

Rafał Rachwalik

Wybrane ekstrakty roślinne uzyskiwane
w warunkach ekstrakcji nadkrytycznej ditlenkiem węgla
do zastosowania w kosmetyce



Kraków 2025

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tomasz Kapecki

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Jacek Pietraszek

REDAKTOR DYSCYPLINY

inżynieria chemiczna

Przemysław Jodłowski

REDAKTOR PROWADZĄCY

Magdalena Malinowska

RECENZENCI

Agnieszka Szopa

Małgorzata Tabaszewska

SEKRETARZ SEKCJI

Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Małgorzata Mazur

KOREKTA

Anna Warzecha

SKŁAD I ŁAMANIE

Anna Pawlik

PROJEKT OKŁADKI

Karolina Szafran-Kamrowska

 <http://orcid.org/0000-0002-8615-8401>

© Copyright by Politechnika Krakowska



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

ISBN 978-83-68481-01-3

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel. 12 628 37 25, fax 12 628 37 60

e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl

Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Dziale Poligrafii Politechniki Krakowskiej.

Ark. wyd. 10

Zam. 120/2025

Nakład 30 egz.

Publikacja bezpłatna

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	5
2. Ekstrakcja w warunkach nadkrytycznych	6
2.1. Charakterystyka procesu ekstrakcji prowadzonego w warunkach nadkrytycznych	6
2.2. Zastosowanie procesu ekstrakcji prowadzonego w obecności ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych w przemyśle.....	9
3. Charakterystyka wybranych ekstraktów roślinnych otrzymanych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych	12
3.1. Ekstrakty pozyskiwane z kwiatów	14
3.1.1. Ekstrakty różane.....	14
3.1.1.1. Róża damasceńska	14
3.1.1.2. Róża stulistna.....	20
3.1.2. Jaśmin wielkokwiatowy.....	24
3.1.3. Rumianek pospolity	28
3.1.4. Lipa drobnolistna	33
3.1.5. Lawenda wąskolistna	35
3.1.6. Słodki osmantus	39
3.1.7. Michelia champaka	43
3.1.8. Aglaja pachnąca.....	47
3.2. Ekstrakty pozyskiwane z liści.....	50
3.2.1. Paczulka wonna	50
3.2.2. Mirt cytrynowy.....	54
3.2.3. Mięta pieprzowa	57
3.2.4. Oregano	61
3.2.5. Majeranek ogrodowy	64
3.2.6. Sosna zwyczajna	68
3.3. Ekstrakty pozyskiwane z owoców	71
3.3.1. Anyż gwiaździsty	72
3.3.2. Jałowiec pospolity.....	75
3.3.3. Czarny pieprz.....	79
3.3.4. Pieprzowiec brazylijski	83
3.4. Ekstrakty pozyskiwane z kory i żywicy drzew oraz kłączy	87
3.4.1. Cynamonowiec cejloński.....	87
3.4.2. Ekstrakty z żywic kadzidłowców	91

3.4.2.1. Kadzidłowiec indyjski	91
3.4.2.2. Kadzidłowiec Cartera	95
3.4.3. Zapaliczka galbanowa.....	99
3.4.4. Kanarecznik zwyczajny.....	101
3.4.5. Imbir lekarski.....	106
3.5. Ekstrakty pozyskiwane z nasion	110
3.5.1. Marchew zwyczajna	110
3.5.2. Piżmian właściwy	114
4. Podsumowanie	118
Literatura	119
Streszczenia	135

1. WSTĘP

Proces ekstrakcji prowadzony w warunkach nadkrytycznych jest nowoczesną metodą pozyskiwania z surowców naturalnych rozmaitych ekstraktów. Jedną z grup produktów otrzymanych w ten sposób są mieszaniny związków zapachowych, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Metodę tę uważa się za konkurencyjną w stosunku do obecnie stosowanych procesów destylacji z parą wodną oraz ekstrakcji przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Oba z wymienionych powyżej procesów mają swoje ograniczenia w stosowalności. Olejki eteryczne, będące produktami destylacji z parą wodną, nie mogą być uzyskane w każdym przypadku. Wynika to ze względów ekonomicznych lub technicznych. Zastosowanie procesu ekstrakcji zapobiega powstawaniu problemów (hydrolizy czy też termicznej dekompozycji), które pojawiają się podczas pozyskiwania olejków eterycznych innymi metodami. Najpopularniejszym procesem jest ekstrakcja dwuetapowa, podczas której otrzymywane są absoluty. Jednak metoda ta również nie jest pozbawiona wad. Najważniejszą z nich jest obecność w otrzymanych absolutach pozostałości zastosowanych rozpuszczalników organicznych, co w niektórych przypadkach ogranicza ich stosowanie w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym. Powyższej wady pozbawiona jest metoda ekstrakcji z zastosowaniem różnego rodzaju płynów w warunkach nadkrytycznych. W takim przypadku najczęściej używany jest ditlenek węgla. Metoda ta umożliwia, zależnie od warunków jej prowadzenia, otrzymanie mieszanin związków lotnych, których skład będzie zbliżony do olejków eterycznych i absolutów (ekstrakty typu *select*), lub takich, które zawierają w swoim składzie również inne substancje aktywne, jak na przykład lipidy, saponiny, przeciwutleniacze, witaminy itp. (ekstrakty typu *total*).

W monografii omówiono pokrótce metodę ekstrakcji z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych oraz scharakteryzowano dostępne w handlu ekstrakty typu *select* otrzymane przy użyciu tej technologii. Poszczególne mieszaniny nadkrytyczne pogrupowano, biorąc pod uwagę części roślin, z których są pozyskiwane. I tak wyróżniono otrzymywane z: kwiatów, owoców, nasion, liści i gałązek, kory i żywicy drzew, a także korzeni oraz kłączy.

Tabela oraz wszystkie ilustracje w publikacji zostały wykonane przez autora.

2. EKSTRAKCJA W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH

Proces prowadzenia ekstrakcji w tradycyjny sposób, z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych, jest często wykorzystywany w celu pozyskania produktu z surowca naturalnego. Jednakże metoda ta ma szereg wad, do których należą niska selektywność, wysokie koszty energii i możliwa strata substancji lotnych podczas usuwania rozpuszczalnika, dlatego zastosowanie płynów nadkrytycznych do pozyskiwania związków zapachowych występujących w naturalnych materiałach wydaje się atrakcyjniejszą metodą [1].

2.1. CHARAKTERYSTYKA PROCESU EKSTRAKCJI PROWADZONEGO W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH

Pod pojęciem płynu nadkrytycznego rozumiemy płyn w temperaturze i o ciśnieniu powyżej jego tak zwanego punktu krytycznego. Powyżej tego punktu znajduje się obszar nadkrytyczny, w którym substancja wykazuje pewne typowe właściwości fizyko-chemiczne gazów lub cieczy, takie jak wysoka gęstość, pośrednia dyfuzyjność, niska lepkość i napięcie powierzchniowe. Gęstość płynu w tym obszarze jest podobna do gęstości cieczy, a jego lepkość i dyfuzyjność są podobne do gazowych. Dlatego płyn nadkrytyczny może działać jako rozpuszczalnik podobny do cieczy, ale ze zwiększonym transferem masy [2]. Na skalę przemysłową proces ekstrakcji nadkrytycznej zaczęto stosować w latach 70. XX wieku. Jednak po raz pierwszy pojęcie stanu nadkrytycznego pojawiło się w nauce 150 lat wcześniej. W 1822 roku Charles Cagniard de la Tour zaobserwował, że po przekroczeniu pewnej wartości temperatury niektóre substancje nie ulegają ani parowaniu, ani skraplaniu, a tworzą płyn o specyficznych właściwościach [3]. Jednak dopiero 50 lat później w 1875 roku Thomas Andrews odkrył, że niektóre sole nieorganiczne rozpuszczają się w nadkrytycznym etanolu i eterze dietylowym. Dodatkowo ich rozpuszczalność wzrasta wraz ze zwiększeniem ciśnienia. Odkrycie to zostało opublikowane dopiero po jego śmierci w 1887 roku. Tymczasem (w 1879 roku) podobne obserwacje poczynili James Ballantyne Hannay i James Hogarth. Dotyczyły one wzrostu rozpuszczalności soli takich jak chlorek kobaltu i jodek potasu wraz ze wzrostem ciśnienia. Na początku XX wieku Eduard Buchner i Mieczysław Centnerszwer zbadali rozpuszczalność związków organicznych o niskiej lotności (naftalenu, antracenu, kamfory i podstawionych fenoli) w ditlenku węgla i amoniaku w stanie nadkrytycznym. Autorzy potwierdzili wcześniejsze

spostrzeżenia dotyczące wzrostu rozpuszczalności badanych substancji w płynach nadkrytycznych wraz ze wzrostem ciśnienia przy stałej temperaturze [4]. Przez kolejne dziesięciolecia badano różne substancje w warunkach nadkrytycznych i ich wpływ na rozpuszczalność rozmaitych związków chemicznych i mieszanin, szczególnie tych zawartych w surowcach naturalnych. W tabeli 1 przedstawiono wybrane związki chemiczne, które były badane, oraz ich parametry krytyczne [5].

Tabela 1

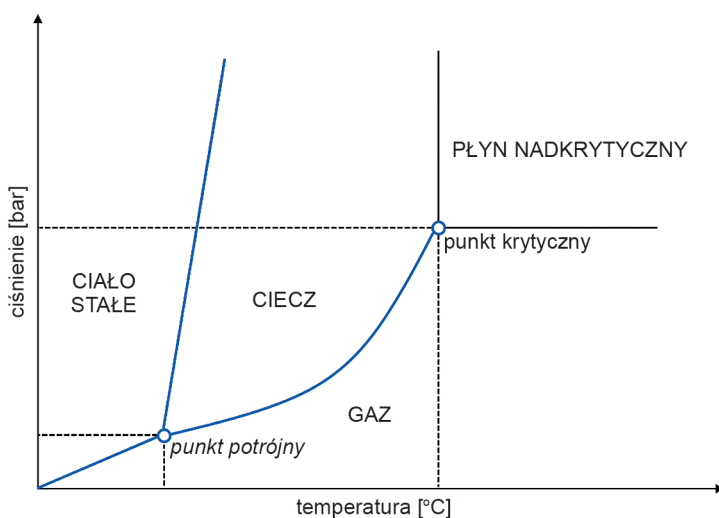
Parametry krytyczne wybranych związków chemicznych [5]

Związek	Ciśnienie krytyczne [bar]	Temperatura krytyczna [°C]
amoniak	113,3	132,2
azot	34,0	147,0
woda	220,6	373,9
ditlenek węgla	73,7	30,9
chlorotrifluorometan	38,8	28,8
dichlorofluorometan	51,8	178,3
oktafluoropropan	26,8	71,9
aceton	46,4	235,1
benzen	49,0	289,0
eter dietylowy	53,4	127,1
etan	48,7	32,2
etanol	60,6	240,9
etylen	50,4	9,2
metan	45,9	-82,6
metanol	81,0	239,4
n-propan	42,5	96,7
propylen	45,5	91,9

Jak można zaobserwować, kilka związków chemicznych spośród wymienionych charakteryzuje się stosunkowo niskimi wartościami parametrów krytycznych. Wartości te wpływają negatywnie nie tylko na stosowanie tych związków, ale też na ich przechowywanie. Niskimi wartościami temperatury krytycznej i ciśnienia krytycznego, co obniżałoby koszty ich użycia, charakteryzują się pochodne fluorowe związków organicznych. Jednakże rezygnuje się z ich stosowania ze względu na negatywny wpływ na środowisko naturalne. Dobrymi rozpuszczalnikami nadkrytycznymi mogłyby być również związki węglowodorowe. W tym przypadku problemem jest to, że należy operować nimi, uwzględniając tak zwane granice wybuchowości i ich łatwopalność. Dodatkowo wiele z wymienionych w tabeli 1 związków

chemicznych wykazuje właściwości toksyczne, co już na starcie eliminuje je jako rozpuszczalniki do zastosowania w procesach pozyskiwania substancji chemicznych i ich mieszanin z surowców naturalnych.

Biorąc pod uwagę powyższe zastrzeżenie odnośnie do stosowalności niektórych związków chemicznych jako rozpuszczalników nadkrytycznych, należy stwierdzić, że najlepszym rozwiązaniem jest użycie ditlenku węgla, którego diagram fazowy przedstawiono na il. 1. Jest on pozbawiony wad opisanych we wcześniejszym akapicie. Do głównych zalet ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych należy zaliczyć: niską lepkość, nietoksyczność, brak właściwości korodujących, dużą lotność oraz wysoką dyfuzyjność [6]. Ekstrakty pozyskiwane z zastosowaniem tego rozpuszczalnika otrzymywane są w niższej temperaturze (do 40°C) niż podczas destylacji z parą wodną. W odróżnieniu od absolutów, które otrzymywane są przy użyciu związków organicznych, są one pozbawione pozostałości rozpuszczalnika, który można łatwo usunąć z wyekstrahowanej mieszaniny po zakończeniu procesu. Ekstrakty takie mają również większą stabilność i dłuższy okres przydatności do użycia. Nie zawierają węglowodanów, soli nieorganicznych, białek/alergenów ani zarazków. Dodatkowo spełniają także surowe wymagania dotyczące obecności metali ciężkich.



Il. 1. Diagram fazowy ditlenku węgla

Polarność ditlenku węgla jest zbliżona do polarności n-pentanu i n-heksanu, czyli rozpuszczalników powszechnie stosowanych w tradycyjnym procesie ekstrakcji. Z tego powodu rozpuszczalność polarnych związków organicznych w nadkrytycznym ditlenku węgla jest ograniczona lub wręcz niemożliwa. Zmniejsza to zatem jego zdolność do ekstrakcji związków o dużej masie cząsteczkowej lub wysokiej polarności. Problem ten można rozwiązać poprzez dodanie do ditlenku węgla niewielkich ilości innych związków polarnych, jak na przykład woda lub etanol. Oczywiście

cie można by stosować inne substancje polarne, ale ze względu na przeznaczenie otrzymywanych ekstraktów nadkrytycznych użycie innych rozpuszczalników jest w dużym stopniu ograniczone prawnie [7]. Substancje dodawane do ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym nazywane są modyfikatorami polarności lub korozpuszczalnikami (współrozpuszczalnikami). Są one wprowadzane w ilości od kilku do maksymalnie 20%. Można je dodawać do strumienia ciekłego ditlenku węgla lub bezpośrednio do ekstraktora, zraszając nim surowiec poddawany ekstrakcji. Działanie tych dodatków modyfikujących polarność polega na podstawianiu nimi cząsteczek związanych z centrami aktywnymi matrycy (surowca). Umożliwia to uwolnienie ich do płynnej fazy nadkrytycznej [6]. Dodawanie substancji modyfikujących polarność wpływa na zmniejszenie selektywności procesu ekstrakcji. Na selektywność można dodatkowo oddziaływać, zmieniając warunki prowadzenia procesu, takie jak ciśnienie i temperaturę, oraz natężenie przepływu i czas ekstrakcji.

2.2. ZASTOSOWANIE PROCESU EKSTRAKЦИИ PROWADZONEGO W OBECNOŚCI DITLENKA WĘGLA W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH W PRZEMYŚLE

Proces ekstrakcji prowadzony w obecności ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest najczęściej stosowany w przemyśle spożywczym do produkcji kawy oraz herbaty bezkofeinowej. Pierwsze informacje o zastosowaniu sprężonego ditlenku węgla do procesu dekofeinizacji pojawiły się w połowie lat 60. XX wieku.

Pod koniec lat 70. XX wieku niemiecka firma HAG rozpoczęła produkcję kawy bezkofeinowej z zastosowaniem nadkrytycznego ditlenku węgla na podstawie zmodyfikowanego rozwiązania z lat 60. [8]. Kilka lat później na rynku produktów spożywczych w Stanach Zjednoczonych pojawiła się herbata bezkofeinowa. Od momentu wprowadzenia do sprzedaży stała się bardzo popularnym produktem. W Europie taka odmiana herbaty pojawiła się pod koniec lat 80. ubiegłego stulecia. W pierwszej kolejności na Wyspach Brytyjskich, gdzie dostępna była tylko w sklepach ze zdrową żywnością. Herbatą bezkofeinową zainteresowały się firmy znane z produkcji różnych odmian tego produktu, a mianowicie Lyons oraz Earl Grey. Wprowadziły one na rynek pakowaną bezkofeinową wersję herbaty [9].

Metoda ekstrakcji ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych znajduje również zastosowanie w pozyskiwaniu olejków eterycznych, związków bioaktywnych, związków fenolowych, karotenoidów i α -tokoferolu z różnych ekstraktów z owoców oraz liści [10–13]. Biorąc pod uwagę warunki prowadzenia procesu, można wyróżnić dwa typy ekstraktów otrzymanych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Są to ekstrakty typu *select* oraz *total* (całkowite). W pierwszym przypadku stosowane jest niskie ciśnienie i rozpuszczeniu w ditlenku węgla ulegają związki o niskich masach cząsteczkowych. Skład takiego ekstraktu zbliżony jest do

tego obserwowanego w olejkach eterycznych. Natomiast otrzymanie ekstraktów *total* wymaga wyższych wartości ciśnień dochodzących nawet do 30 MPa. W tym przypadku otrzymany produkt zawiera nie tylko składniki lotne, jak w pierwszym typie ekstraktów, ale także lipidy, woski czy też flawonoidy [14].

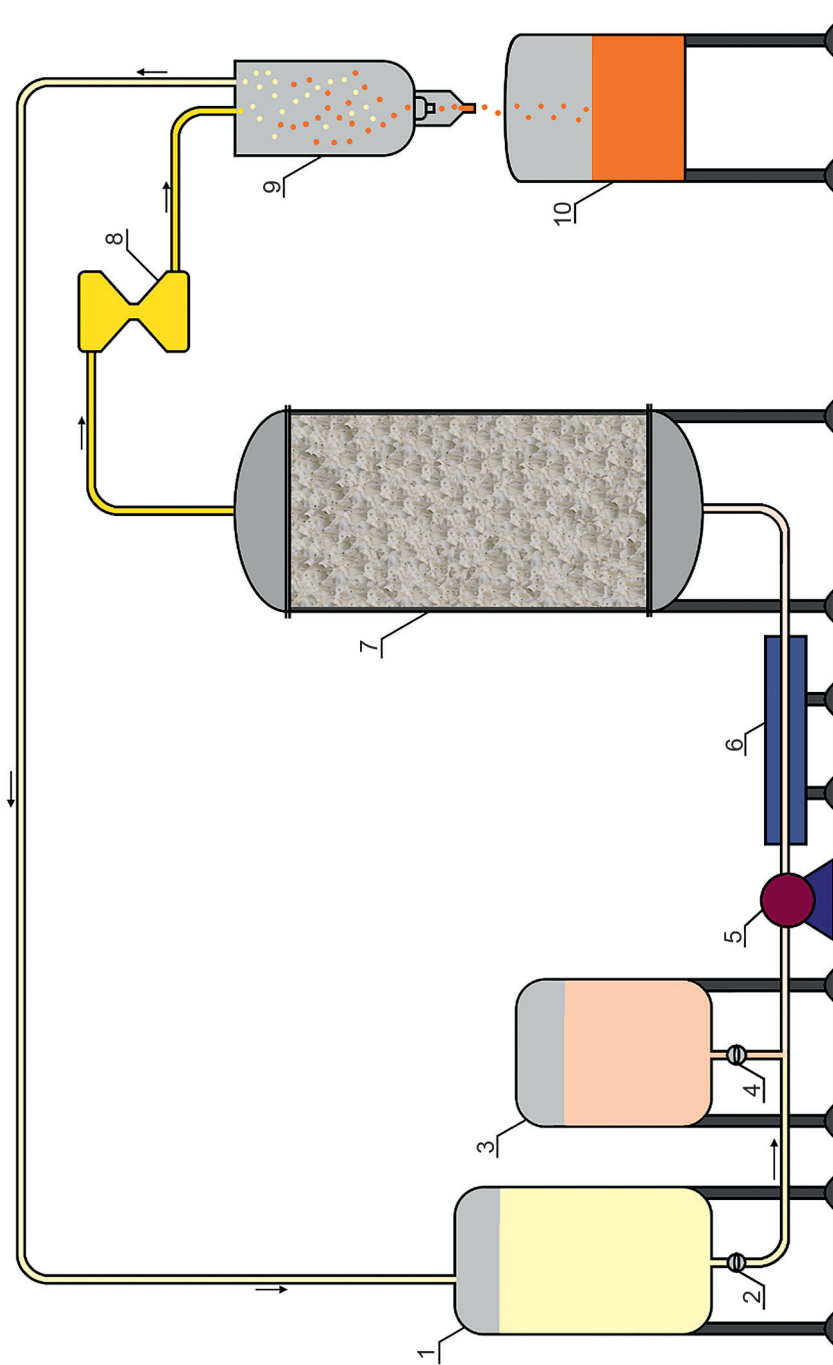
Spośród wspomnianych powyżej grup związków zawartych w ekstraktach typu *total* poza związkami lotnymi bardzo ważną rolę odgrywają substancje należące do flawonoidów. Są one uważane za kluczowe składniki znajdujące zastosowanie w produktach spożywczych, farmaceutycznych oraz kosmetycznych. Jedną z grup związków należących do flawonoidów są antocyjany, będące naturalnymi barwnikami pochodzenia roślinnego. Nadają one zabarwienie produktom spożywczym, takim jak między innymi: napoje bezalkoholowe, wyroby cukiernicze oraz galaretki [16–18].

Innym popularnym zastosowaniem procesu ekstrakcji przy użyciu ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest pozyskiwanie olejów konopnych CBD z kwiatów konopi siewnych. Ekstrakty te zawierają kannabinoidy, flawonoidy i terpeny. Są one naturalnymi nutraceutykami i znajdują zastosowanie w kuracji większości chorób cywilizacyjnych i neurologicznych [19].

Metoda ekstrakcji z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych znalazła również zastosowanie do usuwania substancji toksycznych, w tym pozostałości pestycydów i mykotoksyn, zawartych w żywności [20].

Przykładowy schemat instalacji do procesu ekstrakcji prowadzonego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych przedstawiono na il. 2. W zbiorniku (1) znajduje się skroplony ditlenek węgla, natomiast w zbiorniku (3) rozpuszczalnik, pełniący rolę modyfikatora polarności. Po otwarciu zaworów (2) i (4) substancje te są wprowadzane w odpowiedniej ilości do instalacji. Strumień rozpuszczalników jest dodatkowo sprężany przy użyciu pompy wysokociśnieniowej (5) do odpowiedniego ciśnienia (nawet do 300 barów), a następnie ogrzewany do temperatury prowadzenia procesu (na przykład 40°C) poprzez przepuszczenie przez podgrzewacz wstępny (6). Sprężony ditlenek węgla wraz z modyfikatorem polarności jest wprowadzany do ekstraktora ciśnieniowego (7), w którym znajduje się materiał roślinny. Po opuszczeniu ekstraktora ciśnienie płynu jest obniżane przez zawór redukcyjny (8) z powrotem do ciśnienia około 60 barów. Po ochłodzeniu do 30°C strumień kierowany jest do separacji w cyklonie (9). Uwolniony ditlenek węgla wydobywający się z separatora zwracany jest do zbiornika magazynowego. Natomiast powstały ekstrakt spływa do zbiornika (10) [21].

Typowe parametry prowadzenia procesu ekstrakcji z zastosowaniem nadkrytycznego ditlenku węgla to: ciśnienie 100–300 barów, temperatury od około 40 do 80°C, 60–300 kg CO₂ na 1 kg surowca roślinnego oraz maksymalny 20% dodatek rozpuszczalnika będącego modyfikatorem polarności. Metodą tą wytwarzane są niektóre z ekstraktów znajdujących później zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i perfumeryjnym [22].

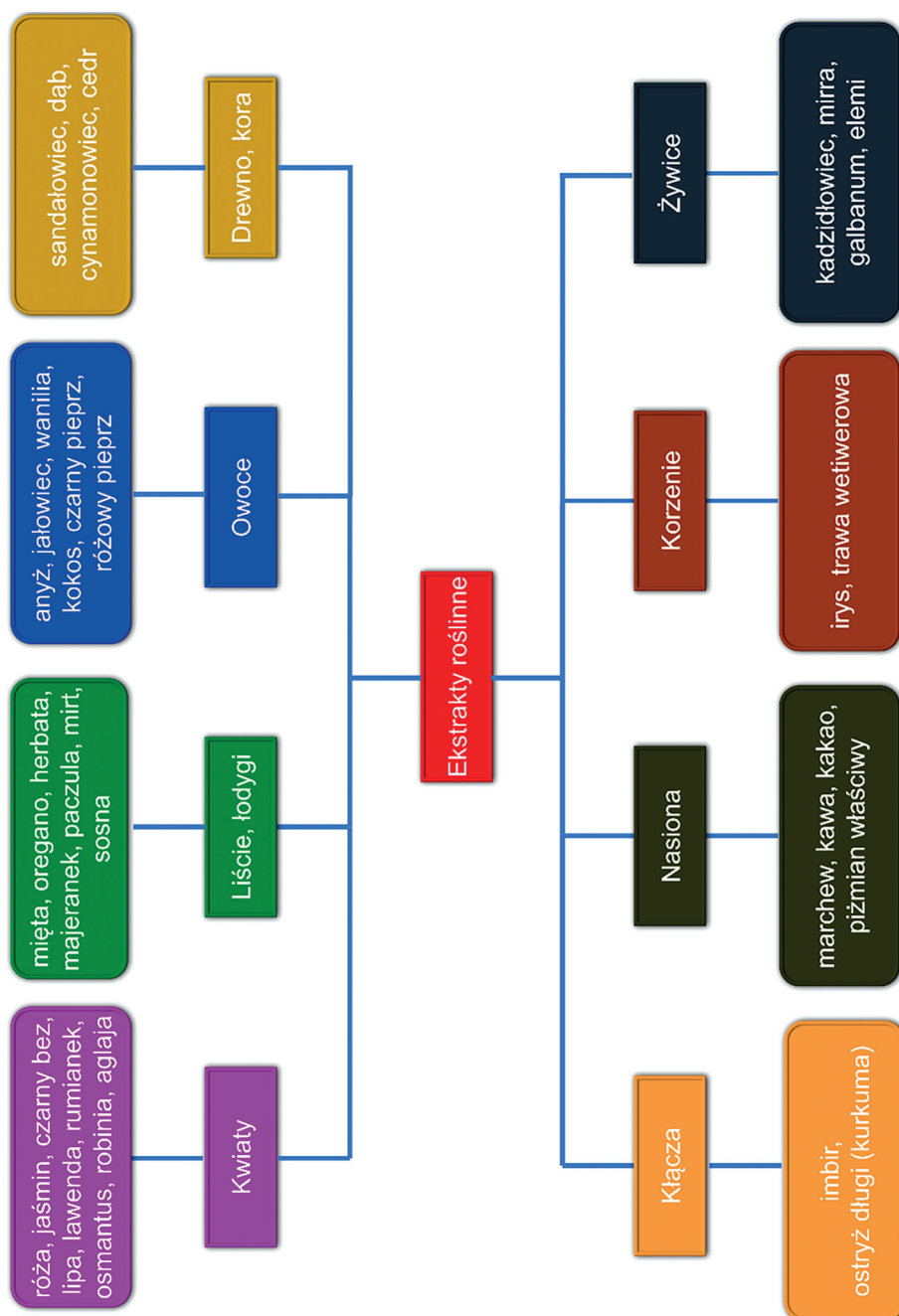


II. 2. Schemat przykładowej instalacji do ekstrakcji ditlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych: 1 – zbiornik ditlenku węgla, 2, 4 – zawory odcinające, 3 – zbiornik rozpuszczalnika wspomagającego, 5 – pompa wysokociśnieniowa, 6 – podgrzewacz wstępny, 7 – ekstraktor z surowcem roślinnym, 8 – zawór redukcji ciśnienia, 9 – separator cyklonowy, 10 – zbiornik ekstraktu

3. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH EKSTRAKTÓW ROŚLINNYCH OTRZYMANYCH Z ZASTOSOWANIEM DITLENKU WĘGLA W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH

Świat roślin jest bogatym źródłem surowców, z których mogą być pozyskiwane rozmaite mieszaniny związków zapachowych. Szacuje się, że w około 3000 roślin znajdują się substancje aromatyczne. Jednak tylko 10% z nich jest stosowanych w celu otrzymania olejków eterycznych oraz różnych ekstraktów. W niniejszym rozdziale przedstawiono krótkie historie i charakterystyki oraz zastosowania wybranych handlowych ekstraktów otrzymanych przy użyciu ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Przedmiotem zainteresowania były tylko ekstrakty typu *select*, czyli takie, które są mieszaninami zawierającymi głównie składniki lotne. Są one odpowiednikami olejków eterycznych oraz absolutów. Wśród omawianych surowców znalazły się te, które stosowane są do pozyskiwania nie tylko tytułowych ekstraktów, ale także olejków i/lub absolutów, oraz takie, z których otrzymywana jest tylko pierwsza grupa mieszanin. Ponieważ substancje zapachowe mogą gromadzić się w różnych częściach roślin, jako kryterium podziału na poszczególne grupy surowców wzięto pod uwagę część rośliny, z której ekstrakt może być pozyskiwany. Są to najczęściej: kwiaty (np. róża, jaśmin, lipa, czarny bez, lawenda, robinia akacjowa, osmantus pachnący, michelia champaka), liście i młode pędy (np. mięta, oregano, majeranek, herbata, mirt cytrynowy, paczula wonna, sosna zwyczajna), a ponadto owoce (jałowiec, anyż, pieprz, wanilia), drewno i kora (np. cynamonowiec, sandałowiec, dąb), nasiona (np. kardamon, kawa, kakao, marchew, kokos), korzenie i kłącza (np. imbir, kurkuma, irys, wetiwer) oraz oleożywice i żywice (np. kadzidłowiec indyjski, kadzidłowiec Cartera, mirra, kanarecznik zwyczajny, zapaliczka galbanowa) (il. 3).

