oil characterization by capillary GC on a 50  $\mu\text{m}$  ID column, *Journal of Separation Science* 2004, 27, 699–702.
- [86] M. Kijeńska, Kiedy identyczne oznacza identyczne, *Chemik* 2010, 10(64), 631–640.
- [87] J.-M. Dimandja, S. Stanfill, J. Grainger, D. Patterson, Jr., Application of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC $\times$ GC) to the Qualitative Analysis of Essential Oils, *Journal of High Resolution Chromatography* 2000, 23(3), 208–214.
- [88] MAPs and essential oils from Nepal, Market Analysis And Market Entry Strategy In the German Market, [http://www.tepc.gov.np/tepc\\_pub/2017\\_MAPs%20and%20Essential%20Oils\\_German%20Market.pdf](http://www.tepc.gov.np/tepc_pub/2017_MAPs%20and%20Essential%20Oils_German%20Market.pdf) [Access 30.04.2019].
- [89] E. Sendra, *Foods* 5 (2016) 43.
- [90] J. Fernández-López, M. Viuda-Martos, *Foods* 7 (2018) 56.
- [91] MAPs and essential oils from Nepal, Market Analysis And Market Entry Strategy In the French Market, [http://www.tepc.gov.np/tepc\\_pub/2017\\_MAPs%20and%20Essential%20Oils\\_French%20Market.pdf](http://www.tepc.gov.np/tepc_pub/2017_MAPs%20and%20Essential%20Oils_French%20Market.pdf) [Access 30.04.2019].
- [92] MAPs and essential oils from Nepal, Market Analysis And Market Entry Strategy In the USA Market, [http://www.tepc.gov.np/tepc\\_pub/](http://www.tepc.gov.np/tepc_pub/)

- 2017\_MAPs%20and%20Essential%20Oils\_American%20Market.pdf [Access 30.04.2019].
- [93] Essential oils and oleoresins market insider, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/Monthly%20Report%20%20essentialOctober%202016.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/Monthly%20Report%20%20essentialOctober%202016.pdf) [Access 30.01.2019].
- [94] M. Dreger, K. Wielgus, *Herba Polonica* 59 (2013) 142.
- [95] MAPs and essential oils from Nepal, Market Analysis And Market Entry Strategy In the China Market, [http://www.tepc.gov.np/tepc\\_pub/2017\\_MAPs%20and%20Essential%20Oils\\_%20Chinese%20market.pdf](http://www.tepc.gov.np/tepc_pub/2017_MAPs%20and%20Essential%20Oils_%20Chinese%20market.pdf) [Access 30.04.2019].
- [96] A. Naeem, T. Abbas, T.M. Ali, A. Hasnain, *Annals of Short Reports* 1 (2018) 1006.
- [97] Exporting essential oils for aromatherapy to Europe, <https://www.cbi.eu/market-information/natural-ingredients-cosmetics/essential-oils-aromatherapy/> [Access 30.04.2019].
- [98] CBI Product Factsheet: Aromatherapy in Europe, [https://www.cbi.eu/sites/default/files/market\\_information/researches/product-factsheet-europe-aromatherapy.pdf](https://www.cbi.eu/sites/default/files/market_information/researches/product-factsheet-europe-aromatherapy.pdf) [Access 30.04.2019].
- [99] B. Ali, N. Ali Al-Wabel, S. Shams, A. Ahamad, S. Alam Khan, F. Anwar, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 5 (2015) 601.
- [100] Aromatherapy: characteristics of the market, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/Aromatherapy%20-%20characteristics%20of%20the%20market.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/Aromatherapy%20-%20characteristics%20of%20the%20market.pdf) [Access 20.11.2018].
- [101] MAPs and essential oils from Nepal, Market Analysis And Market Entry Strategy In the India Market, [http://www.tepc.gov.np/tepc\\_pub/2017\\_MAPs%20and%20Essential%20Oils\\_Indian%20Market.pdf](http://www.tepc.gov.np/tepc_pub/2017_MAPs%20and%20Essential%20Oils_Indian%20Market.pdf) [Access 30.04.2019].
- [102] K.H.C. Başer, A. Altıntaş, M. Kürkcüoğlu, *HerbalE Gram* 96 (2012) 40.
- [103] P. Wing, *Healing Essentials Aromatherapy Newsletter* 7 (2007) 1.
- [104] N. Kovatcheva, V.D. Zheljzakov, T. Astatkie, *HortScience* 46 (2011) 710.
- [105] D. Petersen, *Essential Oil of Rose*, American College of Healthcare Sciences 1986.
- [106] N. Kovacheva, K. Rusanov, I. Atanassov, *Biotechnol. & Biotechnol. Eq.* 24 (2010) 1793.
- [107] *Rosa Damascena Essential Oil; Flower concrete; Leaf concrete*, [http://www.highlandessentialoils.co.za/1\\_PDS\\_Rosa\\_Damascena.pdf](http://www.highlandessentialoils.co.za/1_PDS_Rosa_Damascena.pdf) [Access 22.07.2018].
- [108] D. Boutelier (ed.), *Roses. 2012 Herb of the Year. An Herb Society of America Essential Guide*, The Herb Society of America, 2011.
- [109] K.G.D. Babu, B. Singh, V.P. Joshi, V. Singh, *Flavour Fragr. J.* 17 (2002) 136.
- [110] K.H.C. Başer, M. Kürkcüoğlu, T. Özek, *Perfumer & Flavorist* 28 (2003) 34.

- [111] Rose Oil, [http://www.synbiowatch.org/wp-content/uploads/2016/04/Rose\\_Oil\\_CS\\_ETC.pdf](http://www.synbiowatch.org/wp-content/uploads/2016/04/Rose_Oil_CS_ETC.pdf) [Access 20.08.2018].
- [112] Essential Oils Market In Bulgaria, [http://inteliagro.bg/Files/32cdebd5-0c6a-482d-b903-3aee72878f7aBulgarian\\_Essential\\_Oils\\_Market\\_2017\\_ENG.pdf](http://inteliagro.bg/Files/32cdebd5-0c6a-482d-b903-3aee72878f7aBulgarian_Essential_Oils_Market_2017_ENG.pdf) [Access 20.08.2018].
- [113] Rose, IFEAT Socio Economic Sub-Committee On The Importance Of Specific Naturals To The Livelihoods Of Those Involved In Their Production, [https://ifeat.org/wp-content/uploads/2018/05/rose\\_se\\_report.pdf](https://ifeat.org/wp-content/uploads/2018/05/rose_se_report.pdf) [Access 20.08.2018].
- [114] Essential Oils Spring 2019 Market Report, Ultra International B.V., [http://ultranl.com/ultracms/wp-content/uploads/MR-Spring-2019\\_DS.pdf](http://ultranl.com/ultracms/wp-content/uploads/MR-Spring-2019_DS.pdf) [Access 17.04.2019].
- [115] Rose oil (rosa damascena), Bulgaria, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1024951.html> [Access 22.07.2018].
- [116] N. Nedkov, A. Dobreva, N. Kovacheva, V. Bardarov, A. Velcheva, Bulg. J. Agric. Sci. 15 (2009) 318.
- [117] M. Moein, F. Karami, H. Tavallali, Y. Ghasemi, Iran. J. Pharm. Sci. 6 (2010) 59.
- [118] K.J. Naquvi, S.H. Ansari, M. Ali, A.K. Najmi, J. of Pharmacog. and Phytochem. 2 (2014) 177.
- [119] ISO 9842:2003. Oil of rose (*Rosa x damascena* Miller).
- [120] I. Konopacka-Brud, Beauty Forum, 12 (2014) 62.
- [121] Olejek różany, <http://www.drbeta.pl/olejek-rozany-313.html> [Access 22.07.2018].
- [122] Pale Rose, <https://www.centerchem.com/Products/DownloadFile.aspx?FileID=6817> [Access 22.07.2018].
- [123] J. Jitendra, T. Vineeta, K. Ashok, K. Brijesh, P. Singh, IJRPC 2 (2012) 294.
- [124] Rose oil (rosa centifolia), Egypt, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1101131.html> [Access 30.08.2018].
- [125] M. Jawaharlal, M. Ganga, K. Padmadevi, V. Jegadeeswari, S. Karthikeyan, A technical guide on carnation, <http://www.agritech.tnau.ac.in/horticulture/pdf/A%20Technical%20Guide%20On%20Carnation.pdf> [Access 22.07.2018].
- [126] The Biology of *Dianthus caryophyllus* L. (Carnation), [http://www.ogtr.gov.au/internet/ogtr/publishing.nsf/Content/5DCF28AD2F3779C4CA257D4E001819B9/\\$File/biology-carnation2015.pdf](http://www.ogtr.gov.au/internet/ogtr/publishing.nsf/Content/5DCF28AD2F3779C4CA257D4E001819B9/$File/biology-carnation2015.pdf) [Access 22.07.2018].
- [127] A.H. El-Ghorab, M.H. Mahgoub, M. Bekheta, JEOP 9 (2006) 214.
- [128] *Dianthus caryophyllus* flower oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1616171.html> [Access 22.07.2018].
- [129] A.E. Al-Snafi, IOSR Journal Of Pharmacy 7 (2017) 61.
- [130] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Neroli, <http://www.sustpro.com/upload/16250/documents/124/Neroli%20aceite.pdf> [Access 22.07.2018].