Dodatkowo wykonano ilościowe analizy chromatograficzne handlowych ekstraktów otrzymanych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych i porównano je z dotyczącymi dostępnymi w handlu olejków eterycznych oraz absolutów. Analizy chromatograficzne przeprowadzono w laboratorium Katedry Chemii i Technologii Organicznej Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej z zastosowaniem chromatografu gazowego Bruker 430-GC z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wyposażonym w kolumnę kapilarną VF-1ms (15 m × 0,25 mm × 0,25 μm).



Il. 3. Elementy roślin stosowane do otrzymywania olejków eterycznych

3.1. EKSTRAKTY POZYSKIWANE Z KWIATÓW

Podobnie jak w przypadku olejków eterycznych oraz ekstraktów otrzymanych przy użyciu lotnych rozpuszczalników organicznych również w procesie ekstrakcji z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych kwiaty różnych roślin stanowią najpopularniejszą grupę surowców. W grupie tej znajdują się kwiaty stosowane do otrzymywania zarówno olejków i/lub absolutów, jak i tytułowych ekstraktów (róża damasceńska, róża stulistna, lawenda wąskolistna, lipa drobnolistna, rumianek zwyczajny, jaśmin lekarski, osmantus pachnący, michelia champaka).

3.1.1. EKSTRAKTY RÓŻANE

Róże należą do roślin z rodziny różowatych (*Rosaceae* Juss.). Do rodziny tej zaliczanych jest 115 odmian i około 3200 gatunków, z czego do rodzaju *Rosa* L. około 150 gatunków. Róże są jednymi z najstarszych roślin, jakie występują na Ziemi. Świadczą o tym wyniki badań geologicznych oraz wykopaliska archeologiczne. Natomiast pierwsze dowody na uprawę róż przez człowieka pochodzą sprzed 5000 lat i dotyczą obszarów Chin, zachodniej Azji oraz północnej Afryki [23].

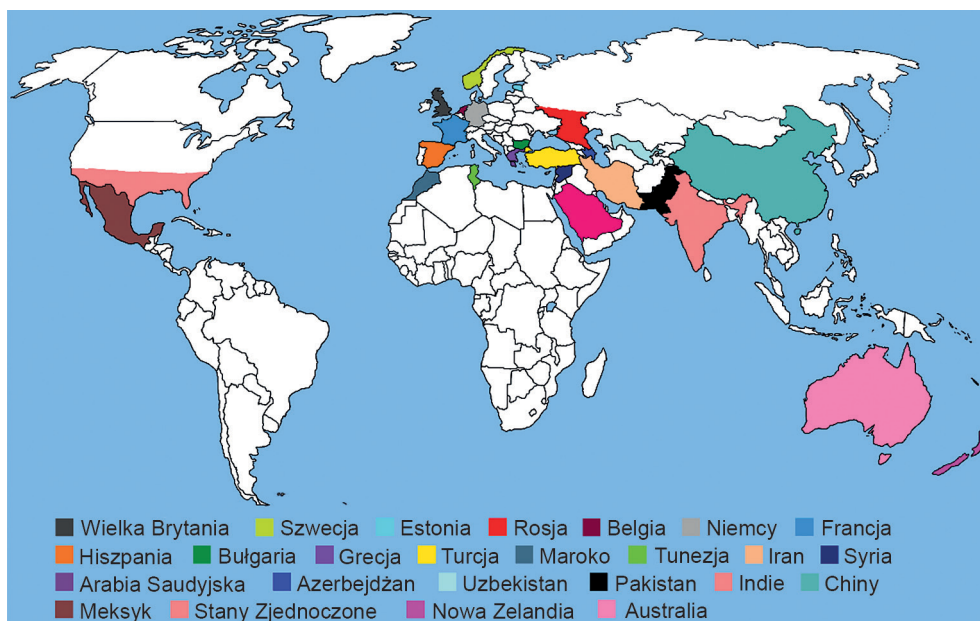
Słowo *rosa* pochodzi od greckiego słowa *rodon* (czerwony), ponieważ róże używane przez starożytnych Greków miały intensywny karmazynowy kolor, który zgodnie z jednym z greckich mitów wywodził się z krwi Adonisa [24]. Róża nazywana jest „królową kwiatów”. Nazwa ta została nadana tej roślinie przez grecką poetkę Saffonę. Róże były cenione w Babilonii, Asyrii, Chinach, Rzymie, Grecji oraz Indiach. Stosowano je nie tylko w celach dekoracyjnych, ale także leczniczych [25, 26]. Udomowienie róż i ich rozmnażanie doprowadziło do powstania różnego rodzaju krzyżówek. Hybrydy te bardzo długo były uważane za gatunki pierwotne [23]. Na przełomie XIX i XX wieku róże zyskały ogromną popularność jako rośliny ogrodowe. Zaczęły powstawać coraz to nowsze krzyżówki, których główną cechą miał być wygląd, zapach zszedł na dalszy plan. Obecnie znanych jest ponad 400 odmian róży, pojawiają się kolejne, ale tylko kilka z nich służy na skalę przemysłową do otrzymywania olejków eterycznych, hydrolatów i różnego rodzaju ekstraktów.

3.1.1.1. RÓŻA DAMASCENSKA

Ekstrakt pozyskiwany jest z płatków róży damasceńskiej (*Rosa × damascena* Mill.), zwanej również irańską, bułgarską, arabską, ispahańską lub kastylijską. Róża ta jest krzyżówką róży francuskiej (*Rosa gallica*) oraz róży fenickiej (*Rosa phoenicia* Boiss.). Uprawy tego gatunku róży można spotkać w Wielkiej Brytanii, Szwecji, Estonii, Rosji (część południowo-zachodnia), Belgii, Niemczech, we Francji, w Hiszpanii, Bułgarii, Grecji, Turcji, Maroku, Tunezji, Iranie, Syrii, Arabii Saudyjskiej, Azerbejdżanie, Uzbekistanie, Pakistanie, Indiach, Chinach, Meksyku, Stanach Zjednoczonych

(stany południowe), Nowej Zelandii oraz Australii (il. 4) [25]. Róża damasceńska jest najpopularniejszym gatunkiem róży. Pochodzi z Damaszku w Syrii. Nie ma pełnej zgody co do tego, jak ten gatunek trafił na kontynent europejski. Jedne źródła sugerują, że róża damasceńska została przywieziona do Europy przez francuskiego krzyżowca Roberta de Briego, który brał udział w oblężeniu Damaszku w 1148 roku podczas II wyprawy krzyżowej. Natomiast inne podają, że starożytni Rzymianie przywieźli różę z Damaszku do swoich kolonii w Anglii [27, 28].

Obecnie największe obszary uprawy róży damasceńskiej znajdują się w tak zwanej Dolinie Róż w Bułgarii. 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 (wspomniana Dolina Róż) charakteryzują się najlepszymi warunkami do rozwoju tych roślin. W tym kraju róża damasceńska uprawiana jest od ponad 350 lat [25, 29].



Il. 4. Mapa występowania róży damasceńskiej na świecie

Róża damasceńska, podobnie jak inne gatunki róż, ma właściwości lecznicze, które dostrzeżone były już przez uczonych arabskich i perskich. Arabski uczony Al-Kindi (IX wiek n.e.) przepisywał produkty różane na ból brzucha, wrzody, dolegliwości wątrobowe oraz choroby jamy ustnej i ból gardła [24]. Natomiast Awicenna (XI wiek n.e.) był pierwszym naukowcem, który podkreślił korzystny wpływ zapachu róży damasceńskiej na serce i mózg. Róża damasceńska zajmuje również ważne miejsce w medycynie tradycyjnej [26]. W Indiach jest stosowana w medycynie ajurwedyjskiej w leczeniu bólów w klatce piersiowej i brzucha, problemów

menstruacyjnych, trawiennych i sercowych. Plemiona rodowitych mieszkańców Ameryki Północnej używały zacieru otrzymanego z korzenia róży damasceńskiej jako preparatu łagodzącego kaszel u dzieci i delikatnego środka przeczyszczającego. W innych kulturach roślina ta jest również stosowana w leczeniu depresji, pomaga w zmniejszeniu pragnienia, gojeniu się ran i kondycji β skóry [30]. Właściwości lecznicze przypisywane róży damasceńskiej związane są z zawartymi w niej wieloma rodzajami fitozwiązków. Płatki, owoce, łodygi, liście i korzenie róży zawierają flawonoidy, glikozydy, terpeny, antocyjany, witaminy (C, A, B₁, B₂, B₃ i K), kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, pektyny, garbniki oraz karotenoidy [31]. Jednymi ze składników odpowiedzialnych za lecznicze właściwości róży damasceńskiej są związki fenolowe [32]. Mają one działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwcukrzycowe, przeciwbakteryjne, przeciwmutagenne, przeciw wirusowi HIV, przeciwbólowe oraz przeciwdepresyjne. Aktywnymi związkami fenolowymi w tym gatunku róży są: kemferol, cyjanidyna, kwercetyna i kwas galusowy [33–35].

Głównymi produktami otrzymywanymi z róży damasceńskiej są olejek eteryczny, woda różana, herbata różana oraz płatki różane. Produkty te są stosowane w różnych gałęziach przemysłu, takich jak produkty perfumeryjne, kosmetyki i farmaceutyki. Kwiaty i suszone pąki róży mogą być używane w przemyśle spożywczym na przykład do produkcji konfitur oraz dżemów [36].

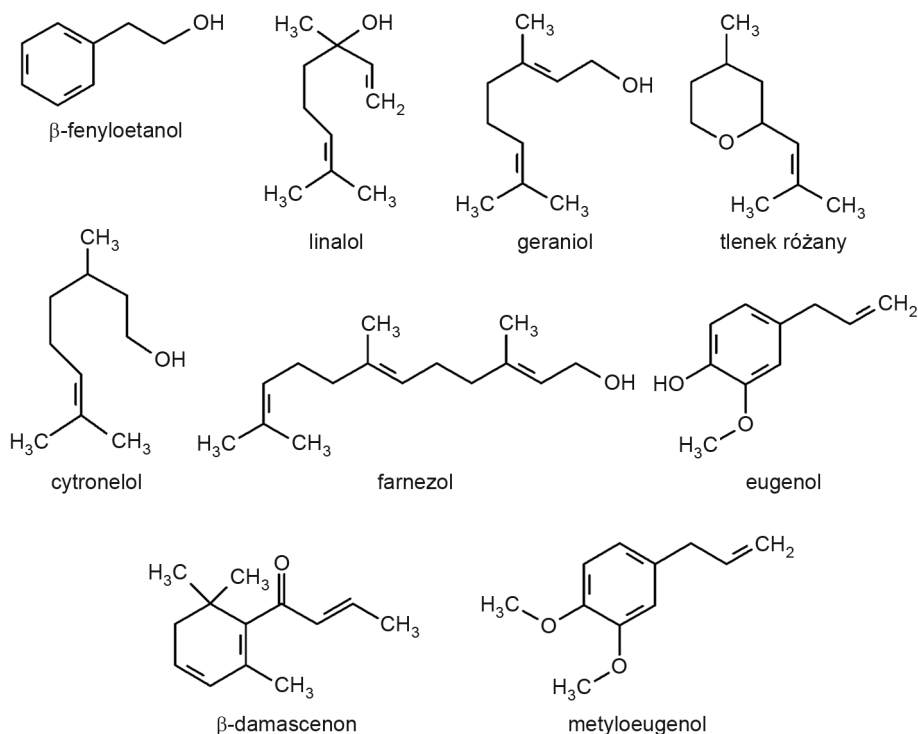
W przypadku ekstraktu z róży damasceńskiej otrzymanego w warunkach nadkrytycznych mamy dwie możliwości jego pozyskiwania. Pierwsza polega na zastosowaniu jako surowca, tak jak w przypadku olejków eterycznych czy też innych ekstraktów, świeżo zebranych kwiatów [37, 38]. Natomiast w drugiej metodzie używany jest konkret różany uzyskany w procesie ekstrakcji niepolarnym rozpuszczalnikiem, na przykład n-heksanem lub eterem naftowym [39].

Ekstrakt z róży damasceńskiej otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych ma gęstą konsystencję, która zmienia się w płynną po ogrzaniu. Mieszanina ta ma brązowobursztynowy, nieco mętny kolor oraz charakterystyczny głęboki różany zapach z nutami korzennymi i owocowymi. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca.

Niezależnie od zastosowanego w procesie ekstrakcji surowca (świeże kwiaty lub konkret) głównym składnikiem otrzymanej mieszaniny jest β-fenyloetanol. Poza wspomnianym związkiem stwierdzono również obecność cytronelolu, nerolu, geraniolu, octanu geranylu, eugenolu, metyloeugenolu, nonadekanu oraz niewielkiej ilości farnesolu i β-damascenonu (il. 5) [38, 39].

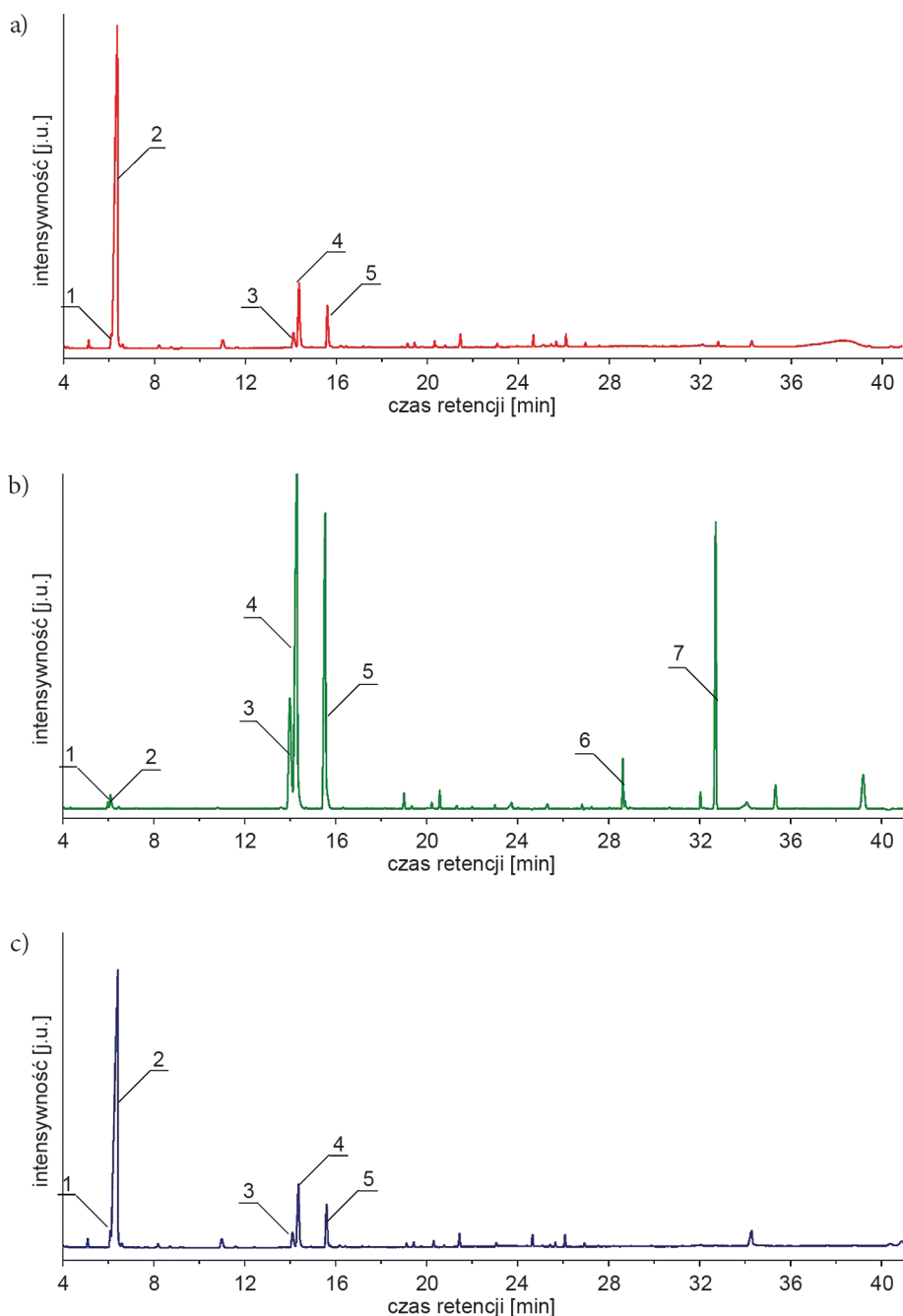
Jak wykazały wyniki przeprowadzonych badań, na udział poszczególnych związków w omawianym ekstrakcie znaczący wpływ mają warunki prowadzenia procesu. Niezależnie od wartości temperatury i ciśnienia β-fenyloetanol (alkohol różany) jest głównym składnikiem otrzymanej mieszaniny. Jego zawartość zmieniała się od 30 do 60%. Drugim ważnym składnikiem ekstraktu jest cytronelol – wysokiej zawartości tego związku sprzyjała niska temperatura (40–50°C) oraz niskie ciśnienie.

nie (80 barów). Wzrost temperatury i ciśnienia oddziaływał nie tylko na zmniejszenie stężenia dwóch wspomnianych związków w ekstrakcie, ale także odpowiadał za zwiększenie ilości usuwanych z materiału roślinnego związków parafinowych. Aby uzyskać ekstrakt o wysokiej zawartości cytronelolu i β -fenyloetanolu oraz niskiej węglowodorów parafinowych, temperatura procesu oraz ciśnienie muszą być utrzymywane na niskim poziomie.



Il. 5. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów róży damasceńskiej

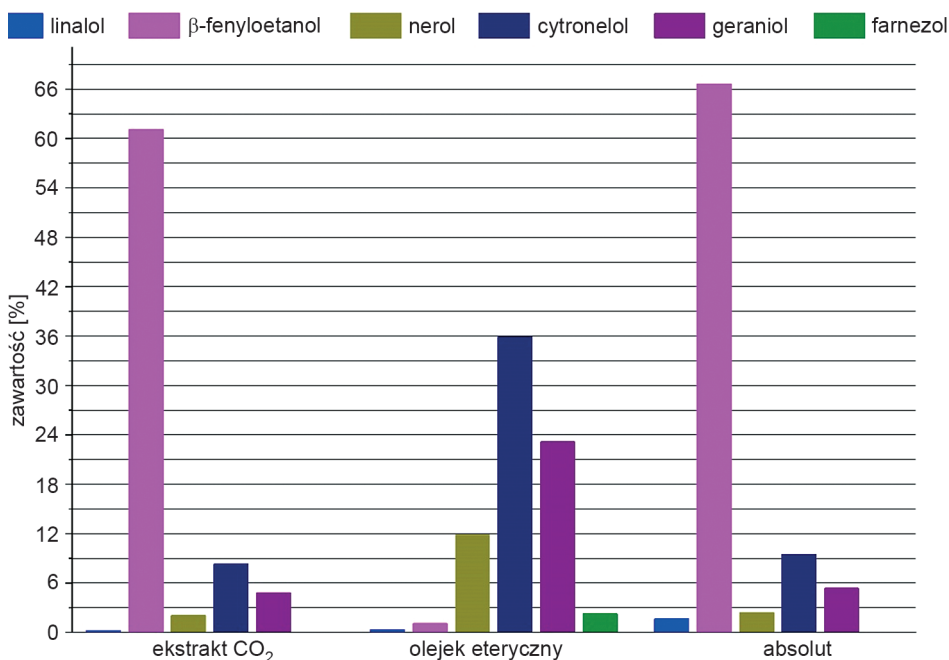
Jak wynika z powyższych badań, optymalnymi warunkami prowadzenia procesu ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla róży damasceńskiej są temperatura 40°C i ciśnienie 80 bar. W warunkach tych otrzymywane są najwyższe zawartości β -fenyloetanolu (prawie 50%) oraz cytronelolu (około 30%). Na il. 6a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z róży damasceńskiej otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanej mieszaniny, co jest zgodne z przytoczonymi powyżej danymi literaturowymi, jest β -fenyloetanol. Jego zawartość w ekstrakcie wynosi około 66%. Dla porównania na il. 6b oraz 6c przedstawiono przykładowe chromatogramy odpowiednio handlowego olejku eterycznego i absolu-tu pozyskanych z róży damasceńskiej. β -fenyloetanol jest dominującym składnikiem



Il. 6. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 , b) handlowego olejku eterycznego oraz c) handlowego absolutu otrzymanych z kwiatów róży damasceńskiej; 1 – linalol, 2 – β -fenyloetanol, 3 – nerol, 4 – cytronelol, 5 – geraniol, 6 – farnesol I, 7 – nonadekan

tylko w przypadku ekstraktów, niezależnie od metody zastosowanej do ich otrzymania. Zawartość tego alkoholu jest tylko kilka procent niższa w porównaniu do tej otrzymanej w absolucie (il. 7). Nadmienić należy, że olej z tego samego gatunku róży zawiera poniżej 2% alkoholu różnego. Taka niska zawartość spowodowana jest jego dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Stąd też jest on wiodącym składnikiem wody różanej, produktu ubocznego otrzymywanego w procesie pozyskiwania olejku różanego.

Poza wymienionym związkiem w ekstrakcie z róży damasceńskiej stwierdzono obecność: cytronelolu (około 10%) i geraniolu (poniżej 6%) (il. 7).



Il. 7. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂, handlowym oleju eterycznym oraz handlowym absolucie pozyskanych z kwiatów róży damasceńskiej

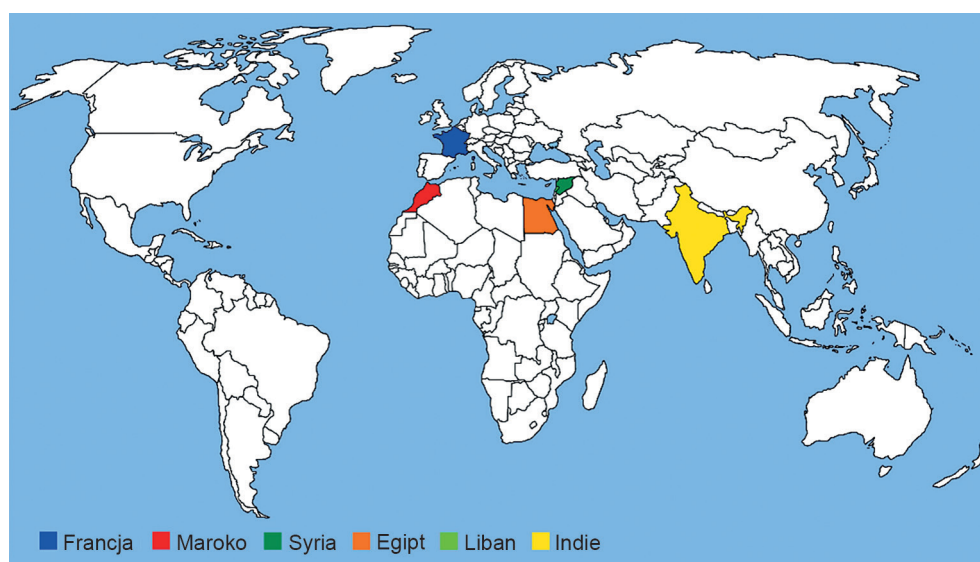
W przypadku tych dwóch związków zawartości w ekstrakcie otrzymanym w warunkach nadkrytycznych są niższe niż w absolucie. Na mniejszą zawartość β -fenyloetanolu, cytronelolu oraz geraniolu wpływ ma większa ilość związków parafinowych. Ekstrakt ten zawiera również niewielkie ilości nerolu (około 3%) oraz linalolu (poniżej 1%).

3.1.1.2. RÓŻA STULISTNA

Ekstrakt pozyskiwany jest z kwiatów róży stulistnej (*Rosa × centifolia*), zwanej również różą majową (*Rose de mai*), kapuścianą (kwiaty przypominają bowiem główkę kapusty) lub stupłatkową (dawniej w botanice nie rozróżniano osobno płatków i liści). Gatunek ten jest mieszańcem kilku innych, między innymi róży francuskiej (*Rosa gallica* L.).

Nie ma zgodności co do miejsca pochodzenia róży stulistnej. Według jednych źródeł pierwsze okazy odnotowano na terenach Kaukazu i Iranu, skąd trafiły do Europy prawdopodobnie w XVI wieku. Inne publikacje podają, że róża ta została wyhodowana w tamtym czasie przez francuskich ogrodników [25]. Róża stulistna wraz z różą damasceńską są jednymi z najpopularniejszych gatunków tej rośliny. Omawiany gatunek róży uprawiany jest na terenie Europy od XVI wieku. Pierwsze uprawy powstały w Prowansji w miasteczku Grasse. Róża majowa dominowała w europejskich ogrodach do lat 60. XIX wieku, kiedy to została zastąpiona innymi gatunkami róż, przywiezionymi głównie z Indii oraz z Chin [40]. Obecnie róża stulistna występuje w formie upraw przede wszystkim w Maroku, gdzie ten gatunek trafił w latach 40. ubiegłego stulecia i gdzie obecnie znajdują się jego największe uprawy, w Syrii, Libanie, Indiach, Egipcie oraz we Francji (Prowansja) (il. 8) [28, 41].

Róża stulistna uprawiana jest nie tylko w celach ozdobnych, ale także jako surowiec stosowany w medycynie naturalnej, farmacji, przemyśle kosmetycznym oraz spożywczym.



Il. 8. Mapa występowania róży stulistnej

Jednym z najstarszych zastosowań róży stulistnej jest użycie jej do celów leczniczych. Płatki i lodygi tej rośliny są bardzo popularnymi surowcami stosowanymi w medycynie naturalnej. Popularność ta wynika z obecności wielu składników aktywnych (przeciwutleniacze, mikroelementy). Najczęściej stosowane są różnego rodzaju napary pozyskane z płatków róży stulistnej. Używane zewnętrznie poprawiają kondycję skóry, która nabiera blasku, a złagodzeniu ulegają różnego rodzaju podrażnienia [42]. W starożytnej medycynie indyjskiej (ajurwedzie) picie herbaty z płatków róży zalecano w celu wzmocnienia organizmu przy przewlekłym stresie, a także przy przeziębieniach i w profilaktyce zdrowotnej [41]. Jak wspomniano powyżej, nie tylko płatki stosowane są w celach medycznych. Wodno-alkoholowy ekstrakt z lodygi róży stulistnej ma działanie przeciwhialuronidazowe i przeciwutleniające oraz potencjalne działanie przeciwelastazowe i przeciwzapalne. Zawdzięcza je obecności między innymi kwercytryny i izokwercytryny [43].

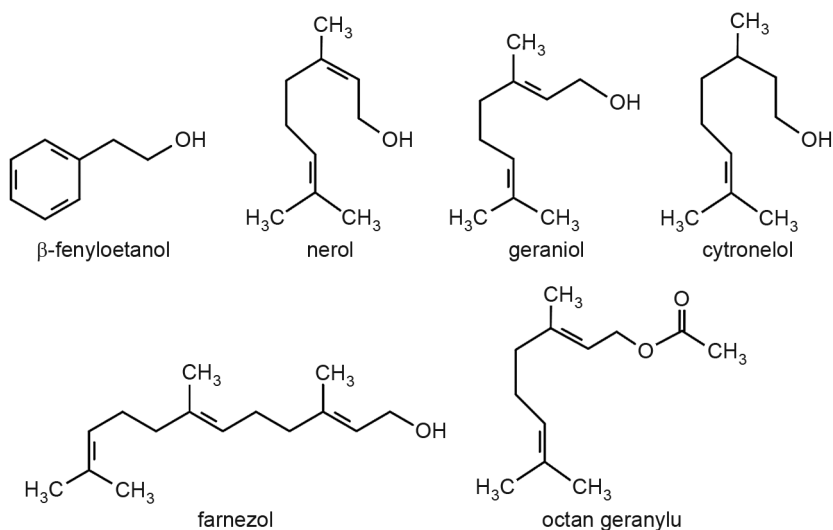
Przeprowadzone współcześnie badania analityczne i przedkliniczne wykazały, że różne gatunki róży, w tym również róża stulistna, mają działanie przeciwutleniające, przeciwartretyczne, przeciwkaszlowe, przeciwstarzeniowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, antyproliferacyjne i przeciwcukrzycowe.

Najważniejszymi produktami otrzymanymi z róży stulistnej są olejek (arab. *attar*), suszone płatki, wyroby kosmetyczne, dżemy, miód, wino, marmolada (farsi *gulkand*) i woda różana (urdu *arq-e-gulab*). Marmolada *gulkand* otrzymana z płatków omawianego gatunku posiada łagodne działanie przeczyszczające i jest także stosowana w przypadku bólu gardła i powiększonych migdałków [45]. Wśród produktów kosmetycznych otrzymanych na podstawie przetworzonych płatków róży stulistnej można wymienić: kremy, balsamy, wyroby perfumeryjne oraz pasty do zębów [42, 46].

Kwiaty róży stulistnej kwitną tylko przez kilka dni w maju. Są one starannie, ręcznie zbierane wcześniej rano i przetwarzane, gdy są jeszcze świeże [43].

Ekstrakt z róży stulistnej otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych ma stałą konsystencję oraz intensywny żółty kolor i charakterystyczny różany zapach. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. Jest on wytwarzany w niewielkich ilościach jedynie w Prowansji. Przyczyną tego jest fakt, że praktycznie całość zbiorów róży stulistnej pochodzących z tego regionu przetwarzana jest do absolutu. Absolut ten używany jest do produkcji Chanel N°5 Extrait znajdującego zastosowanie w najpopularniejszym wyrobie perfumeryjnym na świecie. Innym produktem otrzymywanym z róży stulistnej jest olejek eteryczny [47]. Produkuje się go głównie w Maroku, Egipcie oraz Indiach.

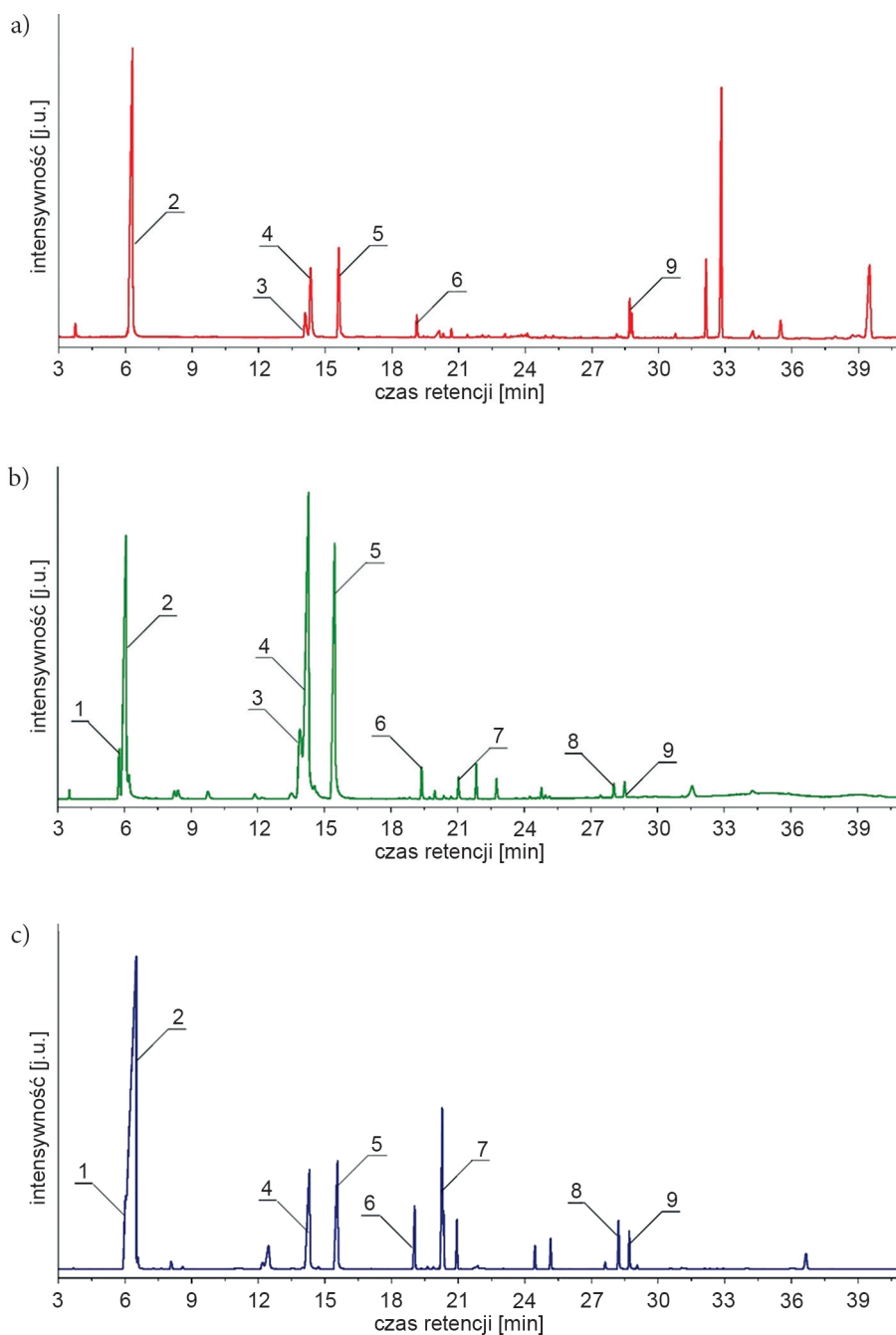
Wiodącym związkiem występującym w ekstrakcie nadkrytycznym pozyskanym z róży stulistnej jest β -fenyloetanol. Ponadto można również znaleźć w nim nerol, cytronelol, geraniol oraz farnesol (il. 9).



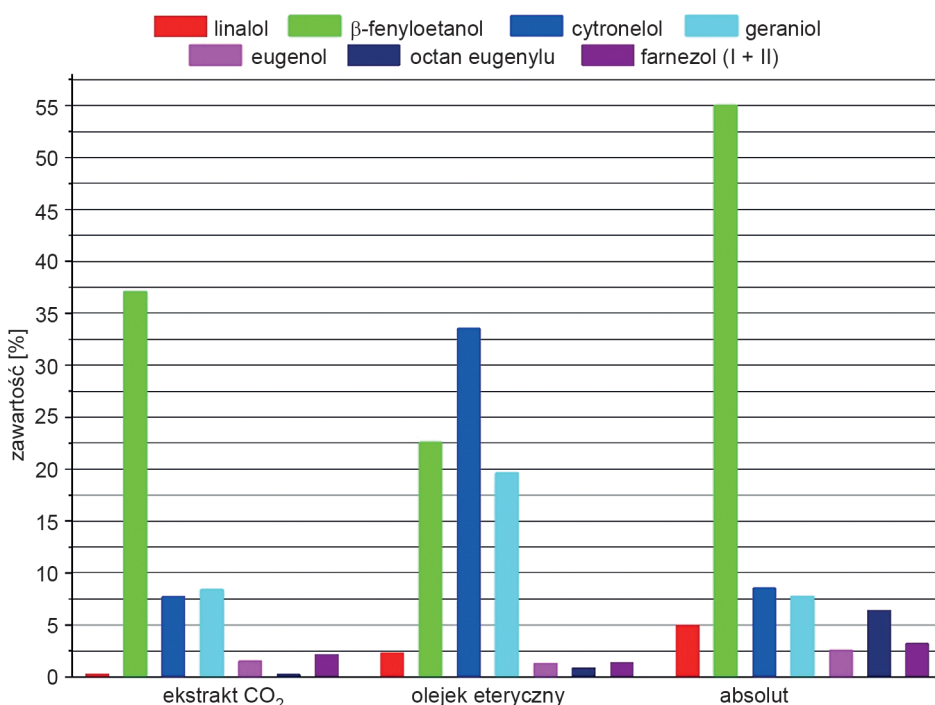
Il. 9. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów róży stulistnej

Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu otrzymanego z róży stulistnej z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych zaprezentowano na il. 10a. Jak można zaobserwować, podobnie jak w przypadku ekstraktu nadkrytycznego z róży damasceńskiej, głównym składnikiem ekstraktu z róży stulistnej jest β -fenyloetanol. Jednakże jego zawartość jest w analizowanej mieszaninie mniejsza (o około 25%). Innymi związkami chemicznymi występującym w ekstrakcie z róży stulistnej otrzymanymi z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych są nerol, cytronelol, geraniol oraz farnesol. Oprócz substancji zapachowych w składzie ekstraktu stwierdzono obecność węglowodorów parafinowych. Dla porównania na il. 10b oraz 10c przedstawiono przykładowe chromatogramy odpowiednio handlowego olejku eterycznego i handlowego absolutu pozyskanych z róży stulistnej. β -fenyloetanol jest dominującym składnikiem tylko w przypadku ekstraktów, niezależnie od metody zastosowanej do ich otrzymania. Zawartość tego alkoholu jest tylko kilka procent niższa w porównaniu do tej otrzymanej w absolicie róży damasceńskiej (il. 7).

Jak można zaobserwować, skład absolutu jest bardziej zróżnicowany. Zawiera on większą ilość β -fenyloetanolu w porównaniu z handlowym ekstraktem oraz porównywalne ilości cytronelolu oraz geraniolu (il. 11). Natomiast w olejku eterycznym dominującym składnikiem jest cytronelol. Jego zawartość w analizowanej mieszaninie wynosi około 33%. W składzie olejku eterycznego występują również β -fenyloetanol (niewiele ponad 22%) i geraniol (niecałe 20%). Szczególnie interesująca jest wysoka zawartość pierwszego z alkoholi. Jest ona ponad dziesięciokrotnie większa niż ta zaobserwowana w olejku z róży damasceńskiej. Jest to prawdopodobnie spowodowane różnicami w warunkach prowadzenia procesu destylacji.



II. 10. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 , b) handlowego olejku eterycznego, c) handlowego absolutu pozyskanych z kwiatów róży stulistnej; 1 – linalol, 2 – β -fenyloetanol, 3 – nerol, 4 – cytronelol, 5 – geraniol, 6 – eugenol, 7 – octan geranylu, 8 – farnesol I, 9 – farnesol II



Il. 11. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂, handlowym oleju eterycznym i handlowym absolucie pozyskanych z kwiatów róży stulistnej

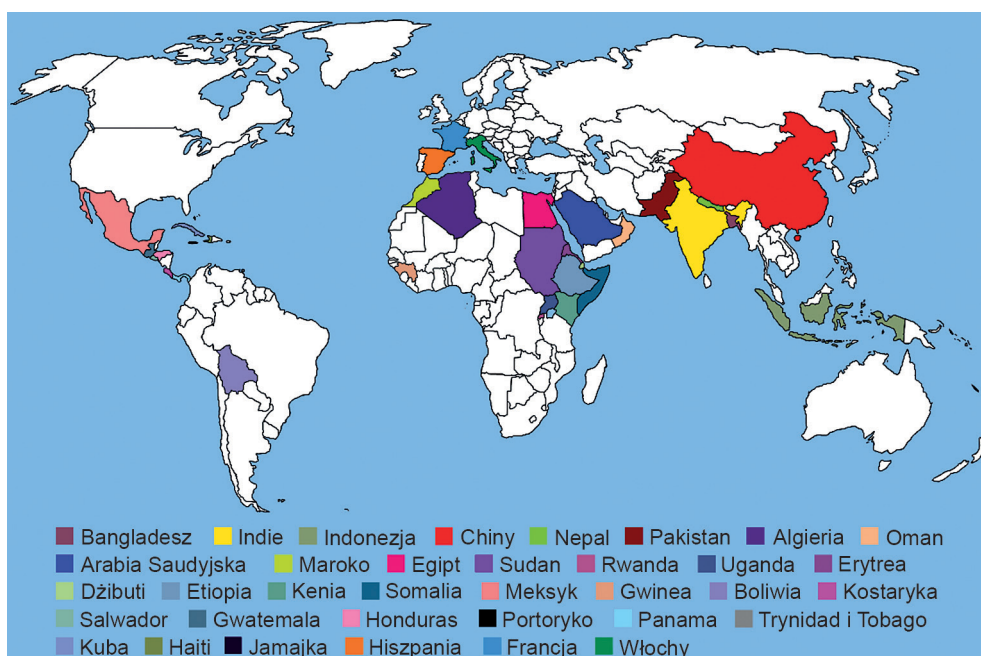
3.1.2. JAŚMIN WIELKOKWIATOWY

Surowcem stosowanym do otrzymania ekstraktu są kwiaty jaśminu wielkokwiatowego (*Jasminum grandiflorum* L.), zwanego również jaśminem katalońskim, hiszpańskim lub królewskim, rośliny należącej do rodziny oliwkowatych (*Oleaceae*). Roślina ta rośnie obecnie na terenie Bangladeszu, południowo-wschodnich Chin, Nepalu, Pakistanu, Arabii Saudyjskiej, Omanu, Rwandy, Ugandy, Erytrei, Dżibuti, Etiopii, Kenii, Somalii, Sudanu, Indii, Indonezji (wyspy Jawy), Egiptu, Algierii, Maroka, Gwinei, Boliwii, Kostaryki, Salwadoru, Gwatemali, Hondurasu, południowo-wschodniego Meksyku, Portoryko, Panamy, Trynidadu i Tobago, Jamajki, Kuby, Haiti, Reunionu, a także Hiszpanii, Francji i Włoch (il. 12) [48].

Słowo „jaśmin” pochodzi od arabskiego *yâsamin*, zapożyczonego z języka perskiego słowa oznaczającego „biały kwiat”, natomiast *grandiflorum* w języku łacińskim to inaczej „duży kwiat”. Roślina ta trafiła do Europy w XVI wieku. Zawdzięczamy to Maurom i hiszpańskim żeglarzom. W tradycji indyjskiej jaśmin symbolizuje boską nadzieję, w Chinach słodycz kobiety, a w krajach muzułmańskich pachnidła zawierające jaśmin określa się jako „perfumy miłości” [25].

Jaśmin wielkokwiatowy jest jedną z najpopularniejszych roślin ozdobnych, szczególnie w Indiach. Wraz z kwiatem lotosu jest noszony przez kobiety we włosach. Wykonuje się z niego girlandy, które wręcza się jako prezenty podczas zalotów oraz którymi wymieniają się młodzi w trakcie niektórych ceremonii ślubnych [49].

Jaśmin znajduje zastosowanie również w medycynie naturalnej. Jego korzenie są przydatne w leczeniu przewlekłych zaparć, wzdęć, duszności, grzybicy, trądu oraz chorób skóry i zawrotów głowy. Liści natomiast używa się do łagodzenia dolegliwości związanych między innymi z wrzodziejącym zapaleniem jamy ustnej, chorobami skóry, bolesnym miesiączkowaniem, wrzodami oraz trudno gojącymi się ranami [50].

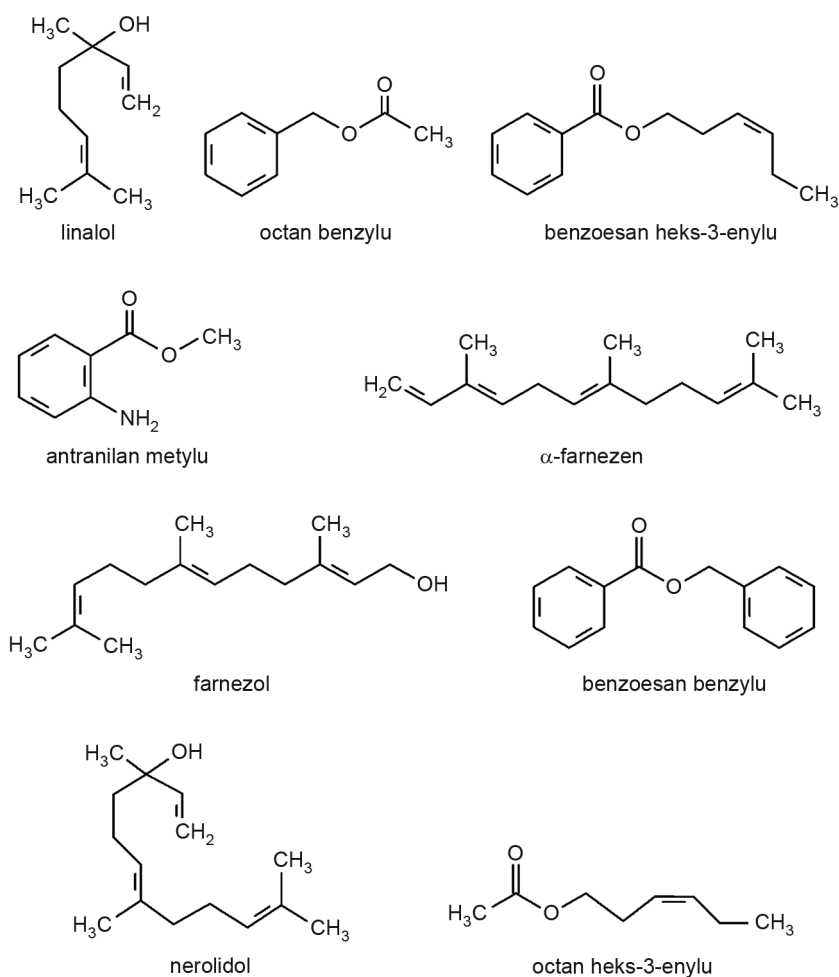


Il. 12. Mapa występowania jaśminu wielkokwiatowego

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku otrzymywania ekstraktu z róży damasceńskiej w warunkach nadkrytycznych, ekstrakt CO_2 z jaśminu wielkokwiatowego może być otrzymywany z zastosowaniem dwóch różnych surowców. W pierwszym przypadku surowcem są świeże kwiaty jaśminu wielkokwiatowego. Natomiast w drugim jest to konkretnie jaśminowy pozyskany w tradycyjnym procesie ekstrakcji z zastosowaniem niepolarnego rozpuszczalnika, najczęściej n-heksanu, rzadziej eteru naftowego [51].

Głównymi związkami chemicznymi obecnymi w omawianej mieszaninie są: octan heks-3-enylu, linalol, octan benzylu, antranilan metylu, α -farnezen oraz benzoosan heks-3-enylu (il. 13) [52]. Ekstrakt zawiera także niewielkie ilości salicylanu

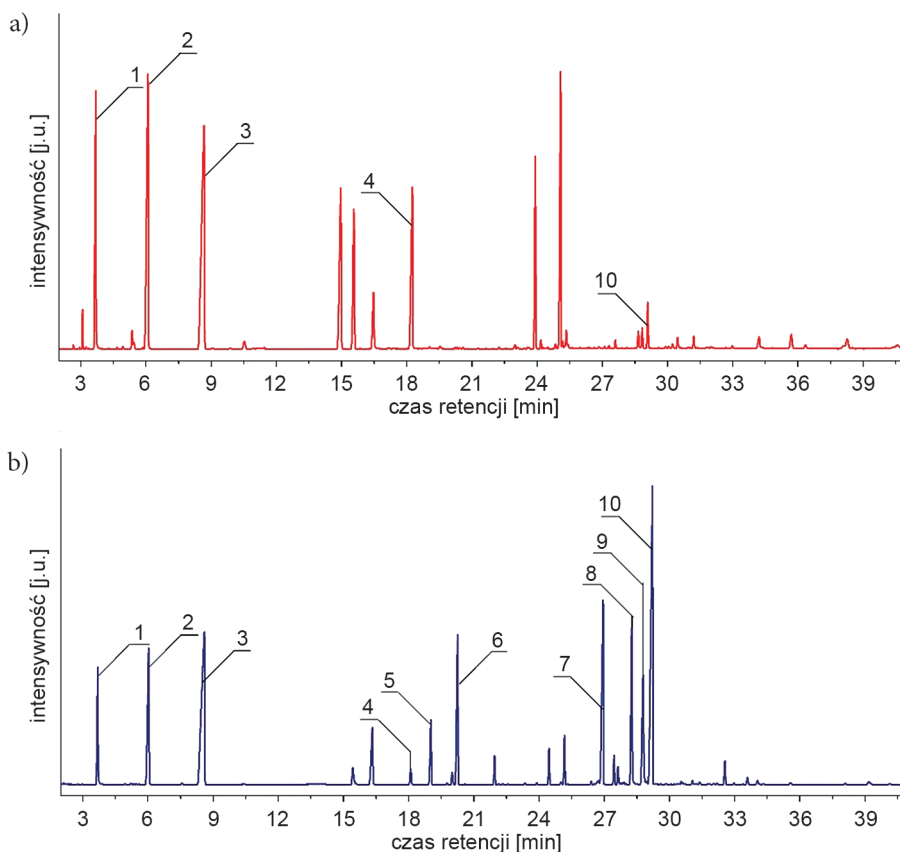
metylu, indolu, jasmonu oraz jasmonianu metylu. Natomiast w przypadku zastosowania jako surowca konkretnym związkiem wiodącym w ekstrakcie nadkrytycznym jest octan benzylu. Jego zawartość w otrzymanej mieszaninie przekracza 60%. Poza wspomnianym związkiem w ekstrakcie CO₂ stwierdzono również obecność linalolu (około 12%), benzoesu benzylu (około 12%) oraz niewielkich ilości połączeń chemicznych, które również występowały w mieszaninie otrzymanej przy zastosowaniu jako surowca świeżych kwiatów jaśminu [51]. Ekstrakt z jaśminu wielkokwiatowego otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych, użytego jako surowca konkretnego jaśminowego, jest jasnoczerwono-brązową, lepłą cieczą, o charakterystycznym słodkim kwiatowym zapachu z nutami owocowo-herbacyanymi. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca.



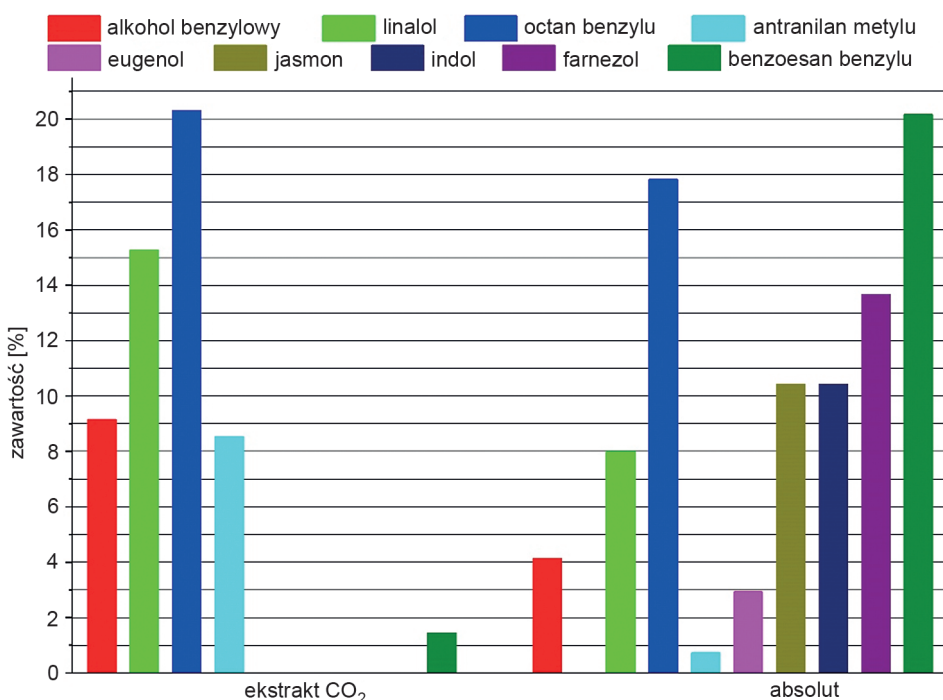
Il. 13. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z kwiatów jaśminu wielkokwiatowego

Ten sposób pozyskiwania ekstraktu, zwany pośrednim, jest bardziej preferowany od metody, w której stosowany jest świeży surowiec roślinny. Jest to związane z wysoką zawartością wilgoci w świeżo zebranych kwiatach, która utrudnia pozyskanie mieszaniny nadkrytycznej w procesie bezpośredniej ekstrakcji nadkrytycznym CO_2 [53].

Na il. 14a i 14b przedstawiono przykładowe chromatogramy odpowiednio handlowego ekstraktu jaśminu wielkokwiatowego otrzymanego w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika oraz handlowego absolutu z tej rośliny. Nadmienić należy, że w obu przypadkach surowcem do pozyskiwania danej mieszaniny był konkretny jaśminowy. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem absolutu jaśminowego jest benzoetan benzylu, którego zawartość w analizowanej mieszaninie wynosi 20%. Natomiast w ekstrakcie nadkrytycznym tego związku jest niewiele powyżej 1% (il. 15).



Il. 14. Przykładowe chromatogramy (a) handlowego ekstraktu CO_2 i (b) handlowego absolutu pozyskanych z kwiatu jaśminu wielkokwiatowego; 1 – alkohol benzylowy, 2 – linalol, 3 – octan benzylu, 4 – antranilan metylu, 5 – eugenol, 6 – jasmon, 7 – indol, 8 – farnesol I, 9 – farnesol II, 10 – benzoetan benzylu



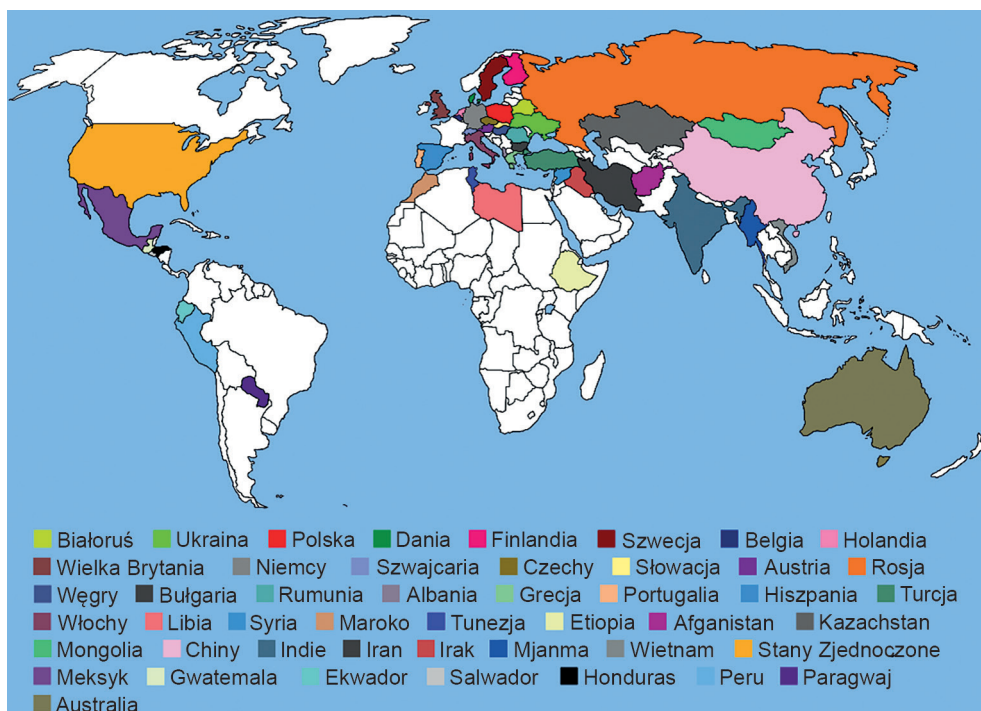
Il. 15. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ oraz handlowym absolucie pozyskanych z kwiatów jaśminu wielokwiatowego

W przypadku drugiego produktu związkiem występującym w najwyższym stężeniu jest octan benzylu (około 20%). Stężenie tej substancji zapachowej jest tylko kilka procent niższe w absolucie jaśminowym i osiąga wartość około 18%. Wyraźną różnicę pomiędzy składnikami zawartymi w ekstrakcie CO₂ z jaśminu oraz w absolucie z tej samej rośliny można zauważyć w przypadku alkoholu benzylowego oraz linalolu. W absolucie zawartość tych związków jest dwukrotnie mniejsza niż w mieszaninie pozyskanej z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Zaskakujący jest również brak w składzie ekstraktu indolu oraz farnezolu. Różnice te można wytłumaczyć przede wszystkim pochodzeniem obu analizowanych mieszanin. Absolut został wyprodukowany w Indiach, natomiast ekstrakt CO₂ we Francji.

3.1.3. RUMIANEK POSPOLITY

Surowcem do otrzymywania ekstraktu z rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla* L.), zwanego również lekarskim lub zwyczajnym, są jego kwiaty. Jest to jednoroczna roślina należąca do rodziny astrowatych (*Asteraceae*). Rumianek pospolity rośnie na obszarze: Albanii, Austrii, Białorusi, Belgii, Bułgarii, Chin, Czech, Słowacji, Danii, Holandii, Rosji, Finlandii, Niemiec, Polski, Grecji, Węgier, Szwecji,

Szwajcarii, Turcji, Ukrainy, Włoch, Wielkiej Brytanii, Portugalii, Rumunii, Hiszpanii, Libii, Syrii, Maroka, Iranu, Iraku, Afganistanu, Kazachstanu, Indii, Mjanmy, Mongolii, Wietnamu, Gwatemali, Hondurasu, Peru, Paragwaju, Ekwadoru, Salwadoru, Etiopii, Tunezji, Stanów Zjednoczonych, Australii oraz Meksyku (il. 16) [48].