- [131] E. Palazzolo, V.A. Laudicina, M.A. Germanà, *Current Organic Chemistry* 17 (2013) 3042.
- [132] I. Bonaccorsi, D. Sciarrone, L. Schipilliti, A. Trozzi, H.A. Fakhry, G. Dugo, *Natural Product Communications* 6 (2011) 1009.
- [133] Neroli oil, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/es1618991.html> [Access 22.07.2018].
- [134] E. Sarrou, P. Chatzopoulou, K. Dimassi-Theriou, I. Therios, *Molecules* 18 (2013) 10639.
- [135] W. Dhifi, W. Mnif, N. Jelali, M. El Beyrouthy, N. Ben Salem, *Acta Hortic.* 997 (2013) 195.
- [136] ISO 3517:2012. Essential oil of neroli (*Citrus aurantium* L., syn. *Citrus amara* Link, syn. *Citrus bigaradia* Loisel, syn. *Citrus vulgaris* Risso),
- [137] <https://ecospa.pl/produkt/olejek-neroli-5-ekologiczny> [Access 23.07.2018].
- [138] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Ylang ylang, <http://www.ipsbmassagetherapy.com/wordpress/wp-content/uploads/2010/01/Ylang-ylang.pdf> [Access 23.07.2018].
- [139] S. Mahr, Ylang-ylang, [https://rvacg.weebly.com/uploads/7/4/4/3/74431619/cananga\\_odorata.pdf](https://rvacg.weebly.com/uploads/7/4/4/3/74431619/cananga_odorata.pdf) [Access 23.07.2018].
- [140] Ylang Ylang Oil The essential oil of the flowers of *Cananga odorata*, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/YLANG%20YLANG%20OIL%20%20The%20essential%20oil%20of%20the%20flowers%20of%20Cananga%20odorata.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/YLANG%20YLANG%20OIL%20%20The%20essential%20oil%20of%20the%20flowers%20of%20Cananga%20odorata.pdf) [Access 23.07.2018].
- [141] C. Benini, M. Ringuet, J.-P. Wathelet, G. Lognay, P. du Jardin, M.-L. Fauconnier, *Flavour Fragr. J.* 27 (2012) 356.
- [142] Ylang ylang flower oil, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/es1012152.html> [Access 22.07.2018].
- [143] Loh Teng Hern Tan, Learn Han Lee, Wai Fong Yin, Chim Kei Chan, Habsah Abdul Kadir, Kok Gan Chan, Bey Hing Goh, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 2015 (2015) 1.
- [144] E.M. Gaydou, R. Randriamiharisoa, J.-P. Bianchini, *J. Agric. Food Chem.* 34 (1986) 481.
- [145] P. Minh Giang, P. Tong Son, *Am. J. Essent. Oil. Nat. Prod.* 4 (2016) 9.
- [146] ISO 3063:2004. Oil of ylang-ylang (*Cananga odorata* (Lam.) Hook. f. et Thomson forma genuine).
- [147] J. Rizzo Gnatta, P. Petrone Piason, C. de Lion Botero Couto Lopes, N.M. Brunet Rogenski, M.J. Paes da Silva, *Rev. esc. enferm. USP* 48 (2014) 492.
- [148] T.K. Lim, *Syringa vulgaris*, in: *Edible Medicinal and Non Medicinal Plants*, Springer, Dordrecht 2014, 541.

- [149] Lilac, <http://pinetrees.com/wp-content/uploads/2016/08/LILAC-Info-Packet.pdf> [Access 23.07.2018].
- [150] V.A. Kurkin, *Chem Nat. Compd.* 39 (2003) 123.
- [151] S.Y. Oh, H.D. Shin, S.J. Kim, J. Hong, *J Chromatogr. A.* 1183 (2008) 170.
- [152] Olejek z lilaka pospolitego – właściwości i zastosowanie w kosmetyce, <https://blog.sanaja.pl/skladniki-kosmetykow/olejek-z-lilaka-pospolitego/> [Access 20.09.2018].
- [153] S. Battaglia, *Essential Oil Monograph – Lavender*, 2016.
- [154] Lavender production, <http://www.nda.agric.za/docs/brochures/essoils/lavender.pdf> [Access 20.09.2018].
- [155] Lavender. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/7-Socio-Economic-Report-LAVENDER.pdf> [Access 20.08.2018].
- [156] V.D. Zheljzkov, C.L. Cantrell, T. Astatkie, E. Jeliaskova, *J. Oleo. Sci.* 62 (2013) 195.
- [157] S. Stanev, T. Zagorcheva, I. Atanassov, *Bulg. J. Agric. Sci.* 22 (2016) 584.
- [158] I. Ognyanov, *Perfumer & Flavorist* 8 (1983/1984) 24.
- [159] Lavender oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1007471.html> [Access 22.07.2018].
- [160] T. Zagorcheva, S. Stanev, K. Rusanov, I. Atanassov, *Agr. Sci. Tech.* 5 (2013) 459.
- [161] ISO 3515:2002. Oil of lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.).
- [162] E.F.K. Denny, *Perfumer & Flavorist* 6 (1981) 23.
- [163] H.M.A. Cavanagh, J.M. Wilkinson, *Australian Infection Control* 10 (2005) 35.
- [164] S.E. Allured, *Perfumer and Flavorist* 1 (1977) 35.
- [165] Lavandin oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618861.html> [Access 22.07.2018].
- [166] N. Kara, H. Baydar, *Turk. J. Field. Crops.* 18 (2013) 58.
- [167] ISO 3054:2017. Essential oil of lavandin Abrial (*Lavandula angustifolia* Mill. × *Lavandula latifolia* Medik.), French type.
- [168] A. Öztürk, H. Özbek, *Eur. J. Gen. Med.* 2 (2005) 159.
- [169] Md.A. Uddin, M. Shahinuzzaman, Md.S. Rana, Z. Yaakob, *IJPSR* 8 (2017) 895.
- [170] B.P. Baker, J.A. Grant, R. Malakar-Kuenen, *Cloves & Clove Oil Profile*, <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/56120/clove-oil-MRP-NYSIPM.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Access 20.09.2018].
- [171] Clove bud oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1014452.html> [Access 23.07.2018].
- [172] H.J. Sohilait, *Sci. J. Chem.* 3 (2015) 95.



- [173] ISO 3142:1997. Oil of clove buds [*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et Perry, syn. *Eugenia caryophyllus* (Sprengel) Bullock et S. Harrison].
- [174] P. Milind, C. Dev, IRJP 3 (2012) 59.
- [175] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Orange, <http://www.ipsbmassagetherapy.com/wordpress/wp-content/uploads/2010/04/Orange.pdf> [Access 20.08.2018].
- [176] Sweet orange peel oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1655021.html> [Access 20.08.2018].
- [177] ISO 3140:2011. Oil of sweet orange [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck], obtained by physical extraction of the peel.
- [178] A. Kędzia, B. Kochańska, A. Kusiak, A.W. Kędzia, M. Wierzbowska, E. Kwapisz, *Postępy Fitoterapii* 2 (2011) 89.
- [179] S. Battaglia, *Essential Oil Monograph – Lemon*, 2017.
- [180] Lemon Oil/Lime Oil, [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem\\_back\\_ground/exsumpdf/lemonlimeoils\\_508.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_back_ground/exsumpdf/lemonlimeoils_508.pdf) [Access 20.08.2018].
- [181] M. Sawamura, U.-S. Son, H.-S. Choi, M.-S.L. Kim, N.T.L. Phi, M. Fears, C. Kumagai, *International Journal of Aromatherapy* 14 (2004) 27.
- [182] Lemon oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618881.html> [Access 20.08.2018].
- [183] ISO 855:2003. Oil of lemon [*Citrus limon* (L.) Burm. f.], obtained by expression.
- [184] A.B. Hsouna, N.B. Halima, S. Smaoui, N. Hamdi, *Lipids in Health and Disease* 16 (2017) 146.
- [185] G. Bertuzzi, B. Tirillini, P. Angelini, R. Venanzoni, *European Journal of Medicinal Plants* 3 (2013) 1.
- [186] S.M. Njoroge, H. Koaze, P.N. Karanja, M. Sawamura, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9790.
- [187] V. Gupta, K. Kohli, P. Ghaiye, P. Bansal, A. Lather, *International Journal of Phytotherapy Research* 1 (2011) 8.
- [188] W.O. Okunowo, O. Oyedeji, L.O. Afolabi, E. Matanmi, *American Journal of Plant Sciences* 4 (2013) 1.
- [189] O.M. Vasek, L.M. Cáceres, E.R. Chamorro, G.A. Velasco, *Journal of Natural Products*, 8 (2015) 16.
- [190] Grapefruit oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1651151.html> [Access 20.08.2018].
- [191] ISO 3053:2004. Oil of grapefruit (*Citrus x paradisi* Macfad.), obtained by expression.
- [192] A. Verzera, A. Trozzi, F. Gazea, G. Ciccirello, A. Cotroneo, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 206.
- [193] M. Navarra, C. Mannucci, M. Delbò, G. Calapai, *Frontiers in Pharmacology* 6 (2015) 1.