Il. 16. Mapa występowania rumianku pospolitego

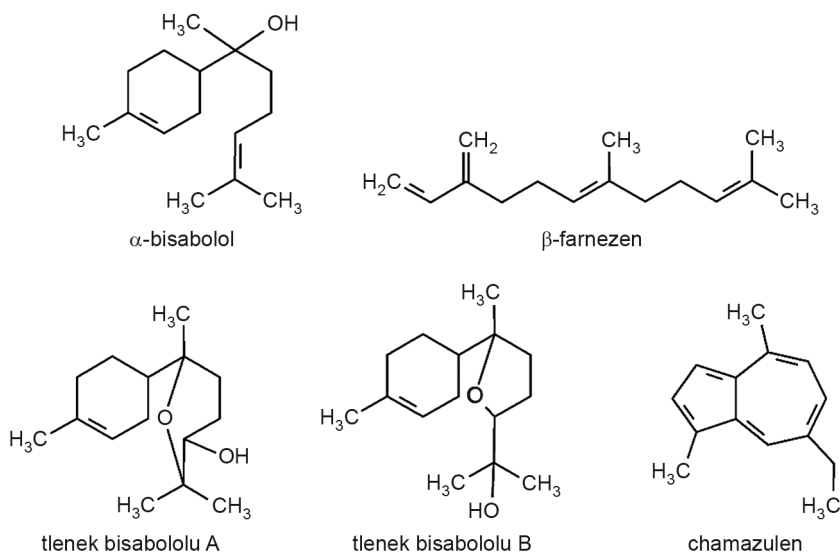
Grecka nazwa rumianku pochodzi od słów *chamos* (ziemia) i *melos* (jabłko), które nawiązują do tego, że roślina ta rośnie nisko nad ziemią, a jej świeże kwiaty mają przyjemny jabłkowy zapach. Suszony kwiat rumianku jest stosowany w celach leczniczych już od czasów Hipokratesa, ojca medycyny. Pierwsze informacje na ten temat pochodzą z 500 roku p.n.e. W starożytnym Egipcie, Grecji i Rzymie używano kwiatów rumianku do leczenia dolegliwości skóry wynikających z suchego klimatu. Dodatkowo w Egipcie rumianek stosowano w obrzędach religijnych, ponieważ roślina ta była poświęcona bogu słońca. Hipokrates opisał rumianek jako roślinę leczniczą, a herbata rumiankowa była zalecana przez Galena i Asklepiadesa. Popularność rumianku wzrosła jeszcze bardziej w okresie średniowiecza [54, 55].

Lecnicze właściwości rumianku pospolitego wynikają z obecności w jego składzie wielu substancji aktywnych. Są to m.in. terpenoidy (α -bisabolol, tlenek α -bisabololu A i B, chamazulen), seskwiterpeny, kumaryny, flawonoidy, spiroetery oraz garbniki, kwas węglowy, cholina, polisacharydy i fitoestrogeny [56].

Kwiaty rumianku znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w medycynie, ale także w produktach spożywczych i wyrobach kosmetycznych. Najbardziej znana z pierwszej grupy produktów jest herbata rumiankowa, jedna z najpopularniejszych herbat ziołowych na świecie [57]. Oprócz tego napoju świeże kwiaty rumianku dodawane są do sałatek oraz napojów. Suszone kwiaty mogą być natomiast używane jako składnik zup i sałatek w celu poprawy smaku i zwiększenia wartości odżywczych. Ekstrakty alkoholowe oraz olejek eteryczny z kwiatów rumianku są stosowane jako dodatki do artykułów spożywczych, wyrobów cukierniczych, napojów alkoholowych i bezalkoholowych oraz tytoniu [58].

Rumianek zwyczajny znajduje również zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Najczęściej używa się różnego rodzaju preparatów na bazie ekstraktów z całej rośliny lub kwiatów, olejku z kwiatów oraz związków wyizolowanych z rumianku. Do wyrobów kosmetycznych zawierających rumianek pospolity najczęściej zalicza się kremy, maści, szampony, mydła, detergenty, płyny do płukania jamy ustnej i pasty do zębów oraz wyroby perfumeryjne [58, 59].

Zbiory rumianku przypadają na okres letni. Zbierane są tylko te główki kwiatostanowe, które są w pełnym rozkwicie. Gotowość uprawy do zbiorów określana jest na podstawie białości terenu będącej wynikiem dużej liczby otwartych kwiatów. Zbiór kwiatów rumianku odbywa się ręcznie lub z zastosowaniem specjalnych maszyn. Używając do zbiorów maszyn, pozyskuje się od 400 do 800 kg surowca roślinnego z 1 ha. Ręczny zbiór umożliwia otrzymanie surowca najwyższej jakości, który może być stosowany do produkcji herbaty rumiankowej. Jednakże, jak w każdym przypadku, zbiór ręczny to czynność pracochłonna oraz kosztowna. Kwiaty zbierane

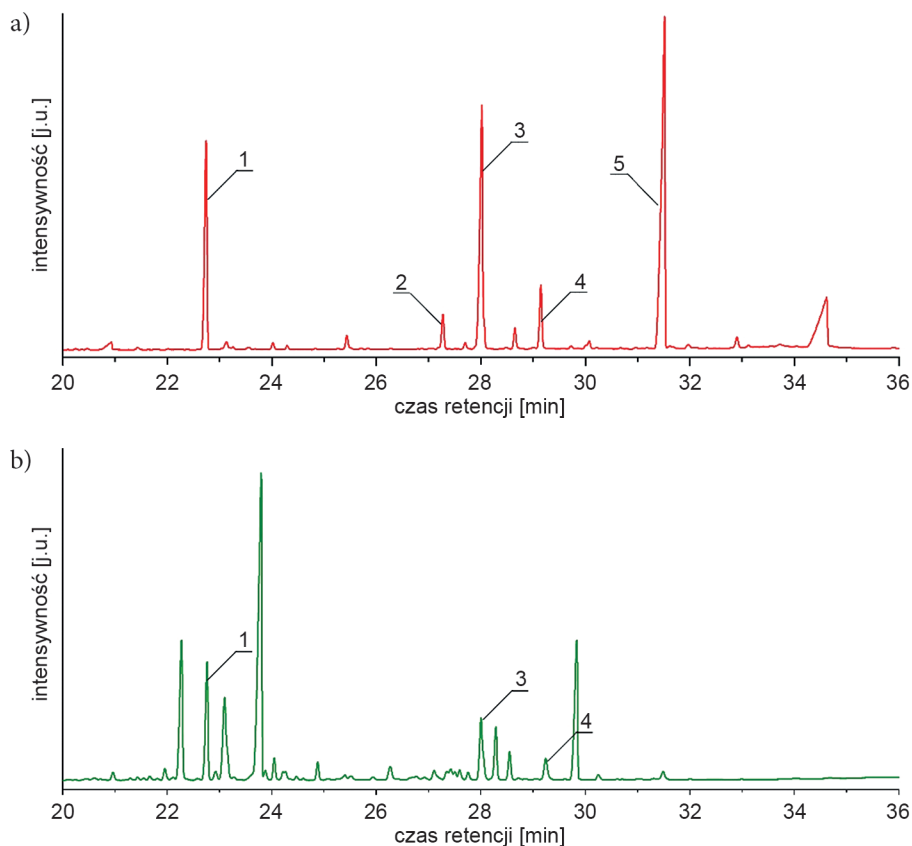


II. 17. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z kwiatów rumianku pospolitego

są w temperaturze od 22 do 25°C, aby ograniczyć straty substancji lotnych w nich zawartych. Surowcem do dalszego przetwarzania mogą być kwiaty świeże, mrożone lub suszone. Niestety po wysuszeniu gwałtownie obniża się zawartość substancji lotnych pierwotnie obecnych w kwiatostanie [55, 60].

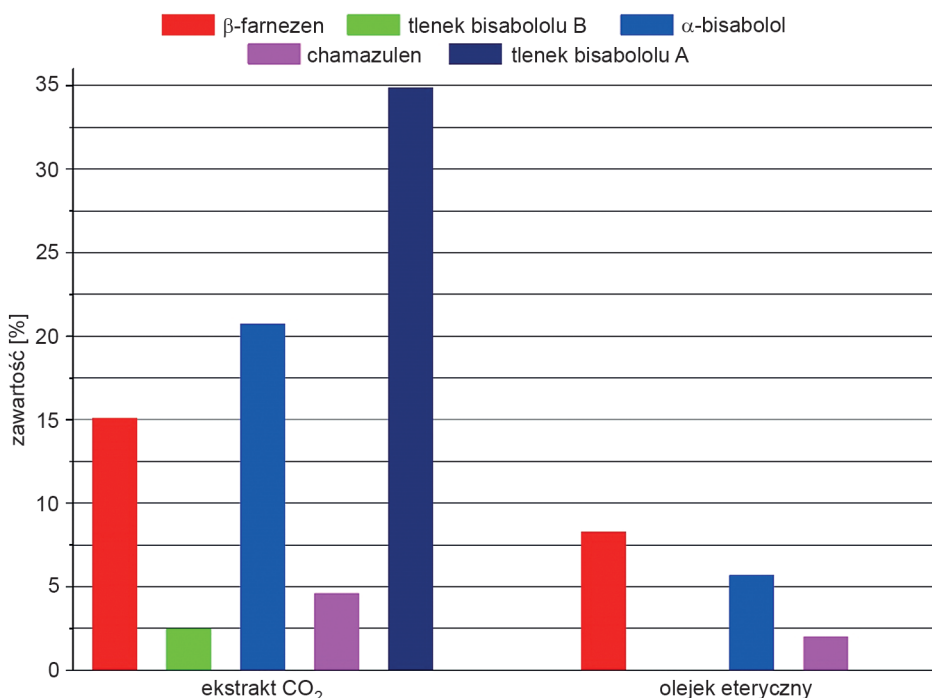
Otrzymany ekstrakt jest cieczą o barwie od zielonej do brązowej i delikatnym zapachu. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. Do pozyskania 1 kg ekstraktu potrzeba 40–67 kg kwiatów rumianku [61]. Głównymi składnikami omawianej mieszaniny są α -bisabolol, β -farnezen, tlenek bisabololu A i tlenek bisabololu B, a także chamazulen (il. 17) [62].

Na il. 18a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z kwiatów rumianku pospolitego otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Głównymi związkami obserwowanymi w analizowanej mieszaninie są β -farnezen (ok. 15%), α -bisabolol (ok. 21%), tlenek bisabololu A (35%) i tlenek bisabololu B (poniżej 3%), a także chamazulen (poniżej 5%).



Il. 18. Przykładowy chromatogram a) handlowego ekstraktu CO_2 oraz b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z kwiatów rumianku pospolitego; 1 – β -farnezen, 2 – tlenek bisabololu B, 3 – α -bisabolol, 4 – chamazulen, 5 – tlenek bisabololu A

Dla porównania na il. 18b przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego otrzymanego z kwiatów rumianku pospolitego. Jak można zauważyć, produkt pozyskany w procesie destylacji z parą wodną zawiera β -farnezen, α -bisabolol oraz chamazulen. Ich zawartość w porównaniu do ekstraktu CO_2 jest zdecydowanie niższa. Olejek eteryczny zawiera 8% β -farnезenu, niewiele ponad 5% α -bisabololu oraz tylko 5% chamazulenu (il. 19). Zgodnie z danymi literaturowymi skład chemiczny olejku z kwiatów rumianku może zmieniać się w szerokim zakresie, na co wpływ ma między innymi szerokość geograficzna, pod którą roślina rosła, oraz termin zbiorów [63].



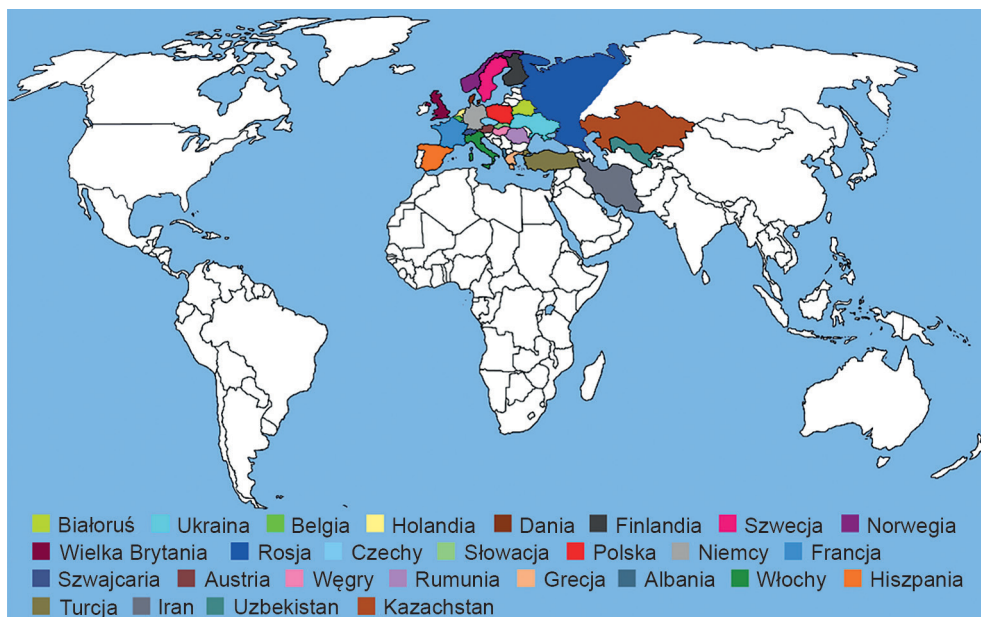
Il. 19. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO_2 oraz handlowym olejku eterycznym pozyskanych z kwiatów rumianku pospolitego

Ekstrakt z kwiatów rumianku pospolitego tworzy kompozycje między innymi z olejkami z: arcydzięgla, bergamotki, drzewa cedrowego (atlas), rumianku rzymskiego, czystka, szatwii muszkatołowej, cyprysa, eukaliptusa, kadzidłowca, geranium, grejpfruta, kocanki, owoców jałowca, labdanum, lawendy, cytryny, majeranku, neroli, paczuli, róży, rozmarynu, drzewa herbacianego, trawy wetiwerowej, krwawnika pospolitego oraz jagodlinu wonnego (ylang-ylang).

3.1.4. LIPA DROBNOLISTNA

Ekstrakt pozyskiwany jest z kwiatów lipy drobnolistnej (*Tilia cordata* Mill.), gatunku drzewa należącego do rodziny ślazowatych (*Malvaceae* Juss.). Roślina ta rośnie na terenie: Białorusi, Ukrainy, Belgii, Holandii, Danii, Finlandii, Szwecji, Norwegii, Wielkiej Brytanii, Rosji (część zachodnia), Czech, Słowacji, Polski, Niemiec, Francji, Szwajcarii, Austrii, Węgier, Rumunii, Grecji, Albanii, Włoch, Hiszpanii, Turcji, Iranu, Uzbekistanu i Kazachstanu (il. 20) [48].

Lipa drobnolistna uprawiana jest nie tylko ze względu na właściwości dekoracyjne, ale również użytkowe. Drzewa lipowe najczęściej sadzone były w centralnych punktach miejscowości lub wzdłuż ulic i dróg oraz służyły do zalesiania gruntów rolnych [64]. W tym miejscu należy wspomnieć o najpopularniejszej ulicy obsadzonej tymi drzewami, która także w nazwie ma słowo lipa. Mowa tutaj o jednej z najsłynniejszych berlińskich ulic, a mianowicie Unter den Linden.

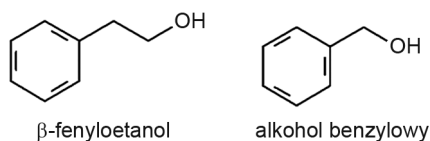


Il. 20. Mapa występowania lipy drobnolistnej

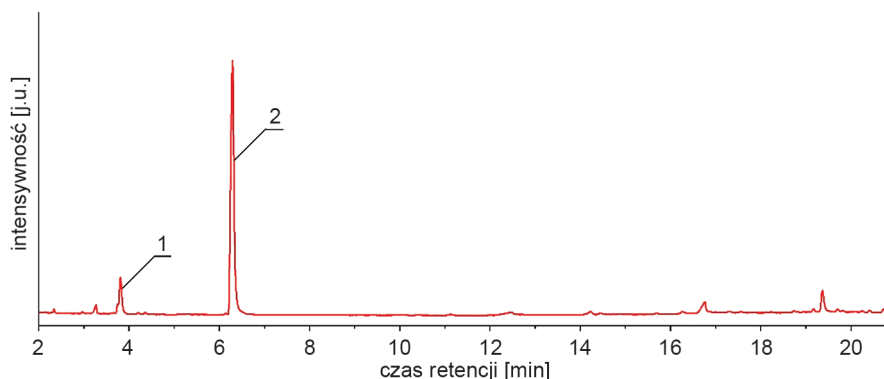
Kwiaty lipy mają właściwości uspokajające, przeciwmuskurowe, napotne, hipotensyjne, zmiękczone, moczopędne i łagodnie ściągające. Tradycyjnie stosuje się je w leczeniu migreny, zaburzeń konwersyjnych, dysocjacyjnych, bezsenności, stresu i zaburzeń napadowych, nadciśnienia miażdżycowego oraz przy podwyższonym ciśnieniu tętniczym związanym z miażdżycą i napięciem nerwowym. Niewielkie ilości ekstraktu z kwiatów lipy są dodawane do żywności jako naturalny aromat [65].

Kwiaty lipy zawierają wiele cennych składników aktywnych i zapachowych. Są to głównie flawonoidy (kemferol, kwercetyna, mirycetyna i ich glikozydy), kwasy fenolowe (kawowy, chlorogenowy, p-kumarowy), olejek eteryczny (alkany, alkohole i estry fenolowe oraz związki monoterpene i seskwiterpenowe), a także α -tokoferol i aminokwasy [66].

Ekstrakt z kwiatów lipy typu *select* otrzymany w warunkach nadkrytycznych najczęściej jest wytwarzany z zastosowaniem wodnego roztworu etanolu jako rozpuszczalnika wspomagającego i w formie wodno-alkoholowej mieszaniny jest dostępny w handlu. Omawiany ekstrakt ma charakterystyczny zapach miodowo-kwiatowy, przypominający zapach suszonych kwiatów lipy, z których są przygotowywane różne napary ziołowe. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca głowy. Głównymi składnikami otrzymanej mieszaniny są linalol oraz β -fenyloetanol, zwany alkoholem różanym (il. 21) [67]. Na il. 22 przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z kwiatów lipy drobnolistnej. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanej mieszaniny jest wspomniany powyżej alkohol różany. Zawartość tego alkoholu w badanym ekstrakcie wynosi około 73%. W przypadku alkoholu benzyłowego jest to niewiele ponad 8%. Poza dwoma wymienionymi alkoholami w składzie ekstraktu nadkrytycznego stwierdzono obecność niewielkich ilości związków z grupy węglowodorów parafinowych. Te połączenia chemiczne są dominującymi składnikami w przypadku produkcji tak zwanego ekstraktu całkowitego.



Il. 21. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów lipy drobnolistnej



Il. 22. Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu CO_2 pozyskanego z kwiatów lipy drobnolistnej; 1 – alkohol benzyłowy, 2 – β -fenyloetanol

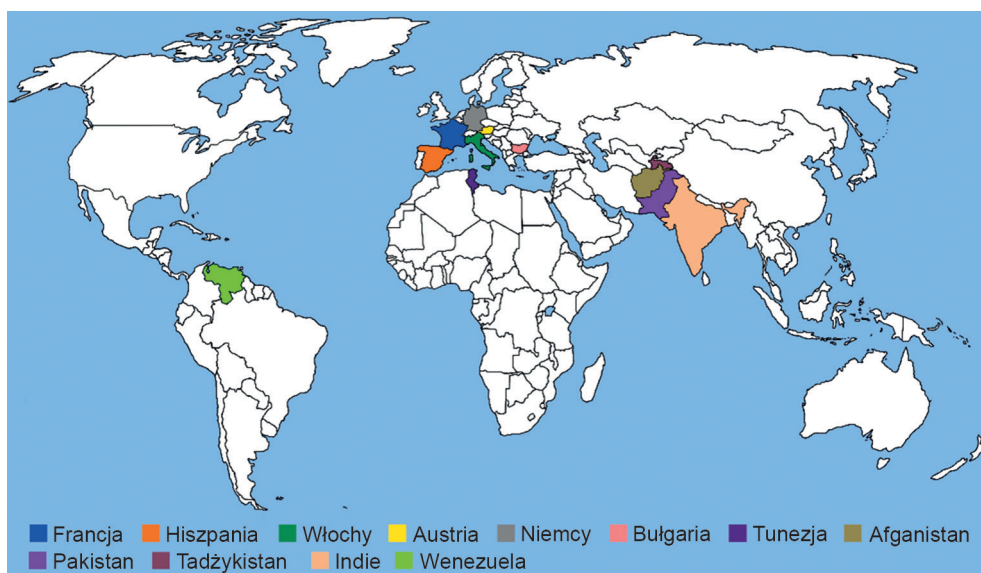
3.1.5. LAWENDA WĄSKOLISTNA

Surowcem do otrzymywania ekstraktu są kwiaty lawendy wąskolistnej zwanej również lekarską (*Lavandula angustifolia* L.) rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae* Lindl.). Ten gatunek lawendy pochodzi z obszarów w basenie Morza Śródziemnego (Francja, Włochy, Hiszpania). Obecnie rośnie między innymi na terenach: Tunezji, Austrii, Niemiec, Bułgarii, Afganistanu, Pakistanu, Tadżykistanu, Indii oraz Wenezueli (il. 23) [48].

Lawenda była uprawiana już przez starożytnych Greków i Rzymian. Nazwa rośliny pochodzi od łacińskiego czasownika *lavare*, który oznacza myć się lub kąpać się. Lawenda jest wieloletnim, krzaczastym krzewem dorastającym od 0,3 do 1,2 m wysokości. Roślina ta rośnie na obszarach położonych do 1700 m n.p.m. [68].

Lawenda na przestrzeni wieków była stosowana w celach kosmetycznych i leczniczych. Po raz pierwszy o leczniczym działaniu lawendy wspomniął w I wieku n.e. Pedanios Dioskurydes. Przypisywał on lawendzie właściwości przeczyszczające i orzeźwiające oraz zalecał stosowanie jej jako herbaty. Natomiast rzymski lekarz Claudius Galenus (Galen) stosował olejek lawendowy jako antidotum na trucizny i ukąszenia. Z kolei Pliniusz Starszy sugerował, że lawenda najlepiej nadaje się do produkcji perfum [69].

Lawenda jest znany środek leczniczy również w Indiach i Tybecie. W medycynie buddyjskiej roślinę tę nadal stosuje się w leczeniu obłądu i psychozy. Obecnie w Europie i obu Amerykach lawenda jest często używana jako środek przeciwlękowy i nasenny [70].

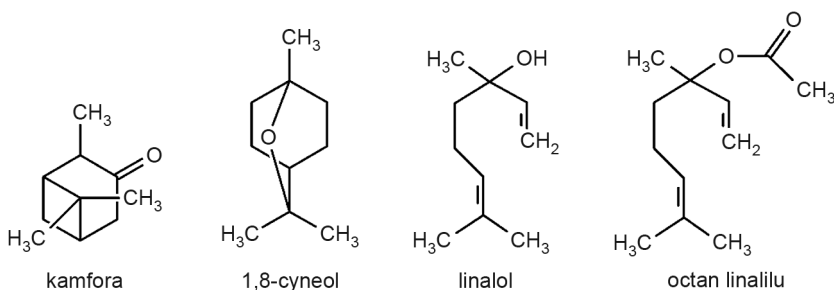


Il. 23. Mapa występowania lawendy wąskolistnej

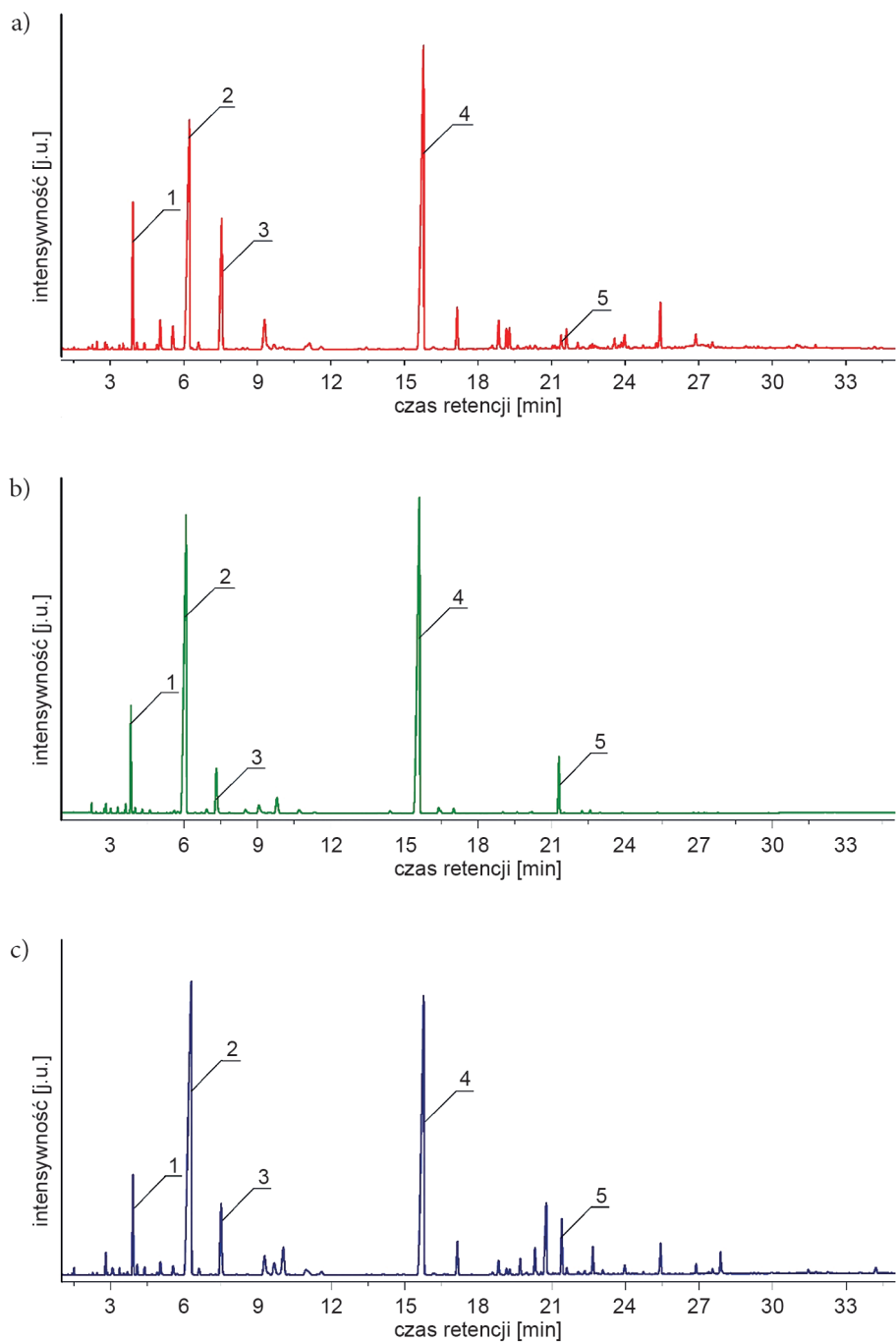
Lawenda posiada doskonałe właściwości biologiczne, np. przeciwbakteryjne, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i przeciwutleniające, które są korzystne dla zdrowia człowieka. Jest również skuteczna w terapii wspomagającej łagodzenie stanów nadmiernego pobudzenia u pacjentów z otępieniem. Ponadto produkty pochodne lawendy, takie jak olejek lawendowy i ekstrakty z niego wytwarzane, wykazują wybitne właściwości aromatyczne z przyjemną nutą kwiatową i są szeroko stosowane w przemyśle perfumeryjnym, spożywczym i kosmetycznym oraz w aromaterapii. Wpływ na opisane powyżej właściwości ekstraktu i olejków otrzymanych z lawendy i ich potencjalne zastosowanie mają związki lotne, które występują w składzie w ściśle określonych proporcjach [71].

Głównymi plantatorami lawendy wąskolistnej są Bułgaria oraz Francja. Mniejsi hodowcy to między innymi Australia, Argentyna, Anglia, Węgry, Japonia, Maroko, Włochy, Algieria, Indie i Rosja. Spośród wymienionych powyżej największym hodowcą jest Bułgaria. W tym kraju uprawę lawendy rozpoczął Konstantin Malkov w 1903 roku. Był on słynnym agronomem i odpowiadał również za rozwój nauk rolniczych w tym kraju. Uprawę lawendy wąskolistnej zapoczątkowano na terenach założonej przez Malkova 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 [72]. Po śmierci założyciela pierwszych plantacji na ponad dekadę zaprzestano upraw tej rośliny. Dopiero w 1925 roku agronom Konstantin Georgiev wykorzystał część ocalałych krzewów lawendy do założenia pierwszych dużych plantacji lawendy wokół Kazanłyku i Karłowa. Dodatkowo sprowadzono nasiona z Anglii i Francji [72, 73]. Głównym produktem otrzymywanym z lawendy wąskolistnej jest olejek eteryczny. Największym jego producentem jest Bułgaria. Niewielkie ilości lawendy poddawane są procesowi dwustopniowej ekstrakcji, której produktem jest absolut.

Ekstrakt z lawendy wąskolistnej otrzymany z zastosowaniem jako rozpuszczalnika ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest klarowną cieczą o barwie od jasnożółtej do żółtej i słodkim, kwiatowo-balsamicznym zapachu. Należy on do



Il. 24. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z kwiatów lawendy wąskolistnej

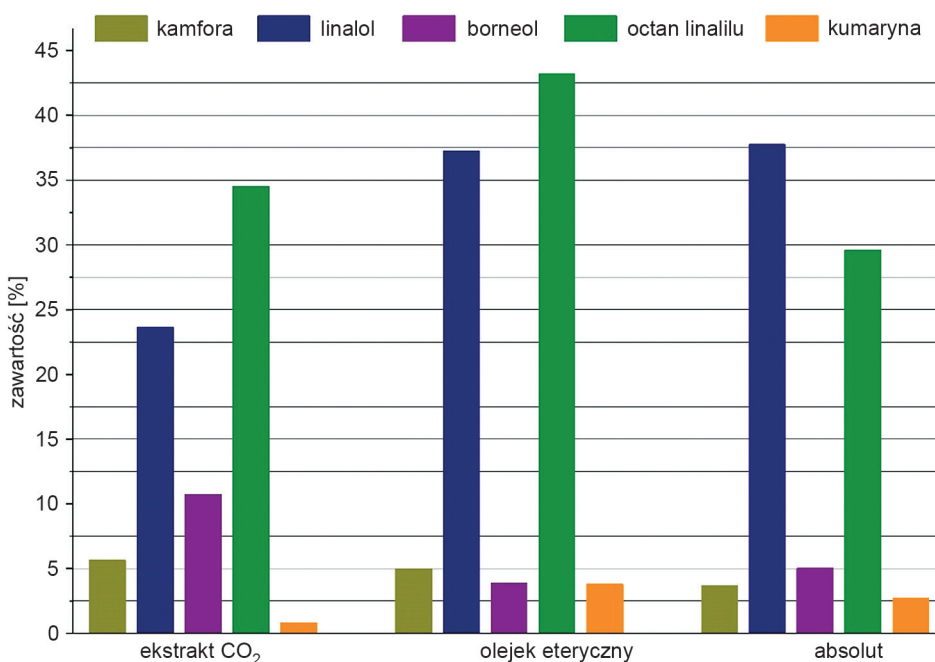


Il. 25. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂, b) handlowego olejku eterycznego i c) handlowego absolutu pozyskanych z kwiatów lawendy wąskolistnej; 1 – kamfora, 2 – linalol, 3 – borneol, 4 – octan linalilu, 5 – kumaryna

zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. Do pozyskania 1 kg ekstraktu potrzeba 28–38 kg kwiatów lawendy [70]. Głównymi składnikami otrzymanego ekstraktu są octan linalilu (około 12%), linalol (ponad 35%), 1,8-cyneol (niecałe 7%) oraz kamfora (niecałe 8%), w przypadku prowadzenia procesu ekstrakcji w temperaturze 48°C i pod ciśnieniem 90 barów (il. 24) [74].

Na il. 25a przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z lawendy wąskolistnej otrzymanego w warunkach nadkrytycznych. Jak można zaobserwować, głównymi składnikami charakteryzowanej mieszaniny są: linalol i octan linalilu. Ponadto występują także między innymi: kamfora, borneol oraz kumaryna. Dla porównania zaprezentowano również wyniki analizy chromatograficznej wykonanej dla handlowego olejku eterycznego (il. 25b) i handlowego absolutu (il. 25c). W obu powyższych przypadkach stwierdzono obecność tych samych związków, które występowały w badanym ekstrakcie pozyskanym w warunkach nadkrytycznych.

Jak można zaobserwować na il. 26, najwięcej octanu linalilu występuje w oleju eterycznym (około 43%), a najmniej w przypadku absolutu (niecałe 30%). Natomiast biorąc pod uwagę zawartość linalolu, należy odnotować, że olejek eteryczny i absolut zawierają podobne jego ilości (niewiele ponad 37%). Najmniej tego związku stwierdzono w ekstrakcie pozyskanym w warunkach nadkrytycznych, bo tylko ok. 24%. Mieszanina ta zawiera jednak największą ilość borneolu (około 10%).

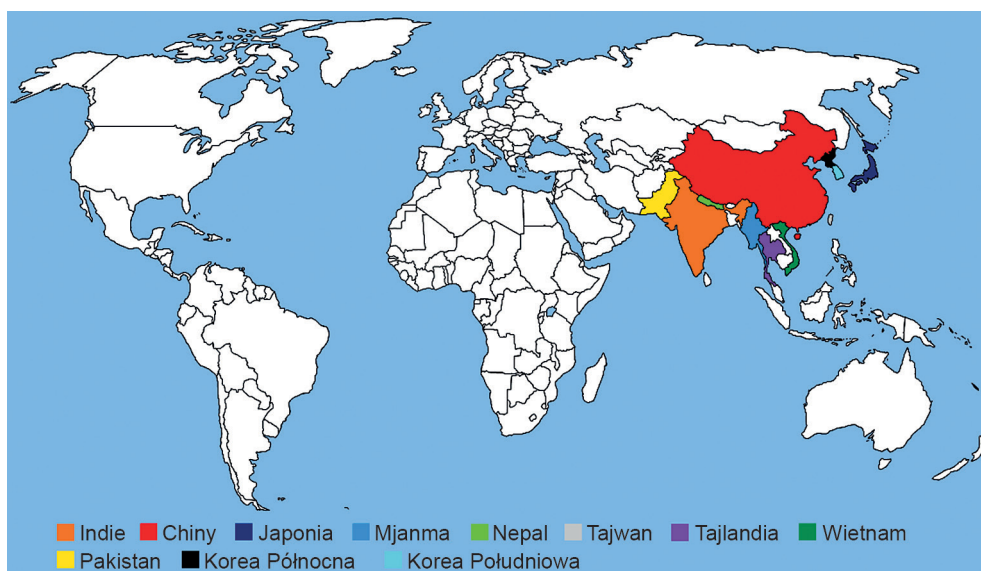


Il. 26. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂, handlowym oleju eterycznym i handlowym absolicie pozyskanych z kwiatów lawendy wąskolistnej

Ekstrakt z lawendy wąskolistnej otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych znajduje zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz w aromaterapii. W przypadku produktów kosmetycznych mogą to być wyroby perfumeryjne, mydła, żele pod prysznic, dodatki do kąpieli, balsamy, preparaty do pielęgnacji włosów lub stóp oraz świece zapachowe [61].

3.1.6. SŁODKI OSMANTUS

Surowcem stosowanym do otrzymywania ekstraktu nadkrytycznego są kwiaty słodkiego osmantusa (*Osmanthus fragrans* Lour.), zwanego również słodką oliwką, rośliny zaliczanej do rodziny oliwkowatych (*Oleaceae* Hoffmanns. & Link). Jej nazwa pochodzi z języka łacińskiego, w którym *osma* oznacza zapach, a *anthos* – kwiat. Obecnie słodki osmantus występuje na terenie Indii, Chin, Japonii, Mjanmy, Nepalu, Tajwanu, Tajlandii, Wietnamu, Pakistanu oraz Korei Północnej i Południowej (il. 27) [48].



Il. 27. Mapa występowania słodkiego osmantusa

Uważa się, że po raz pierwszy roślinę tę opisał i nadał jej nazwę botaniczną *Osmanthus fragrans* João de Loureiro w 1790 roku w swoim dziele *Flora Cochinchinensis*, chociaż nie ma co do tego pełnej zgodności. Pierwsze informacje o tej roślinie zawarto w starożytnych chińskich księgach. Datuje się je na około 2000 lat wcześniej niż te opublikowane przez europejskich botaników. Zapiski te dotyczyły głównie opisu różnych odmian osmantusa oraz sposobu jego uprawy między innymi w cesarskich ogrodach Shanglin w Hanwu (około 11 rok p.n.e.) [76].

W Chinach osmantus uważany jest za jeden z czterech najważniejszych kwiatów hodowanych w celach ozdobnych. O jego popularności i znaczeniu dla kultury chińskiej świadczy fakt, że jest on częścią odbywającego się corocznie Święta Środka Jesieni, które ma promować lokalną turystykę [77]. Kwiaty osmantusa często pojawiają się w tradycyjnych chińskich mitach i starożytnych poematach oraz w podaniach ludowych [78]. Bohaterem jednego z nich jest Wu Gang. Zgodnie z treścią mitu Wu Gang zajmował się poszukiwaniem sposobu na osiągnięcie nieśmiertelności. Swoim aroganckim pragnieniem złamania ustalonego porządku świata rozwścieczył bogów, którzy za karę umieścili go na Księżycu. Wu Gang został zmuszony do ciągłego rąbania samouzdrawiającego się drzewa osmantusa, które, gdy tylko odłożył siekierę, odrastało na nowo [77].

Słodki osmantus jest cenionym lekiem stosowanym w chińskiej medycynie naturalnej. W celach leczniczych używa się kwiatów, owoców, korzeni oraz gałązek. Najpopularniejsze są kwiaty, które stosuje się najczęściej w formie różnego rodzaju naparów, jako środek wykrztuśny, łagodzący kaszel, nawilżający oraz uśmierzający ból zębów. Znana jest również herbata z osmantusa. Jest ona przygotowywana z 15 kg kwiatów osmantusa oraz 50 kg liści herbaty [79].

Ostatnie badania z udziałem probantów wykazały, że zapach osmantusa jest nie tylko przyjemny i ma działanie uspokajające oraz poprawiające nastrój, ale także łagodzi głód i zmniejsza spożycie pokarmu. Dlatego osmantus może być zastosowany w zapobieganiu przejadaniu się i otyłości [80, 81]. Natomiast korzenie słodkiego osmantusa mogą być skuteczne w leczeniu stanów zapalnych, chorób sercowo-naczyniowych, niektórych nowotworów oraz reumatoidalnego zapalenia stawów [82].

Słodki osmantus używany jest nie tylko do celów leczniczych, ale także w produktach spożywczych, w lekach oraz mieszkankach zapachowych, wyrobach kosmetycznych i aromaterapii. Najpowszechniej omawiany surowiec stosowany jest w różnego rodzaju produktach spożywczych, wśród których można wymienić: wino, napoje bezalkoholowe, herbatę, ciasta, słodycze, dżem oraz miód [79]. Produkty te cieszą się ogromną popularnością w krajach dalekowschodniej Azji, zwłaszcza na Tajwanie i w Chinach. W przypadku wyrobów spożywczych osmantus może pełnić rolę nie tylko składnika smakowo-zapachowego, ale także potencjalnego naturalnego dodatku przeciwutleniającego do żywności. Hamuje on bowiem tworzenie tyrozynazy oraz melaniny, co zapobiega brązowieniu produktów żywnościowych. Właściwości te zawdzięcza obecności flawonoidów [83, 84].

Słodki osmantus występuje również w kosmetykach do pielęgnacji włosów i skóry. Obecność wspomnianych powyżej związków chemicznych z grupy flawonoidów w wyrobach kosmetycznych powoduje, że mają one właściwości przeciwutleniające i antyseptyczne, co może opóźniać starzenie się skóry [85, 86].

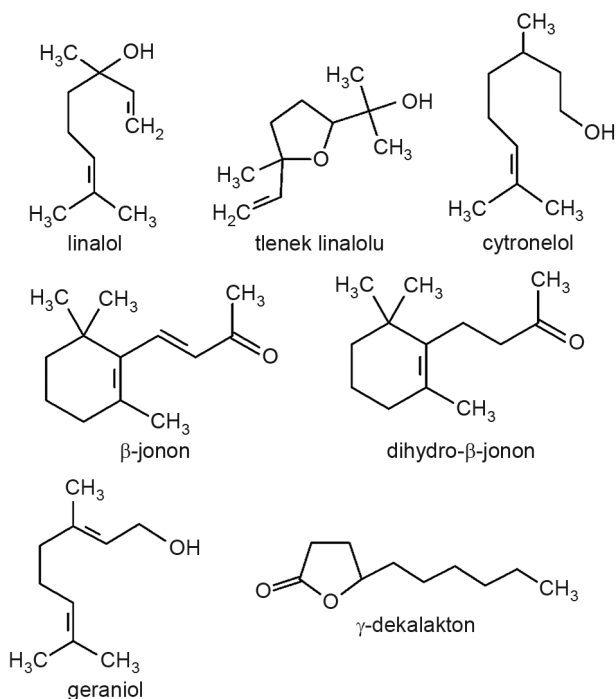
Surowiec do ekstrakcji zbierany jest najczęściej w grudniu. Już późnym latem i jesienią na drzewach osmantusa pojawiają się małe skupiska drobnych i delikatnych, bladożółtych, żółtych lub pomarańczowożółtych kwiatów o mocnym zapachu

dojrzałych brzoskwiń lub moreli [81]. Zebrane kwiaty są przenoszone w koszach. Następnie z kwiatostanu usuwane są liście i zabrudzenia. Oczyszczone kwiaty są skupowane od rolników przez większych sprzedawców, którzy zaopatrują w nie zakłady przetwórcze. Kwiaty osmantusa stosowane do celów spożywczych mogą być magazynowane przez okres nawet 1 roku, ale po wcześniejszym moczeniu w słonej wodzie przez 3–4 miesiące [25].

Wśród lotnych związków odpowiedzialnych za zapach osmantusa do najważniejszych należą: γ -dekalakton, β -jonon, dihydro- β -jonon, tlenki linalolu [87].

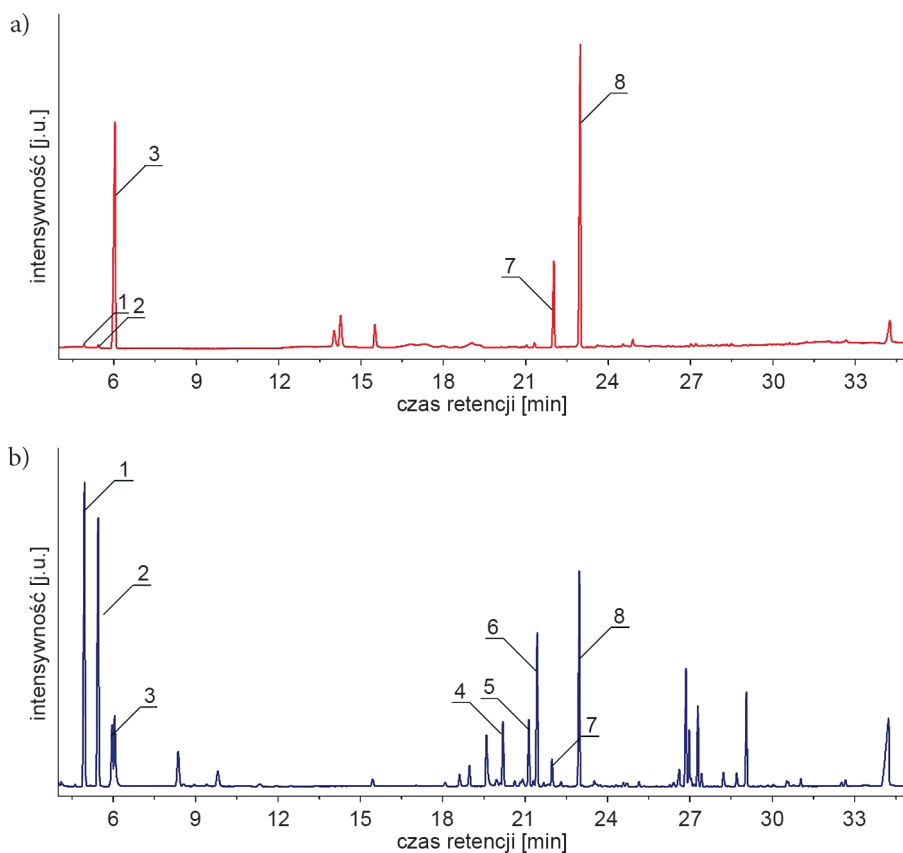
Ekstrakt z osmantusa otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest żółtawopomarańczową, klarowną cieczą o intensywnym słodko-miodowo-kwiatowym zapachu z nutami brzoskwini i moreli. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. W odróżnieniu od absolutu z osmantusa ekstrakt CO_2 pozbawiony jest nut skórzanych, tak charakterystycznych dla mieszaniny uzyskanej z zastosowaniem rozpuszczalników organicznych. Aby otrzymać 1 kg ekstraktu nadkrytycznego, potrzeba od 1000 do 1500 kg kwiatów osmantusa.

Najważniejszymi składnikami ekstraktu CO_2 z osmantusa są: linalol, tlenek linalolu (cis i trans), cytronelol, β -jonon, dihydro- β -jonon, geraniol oraz γ -dekalakton (il. 28) [88].

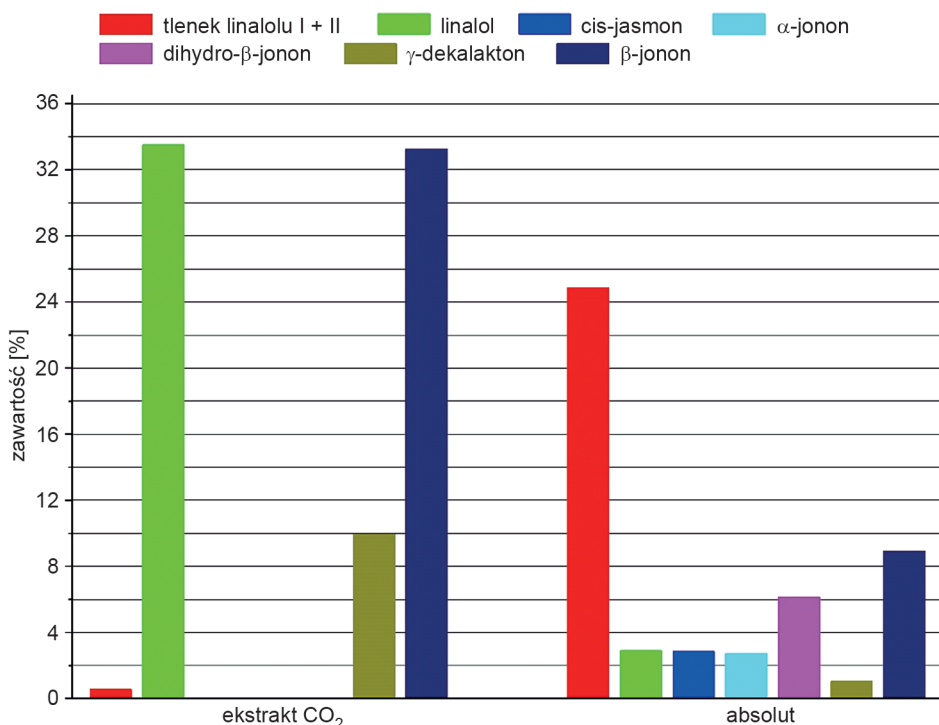


Il. 28. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów słodkiego osmantusa

Na il. 29a przedstawiono przykładowy chromatogram dostępnego w handlu ekstraktu nadkrytycznego ze słodkiego osmantusa. Jak można zaobserwować, głównymi składnikami analizowanej mieszaniny zapachowej są: β -jonon, linalol oraz γ -dekalakton. Dla porównania na il. 29b zaprezentowano chromatogram handlowego absolutu pozyskanego z omawianej rośliny. Skład tej mieszaniny jest bogatszy w porównaniu do ekstraktu otrzymanego w warunkach nadkrytycznych. Występują w nim dodatkowo cis-jasmon, α -jonon oraz dihydro- β -jonon. To, co jest zaskakujące w analizowanym ekstrakcie CO_2 , to tylko bardzo niewielka zawartość tlenu linalolu (ok. 0,5%), który jest wiodącym składnikiem handlowego absolutu z osmantusa (około 25%). W przypadku mieszaniny pozyskanej w warunkach nadkrytycznych dominującymi związkami chemicznymi są linalol oraz β -jonon (po około 33%). Związki te w absolicie stanowią odpowiednio tylko niecałe 3 oraz około 9% (il. 30).



Il. 29. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego absolutu pozyskanych z kwiatów słodkiego osmantusa; 1 – tlenek linalolu I, 2 – tlenek linalolu II, 3 – linalol, 4 – cis-jasmon, 5 – α -jonon, 6 – dihydro- β -jonon, 7 – γ -dekalakton, 8 – β -jonon



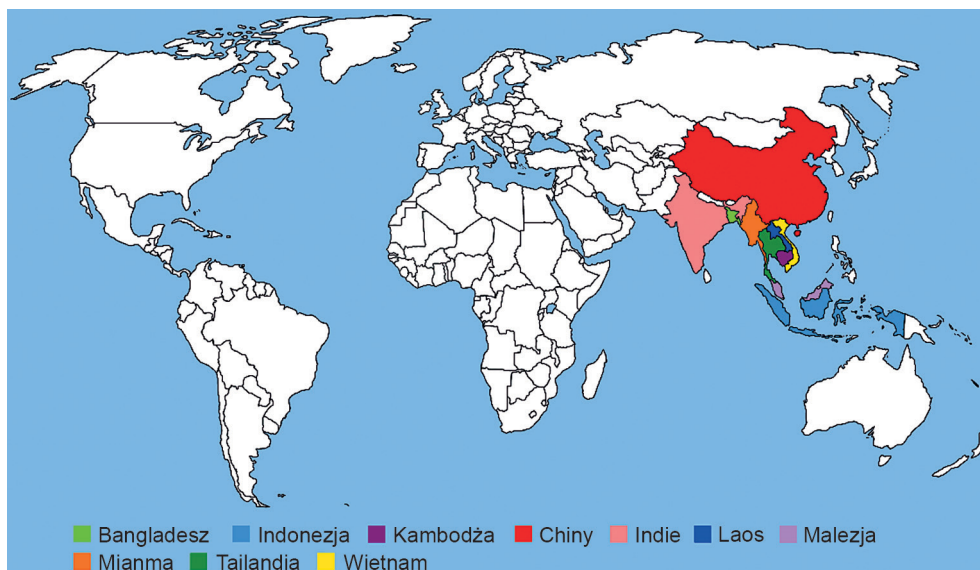
Il. 30. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym absolucie pozyskanych z kwiatów słodkiego osmantusa

Ekstrakt z osmantusa otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych dobrze komponuje się z olejkami i absolutami z drzewa sandałowego, wanilii, cytrusowymi, różanymi oraz innymi kwiatowymi.

3.1.7. MICHELIA CHAMPAKA

Ekstrakt otrzymywany jest z kwiatów drzewa zwanego michelią champaką (*Michelia champaca* (L.) Baill. ex Pierre) lub michelią wonną, rośliny należącej do rodziny magnoliowatych (*Magnoliaceae* Juss.). Potocznie jest ona nazywana „drzewem radości” lub „drzewem perfum”. Drzewo rośnie na terenie Bangladeszu, Indonezji, Kambodży, Chin, Indii, Laosu, Malezji, Mjanmy, Tajlandii i Wietnamu (il. 31) [48]. Roślina swoją nazwę otrzymała na cześć słynnego florenckiego botanika Piera Antonia Micheliego [89]. Drzewo to szczególnie w Indiach jest bardzo popularne. Najczęściej można je spotkać rosnące przy świątyniach. Ten gatunek michelii uprawiany jest między innymi ze względu na swoje walory estetyczne, które zawdzięcza wiecznie zielonym liściom oraz mocno pachnącym kwiatom, których intensywny zapach jest wyczuwalny nawet z odległości kilkudziesięciu metrów. W Indiach woń ta znana jest jako naturalne perfumy o właściwościach afrodyzjakalnych. Kwiaty michelii

poświęcone są hinduskiemu bogu miłości Kamie [90]. Jednak drzewo to ma nie tylko zastosowanie jako roślina dekoracyjna, jego drewno, liście, kwiaty oraz nasiona i owoce są wykorzystywane do różnych celów [91].



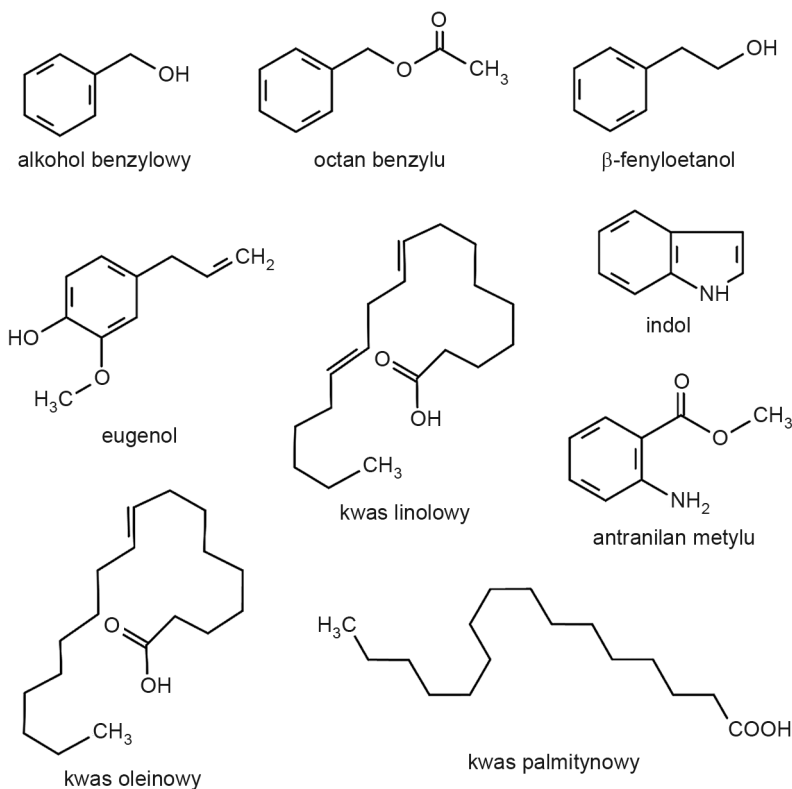
Il. 31. Mapa występowania michelii champaki

Michelia champaka jest znaną rośliną leczniczą cenioną i szeroko stosowaną zarówno w medycynie ajurwedyjskiej, jak i sidhańskiej, co zawdzięcza obecności różnych związków, takich jak alkaloidy, flawonoidy, saponiny, garbniki, sterole, triterpenoidy [89]. Sok z liści podaje się z miodem w przypadku kolki. Olejek eteryczny z kwiatów jest przydatny w uśmierzaniu dolegliwości związanych z bólem głowy, oftalmią i dną moczanową. Kora jest stosowana jako środek pobudzający, wykrztuśny, ściągający i przeciwgorączkowy w leczeniu przewlekłego zapalenia błony śluzowej żołądka, gorączki, kaszlu, zapalenia oskrzeli i osłabienia serca. Wysuszone korzenie i ich kora zmieszane z zsiadłym mlekiem są przydatne w formie okładów w przypadku stanów zapalnych. Korzeń i kora drzewa są także stosowane jako środek przeczyszczający oraz w leczeniu zapań i bolesnego miesiączkowania. Kwiaty i owoce są uważane za środki pobudzające, przeciwskurczowe, tonizujące i są stosowane w niestrawności, nudnościach i gorączce. Kwiaty i ich pąki oraz owoce są przydatne w leczeniu wrzodów i chorób skóry. Kwiaty zmieszane z olejem sezamowym i stosowane w postaci okładów są używane do zmniejszenia zawrotów głowy [91, 92]. Kora korzenia *michelii champaki* służy do fałszowania cynamonu [89].

Z kwiatów otrzymywany jest olejek eteryczny, który znajduje zastosowanie jako środek przeciwdepresyjny, bo koi i relaksuje ciało oraz wzmacnia umysł. Jest często używany w przemyśle perfumeryjnym ze względu na mocny i głęboki aromat

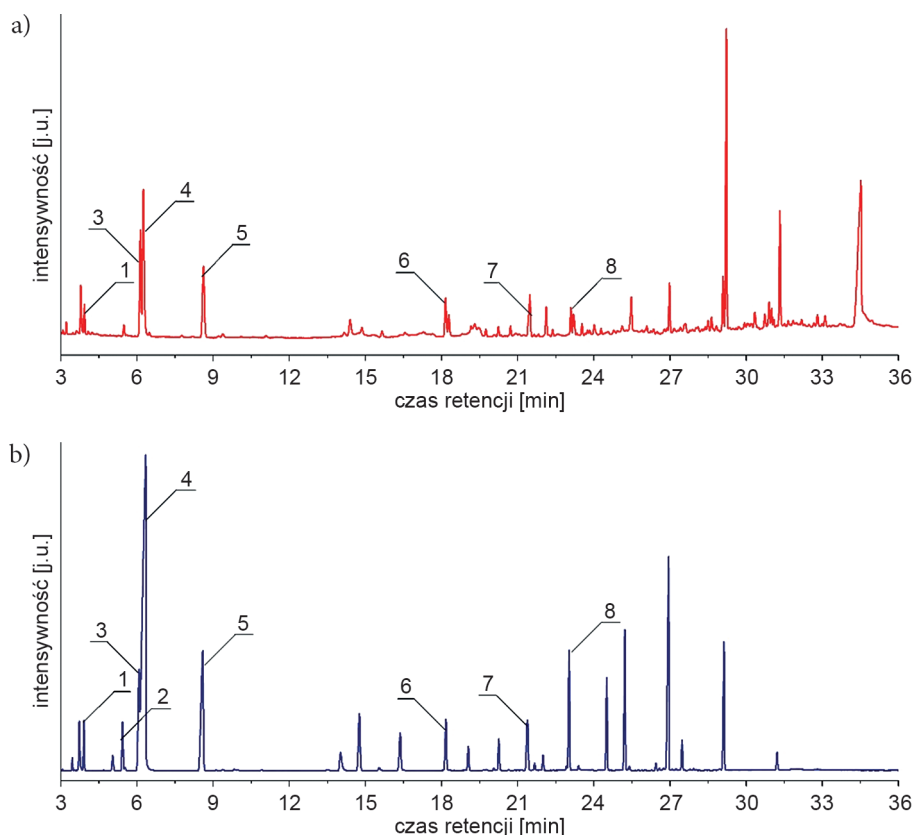
do tworzenia bardzo egzotycznych zapachów. Jest również wykorzystywany w terapii masażem w celu wzmocnienia stawów i mięśni [89].