- [194] Bergamot Oil, IFEAT Socio Economic Impact Study Of The Naturals, [https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/12/bergamot\\_SE\\_report.pdf](https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/12/bergamot_SE_report.pdf) [Access 20.08.2018].
- [195] G. Maruca, G. Laghetti, R. Mafrica, D. Turiano, K. Hammer, J. Environ. Sci. Eng. A 6 (2017) 22.
- [196] Assessment report on Citrus bergamia Risso et Poiteau, aetheroleum, [http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Herbal\\_-\\_HMPC\\_assessment\\_report/2011/10/WC500116814.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Herbal_-_HMPC_assessment_report/2011/10/WC500116814.pdf) [Access 20.08.2018].
- [197] ISO 3520:1998. Oil of bergamot [Citrus aurantium L. subsp. bergamia (Wight et Arnott) Engler], Italian type.
- [198] Bergamot oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1039621.html> [Access 20.08.2018].
- [199] P. Forlot, P. Pevet, The Journal of Essential Oil Research 24 (2102) 195.
- [200] A. Kędzia, A.W. Kędzia, Postępy Fitoterapii 18 (2017) 178.
- [201] B.B. Darjazi, International Journal of Agriculture Innovations and Research 3 (2014) 2319.
- [202] S.J.A. Orozco, J.E. Epperson, Journal of Food Distribution Research 39 (2008) 1.
- [203] F.M.C. Gamarra, L.S. Sakanaka, E.B. Tambourgi, F.A. Cabral, Braz. J. Chem. Eng. 23 (2006) 147.
- [204] M.S. Gomes, M. das G. Cardoso, M.J. Soares, L.R. Batista, S.M.F. Machado, M.A. Andrade, C.M.O. de Azeredo, J.M. Valério Resende, L.M.A. Rodrigues, American Journal of Plant Sciences 5 (2014) 299.
- [205] Lime oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618911.html> [Access 20.08.2018].
- [206] ISO 3519:2005. Oil of lime distilled, Mexican type (Citrus aurantifolia (Christm.) Swingle).
- [207] D. Reeve, D. Arthur, Perfumer & Flavorist 27 (2002) 20.
- [208] Mandarin oil Italy, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618921.html> [Access 20.08.2018].
- [209] M. Sawamura, N. Thi Minh Tu, Y. Onishi, E. Ogawa, H.-S. Choi, Biosci. Biotechnol. Biochem. 68 (2004) 1690.
- [210] H. Boudries, S. Loupassaki, Y. Ladjal Ettoumi, S. Souagui, M. Bachir Bey, N. Nabet, A. Chikhoun, K. Madani, M. Chibane, International Food Research Journal 24 (2017) 1782.
- [211] ISO 3528:2012. Essential oil of mandarin, Italian type (Citrus reticulata Blanco).
- [212] J. San-Miguel-Ayanz, D. de Rigo, G. Caudullo, T. Houston Durrant, A. Mauri, (eds.), European Atlas of Forest Tree Species, Publication Office of the European Union, Luxembourg 2016.

- [213] F. Sela, M. Karapandzova, G. Stefkov, S. Kulevanova, Macedonian pharmaceutical bulletin 57 (2011) 43.
- [214] I. Salamon, P. Petruska, IJPER 51 (2017) S479.
- [215] ISO 8897:2010. Oil of juniper berry (*Juniperus communis* L.).
- [216] J. Kozłowska, A. Kaczmarkiewicz, N. Stachowiak, A. Sionkowska, Cosmetics 4 (2017) 36.
- [217] *Juniperus communis* fruit oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1029741.html> [Access 20.08.2018].
- [218] N. Agrawal, A.S. Choudhary, M.C. Sharma, M.P. Dobhal, Chem. Biodivers. 8 (2011) 223.
- [219] *Litsea cubeba* fruit oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1032592.html> [Access 20.08.2018].
- [220] L. Si, Y. Chen, X. Han, Z. Zhan, S. Tian, Q. Cui, Y. Wang, Molecules 17 (2012) 7057.
- [221] ISO 3214:2000. Oil of *Litsea cubeba* (*Litsea cubeba* Pers.).
- [222] Y. Wang, Z.-T. Jiang, R. Li, Eur. Food Res. Technol. 228 (2009) 865.
- [223] T. Bhuiya, P. Singh, S.K. Mukherjee, J. Trop. Med. Plants. 11 (2010) 179.
- [224] N.W. Callan, M.P. Westcott, J.B. Miller, S. Wall-MacLane, Anise (*Pimpinella anisum* L.), [http://agresearch.montana.edu/warc/previous\\_warc\\_research/Anise.pdf](http://agresearch.montana.edu/warc/previous_warc_research/Anise.pdf) [Access 20.10.2018].
- [225] WHO monographs on selected medicinal plants, vol. 3, World Health Organization 2007, <https://www.who.int/medicines/publications/traditional/MedPlantsMonograph3.pdf> [Access 21.10.2018].
- [226] A. Shojaii, M. Abdollahi Fard, ISRN Pharmaceutics (2012).
- [227] H. Ullah, A. Mahmood, B. Honermeier, Pak. J. Bot. 46 (2014) 1859.
- [228] N.K. Leela and T.M. Vipin, Aniseed, in: Chemistry of Spices, V.A. Parthasarathy (ed.), Biddles Ltd, King's Lynn 2008, 331–342.
- [229] Anise seed oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1027991.html> [Access 20.10.2018].
- [230] Assessment report on *Pimpinella anisum* L., fructus and *Pimpinella anisum* L., aetheroleum, [https://www.ema.europa.eu/documents/herbal-report/final-assessment-report-pimpinella-anisum-l-fructus-pimpinella-anisum-l-aetheroleum\\_en.pdf](https://www.ema.europa.eu/documents/herbal-report/final-assessment-report-pimpinella-anisum-l-fructus-pimpinella-anisum-l-aetheroleum_en.pdf) [Access 30.10.2018].
- [231] ISO 3475:2002. Oil of aniseed (*Pimpinella anisum* L.).
- [232] A. Orav, A. Raal, E. Arak, Nat. Prod. Res. 22 (2008) 227.
- [233] *Illicium verum* Hook. f. Seed Leaflets – Danida Forest Seed Centre (DFSC), [http://dfsc.dk/pdf/Seedleaflets/Illicium%20verum\\_52\\_int.pdf](http://dfsc.dk/pdf/Seedleaflets/Illicium%20verum_52_int.pdf) [Access 28.10.2018].
- [234] D. Chouksey, P. Sharma, R.S. Pawar, Der Pharmacia Sinica 1 (2010) 1.
- [235] B. Chempakam, S. Balaji, Star Anise, in: Chemistry of Spices, V.A. Parthasarathy (ed.), Biddles Ltd, King's Lynn 2008, 319–330.