Surowiec do produkcji ekstraktu z kwiatów michelii wonnej z zastosowaniem dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych pozyskiwany jest z kwiatów kwitnących od wiosny aż do późnego lata. Otrzymana mieszanina ma lepłą konsystencję (może zawierać osad złożony z wosków) i lekko mętny, żółtawobrazowy kolor. Ekstrakt ma słodki kwiatowy zapach z nutami brzoskwiniowymi, morelowymi, herbacianymi i przypominającymi siano. Zapach ten należy do grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. W składzie otrzymanego ekstraktu nadkrytycznego stwierdzono obecność między innymi: alkoholu benzylowego, octanu benzylu, β -fenyloetanolu, indolu, eugenolu, antranilanu metylu oraz kwasów palmitynowego, oleinowego i linolowego (il. 32) [67].



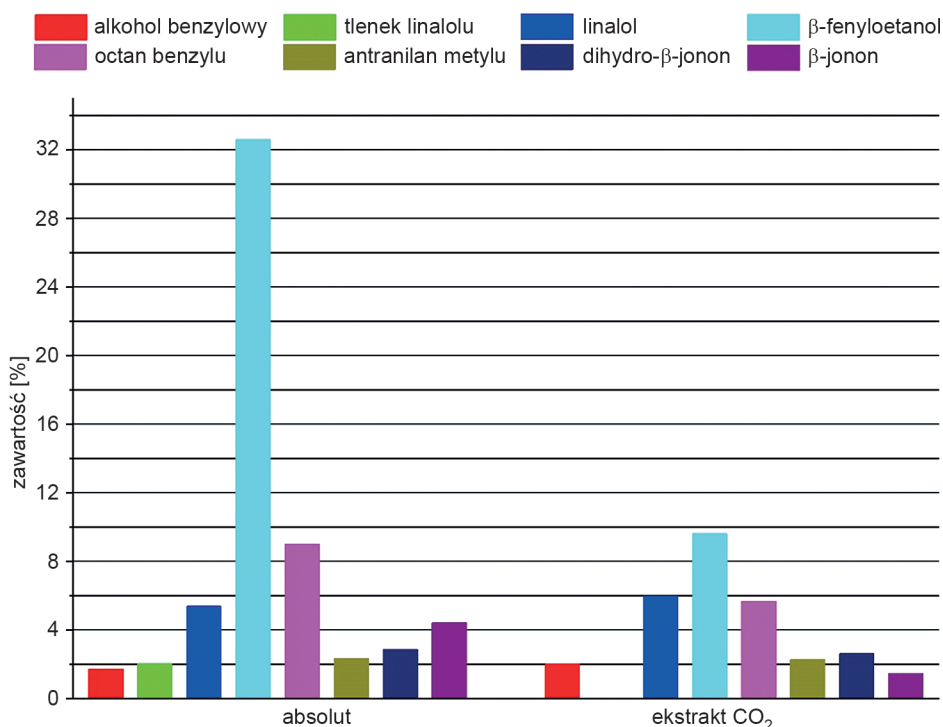
Il. 32. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów michelii champaki

Na il. 33a zaprezentowano przykładowy chromatogram dostępnego w handlu ekstraktu CO_2 z kwiatów michelii champaki.



Il. 33. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego absolutu pozyskanych z kwiatów michelii champaki; 1 – alkohol benzylovym, 2 – tlenek linalolu I, 3 – linalol, 4 – β -fenyloetanol, 5 – octan benzyłu, 6 – antranilan metylu, 7 – dihydro- β -jonon, 8 – β -jonon

Jak można zaobserwować, głównym lotnym składnikiem analizowanego produktu jest β -fenyloetanol. Ekstrakt zawiera również alkohol benzylovym, octan benzyłu, linalol, antranilan metylu, dihydro- β -jonon oraz β -jonon. To, co można również zauważyć, to obecność dużej ilości prawdopodobnie substancji woskowych i kwasów tłuszczowych. Dla porównania wykonano również analizę chromatograficzną handlowego absolutu pozyskanego z tego samego surowca (il. 33b). W tym przypadku produkt zawiera większą ilość substancji lotnych w porównaniu do ekstraktu nadkrytycznego. Również wśród składników odpowiedzialnych za zapach absolutu dominującym związkiem chemicznym jest β -fenyloetanol. Jednak jego zawartość w produkcie ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi jest trzykrotnie większa w porównaniu do produktu pozyskanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. W przypadku innych składników różnice w zawartościach nie są już tak duże jak w przypadku alkoholu różanego (il. 34).



Il. 34. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym absolucie pozyskanych z kwiatów michelii champaki

Omawiany ekstrakt dobrze komponuje się z bergamotką, czarnym pieprzem, kardamonem, cynamonem, absolutem czystka, kadzidłowcem, galbanum, jaśminem, lawendą, cytryną, limonką, mirrą, neroli, mchem dębowym, pomarańczą, paczulą, różą, drzewem sandałowym, mandarynką, wetiwierią i ylang-ylang [67].

3.1.8. AGLAJA PACHNĄCA

Ekstrakt pozyskiwany jest z kwiatów aglai pachnącej (*Aglai odorata* Lour.), zwanej również chińskim kwiatem ryżowym lub chińskim drzewem perfumowym, rośliny należącej do rodziny meliowatych (*Meliaceae*). Roślina ta występuje na terenie Kambodży, Chin, Laosu, Malesji, Tajlandii oraz Wietnamu (il. 35) [48].

Nazwa rodzaju rośliny wywodzi się z mitologii greckiej. Aglaja to również imię jednej z trzech Gracji. Roślina ta osiąga 2–5 m wysokości. Jej liście są zielone przez cały rok. Aglaja pachnąca ma drobne, kuliste (wielkości ziarenka ryżu), żółte kwiaty, które nie otwierają się w trakcie kwitnienia. Jest ona jedną z ulubionych roślin uprawianych w Chinach. Wiąże się to z przyjemnym zapachem, jaki uwalniają kwiaty aglai. Ta słodka i cytrynowa woń w dzień jest silniejsza niż w nocy. Kwiaty służą do perfumowania ubrań i podobnie jak jaśminu i osmantusa do aromatyzowania

herbaty. Opisywana roślina zajmuje również ważne miejsce w medycynie tradycyjnej w całej Azji Południowo-Wschodniej. Na Tajwanie roślina jest używana do leczenia kaszlu i stanów zapalnych. W Tajlandii jest tradycyjnie przepisywana jako środek pobudzający akcję serca, przeciwgorączkowy oraz wykrztuśny [92]. Natomiast w Indonezji kwiaty są stosowane w leczeniu kaszlu, wymiotów, urazów i stanów zapalnych [93].

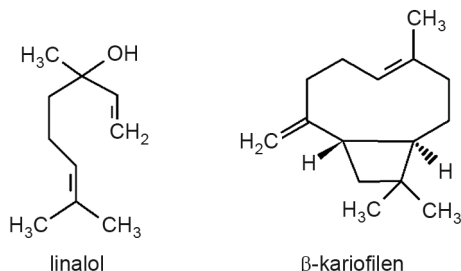


Il. 35. Mapa występowania aglai pachnącej

Aglaja pachnąca stosowana jest nie tylko w celach dekoracyjnych i w medycynie naturalnej. W niektórych krajach, na przykład w Indonezji, kwiaty tej rośliny stosowane są jako środek owadobójczy i biobójczy [94]. Skłoniło to badaczy do zainteresowania się aglają pachnącą jako naturalnym herbicydem. Herbicydy pochodzenia botanicznego są uważane za mniej toksyczne niż ich odpowiedniki syntetyczne. Zakłada się, że stanowią one mniejsze zagrożenie dla środowiska naturalnego i zdrowia ludzi. Wiele herbicydów botanicznych ulega szybkiej degradacji i nie kumuluje się w środowisku. Niektóre skutecznie eliminują chwasty i tylko w niewielkim stopniu uszkadzają inne rośliny. W toku przeprowadzonych badań okazało się, że jednymi ze związków odpowiedzialnych za owadobójcze właściwości ekstraktów z kwiatów aglai są pochodne rokaglamidu, związku należącego do grupy flawaglin [95]. Oprócz wspomnianych powyżej związków aglaja pachnąca zawiera triterpenoidy, sterydy, bis-amidy oraz lignany (grupa polifenoli). Związki te wykazują różnorodną bioaktywność, nie tylko jako środki owadobójcze, ale także przeciwnowotworowe, przeciwmalaryczne, przeciwzapalne, o właściwościach przeciwbakteryjnych i antyoksydacyjnych [95–97].

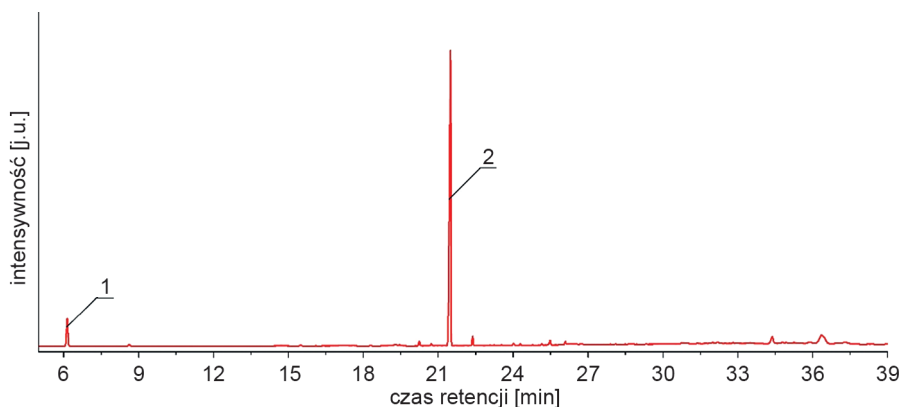
Omawiany ekstrakt pozyskiwany jest ze świeżych kwiatów aglai pachnącej. Jest on przezroczystą cieczą koloru brązowego, o charakterystycznym intensywnym

słodkim, kwiatowo-owocowym zapachu z nutami zielonej herbaty. Należy on do zapachów z grupy kwiatowych i zaliczany jest do nuty serca. Głównymi składnikami ekstraktu z aglai pachnącej są β -kariofilen oraz linalol (il. 36).



Il. 36. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z kwiatów aglai pachnącej

Na il. 37 zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z aglai pachnącej otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jak można zaobserwować, wiodącym składnikiem analizowanej mieszaniny jest β -kariofilen, którego zawartość przekracza 75%. Drugi istotny dla zapachu związek, jakim jest linalol, występuje w ilości około 7%.



Il. 37. Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu CO_2 pozyskanego z kwiatów aglai pachnącej; 1 – linalol, 2 – β -kariofilen

Ekstrakt z kwiatów aglai pachnącej otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych dobrze komponuje się z olejkami i absolutami drzewnymi (na przykład z drzewa sandałowego), cytrusowymi, kwiatowymi (w tym z róży damasceńskiej i kwiatów lotosu) oraz waniliowym.

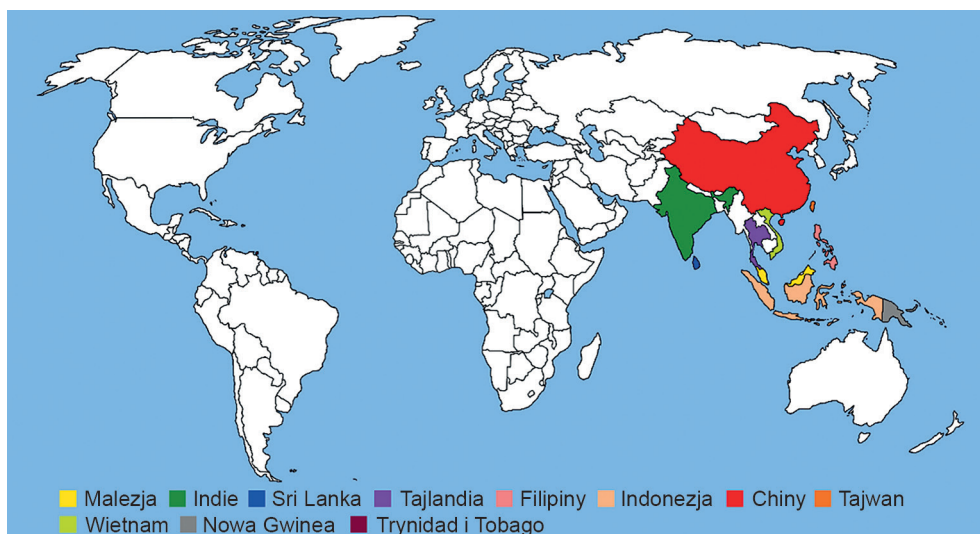
3.2. EKSTRAKTY POZYSKIWANE Z LIŚCI

Do tej grupy należy największa spośród wszystkich dostępnych na rynku liczba ekstraktów CO₂. Wynika to przede wszystkim z dużej różnorodności surowca, jaki może być zużywany do ich pozyskania. Są to zarówno byliny, półkrzewy, krzewy, a także gałązki drzew. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku otrzymywania olejków eterycznych do pozyskiwania ekstraktów nadkrytycznych stosowane są identyczne surowce.

3.2.1. PACZULKA WONNA

Ekstrakt pozyskiwany jest z liści paczulki wonnej (*Pogostemon cablin* Benth.), rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae* Lindl.), pochodzącej z Azji Południowo-Wschodniej. Obecnie uprawiana jest ona w wielu krajach tropikalnych, wśród których można wymienić: Malezję, Indie, Sri Lankę, Tajlandię, Filipiny, Indonezję, Chiny, Tajwan, Wietnam, Nową Gwineę oraz Trynidad i Tobago (il. 38) [48]. Roślina ta pochodzi z terenów obecnych Filipin, skąd trafiła do innych krajów azjatyckich. Już w latach 420–589 n.e. paczulka była uprawiana w Chinach w prowincji Guangdong aż do XI wieku. W XIX wieku paczulka wonna trafiła do Indii, natomiast dopiero w latach 40. XX wieku rozpoczęto jej komercyjną uprawę. Zadania tego po raz pierwszy podjęła się firma Tata Oil Mills [99].

Paczulka wonna to wieloletnie, rozgałęzione, aromatyczne zioło o pachnących liściach. Roślina ta po raz pierwszy została opisana w literaturze w 1837 roku jako *Mentha cablin* Blanco. Pod tą nazwą pojawiła się w książce *Flores de Filipinas*



Il. 38. Mapa występowania paczulki wonnej

(Flora Filipin) autorstwa Francisca Manuela Blanca [98]. Inne źródła podają, że po raz pierwszy została ona opisana pod nazwą *Pogostemon* (paczula) przez botanika Jacques'a Martiala Pelletiera-Sauteleta na Filipinach w 1845 roku [99]. Roślina ta wielokrotnie zmieniała swoją nazwę i przynależność do odpowiedniego rodzaju. Dopiero w 1848 roku pojawiła się pod znaną obecnie nazwą *Pogostemon cablin*. Słowo *cablin* wywodzi się od *cablan*, które w języku potocznym jest nazwą tego gatunku na Filipinach [98].

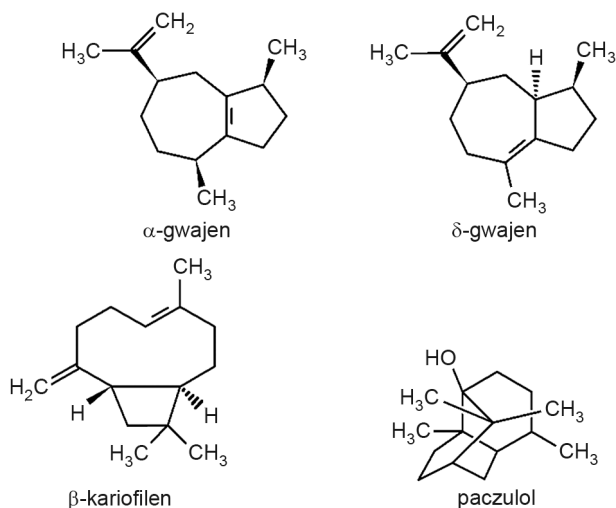
Medycyna chińska od wielu wieków stosuje paczulkę wonną do leczenia różnych dolegliwości. Są to głównie zmęczenie, nudności, wymioty, wzdęcia czy stany depresyjne. Dużą popularnością cieszy się olejek eteryczny otrzymany z tej rośliny. Ma on wiele korzystnych właściwości farmakologicznych i terapeutycznych, takich jak: immunomodulujące, przeciwzapalne, antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, owadobójcze, przeciwmiażdżycowe, przeciwwymiotne, wybielające i uspokajające [100].

Oprócz zastosowania medycznego paczulka wonna ma wiele innych zastosowań. Na Bliskim Wschodzie jej suszone liście stosowano do perfumowania tkanin w celu ochrony przed molami. Roślina ta, zapakowana w saszetki, jest stosowana również do ochrony przed pluskwami [101].

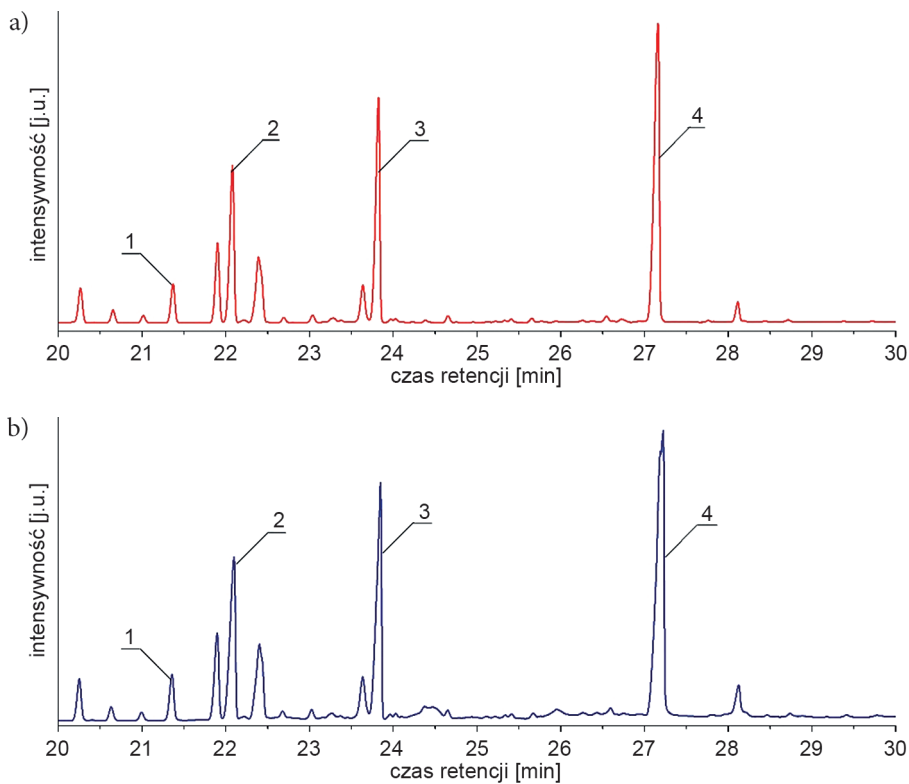
Olejek eteryczny jest szeroko stosowany w perfumerii, a także, ze względu na niepowtarzalny smak i zapach, do aromatyzowania wyrobów spożywczych [102].

Pierwszy zbiór liści odbywa się zwykle 5–6 miesięcy po posadzeniu paczuli wonnej w polu. Jest on wykonywany po wschodzie lub przed zachodem słońca. Zaleca się zbierać rośliny mające 5 par liści w kolorze bladzielonym do jasnobrązowego. Ścina się nożyczkami lub ostrymi nożami tylko wierzchołki roślin. Unika się ścinania całej rośliny, ponieważ czas oczekiwania na ponowny jej wzrost byłby zbyt długi. Jeśli usuwane są tylko górne części paczulki, zbiory możliwe są nawet co 3 miesiące przez okres 2–3 lat. Po zebraniu surowca jest on suszony i ewentualnie poddawany łagodnej fermentacji. Najczęściej proces ten prowadzi się w temperaturze około 50°C przez kilka dni. W prawidłowo wysuszonych liściach rozwija się charakterystyczny zapach paczuli, który jest mniej zauważalny w świeżych. W trakcie suszenia i fermentacji ściany komórki zawierającej składniki olejku stają się łatwiej przepuszczalne, dzieje się tak zarówno w trakcie destylacji z parą wodną, jak i ekstrakcji. Na przykład wydajność pozyskiwania olejku eterycznego w przypadku zastosowania wysuszonych i sfermentowanych liści zwiększa się dwuipółkrotnie w porównaniu z użyciem liści świeżo zebranych [103, 104].

Ekstrakt pozyskany z liści paczulki wonnej otrzymany w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika jest cieczą o kolorze od żółtopomarańczowego do ciemnoczerwonobrązowego. Ma on ziemisty zapach z lekkimi nutami owocowymi. Głównymi składnikami ekstraktu CO₂ paczulowego są α-gwajen (23%) i δ-gwajen (ok. 21%). Ponadto w jego składzie zidentyfikowano między innymi: paczulol (15%) oraz β-kariofilen (<6%) (il. 39) [105].



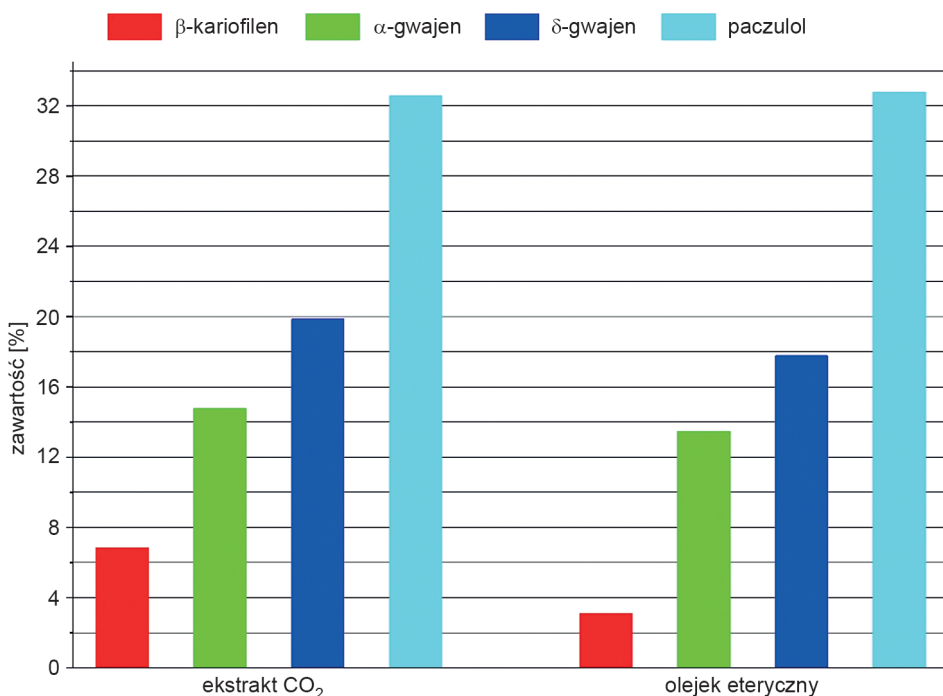
Il. 39. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z liści paczulki wonnej



Il. 40. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z liści paczulki wonnej; 1 – β -kariofilen, 2 – α -gwajen, 3 – δ -gwajen, 4 – paczulol

Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu paczulowego otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych zaprezentowano na il. 40a.

Głównymi składnikami analizowanej mieszaniny zapachowej są paczulol, α -gwajen oraz δ -gwajen. Dla porównania na il. 40b przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego otrzymanego z liści paczulki wonnej. W obu analizowanych produktach wiodącym związkiem chemicznym jest paczulol. Zawartość tego składnika w oleju eterycznym i w ekstrakcie CO_2 wynosi około 33%. Różnice uwidaczniają się w przypadku pozostałych połączeń chemicznych. Ekstrakt bogatszy jest bowiem zarówno w α -gwajen i δ -gwajen oraz β -kariofilen. Zawartości tych składników w omawianej mieszaninie są o około 2–3% wyższe w porównaniu do ich ilości w produkcie otrzymanym w procesie destylacji z parą wodną (il. 41). Za te różnice odpowiedzialne mogą być: geograficzne pochodzenie paczulki wonnej, okres jej zbiorów, a przede wszystkim lotność niektórych składników z parą wodną i ich łatwiejsze rozpuszczanie się w nadkrytycznym ditlenku węgla.



Il. 41. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO_2 i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z liści paczulki wonnej

Ekstrakt ten dobrze miesza się z olejem eterycznym z drzewa sandałowego, bergamotki, drzewa cedrowego, róży, pomarańczy, kasji, mirry i opoponaksu.

3.2.2. MIRT CYTRYNOWY

Surowcem do otrzymania omawianego ekstraktu są liście drzewka mirtu cytrynowego (*Backhousia citriodora* F. Muell.), rośliny należącej do rodziny mirtowatych (*Myrtaceae* Juss.). Mirt cytrynowy jest rośliną endemiczną w Australii i tylko tam uprawianą (il. 42) [48]. Nazwa botaniczna *Backhousia* też powiązana jest z tym krajem. Została ona bowiem nadana przez botanika Ferdinanda von Muellera w połowie XIX wieku na cześć angielskiego botanika i misjonarza Jamesa Backhouse'a, który przybył do Australii w I połowie XIX wieku, aby obserwować faunę i florę tego regionu [106]. Drugi człon nazwy pochodzi od charakterystycznego intensywnego, cytrynowego zapachu liści omawianej rośliny [107].



Il. 42. Mapa występowania mirtu cytrynowego

Mirt cytrynowy jest używany do aromatyzowania potraw, a także produktów przemysłu spożywczego. Bardzo często jest nazywany „królem ziół cytrynowych”. Roślina ta do celów kulinarnych oraz medycznych była stosowana przez rodowitych mieszkańców Australii na długo przed przybyciem osadników z Europy [108].

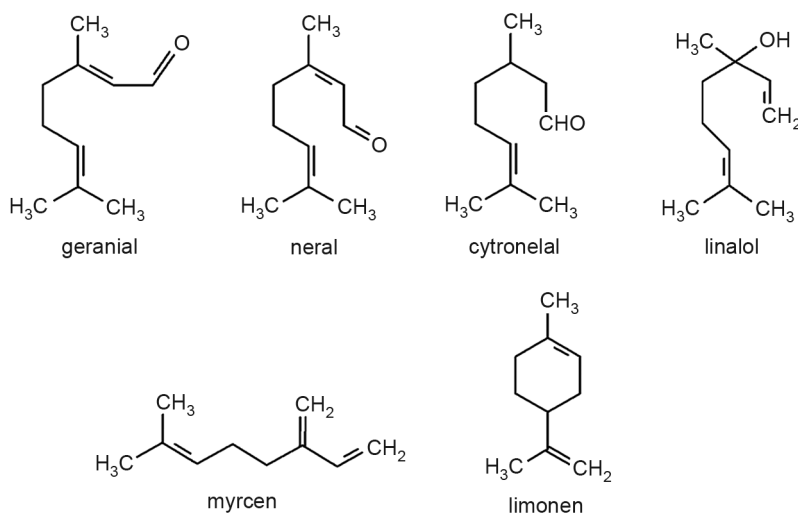
Liście i płatki mirtu posiadają szeroki wachlarz zastosowań. Płatki stosuje się w szkockich cytrynowych kruchych ciasteczkach (*shortbread*) oraz do aromatyzowania makaronu. Natomiast liści, najczęściej w postaci wysuszonych płatków, używa się jako składnika herbaty oraz jej mieszanek. Mirt zastępuje liść laurowy w marynatkach, 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 [109].

Mirt cytrynowy ma silne właściwości przeciwwirusowe. W przypadku opryszczenia liście mogą być bezpośrednio stosowane na zainfekowane miejsce. Natomiast napary są skuteczne jako lek na przeziębienia. Olejek eteryczny z liści mirtu cytrynowego jest powszechnie stosowany w aromaterapii i w leczeniu zmian skórnych spowodowanych przez MCV (wirus mięczaka zakaźnego) [108].

Ekstrakt z mirtu cytrynowego jest cieczą o barwie od żółtej do czerwono-brązowej i intensywnym, cytrynowym zapachu. Do wyprodukowania 1 kg ekstraktu potrzeba 25–33 kg liści [61].

Skład chemiczny otrzymanej mieszaniny uzależniony będzie od chemotypu surowca. Wyróżniamy dwa chemotypy mirtu cytrynowego: cytralowy i cytronelalowy. Pierwszy z nich jest bardziej powszechny. Jego popularność wynika przede wszystkim z wysokiej zawartości cytralu. Jest on również jednym ze źródeł naturalnego cytralu. Chemotyp drugi występuje rzadziej. Ze względu na wysoką zawartość cytronelalu może on być stosowany jako środek odstraszający owady [107].