- [236] ISO 11016:1999. Oil of star anise, Chinese type (*Illicium verum* Hook. f.).
- [237] Star anise seed oil china, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1101481.html> [Access 20.10.2018].
- [238] Synthetic Biology: Livelihoods and Biodiversity. Star Anise, [http://www.etcgroup.org/files/Final\\_CBD\\_Star%20Anise\\_case\\_study\\_TA.pdf](http://www.etcgroup.org/files/Final_CBD_Star%20Anise_case_study_TA.pdf) [Access 20.10.2018].
- [239] J. Begum, M.N.I. Bhuiyan, J.U. Chowdhury, M.N. Hoque, M.N. Anwar, Bangladesh J. Microbiol. 25 (2008) 85.
- [240] A. Kędzia, M. Ziółkowska-Klinkosz, A. Wojtaszek-Słomińska, A.W. Kędzia, A. Kusiak, A. Włodarkiewicz, Postępy Fitoterapii 1 (2013) 3.
- [241] J. Sedláková, B. Kocourková, L. Lojková, V. Kubáň, HORT. SCI. 30 (2003) 73.
- [242] Caraway seed oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1028851.html> [Access 20.10.2018].
- [243] K. Seidler-Łożykowska, B. Kędzia, E. Karpińska, J. Bocianowski, Acta Scientiarum. Agronomy 35 (2013) 495.
- [244] ISO 8896:2016. Essential oil of caraway (*Carum carvi* L.).
- [245] A.K. Sachan, D.R. Das, M. Kumar, J. Chem. Pharm. Res. 8 (2016) 529.
- [246] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Geranium, [https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles-essentielles/FICHES\\_PLANTES&HUILES/geranium-pelargonium/Essential-Oil-Geranium.pdf](https://www.doc-developpement-durable.org/file/Huiles-essentielles/FICHES_PLANTES&HUILES/geranium-pelargonium/Essential-Oil-Geranium.pdf) [Access 20.08.2018].
- [247] Geranium Oil Profile, <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/56128/geranium-oil-MRP-NYSIPM.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Access 20.08.2018].
- [248] Geranium. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/5-Socio-Economic-Report-GERANIUM.pdf> [Access 20.08.2018].
- [249] Geranium oil, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/Geranium%20oil.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/Geranium%20oil.pdf) [Access 23.07.2018].
- [250] S. Battaglia, Essential Oil Monograph – Geranium, 2017.
- [251] Geranium oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1033011.html> [Access 20.08.2018].
- [252] Data sheet – Geranium and Rose Geranium, <https://naturalingredient.org/wp/wp-content/uploads/DATA-SHEET-GERANIUM.pdf> [Access 23.07.2018].
- [253] ISO 4731:2012. Essential oil of geranium (*Pelargonium x ssp.*).
- [254] M.R. Narayana, E.V.S. Prakasa Rao, B.R. Rajeswara Rao, K.P. Sastry, Pafai Journal 8 (1986) 25.
- [255] I.E. Cock, M.J. Cheesman, Oceania: Antidepressant Medicinal Plants, in: Herbal Medicine in Depression, C. Grosso (ed.), Springer, 2016, 483–527.

- [256] J. Jones, Lemon myrtle, Herb Federation of New Zealand, <https://herbs.org.nz/wp-content/uploads/2016/04/lemonmyrtle.pdf> [Access 30.10.2018].
- [257] Backhousia citriodora Lemon Scented Myrtle, Friends of Geelong Botanic Gardens, <http://friendsgbg.org.au/uploads/images/Plants-in-Focus/Backhousia%20citriodora.Rachel%20Hawker.PiF.2018-11.1.150.PS.pdf> [Access 30.10.2018].
- [258] Backhousia citriodora f. muell. leaf oil, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/es1068281.html> [Access 30.10.2018].
- [259] Y. Sultanbawa, Lemon Myrtle (Backhousia citriodora) Oils, in: Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety, V.R. Preedy (ed.), Academic Press, 2016, 517–521.
- [260] I.A. Southwell, M. Russell, R.L. Smith, D.W. Archer, Journal of Essential Oil Research 12 (2000) 735.
- [261] E.V. Lassak, Revision of Backhousia citriodora Essential Oil Standard, Rural Industries Research and Development Corporation, 2012.
- [262] J. Doran, D. Lea and D. Bush, Assessing Myrtle Rust in a Lemon Myrtle Provenance Trial, Rural Industries Research and Development Corporation, 2012.
- [263] A. Kędzia, A.W. Kędzia, H. Ostrowski-Meissner, J. Wiśniewska, Postępy Fitoterapii 3 (2018) 164.
- [264] Citronella oil, [https://smallb.sidbi.in/sites/default/files/knowledge\\_base/citronella\\_oil.pdf](https://smallb.sidbi.in/sites/default/files/knowledge_base/citronella_oil.pdf) [Access 20.08.2018].
- [265] A. Wany, S. Jha, V.K. Nigam, D.M. Pandey, Inter. J. Adv. Res. 1 (2013) 504.
- [266] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Citronella, [https://pdfsecret.com/queue/essential-oil-of-the-month-citronella-ipsb-massage-therapy-center\\_5a1dfef2d64ab217dbc07f1a\\_pdf?queue\\_id=-1](https://pdfsecret.com/queue/essential-oil-of-the-month-citronella-ipsb-massage-therapy-center_5a1dfef2d64ab217dbc07f1a_pdf?queue_id=-1) [Access 20.08.2018].
- [267] Citronella. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/3-Socio-Economic-Report-CITRONELLA.pdf> [Access 20.08.2018].
- [268] A Handbook on... Lemongrass, Neem, Citronella, <http://www.janhitfoundation.in/pdf/others/Manual%20on%20MAPs.pdf> [Access 10.10.2018].
- [269] Citronella, Post Harvest Technology, <http://nhb.gov.in/pdf/aroma/citronella/cit011.pdf> [Access 10.10.2018].
- [270] Citronella oil, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/es1655071.html> [Access 20.08.2018].
- [271] A. Singh, A. Kumar, Inter. J. Biotech. Biochem. 13 (2017) 139.
- [272] ISO 3848:2001. Oil of citronella, Java type.
- [273] Lemongrass production, <http://www.nda.agric.za/docs/Brochures/ProGuiLemonGrass.pdf> [Access 20.08.2018].

- [274] P.P. Joy, B.P. Skaria, S. Mathew, G. Mathew, A. Joseph, P.P. Sreevidya, Lemongrass, Kerala Agricultural University Aromatic and Medicinal Plants Research Station, 2006.
- [275] Lemongrass oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1025531.html> [Access 20.08.2018].
- [276] A.F. Mansour, R.M. Fikry, M.M. Saad, A.M. Mohamed, Int. J. Food Nutr. Sci. 4 (2015) 29.
- [277] ISO 3217:1974. Oil of lemongrass (*Cymbopogon citratus*).
- [278] Palmarosa Harvesting, <https://www.google.com/search?q=palmarosa+oil+pdf&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b> [Access 22.08.2018].
- [279] S. Gingade, T.S. Varghese, P. Manivel, Cultivation of Palmarosa, Anand Press, Anand, Gujarat 2014.
- [280] Palmarosa oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1009591.html> [Access 22.08.2018].
- [281] Promila, Inter. J. Chem. Stud. 6 (2018) 1311.
- [282] B.R.R. Rao, P.N. Kaul, K.V. Syamasundar, S. Ramesh, Industrial Crops and Products 21 (2005) 121.
- [283] ISO 4727:1988. Oil of palmarosa (*Cymbopogon martinii* (Roxburgh) W. Watson var. *motia*).
- [284] B.M. Lawrence, Perfumer & Flavorist 38 (20013) 26.
- [285] R.S. Verma, L. Rahman, R.K. Verma, A. Chauhan, A.K. Yadav, A. Singh, J. Med. Aromat. Plants 1 (2010) 13.
- [286] Peppermint production, <https://www.daff.gov.za/Daffweb3/Portals/0/Brochures%20and%20Production%20guidelines/Production%20Guidelines%20Peppermint.pdf> [Access 20.08.2018].
- [287] J.J. Broderick, Perfumer & Flavorist 18 (1993) 51.
- [288] Peppermint & Peppermint Oil Profile, <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/56135/peppermint-oil-MRP-NYSIPM.pdf?sequence=1&isAllowed=y> [Access 20.08.2018].
- [289] A.K. Sachan, D.R. Das, MD. Shuaib, S.S. Gangwar, R. Sharma, IJPCBS 3 (2013) 834.
- [290] Peppermint oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618961.html> [Access 20.08.2018].
- [291] S. Alankar, Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research 2 (2009) 27.
- [292] M. Mahboubi, N. Kazempour, Songklanakarin J. Sci. Technol. 36 (2014) 83.
- [293] ISO 856:2006. Oil of peppermint (*Mentha x piperita* L.).
- [294] Nilofer, A.K. Singh, S. Singh, S.P. Gangwar, M. Singh, R. Singh, A. Yadav, IJAAR 6 (2015) 82.
- [295] MINT, CORN, <https://www.herbalpedia.com/MINT,%20CORn.pdf> [Access 20.09.2018].

- [296] An Overview of *Mentha arvensis* Production, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/An%20overview%20of%20Mentha%20arvensis.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/An%20overview%20of%20Mentha%20arvensis.pdf) [Access 29.09.2018].
- [297] Mint. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/2-Socio-Economic-Report-MINT.pdf> [Access 20.08.2018].
- [298] Cornmint oil, India, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1591181.html> [Access 20.09.2018].
- [299] M.H. Boelens, *Perfumer & Flavorist* 18 (1993) 27.
- [300] ISO 9776:1999. Oil of *Mentha arvensis*, partially dementholized (*Mentha arvensis* L. var. *piperascens* Malinv. and var. *glabrata* Holmes).
- [301] M. Akram, M. Uzair, N. Shamshad Malik, A. Mahmood, N. Sarwer, A. Madni, H.M. Asif, *J. Med. Plants Res.* 5 (2011) 4499.
- [302] S. Kokkini, D. Vokou, *Economic Botany* 43 (1989) 192.
- [303] Spearmint *Mentha spicata* L., [http://accs.uaa.alaska.edu/files/invasive-species/Mentha\\_spicata\\_BIO\\_MESP3.pdf](http://accs.uaa.alaska.edu/files/invasive-species/Mentha_spicata_BIO_MESP3.pdf) [Access 20.09.2018].
- [304] M. Snoussi, E. Noumi, N. Trabelsi, G. Flamini, A. Papetti, V. De Feo, *Molecules* 20 (2015) 14402.
- [305] Spearmint oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1618971.html> [Access 20.09.2018].
- [306] R.S. Chauhana, M.K. Kaul, A.K. Shahi, Arun Kumar, G. Ram, A. Tawa, *Industrial Crops and Products* 29 (2009) 654.
- [307] ISO 3033:1988. Oil of spearmint (*Mentha spicata* Linnaeus).
- [308] P. Chakrapani, K. Venkatesh, B. Chandra Sekhar Singh, B. Arun Jyothi, Prem Kumar, P. Amareshwari., A. Roja Rani, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 21 (2013) 7.
- [309] Essential Oil of Patchouli, [https://files.achs.edu/mediabank/files/achs\\_patchouli\\_monograph.pdf](https://files.achs.edu/mediabank/files/achs_patchouli_monograph.pdf) [Access 22.08.2018].
- [310] T.A. van Beek, D. Joulain, *Flavour Fragr. J.* 33 (2018) 6.
- [311] S. Battaglia, *Essential Oil Monograph – Patchouli*, 2016.
- [312] Patchouli oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1031631.html> [Access 20.08.2018].
- [313] V. Sundaresan, S.P. Singh and A.N. Mishra, A K. Shasany, M.P. Darokar, A. Kalra, A.A. Naqvi, *J. Ess. Oil Res.* 21 (2009) 220.
- [314] ISO 3757:2002. Oil of patchouli (*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.).
- [315] H.G. Ramya, V. Palanimuthu, Singla Rachna, *Agric Eng Int: CIGR Journal* 15 (2013) 243.
- [316] R. Bahtiyarca Bagdat, B. Cosge, *J. of Fac. of Agric.* 21 (2006) 116.

- [317] Lemon balm production, <https://www.daff.gov.za/Daffweb3/Portals/0/Brochures%20and%20Production%20guidelines/Production%20Guidelines%20Lemon%20Balm.pdf> [Access 22.08.2018].
- [318] Lemon balm, <https://www.herbalpedia.com/lemon%20balm-hoy%20profile.pdf> [Access 22.08.2018].
- [319] Melissa oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1024891.html> [Access 20.08.2018].
- [320] A.S. Shalaby, S. El-Gengaihi, M. Khattab, J. Essen. oil res. 7 (1995) 667.
- [321] Lemon Balm: An Herb Society of America Guide, [http://www.herbsociety.org/file\\_download/inline/d7d790e9-c19e-4a40-93b0-8f4b45a644f1](http://www.herbsociety.org/file_download/inline/d7d790e9-c19e-4a40-93b0-8f4b45a644f1) [Access 22.08.2108].
- [322] Rosemary production, <https://www.nda.agric.za/docs/Brochures/ProGuiRosemary.pdf> [Access 22.08.2018].
- [323] G. Flamini, P.L. Cioni, I. Morelli, M. Macchia, L. Ceccarini, J. Agric. Food Chem. 50 (2002) 3512.
- [324] Rosemary & Rosemary Oil Profile, <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/56138/rosemary-oil-MRP-NYSIPM.pdf?sequence=1> [Access 22.08.2018].
- [325] Rosemary oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1653321.html> [Access 20.08.2018].
- [326] S. Battaglia, Essential Oil Monograph – Rosemary, 2017.
- [327] T. Wolski, E. Hołderna-Kędzia, A. Ludwiczuk, Postępy Fitoterapii 4 (2001) 6.
- [328] C. Boutekedjiret, F. Bentahar, R. Belabbes and J.M. Bessière, Flavour Fragr. J. 18 (2003) 481.
- [329] ISO 1342:2012. Essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.).
- [330] A. Porte, R.L.O. Godoy, L.H. Maia-Porte, Rev. Bras. Pl. Med., Campinas 15 (2013) 438.
- [331] V.D. Zheljzkov, T. Astatkie, S. Shiwakoti, S. Poudyal, T. Horgan, N. Kovatcheva, A. Dobрева, Hortscience 49 (2014) 785.
- [332] E. Hać-Szymańczuk, E. Lipińska, S. Błażej, K. Bieniak, Bromat. Chem. Toksykol. XLIV (2011) 667.
- [333] ISO 11165:1995. Dried sage (*Salvia officinalis* L.) – Specification.
- [334] Sage oil sardinia, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1584621.html> [Access 22.08.2018].
- [335] H. Said-Al Ahl, M.S. Hussein1, A.S.H. Gendy, K.G. Tkachenko, International Journal of Plant Research 1 (2015) 119.
- [336] G. Zawisłak, Herba Polonica 60 (2014) 13.
- [337] F.S. Sharopov, P. Satyal, W.N. Setzer, M. Wink, Am. J. Ess. Oils Nat. Prod. 3 (2015) 26.
- [338] H. Baydar, M.K. Sangun, S. Erbas, N. Kara, TEOP 16 (2013) 39.



- [339] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Clary Sage, <http://www.ipsbmassagetherapy.com/wordpress/wp-content/uploads/2010/09/Essential-Oil-Clary-Sage.pdf> [Access 20.08.2018].
- [340] Clary sage oil, France, <http://www.thegoodscentscopy.com/data/es1018512.html> [Access 20.08.2018].
- [341] N.W. Callan, M.P. Westcott, S. Wall-MacLane, J.B. Miller, Clary sage (*Salvia sclarea* L.), [http://agresearch.montana.edu/warc/previous\\_warc\\_research/Clary%20sage.pdf](http://agresearch.montana.edu/warc/previous_warc_research/Clary%20sage.pdf) [Access 20.08.2018].
- [342] E. Hać-Szymańczuk, E. Lipińska, A. Chlebowska-Śmigiel, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 577 (2014) 53.
- [343] K. Singletary, Nutrition Today 45 (2010) 129.
- [344] O.E. Özkan, K. Güney, M. Gür, E.S. Pattabanoğlu, E. Babat, M.M. Khalifa, Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research 51 (2017) 205.
- [345] D.M. Brady, S. Copp, "Oil of Oregano" [http://catalog.designsforhealth.com/assets/itemresources/OilofOregano\\_TechSheetREV9.16.pdf](http://catalog.designsforhealth.com/assets/itemresources/OilofOregano_TechSheetREV9.16.pdf) [Access 20.09.2018].
- [346] ISO 13171:2016. Essential oil of oregano [*Origanum vulgare* L. subsp. *hirtum* (Link) letsw].
- [347] N.S. Harini, J. Pharm. Sci. & Res. 6 (2014) 127.
- [348] Basil production, <https://www.nda.agric.za/docs/Brochures/ProGuiBasil.pdf> [Access 11.08.2018].
- [349] A. Viña, E. Murillo, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 744.
- [350] S.E. Sajjadi, DARU 14 (2006) 128.
- [351] K. Koba, P.W. Poutouli, C. Raynaud, J.-P. Chaumont, K. Sanda, Bangladesh J. Pharmacol. 4 (2009) 1.
- [352] ISO 11043:1998. Oil of basil, methyl chavicol type (*Ocimum basilicum* L.).
- [353] A. Muráriková, A. Tažký, J. Neugebauerová, A. Planková, J. Jampílek, P. Mučaji, P. Mikuš, Molecules 22 (2017) 1221.
- [354] R.V. Prasanth, V.K. Ravi, P.V. Varsha, S. Satyam, Med. Aromat. Plants 3 (2014) 164.
- [355] Thyme production, <https://www.daff.gov.za/daffweb3/Portals/0/Brochures%20and%20Production%20guidelines/Production%20Guidelines%20Thyme.pdf> [Access 20.08.2018].
- [356] ISO 6754:1996. Dried thyme (*Thymus vulgaris* L.) – Specification.
- [357] White thyme oil, <http://www.thegoodscentscopy.com/data/es1034961.html> [Access 22.10.2018].
- [358] H. Javed, S. Erum, S. Tabassum, F. Ameen, Journal of Asian Scientific Research 3 (2013) 974.
- [359] O. Borugă, C. Jianu, C. Mișcă, I. Goleț, A.T. Gruia, F.G. Horhat, Journal of Medicine and Life 7 (2014) 56.
- [360] P. Satyal, B.L. Murray, R.L. McFeeters, W.N. Setzer, Foods 5 (2016) 70.



- [361] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Petitgrain, [kalasgems.com/Newsletters/Petitgrain.pdf](http://kalasgems.com/Newsletters/Petitgrain.pdf) [Access 20.08.2018].
- [362] Petitgrain. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/6-Socio-Economic-Report-PETITGRAIN.pdf> [Access 20.08.2018].
- [363] Petitgrain oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1619021.html> [Access 20.08.2018].
- [364] ISO 8901:2003. Oil of bitter orange petitgrain, cultivated (*Citrus aurantium* L.).
- [365] ISO 3064:2015. Essential oil of petitgrain, Paraguayan type (*Citrus aurantium* L. var. *Paraguay* (syn. *Citrus aurantium* var. *bigaradia* Hook f.)).
- [366] M. Gniewosz, K. Kraśniewska, O. Kosakowska, K. Pobiega, I. Wolska, *Herba Pol* 63 (2017) 18.
- [367] J. Zhang, M. An, H. Wu, R. Stanton, D. Lemerle, *Allelopathy Journal* 25 (2010) 313.
- [368] Eucalyptus Globulus. An overview of some important essential oils and other naturals, IFEAT Socio Economic Impact Study, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/8-Socio-Economic-Report-EUCALYPTUS-GLOBULUS.pdf> [Access 20.08.2018].
- [369] Eucalyptus globulus oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1002862.html> [Access 20.08.2018].
- [370] M.N. Boutkhatem, F. Amine, A. Kameli, F. Saidi, K. Walid, S. Mohamed, *Inter. Lett. Chem. Phys. Astron.* 36 (2014) 303.
- [371] A. Song, Y. Wang, Y. Liu, *Asian Journal of Traditional Medicines.* 4 (2009) 134.
- [372] P.A. Subramanian, A. Gebrekidan, K. Nigussie, *J. Pharmac. Biomed. Sci.* 17 (2012) 1.
- [373] ISO 770:2002. Crude or rectified oils of Eucalyptus globulus (*Eucalyptus globulus* Labill.).
- [374] E. Bejar, *Botanical Adulterants Bulletin* (2017) 1.
- [375] J. Tellier Johnson, *Handy, Healing Tee Trea Oil*, Mind Publishing Inc. 2010.
- [376] B. Kędzia, J. Alkiewicz, S. Han, *Postępy Fitoterapii* 2 (2000) 36.
- [377] Tea tree oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1018092.html> [Access 20.08.2018].
- [378] P.H. Hart, C. Brand, C.F. Carson, T.V. Riley, R.H. Prager, J.J. Finlay-Jones, *Inflamm. res.* 49 (2000) 619.
- [379] D. Larson, S.E. Jacob, *Dermatitis* 23 (2012) 48.
- [380] ISO 4730:2004. Oil of Melaleuca, terpinen-4-ol type (Tea Tree oil).
- [381] R.L. Davis, The Australian tea tree oil industry, conference proceedings, IFEAT International Conference “Australia and New Zealand: Essential Oils and Aroma Chemicals – Production and Markets”, Sydney, November 2–6, 2003, 29–40.

- [382] Niaouli Essential oil Madagascar, <http://www.albertvieille.com/en/products/113-niaouli-essential-oil-madagascar.html> [Access 20.08.2018].
- [383] P.A.R. Ramanoelina, J.P. Bianchini, E. Gaydou, J. Essent. Oil Res. 20 (2008) 261.
- [384] M.B. Rayamajhi, M.F. Purcell, T.K. Van, T.D. Center, P.D. Pratt, G.R. Buckingham, Biological Control Of Invasive Plants In The Eastern United States, United States Department of Agriculture 2002, [https://www.fs.fed.us/foresthealth/technology/pdfs/BiocontrolsOfInvasivePlants02\\_04.pdf](https://www.fs.fed.us/foresthealth/technology/pdfs/BiocontrolsOfInvasivePlants02_04.pdf) [Access 20.08.2018].
- [385] Niaouli oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1047821.html> [Access 20.08.2018].
- [386] P.A.R. Ramanoelina, J.P. Bianchini, M. Andriantsiferana, J. Viano, E. Gaydou, J. Essent. Oil Res. 4 (1992) 657.
- [387] L.H. Schmidt, L.T.T. Thuy, Melaleuca cajuputi Powell. Seed Leaflet 2004, 92.
- [388] CBI Product Factsheet: Essential Oils Indonesia for the German Market, [https://www.cbi.eu/sites/default/files/market\\_information/researches/2016\\_cbi\\_ipd\\_pfs\\_essential\\_oils\\_from\\_indonesia\\_for\\_the\\_german\\_market\\_-\\_final.pdf](https://www.cbi.eu/sites/default/files/market_information/researches/2016_cbi_ipd_pfs_essential_oils_from_indonesia_for_the_german_market_-_final.pdf) [Access 22.10.2018].
- [389] Melaleuca leucadendron cajuputi oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1585441.html> [Access 20.08.2018].
- [390] L.C.A. Barbosa, C.J. Silva, R.R. Teixeira, R.M.S.A. Meira, A.L. Pinheiro, Agriculturae Conspectus Scientificus 78 (2013) 11.
- [391] I. Budiadi, T. Hiroaki, S. Sunarto, Y. Kanazawa, Eurasian J. For. Res. 8 (2005) 15.
- [392] Master data/monograph – Gaultheria procumbens (American wintergreen), [http://www.newpharma.ch/sites/default/files/newpharma/pdf/New\\_Pharma\\_Gaultheria\\_procumbens\\_monograph\\_eng-0407.pdf](http://www.newpharma.ch/sites/default/files/newpharma/pdf/New_Pharma_Gaultheria_procumbens_monograph_eng-0407.pdf) [Access 20.08.2018].
- [393] Wintergreen oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1035212.html> [Access 20.08.2018].
- [394] M. Valussi, IJPHA 4 (2015) 43.
- [395] R.S.R. Menon, International Journal of Science and Research 6 (2017) 1539.
- [396] G. Marsella, Chem. Matters 5 (1993) 4.
- [397] A.E. Al-Snafi, IOSR Journal Of Pharmacy 6 (2016) 66.
- [398] Cypress leaf oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1004291.html> [Access 28.09.2018].
- [399] ISO 20809:2017. Essential oil of cypress (*Cupressus sempervirens* L.).
- [400] M. Boukhris, G. Regane, T. Yangui, S. Sayadi, M. Bouaziz, Journal of Arid Land Studies 22 (2012) 329.
- [401] M.F. Khan, T. Ahamad, P. Rawat P, Insights in Biomedicine 2 (2017) 1.

- [402] S.F. Nabavi, A. Di Lorenzo, M. Izadi, E. Sobarzo-Sánchez, M. Daglia, S.M. Nabavi, *Nutrients* 7 (2015) 7729.
- [403] R.K. Maheshwari, A. Chauhan, A. Gupta, S. Sharma, *IJPRBS* 2 (2013) 131.
- [404] Cinnamon leaf oil, Ceylon, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1028072.html> [Access 30.10.2018].
- [405] A. Chakraborty, V. Sankaran, M. Ramar, D.R. Chellappan, *JCPS* 8 (2015) 476.
- [406] P.P. Joy, J. Thomas, S. Mathew, K.K. Ibrahim, *Journal of Medicinal and Aromatic Plants Sciences* 20 (1998) 401.
- [407] ISO 3524:2003. Oil of cinnamon leaf, Sri Lanka type (*Cinnamomum zeylanicum* Blume).
- [408] V. Radulescu, C. Saviuc, C. Chifriuc, E. Oprea, D.C. Ilies, L. Marutescu, V. Lazar, *Rev. Chim.* 62 (2011) 69.
- [409] Picea abies leaf oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1095481.html> [Access 22.10.2018].
- [410] Picea mariana (Mill.) B.S.P., [https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/TechSheets/SoftwoodNA/pdf\\_files/piceamareng.pdf](https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/TechSheets/SoftwoodNA/pdf_files/piceamareng.pdf) [Access 20.08.2018].
- [411] P. Wing, *Healing Essentials Aromatherapy Newsletter* 7 (2012) 1.
- [412] K. Padecky, *Essential Oil of the Month: Spruce*, <http://www.ipsbmassage.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/01/Aromatherapy-Article-Spruce.pdf> [Access 16.08.2018].
- [413] A. Koçak, Ö. Kılıç, *Journal of Agricultural Science and Technology B* 4 (2014) 209.
- [414] Picea mariana leaf oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1095471.html> [Access 20.08.2018].
- [415] A. Zhiri, D. Baudoux, *Chemotyped essential oils and their synergies, Inspired Development*, 2005.
- [416] R. Nurzyńska-Wierdak, *Annales UMCS XXV* (2015) 19.
- [417] A. Judžentienė, J. Šližytė, A. Stiklienė, E. Kupčinskienė, *Chemija* 17 (2006) 67.
- [418] Scotch pine needle oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1019031.html> [Access 22.10.2018].
- [419] A. Judžentienė, E. Kupčinskiene, *J. Essent. Oil Res.* 20 (2008) 26.
- [420] M. Sporek, *Proceedings of ECOpole* 8 (2014) 437.
- [421] P. Kuźma, A. Balcer, P. Staniszewski, M.W. Obiedziński, *ABiD* 1 (2014) 47.
- [422] Abies alba needle oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1026931.html> [Access 22.10.2018].
- [423] J.-C. Chalchat, L. Sidibé, Z. Maksimović, S.D. Petrovic, M.S. Gorunovic, *J. Essent. Oil Res.* 13 (2001) 288.
- [424] T. Katsuki, K. Rushforth, D. Zhang, *Abies sibirica*. The IUCN Red List of Threatened Species, 2011: e.T42299A10681312. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2011-2.RLTS.T42299A10681312.en> [Access 22.10.2018].
- [425] Ch. Oyun, J. Bat-Erdene, *Mong. J. Agric. Sci.* 21 (2017) 53.

- [426] Fir needle oil, Siberia, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1005151.html> [Access 22.09.2018].
- [427] M. Clark, Australia's Sandalwood Industry. An overview and analysis of research needs, <https://www.agrifutures.com.au/wp-content/uploads/publications/06-131.pdf> [Access 20.08.2018].
- [428] S. Battaglia, Essential Oil Monograph – Sandalwood, 2016.
- [429] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Sandalwood, <http://www.ipsbmassage.com/wordpress/wp-content/uploads/2009/11/Sandalwood.pdf> [Access 20.08.2018].
- [430] Sandalwood oils, [http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market\\_Data\\_and\\_Information/Market\\_information/Market\\_Insider/Essential\\_Oils/Sandalwood%20oils.pdf](http://www.intracen.org/uploadedFiles/intracenorg/Content/Exporters/Market_Data_and_Information/Market_information/Market_Insider/Essential_Oils/Sandalwood%20oils.pdf) [Access 20.08.2018].
- [431] Sandalwood, [http://www.synbiowatch.org/wp-content/uploads/2016/04/Sandalwood\\_CS\\_ETC.pdf](http://www.synbiowatch.org/wp-content/uploads/2016/04/Sandalwood_CS_ETC.pdf) [Access 20.08.2018].
- [432] Sandalwood oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1010871.html> [Access 22.09.2018].
- [433] U. Subasinghe, M. Gamage, D.S. Hettiarachchi, *Journal of Forestry Research* 24 (2013) 127.
- [434] ISO 3518:2002. Oil of sandalwood (*Santalum album* L.).
- [435] S.L.F. Sarrazin, R.B. Oliveira, J.G.S. Maia, R.H.V. Mourão, *Eur. J. Medic. Plants* 12 (2016) 1.
- [436] A. Silva Santosa, A.M. de Souza Antunes, L.A. d'Avila, *Perfumer & Flavorist* 29 (2004) 38.
- [437] N. Amusant, A. Digeon, L. Descroix, O. Bruneau, V. Bezard, J. Beauchène, *Bois et Forêts des Tropiques* 326 (2015) 57.
- [438] Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora. *Aniba Rosaeodora*, <https://www.cites.org/sites/default/files/eng/com/pc/19/E19-16-04.pdf> [Access 20.09.2018].
- [439] S.T. Ohashi, L. dos S. Rosa, J.A. Santana, *Perfumer & Flavorist* 22 (1997) 1.
- [440] Bois de rose oil, Brazil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1002051.html> [Access 22.09.2018].
- [441] ISO 3761:2005. Oil of rosewood, Brazilian type (*Aniba rosaeodora* Ducke or *Aniba parviflora* (Meisn.) Mez.).
- [442] S. Price, L. Price, *Aromatherapy for health Professionals*, Churchill Livingstone, London 1999.
- [443] J. Lawless, *The encyclopedia of essential Oils*, Thorsons, London 2002.
- [444] S. Battaglia, Essential Oil Monograph: Atlas Cedarwood, 2019.
- [445] P.M. Pijut, *Journal of Arboriculture* 26 (2000) 218.
- [446] E.F. Gilman, D.G. Watson, *Juniperus virginiana*: Eastern Redcedar, <https://edis.ifas.ufl.edu/pdffiles/ST/ST32700.pdf> [Access 20.09.2018].
- [447] E. Semen, S. Hiziroglu, *Am. J. Environ. Sci.* 1 (2005) 133.

- [448] C.D. Stewart, C.D. Jones, W.N. Setzer, *Am. J. Ess. Oils Nat. Prod.* 2 (2014) 17.
- [449] Cedarwood Oil. 8000-27-9, [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem\\_background/exsumpdf/cedarwood\\_oil\\_508.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/cedarwood_oil_508.pdf) [Access 20.09.2018].
- [450] Cedarwood oil, Virginia, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1002992.html> [Access 22.09.2018].
- [451] GC/MS Batch Number: C70101, [https://www.planttherapy.com/test\\_reports/Cedarwood%20Virginian%20C70101.pdf](https://www.planttherapy.com/test_reports/Cedarwood%20Virginian%20C70101.pdf) [Access 20.09.2018].
- [452] ISO 4724:2004. Oil of cedarwood, Virginian (*Juniperus virginiana* L.).
- [453] A.M. Saab, F.Y. Harb, W.A. Koenig, *Minerva Biotec* 17 (2005) 159.
- [454] A. Fidah, N. Salhi, M. Rahouti, B. Kabouchi, M. Ziani, M. Aberchane, A. Famiri, *Maderas. Ciencia y tecnología* 18 (2016) 567.
- [455] Atlas cedarwood oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1028531.html> [Access 30.10.2018].
- [456] A. Uehara, B. Tommis, E. Belhassen, B. Satrani, M. Ghanmi, N. Baldovini. *Phytochemistry* 144 (2017) 208.
- [457] M. Paoli, A.-M. Nam, V. Castola, J. Casanova, A. Bighelli, *Chemistry & Biodiversity* 8 (2011) 344.
- [458] A. Kędzia, A. Kusiak, B. Kochańska, Ł. Lassmann, A. Wojtaszek-Słomińska, A. Gębska, *Postępy Fitoterapii* 3 (2015) 135.
- [459] A.K. Chaudhary, S. Ahmad, A. Mazumder, *Pharmacognosy Journal* 23 (2011) 12.
- [460] *Cedrus deodara*, [http://www.worldagroforestry.org/treedb/AFTPDFS/Cedrus\\_deodara.PDF](http://www.worldagroforestry.org/treedb/AFTPDFS/Cedrus_deodara.PDF) [Access 30.10.2018].
- [461] E. Awad, A.S. Awaad, M.A. Esteban, *Fish & Shellfish Immunology* 43 (2015) 43.
- [462] S. Gupta, A. Walia, R. Malan, *JPSR* 8 (2011) 2010.
- [463] S. Kumar, A. Kumar, R. Kumar, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 8 (2019) 2228.
- [464] Cedarwood oil, Himalaya, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1031791.html> [Access 30.10.2018].
- [465] D. Singh, S.K. Agarwal, *Journal of Chemical Ecology* 14 (1988) 1145.
- [466] S. Guo, Z. Geng, W. Zhang, J. Liang, C. Wang, Z. Deng, S. Du, *Int. J. Mol. Sci.* 17 (2016) 1836.
- [467] B.J. Stubbs, A. Specht, D. Brushett, *J. Essent. Oil Res.* 16 (2004) 200.
- [468] R. Hamidpour, S. Hamidpour, M. Hamidpour, M. Shahlari, *IJCRI* 4 (2013) 86.
- [469] A. Kędzia, A.W. Kędzia, *Postępy Fitoterapii* 3 (2009) 147.
- [470] D. Ponomarev, H. Mettee, *Chem. Edu. J.* 18 (2016).
- [471] Camphor oil white, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1002432.html> [Access 20.09.2018].
- [472] Camphor and camphor oil, <http://thaihealingalliance.com/wp-content/uploads/Benefits-of-camphor-oil.pdf> [Access 20.10.2018].

- [473] H. Hussain, A. Al-Harrasi, A. Al-Rawahi, J. Hussain, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2013.
- [474] Frankincense And Myrrh, IFEAT/IFRA Socio Economic Impact Study Of The “Naturals”, <https://ifeat.org/wp-content/uploads/2017/08/Socio-Economic-Report-Frankincense-and-Myrrh.pdf> [Access 20.08.2018].
- [475] K.B. Rameshkumar, Science India (2014) 44.
- [476] Frankincense oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1004051.html> [Access 20.20.2018].
- [477] A. Al-Harrasi, S. Al-Saidi, Molecules 13 (2008) 2181.
- [478] T. Liyanage, T. Madhujith, K.G.G. Wijesinghe, Tropical Agricultural Research 28 (2017) 270.
- [479] Cinnamon & Cinnamon Oil Profile, <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/56117/cinnamon-MRP-NYSIPM.pdf?sequence=1> [Access 22.10.2018].
- [480] Cinnamon bark oil, Ceylon, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1022811.html> [Access 22.10.2018].
- [481] K. Haddi, L.R.A. Faroni, E.E. Oliveira, Cinnamon Oil, in: Green Pesticides Handbook. Essential Oils for Pest Control, L.M.L. Nollet (ed.), Hamir Singh Rathore, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2017, 117–150.
- [482] P.V. Rao, S.H. Gan, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2014.
- [483] Cardamom processing, <http://lib.icimod.org/record/12450/files/1930.pdf> [Access 29.10.2018].
- [484] E. Noumi, M. Snoussi, M.M. Alreshidi, P-D. Rekha, K. Saptami, L. Caputo, L. De Martino, L.F. Souza, K. Msaada, E. Mancini, G. Flamini, A. Al-sieni, V. De Feo, Molecules 23 (2018) 2818.
- [485] Cardamom, <http://agritech.tnau.ac.in/banking/PDF/Cardamom.pdf> [Access 29.10.2018].
- [486] B. Chempakam, S. Sindhu, Small Cardamom, in: Chemistry of Spices, V.A. Parthasarathy (ed.), Biddles Ltd, King's Lynn 2008, 41–48.
- [487] Cardamom seed oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1001982.html> [Access 20.10.2018].
- [488] ISO 4733:2004. Oil of cardamom [*Elettaria cardamomum* (L.) Maton].
- [489] D.T. Asilbekova, Kh.M. Bobakulov, S.A. Sasmakov, J.M. Abdurakhmanov, Sh.S. Azimova, N.D. Abdullaev, Sh. Sagdullaev, Am. J. Ess. Oils Nat. Prod. 5 (2017) 09.
- [490] A.E. Al-Snafi, IOSR J. Pharm. 7 (2017) 72.
- [491] D. Kataria, K. Kaur Chahal, P. Kaur, R. Kaur, Proc. Indian Natn. Sci. Acad. 82 (2016) 1237.
- [492] Wild carrot seed oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1024732.html> [Access 20.10.2018].

- [493] N. Behidj-Benyounes, K. Benyounes, T. Dahmene, N. Chebouti, S. Gana, *Internat. J. Bioeng. Life Sci.* 9 (2015) 200.
- [494] V.R. Preedy (ed.), *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Elsevier, 2016.
- [495] Z. Kamaliroosta, L. Kamaliroosta, A.H. Elhamirad, *Journal of Food Biosciences and Technology* 3 (2013) 73.
- [496] J. Kizhakkayil, B. Sasikumar, *African Journal of Biotechnology* 11 (2012) 777.
- [497] P. Kumar Sharma, V. Singh, M. Ali, *Pharmacognosy Journal* 8 (2016) 185.
- [498] T. John Zachariah, Ginger, in: *Chemistry of Spices*, V.A. Parthasarathy (ed.), Biddles Ltd, King's Lynn 2008, 70–96.
- [499] N.L. Poonkuil, J.D. Raja, *Inter. J. Res. – Granthaalayah* 5 (2017) 7.
- [500] ISO 16928:2014. Essential oil of ginger [*Zingiber officinale* Roscoe].
- [501] Ginger root oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1101221.html> [Access 20.10.2018].
- [502] G.R. Smitha, T.S. Varghese, P. Manivel, Cultivation of Vetiver, [https://www.vetiver.org/IND\\_Vetiver\\_essential%20oil%20prod%20in%20India.pdf](https://www.vetiver.org/IND_Vetiver_essential%20oil%20prod%20in%20India.pdf) [Access 22.11.2018].
- [503] Synthetic Biology: Livelihoods And Biodiversity. Vetiver, [http://www.etcgroup.org/sites/www.etcgroup.org/files/CBD\\_Vetiver\\_case\\_study\\_TA.pdf](http://www.etcgroup.org/sites/www.etcgroup.org/files/CBD_Vetiver_case_study_TA.pdf) [Access 22.11.2018].
- [504] F. Badie, A.S. Beyls, P. Bertrand, *Perfumer & Flavorist* 36 (2011) 52.
- [505] K. Padecky, Essential Oil of the Month: Vetiver, <http://www.ipsbmassagetherapy.com/wordpress/wp-content/uploads/2011/07/Vetiver.pdf> [Access 20.08.2018].
- [506] B.M. Lawrence, *Perfumer & Flavorist* 33 (2008) 56.
- [507] K. Kaur Chahal, U. Bhardwaj, S. Kaushal, A. Kaur Sandhu, *Indian Journal of Natural Products and Resources* 6 (2015) 251–260.
- [508] *Vetiveria zizanioides* root oil, <http://www.thegoodscentcompany.com/data/es1695591.html> [Access 20.10.2018].
- [509] M. Bharathi Raja, K. Rajamani, J. Suresh, A.J. Joel, D. Uma, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 7 (2018) 1709.
- [510] ISO 4716:2013. Essential oil of vetiver [*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty, syn. *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash].
- [511] P. Burger, A. Landreau, M. Watson, L. Janci, V. Cassisa, M. Kempf, S. Azoulay, X. Fernandez, *Medicines* 4 (2017) 41.



## SUMMARY

The monograph presents methods for preparation, properties and applications of essential oils. It should be mentioned that at present, almost 3.000 plants containing essential oils are known, but the oils are obtained only from 300 of them. Laboratory and industrial methods of collection of essential oils are discussed in the monograph, as well as methods of investigation of their properties.

Thus, it is focused on the most popular commercial essential oils used in food industry, cosmetic industry, pharmaceutical industry, as well as aromatherapy. Moreover, it gives examples of less known oils, but also important considering their properties. As a criterion for division into individual groups, the most popular of classification was adopted, taking into account the plant part, from which the essential oil may be extracted. Therefore, essential oils obtained from: blossoms and flower buds, fruits, seeds, leaves, stalks and twigs, from bark and directly from wood, from resins, roots and rhizomes, are distinguished.

Additionally, exemplary chromatograms for commercial essential oils described in the monograph are presented.

## STRESZCZENIE

W niniejszej monografii przedstawiono metody otrzymywania, właściwości oraz zastosowanie olejków eterycznych. Wspomniano, że obecnie znanych jest prawie 3000 roślin, które zawierają olejki eteryczne, ale tylko z 300 z nich są one pozyskiwane. Omówiono laboratoryjne i przemysłowe metody pozyskiwania olejków eterycznych oraz metody badania ich właściwości.

Skupiono się zatem przede wszystkim na najpopularniejszych handlowych olejkach eterycznych stosowanych w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, a także w aromaterapii. Ponadto przedstawiono przykłady olejków mniej znanych, ale równie istotnych, uwzględniając ich właściwości. Jako kryterium podziału na poszczególne grupy przyjęto najpopularniejszą klasyfikację biorącą pod uwagę część rośliny, z której olejek eteryczny może być pozyskiwany. I tak wyróżniono olejki eteryczne otrzymywane z: kwiatostanów i pąków kwiatowych, owoców, nasion, liści, łodyg i gałązek, z kory drzew i bezpośrednio z drewna, z żywicy, korzeni oraz kłączy.

Dodatkowo zaprezentowano również przykładowe chromatogramy handlowych olejków eterycznych opisanych w monografii.



## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Monografie werden Herstellungsverfahren, Eigenschaften und die Verwendung von ätherischen Ölen besprochen. Heutzutage sind 3000 Pflanzen bekannt, die ätherischen Öle enthalten, aber nur aus 300 Pflanzen werden ätherische Öle gewonnen. In der Monographie sind Herstellungsmethoden von ätherischen Ölen und Forschungsmethoden ihren Eigenschaften besprochen, die im Labor und in der Industrie verwendet sind.

Aus diesem Grund ist der Schwerpunkt auf in Lebensmittel-, Kosmetik-, Pharmaindustrie und Aromatherapie allgemein bekannte Geschäftsöle gelegt. Darüber hinaus sind die Beispiele für wenig bekannten Öle gegeben, die wesentliche Eigenschaften haben. Die Eingruppierung der Öle richtet sich nach Herkunft der Öle. Die herkömmliche Klassifizierung unterscheidet Öle aus verschiedenen Teilen von Pflanzen. In der Monographie unterscheidet man ätherische Öle gewonnen aus Blüten, Blütenständen, Früchten, Samen, Blättern, Stängeln und Zweigen, Rinde, Holz, Wurzel und Wurzelstöcke, Harz.

Darüber hinaus wurden auch Beispiele für Chromatogramme für im Handel erhältliche ätherische Öle vorgestellt, die in der Monografie beschrieben sind.

eISBN 978-83-66531-31-4



**Cracow University  
of Technology**