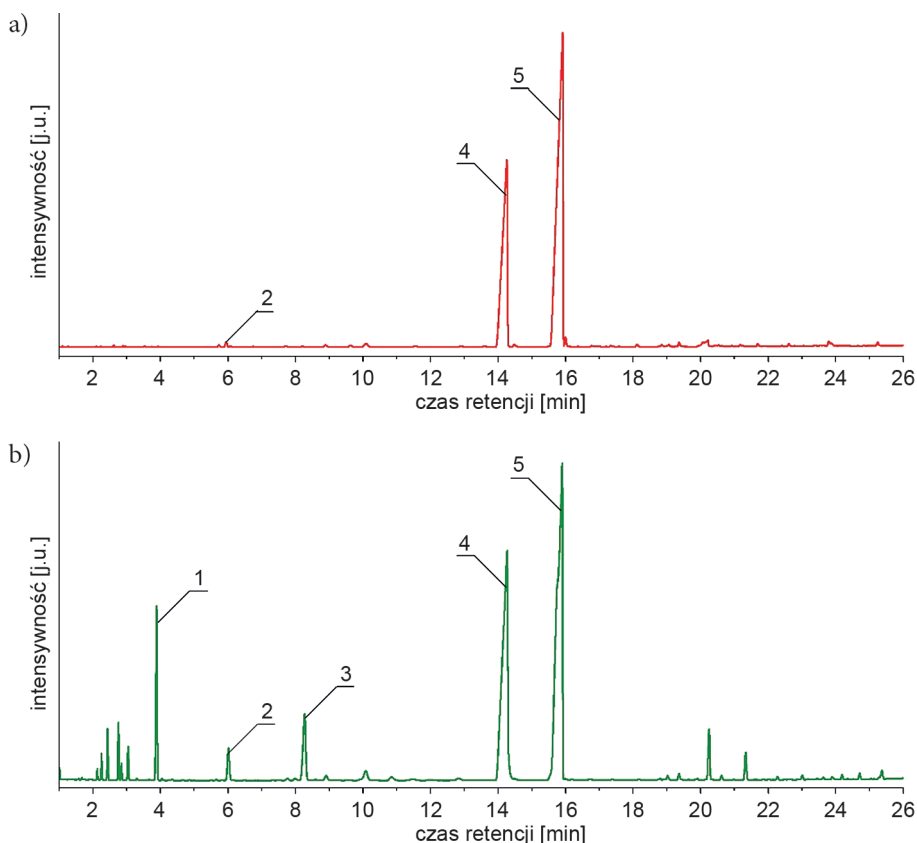
Dominującymi związkami chemicznymi w składzie ekstraktu z mirtu cytrynowego otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych, podobnie jak ma to miejsce w przypadku olejku eterycznego, jest mieszanina geranialu i neralu (cytral). Poza wspomnianymi związkami chemicznymi stwierdzono obecność cytronelalu, linalolu, limonenu i myrcenu (il. 43).



Il. 43. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z liści mirtu cytrynowego

Na il. 44a przedstawiono przykładowy chromatogram ekstraktu z mirtu cytrynowego. Jak można zaobserwować, głównymi składnikami analizowanej mieszaniny są geranial i neral. Poza powyższymi połączeniami chemicznymi stwierdzono obecność niewielkich ilości linalolu, natomiast w analizowanej próbce nie wykryto

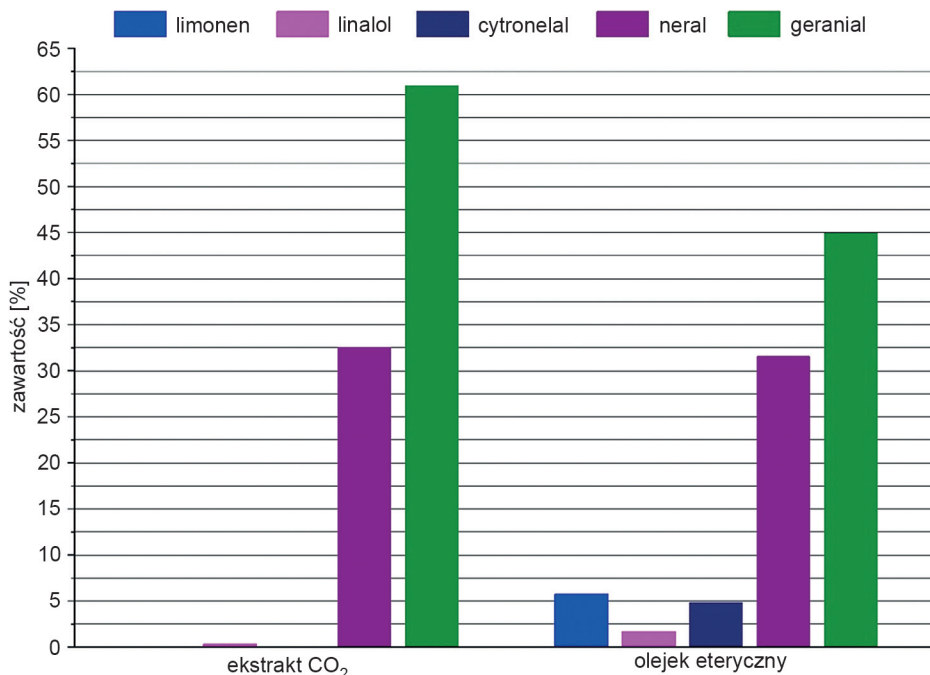
cytronelolu. Dla porównania na il. 44b przedstawiono chromatogram handlowego olejku eterycznego otrzymanego z mirtu cytrynowego. Jak można zaobserwować, podobnie jak ma to miejsce w przypadku ekstraktu dominującymi składnikami są geranial oraz neral. Jednakże w odróżnieniu od mieszaniny pozyskanej w warunkach nadkrytycznych w olejku eterycznym występują także cytronelal, linalol, limonen, a także węglowodory monoterpenowe (α -pinen, β -pinen, myrcen).



Il. 44. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z liści mirtu cytrynowego; 1 – limonen, 2 – linalol, 3 – cytronelal, 4 – neral, 5 – geranial

Jak wspomniano, głównymi składnikami ekstraktu nadkrytycznego są neral oraz geranial. Sumaryczna zawartość tych dwóch związków w ekstrakcie wynosi około 93% (il. 45). W przypadku olejku eterycznego wartość ta nie przekracza 86%. Wpływa na to obecność innych składników, takich jak limonen oraz cytronelal (po około 5%) oraz linalol (poniżej 2%). W obu analizowanych przypadkach mamy do czynienia z chemotypem cytralowym, dodatkowo roślina pochodzi z tego samego obszaru, zatem różnice w składzie można wyjaśnić tylko tym, że składniki,

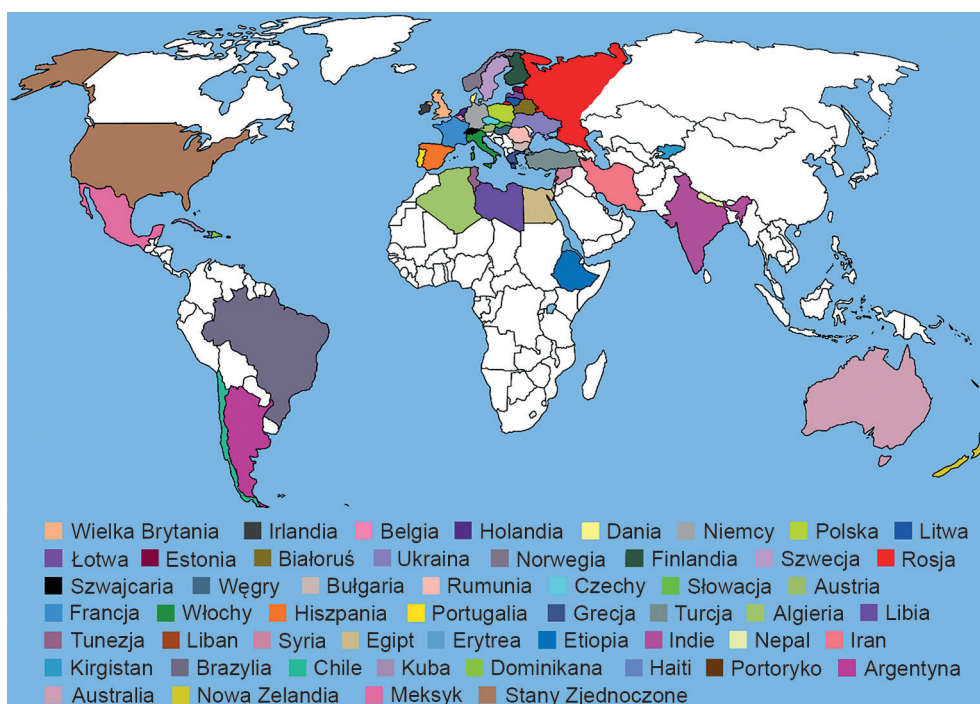
których nie stwierdzono w ekstrakcie, a występowały w olejku eterycznym, są bardziej lotne z parą wodną niż rozpuszczalne w ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych.



Il. 45. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z liści mirtu cytrynowego

3.2.3. MIĘTA PIEPRZOWA

Surowcem do otrzymywania ekstraktu są liście mięty pieprzowej (*Mentha × piperita* L.), rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae* Lindl.). Jest ona jedną z około 30 gatunków mięty, jakie są obecnie uprawiane. Mięta pieprzowa jest rośliną endemiczną na terenie: Belgii, Holandii, Danii, Niemiec, Polski, Czech, Słowacji, Austrii, Węgier, Bułgarii, Francji, Włoch, Grecji, Iranu, Kirgistanu, Libanu, Syrii, Rumunii, Szwajcarii, Turcji oraz Ukrainy. Obecnie występuje także na obszarze: Wielkiej Brytanii, Irlandii, Finlandii, Norwegii, Szwecji, Litwy, Łotwy, Estonii, Białorusi, Rosji (część zachodnia), Hiszpanii, Portugalii, Algierii, Libii, Tunezji, Egiptu, Etiopii, Erytrei, Indii, Nepalu, Portoryko, Argentyny, Brazylii (część południowa), Chile, Kuby, Dominikany, Haiti, Meksyku, Stanów Zjednoczonych oraz Australii (Tasmania) i Nowej Zelandii (il. 46) [48]. Roślina występuje w całej Europie, w wilgotnych warunkach, wzdłuż brzegów strumieni i na pustkowiach.



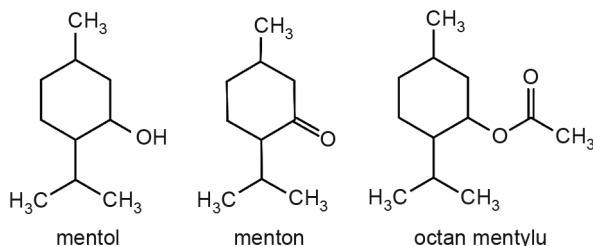
Il. 46. Mapa występowania mięty pieprzowej

Zgodnie z informacjami zawartymi w literaturze liście mięty były stosowane w medycynie w starożytnym Egipcie, Grecji i Rzymie, jednak lokalizacja pierwszych upraw jest kwestionowana. Chociaż istnieją pewne dowody, że mięta pieprzowa była uprawiana już w starożytnym Egipcie. W egipskich piramidach znaleziono bowiem suszone liście pochodzące sprzed 3000 lat [110].

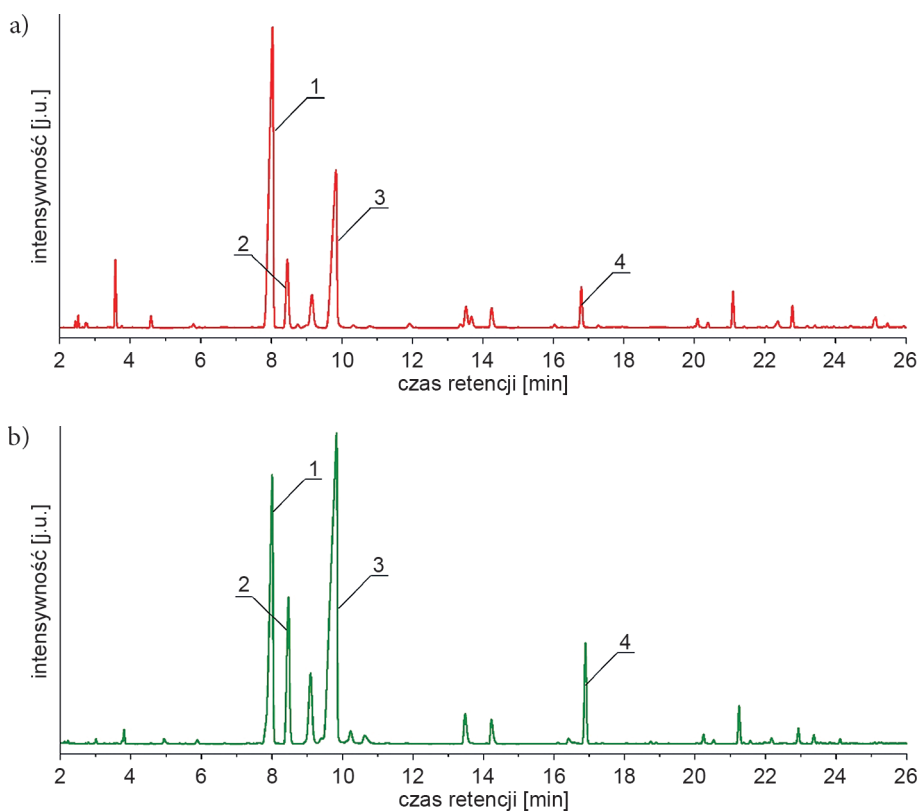
Mięta pieprzowa jest znanym ziołem kulinarnym i leczniczym, często uprawianym i używanym w różnych kuchniach. Jednak najszersze zastosowanie znajduje olejek eteryczny otrzymywany z tej rośliny. Jest on jednym z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych olejków eterycznych używanych do aromatyzowania farmaceutyków i preparatów do pielęgnacji jamy ustnej, wyrobów na kaszel, syropów, gum do żucia, wyrobów cukierniczych i napojów. Liście, a także ich olejek mają właściwości lecznicze jako środek wiatropędny i pobudzający żołądek. Dodatkowo olejek eteryczny ma działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwpasożytnicze i przeciwgrzybicze [111]. Ma on także właściwości biobójcze i skutecznie zwalcza roztocza, larwy komarów i inne szkodniki. Odstrasza również owady, psy i koty [112].

Zioło ścina się tuż przed kwitnieniem, zgodnie z lokalnymi warunkami. Zbiór powinien odbywać się w suchy, słoneczny dzień, późnym rankiem, kiedy nie ma już rosy. Czasami, gdy teren jest dobrze nawodniony, drugi plon można zebrać już po

60–75 dniach od pierwszego. Po zbiorach ziło jest rozkładane w cieniu, aby zmniejszyć jego objętość i zwiększyć odzysk olejku. Średnio z 1 ha można rocznie uzyskać od 15 do 20 ton ziela. Na ilość otrzymanego olejku i ekstraktu wpływają: czas wędnięcia, długość okresu od zwędnięcia do przetwarzania oraz wydajność procesu destylacji lub ekstrakcji [111].



Il. 47. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z liści mięty pieprzowej

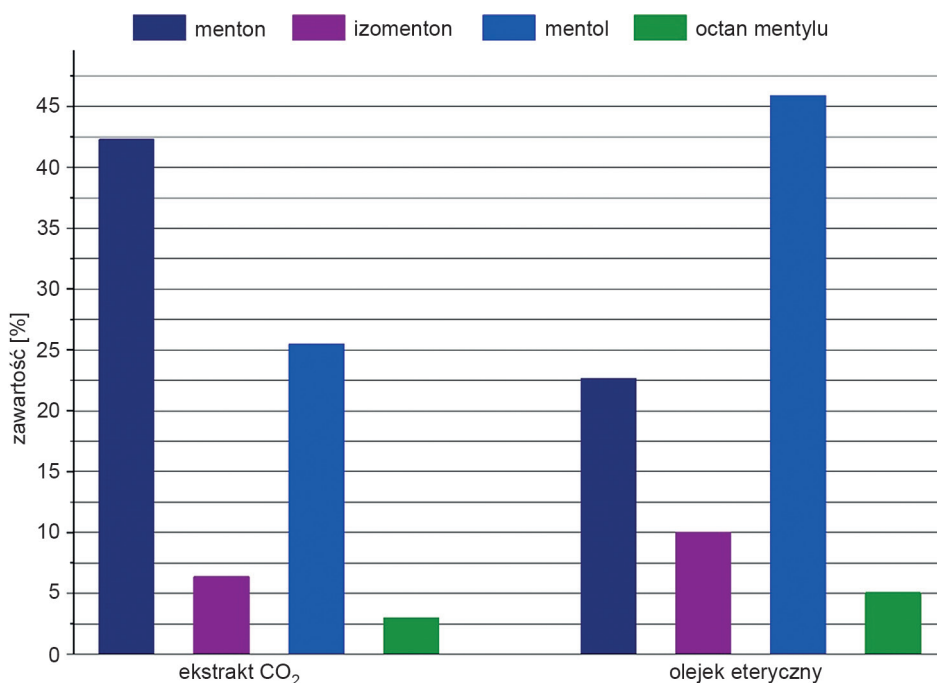


Il. 48. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z liści mięty pieprzowej; 1 – menton, 2 – izomenton, 3 – mentol, 4 – octan mentylu

Ekstrakt pozyskany z mięty pieprzowej jest przezroczystą cieczą o barwie od żółtej do jasnobrązowej i intensywnym miętowym zapachu. W celu otrzymania 1 kg ekstraktu stosuje się 25–50 kg liści mięty pieprzowej [61].

Głównymi składnikami ekstraktu z mięty pieprzowej otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych są menton, mentol oraz octan mentylu (il. 47). Oprócz wspomnianych związków ekstrakt ten może zawierać po kilka procent izomentonu, 1,8-cyneolu, γ -kadinenu oraz niewielkich ilości między innymi β -kariofilenu, pulegonu oraz karwonu [112].

Na il. 48a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu CO_2 z mięty pieprzowej. Dla porównania wykonano również analizę składu przykładowego handlowego olejku eterycznego pozyskanego z tej samej rośliny. Wynik w postaci chromatogramu przedstawiono na il. 48b. Jak można zaobserwować, w obu przypadkach w składzie analizowanych mieszanin występują te same związki, różnica polega tylko na ich zawartościach procentowych. W ekstrakcie otrzymanym z liści mięty w warunkach nadkrytycznych związkiem chemicznym występującym w największej ilości jest menton. Jego zawartość w badanej próbce wynosi około 42%. Natomiast w oleju eterycznym jego stężenie nie przekracza 22% (il. 49). W produktach otrzymanych w procesie destylacji z parą wodną dominuje natomiast mentol, którego zawartość wynosi około 45%. W ekstrakcie CO_2 związek ten stanowi 25%

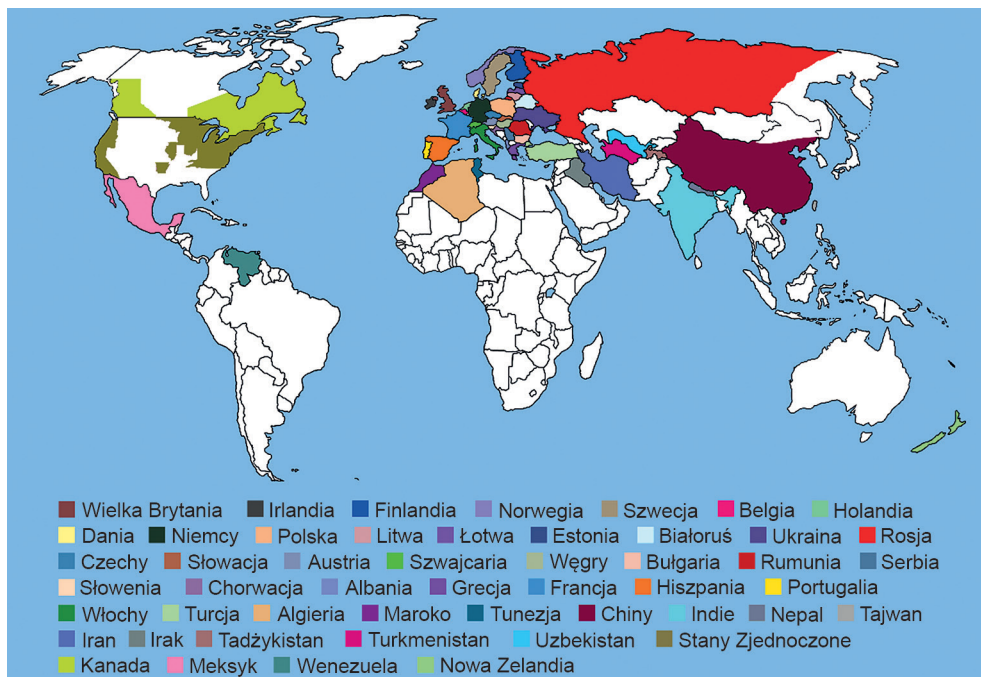


Il. 49. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO_2 i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z liści mięty pieprzowej

wszystkich składników. Zarówno w ekstrakcie CO₂, jak i w oleju eterycznym mamy również do czynienia z izomentonem oraz octanem mentyli, których stężenia są prawie dwukrotnie wyższe w przypadku drugiej mieszanki (il. 49).

3.2.4. OREGANO

Oregano, inaczej lebiodka pospolita (*Origanum vulgare* L.), jest rośliną wieloletnią należącą do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae* Lindl.). Inna jej nazwa to dziki majeranek. Była ona uprawiana już w starożytnej Grecji i Cesarstwie Rzymskim. Obecnie rośnie na terenie: Wielkiej Brytanii, Irlandii, Finlandii, Norwegii, Szwecji, Belgii, Holandii, Danii, Niemiec, Polski, Litwy, Łotwy, Estonii, Białorusi, Ukrainy, Rosji (część europejska i centralna), Czech, Słowacji, Austrii, Szwajcarii, Węgier, Francji, Hiszpanii, Portugalii, Bułgarii, Rumunii, Włoch, Albanii, Grecji, Turcji, Algierii, Maroka, Tunezji, Chin (część południowa, centralno-wschodnia i centralno-zachodnia), Indii, Nepalu, Tajwanu, Iranu, Iraku, Tadżykistanu, Turkmenistanu, Uzbekistanu, krajów byłej Jugosławii, Meksyku, Kanady (prowincje Kolumbia Brytyjska, Ontario, Quebec, Nowa Szkocja), Stanów Zjednoczonych (Arkansas, Kalifornia, Connecticut, Delaware, Illinois, Maryland, Massachusetts, Nowy Meksyk, Michigan, New Jersey, Nowy Jork, Karolina Północna, Ohio, Oregon, Pensylwania, Vermont, Wirginia, Waszyngton), Wenezueli oraz Nowej Zelandii (il. 50) [48].



Il. 50. Mapa występowania oregano

Nazwa oregano pochodzi z języka greckiego i oznacza „radość góry” (*oros* – góra oraz *ganos* – radość). Źródła podają, że Hipokrates używał tej rośliny jako potencjalnego środka antyseptycznego. Chociaż oregano jest głęboko związane z Włochami, pochodzi z Grecji. Starożytni Grecy używali oregano jako pokarmu dla bydła, które wypasano na polach. Używali go również jako środka aromatyzującego mięso [113].

Oregano zaliczane jest do tak zwanych roślin uniwersalnych, czyli takich, które mogą być stosowane w celach leczniczych, kulinarnych i jako składnik wyrobów kosmetycznych (na przykład wyrobów perfumeryjnych) [114].

Ta popularność oregano jako rośliny leczniczej wynika z kilku jej właściwości prozdrowotnych. Jest ona bowiem silnym przeciwutleniaczem, ma działanie przeciwbakteryjne i właściwości przeciwgrzybicze. Wszystkie te cechy, które ma oregano w formie nieprzetworzonej, posiadają również produkty z niego otrzymywane, a mianowicie olejek eteryczny oraz ekstrakty pozyskane z różnych części rośliny (liście, łodygi i kwiaty). Związkami, które odpowiadają za wspomniane powyżej właściwości lecznicze oregano, są tymol oraz jego izomer – karwakrol. Są one składnikami olejku eterycznego oraz ekstraktów z oregano. Niestety ich zawartość we wspomnianych produktach nie jest stała. Wynika to z faktu, że pod nazwą oregano występuje wiele gatunków roślin. Dlatego zawartość karwakrolu w różnych olejkach może zmieniać się nawet dwudziestokrotnie, a tymolu od 3 do 30 razy [115].

Najbardziej znane jest kulinarne zastosowanie oregano, bo pod tą nazwą przyprawa znana jest w Europie i Ameryce Północnej. W celach kulinarnych używa się zarówno świeżych, jak i wysuszonych liści. Oregano jest najczęściej używane w kuchni śródziemnomorskiej, gdzie stosuje się je do nadania potrawom tak zwanego włoskiego smaku. Jest zatem stosowane do wzbogacania (wzmacniania) smaków różnych produktów spożywczych, w tym wypieków, warzyw, roślin strączkowych, ryb, pizzy, sosów do makaronów oraz potraw z chili [116].

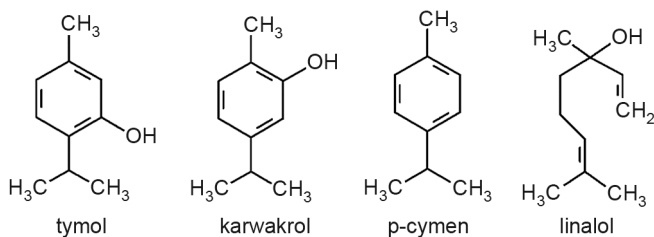
Właściwości przeciwutleniające i przeciwbakteryjne oregano sprawiają, że może być używane jako naturalny konserwant żywności, co jest zgodne z obecnie panującym trendem dotyczącym ograniczenia stosowania syntetycznych przeciwutleniaczy i zastępowania ich tymi pochodzenia naturalnego. W tym celu mogą być stosowane zarówno olejki eteryczne, jaki i ekstrakty pozyskiwane z opisywanego zioła [117].

Otrzymany ekstrakt CO₂ jest klarowną lub lekko mętną cieczą o czerwono-brązowym zabarwieniu i charakterystycznym zapachu. Do pozyskania 1 kg ekstraktu potrzeba 29–50 kg liści oregano [61].

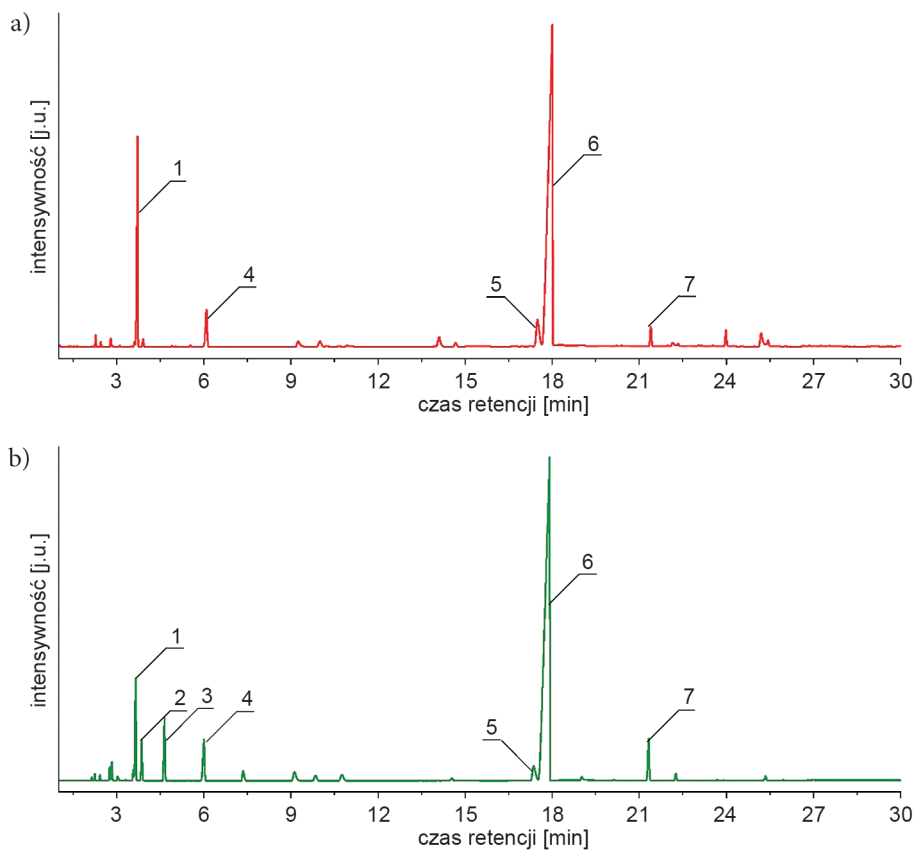
Za charakterystyczny zapach ekstraktu z oregano, podobnie jak ma to miejsce w przypadku olejku eterycznego, odpowiedzialne są w głównej mierze karwakrol (78–86%) i tymol (1–9%). Ponadto w składzie omawianego ekstraktu występują p-cymen (<3%), linalol (<2%) oraz niewielkie ilości między innymi kamfory i borneolu (il. 51) [118].

Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z oregano otrzymanego w warunkach nadkrytycznych przedstawiono na il. 52a. Jak można zaobserwować,

głównym składnikiem ekstraktu jest karwakrol. Związek ten stanowi około 70% analizowanej próbki. Ponadto w badanej mieszaninie stwierdzono obecność p-cymenu (12%) oraz linalolu, tymolu i izoeugenolu (zwarości nieprzekraczające kilku procent). Dla porównania wykonano analizę chromatograficzną dostępnego w handlu olejku eterycznego pozyskanego z tej samej rośliny (il. 52b). Podobnie jak

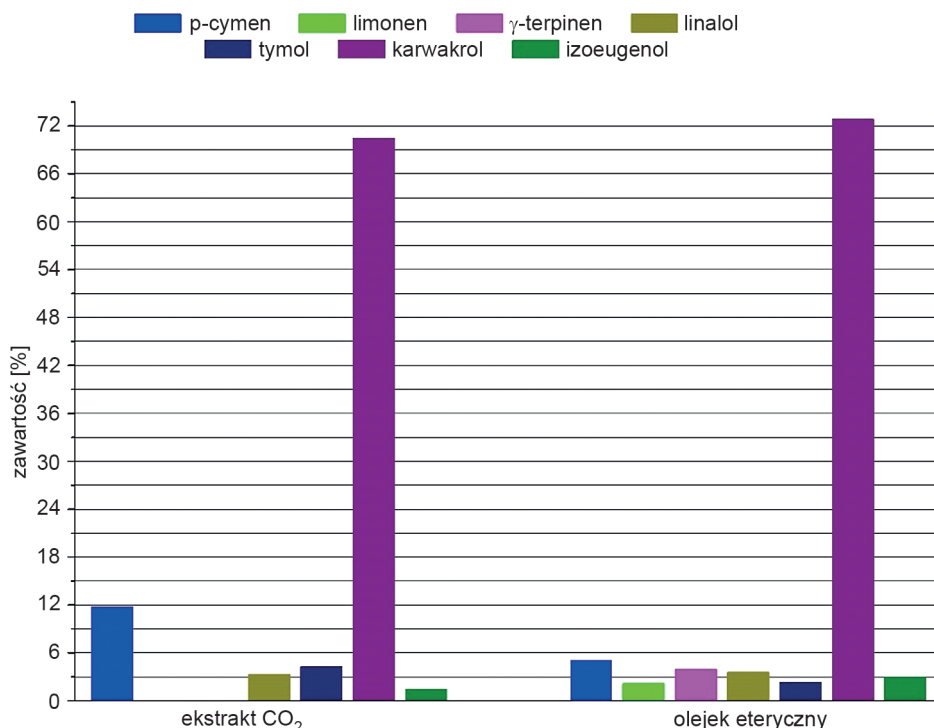


Il. 51. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z liści oregano



Il. 52. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z liści oregano: 1 – p-cymen, 2 – limonen, 3 – γ -terpinen, 4 – linalol, 5 – tymol, 6 – karwakrol, 7 – izoeugenol

w przypadku badanego ekstraktu związkiem występującym w największej ilości był karwakrol (około 72%). Natomiast to, co odróżnia oba produkty, to obecność dodatkowo γ -terpinenu oraz limonenu i niższa zawartość p-cymenu w olejku eterycznym w porównaniu z ekstraktem otrzymanym w warunkach nadkrytycznych (il. 53).

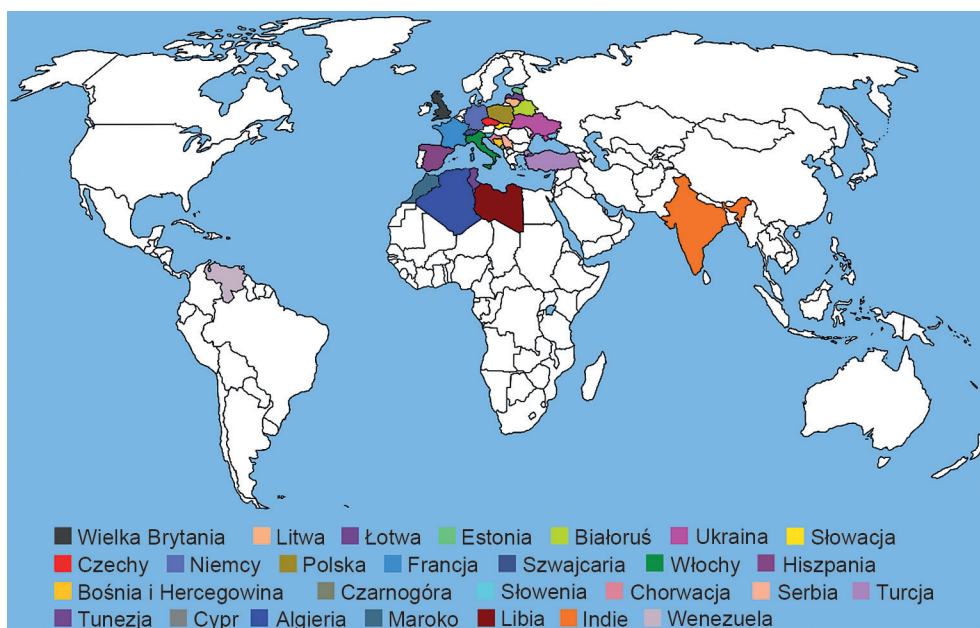


Il. 53. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z liści oregano

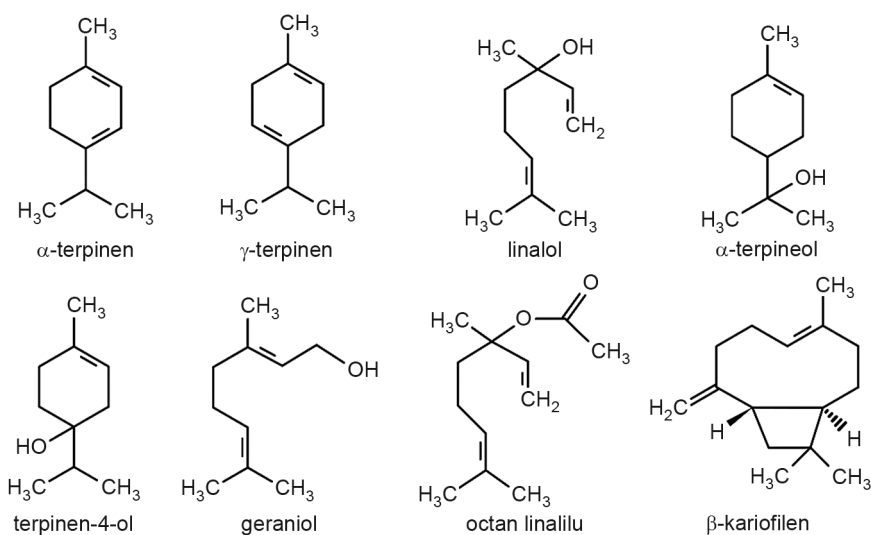
3.2.5. MAJERANEK OGRODOWY

Ekstrakt pozyskiwany jest z liści lebiodki majeranku (*Origanum majorana* L.), zwanej również majerankiem ogrodowym lub słodkim, gatunku rośliny należącej do rodziny jasnotowatych (*Lamiaceae* Lindl.). Roślina ta pochodzi z terenów Turcji i Cypru. Obecnie występuje również w Wielkiej Brytanii, Litwie, Łotwie, Estonii, Białorusi, Ukrainie, Czechach, Słowacji, Niemczech, Polsce, Szwajcarii, we Francji, Włoszech, w Hiszpanii, Słowenii, Chorwacji, Serbii, Czarnogórze, Bośni i Hercegowinie, Algierii, Maroku, Libii, Tunezji, Indiach, a także Wenezueli (il. 54) [48].

Majeranek ogrodowy jest używany w leczeniu zaburzeń żołądkowo-jelitowych, kaszlu i zapalenia oskrzeli oraz bólu gardła i problemów sercowo-naczyniowych. Jest składnikiem płynów do higieny jamy ustnej. Stosowany jest również do łagodzenia



Il. 54. Mapa występowania majeranku

Il. 55. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z liści majeranku ogrodowego

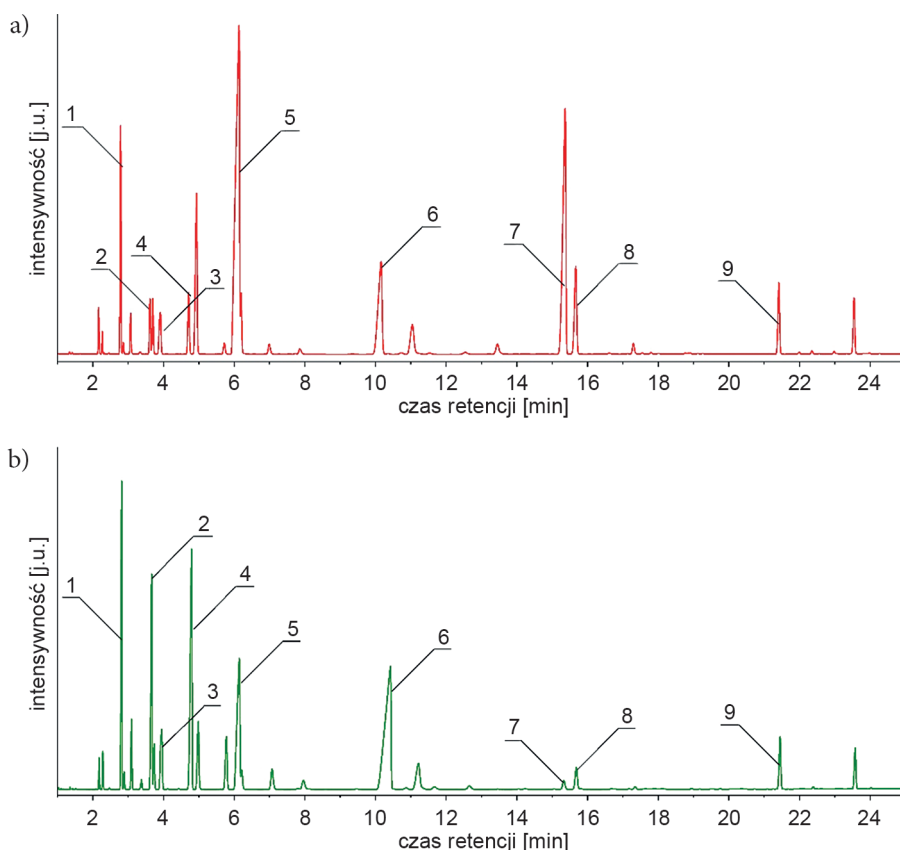
objawów przeziębienia, a w formie gorących okładów w przypadku bolesnych obrzęków i reumatyzmu [119].

Słodki majeranek ma przyjemny ziołowy zapach. Z tego też powodu był popularnym ziołem kulinarnym już w średniowiecznej Europie.

Obecnie majeranek jest często używany w kuchniach europejskich. Najbardziej popularny jest w Wielkiej Brytanii, Niemczech i we Włoszech. Służy do aromatyzowania nie tylko produktów mięsnych, ale również roślinnych. W kuchni włoskiej jest on używany w mieszankach ziołowych i często stosuje się go jako składnik sosów do pizzy i spaghetti [120–122].

W składzie majeranku stwierdzono obecność między innymi: olejku eterycznego, terpenoidów, flawonoidów, garbników, saponin, alkaloidów, glikozydów, białek oraz węglowodanów [119]. Biorąc pod uwagę związki chemiczne zawarte w majeranku, podobnie jak oregano, może on być stosowany jako naturalny konserwant w produktach żywnościowych.

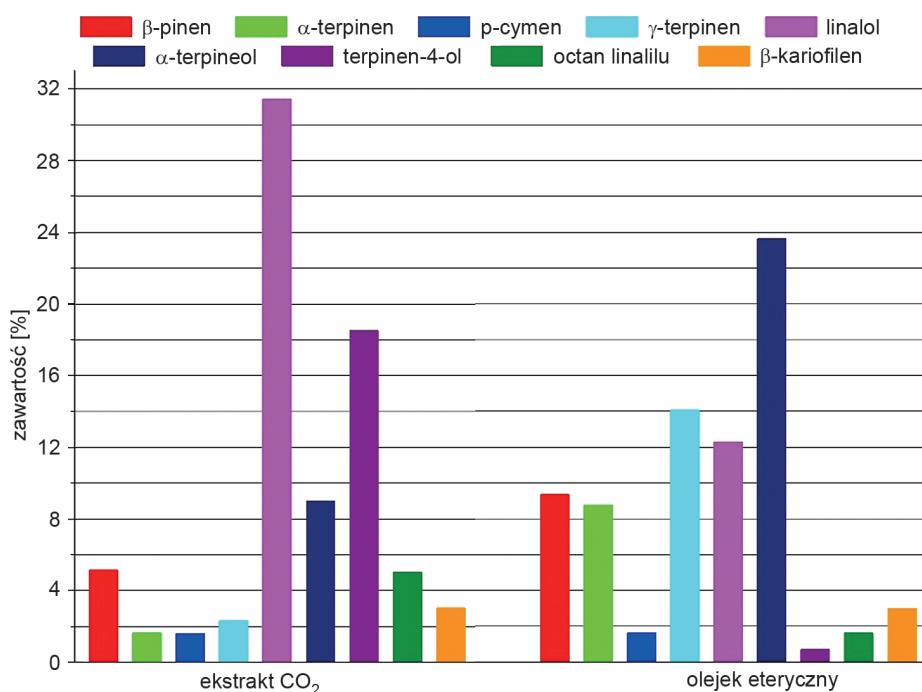
Suszony majeranek zachowuje swój smak i charakterystyczny zapach lepiej niż wiele innych suszonych ziół. Proces suszenia może być prowadzony na sitach, tacach, w koszach lub w pęczkach zawieszonych pod sufitem [123].



Il. 56. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z liści majeranku ogrodowego; 1 – β -pinen, 2 – α -terpinen, 3 – p-cymen, 4 – γ -terpinen, 5 – linalol, 6 – α -terpineol, 7 – terpinen-4-ol, 8 – octan linalilu, 9 – β -kariofilen

Otrzymany ekstrakt nadkrytyczny z majeranku jest cieczą o barwie od żółtej do jasnobrązowej o charakterystycznym ziołowym zapachu. W celu otrzymania 1 kg ekstraktu CO₂ należy zastosować 40–83 kg liści rośliny [61]. W składzie omawianej mieszaniny stwierdzono obecność między innymi: α -terpinenu, p-cymenu, γ -terpinenu, linalolu, α -terpineolu, terpinen-4-olu, geraniolu, octanu linalilu oraz β -kariofilenu (il. 55) [122].

Na il. 56a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego otrzymanego z liści majeranku. Jak można zaobserwować, w analizowanej próbce występują wszystkie związki, które podano powyżej. Wiodącym składnikiem w ekstrakcie CO₂ jest linalol. Stwierdzono w nim również obecność β -pinenu. Dla porównania wykonano również analizę chromatograficzną handlowego olejku eterycznego z liści majeranku. Wynik został przedstawiony na il. 56b. Jak już wspomniano powyżej, w przypadku ekstraktu nadkrytycznego głównym składnikiem jest linalol. Jego zawartość w omawianej mieszaninie wynosiła niecałe 32% (il. 57). Natomiast w oleju eterycznym jego ilość jest dwuipółkrotnie niższa. W oleju eterycznym wiodącym związkiem chemicznym w składzie jest α -terpineol, którego zawartość wynosiła około 24%. W ekstrakcie nadkrytycznym występuje on w ilości około 9%. Jednym ze znaczących połączeń chemicznych tej mieszaniny jest również terpinen-4-ol, którego zawartość w analizowanej próbce



Il. 57. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z liści majeranku ogrodowego

przekracza 18%, gdy w oleju eterycznym jest go tylko niecały 1%. Natomiast w obu handlowych produktach zawartość β -kariofilenu wynosi około 3% (il. 57).

Ekstrakt z liści majeranku otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych znajduje zastosowanie w produktach kosmetycznych i spożywczych. W pierwszym przypadku są to głównie różnego rodzaju kompozycje zapachowe do aromatyzowania wyrobów kosmetycznych oraz produkty perfumeryjne z nutami korzennymi. W przemyśle spożywczym jest on składnikiem produktów mięsnych oraz różnego rodzaju tłuszczów i olejów. Nie tylko nadaje im charakterystyczny zapach, kolor, ale głównie pełni rolę przeciwutleniacza przedłużającego ich okres przydatności do spożycia [124, 125].

3.2.6. SOSNA ZWYCZAJNA

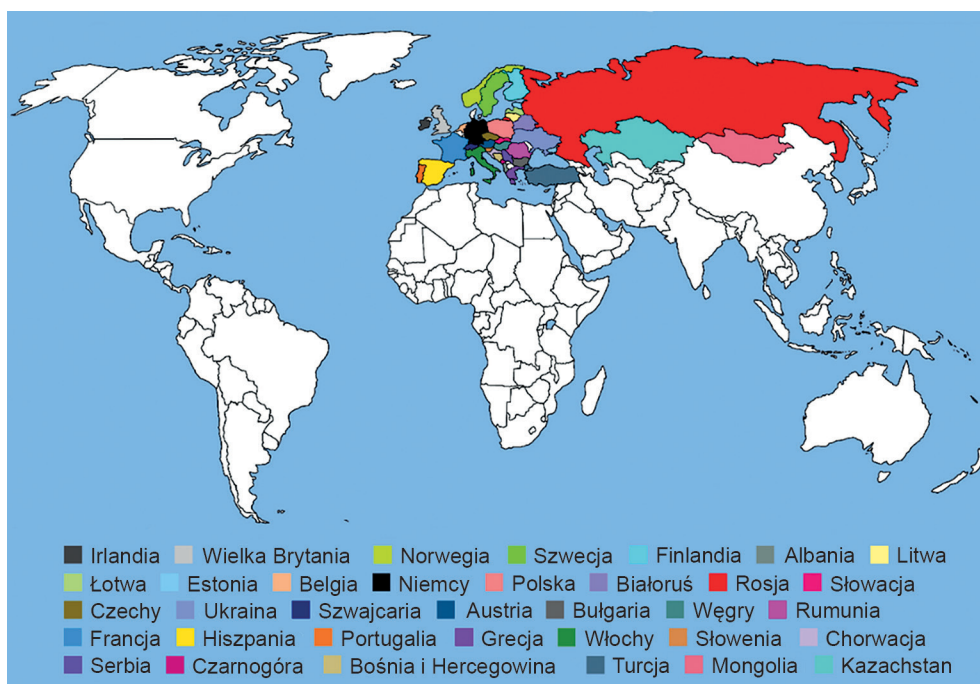
Ekstrakt pozyskiwany jest z igieł i młodych pędów sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), rośliny należącej do rodziny sosnowatych (*Pinaceae* Lindl.). Drzewo to jest rośliną wywodzącą się z terenów Europy. Obecnie występuje na obszarach: Irlandii, Wielkiej Brytanii, Norwegii, Szwecji, Finlandii, Albanii, Litwy, Łotwy, Estonii, Belgii, Niemiec, Polski, Białorusi, Rosji, Czech, Słowacji, Ukrainy, Szwajcarii, Austrii, Bułgarii, Węgier, Rumunii, Francji, Hiszpanii, Portugalii, Grecji, Włoch, Słowenii, Chorwacji, Serbii, Czarnogóry, Bośni i Hercegowiny, Turcji, Mongolii oraz Kazachstanu (il. 58) [48].

Sosna zwyczajna zaliczana jest do najważniejszych gatunków drzew uprawianych komercyjnie. Drewno sosnowe jest jednym z najmocniejszych gatunków drewna iglastego i charakteryzuje się łatwością w obróbce ze względu na niewielką w porównaniu z innymi drzewami masę i wytrzymałość. W związku z tym znajduje zastosowanie jako drewno konstrukcyjne w budownictwie, a także w produkcji mebli, masy celulozowej oraz papieru. Drewno sosnowe jest również odporne na wilgoć. Dawniej było ono używane do wykonywania podpór, kół wodnych w młynach i pali do stabilizacji gruntów [126].

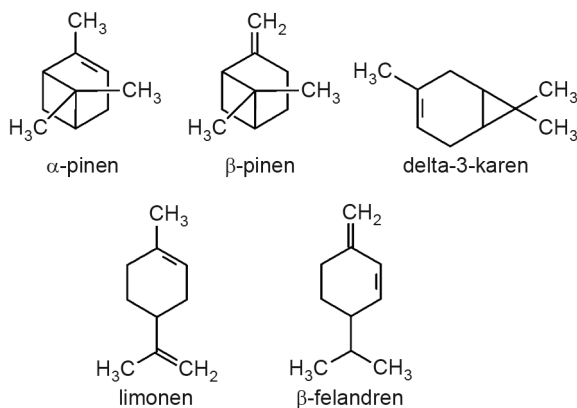
Pąki i pędy sosny zwyczajnej znalazły z kolei zastosowanie w medycynie. Napary z pąków i wyciągi z młodych pędów mają właściwości moczopędne, napotne i wykrztuśne. Miód sosnowy stosowany jest jako składnik syropów. Najpopularniejszym produktem otrzymywanym z gałązek i pędów sosny jest olejek eteryczny, który znajduje zastosowanie w kremach, maściach rozgrzewających, sztyftach do nosa oraz kroplach do inhalacji [127].

Ekstrakt sosnowy otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest cieczą o jasnożółtym kolorze i charakterystycznym drzewno-balsamicznym zapachu z nutą korzenną.

W składzie ekstraktu CO_2 sosnowego dominują węglowodory monoterpenowe, wśród których można wymienić: α -pinen, delta-3-karen, β -pinen, limonen i β -felandren (il. 59) [128].



Il. 58. Mapa występowania sosny zwyczajnej na świecie

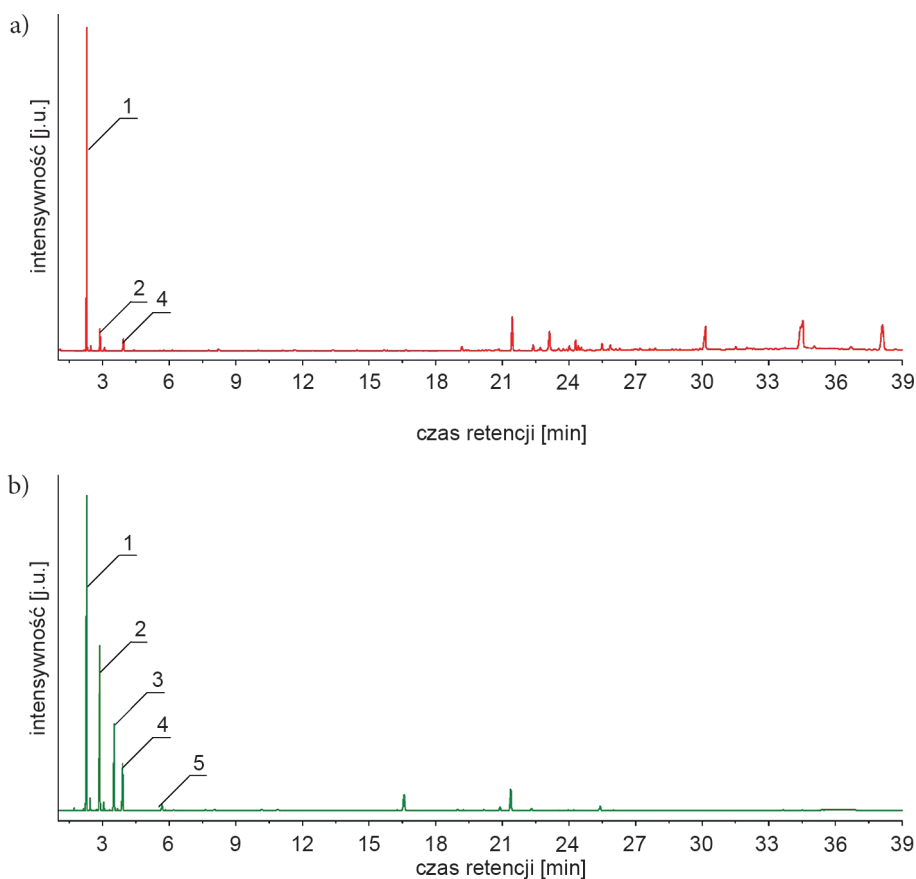
Il. 59. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z igieł i młodych pędów sosny zwyczajnej

Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego otrzymanego z sosny zwyczajnej zaprezentowano na il. 60a.

Jak można zauważyć, wiodącym składnikiem analizowanej mieszaniny jest α -pinen. Oprócz wspomnianego związku chemicznego w składzie ekstraktu CO₂ stwierdzono obecność między innymi β -pinenu oraz limonenu. Dla porównania na il. 60b przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego

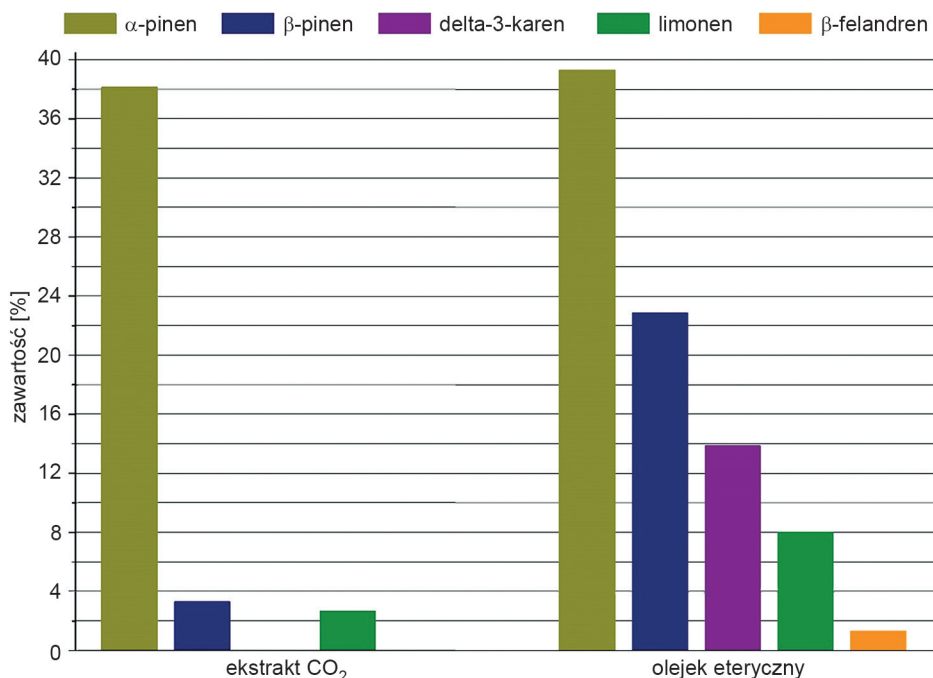
sosnowego. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku ekstraktu nadkrytycznego, głównym składnikiem mieszaniny otrzymanej w procesie destylacji z parą wodną jest α -pinen. Zawartości tego związku w obu badanych próbkach są prawie identyczne. Jednak w porównaniu z produktem ekstrakcji w olejku eterycznym zawartość składników lotnych jest zdecydowanie wyższa i wynosi około 86%, gdy w drugiej mieszaninie jest to tylko około 44%. Spowodowane jest to większą ilością β -pinenu (około 22%) oraz limonenu (8%) w olejku eterycznym. W ekstrakcie tych związków jest odpowiednio niecałe 4% i niewiele ponad 2% (il. 61).

Dodatkowo wśród składników lotnych występujących w produkcie destylacji z parą wodną występują takie, których obecności nie potwierdzono w ekstrakcie CO_2 . Są to delta-3-karen oraz β -felandren. Szczególnie ten pierwszy odgrywa znaczącą rolę, przyczyniając się do większej zawartości składników lotnych w olejku. Jest go bowiem około 22% (il. 60). Te znaczące różnice w zawartościach wspomnianych



Il. 60. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z igieł i młodych pędów sosny zwyczajnej; 1 – α -pinen, 2 – β -pinen, 3 – delta-3-karen, 4 – limonen, 5 – β -felandren

powyżej związków chemicznych można wytłumaczyć ich wysoką lotnością z parą wodną, a nie rozpuszczalnością w nadkrytycznym ditlenku węgla. W tym przypadku podczas destylacji z parą wodną te składniki nie ulegają degradacji, co jest dosyć częstym zjawiskiem występującym w trakcie prowadzenia tego procesu. Drugim wytłumaczeniem, chyba bardziej prawdopodobnym, jest wpływ surowca. Już w przypadku samego olejku eterycznego sosnowego jego skład może zmieniać się w szerokim zakresie, co jest efektem pochodzenia oraz wieku surowca.



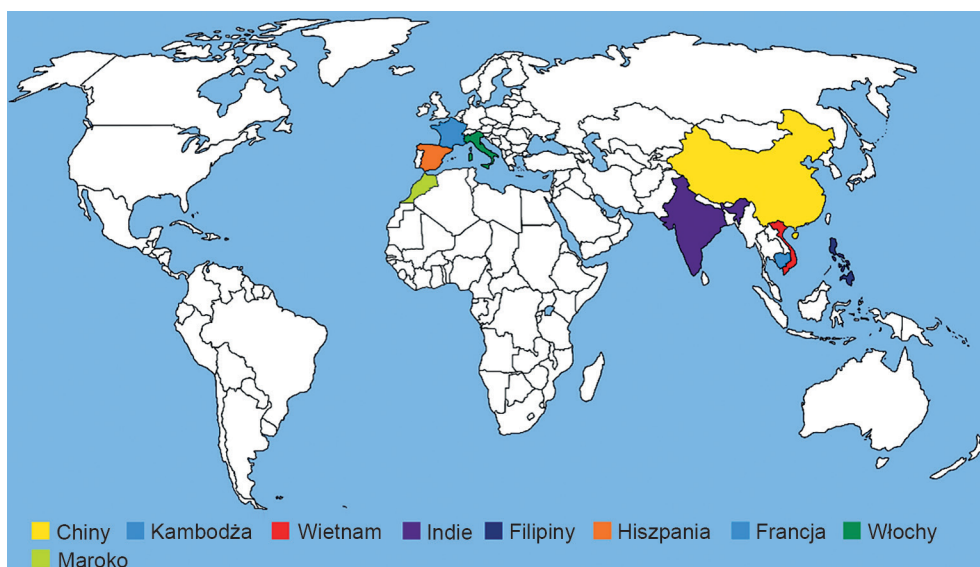
Il. 61. Porównanie zawartości wybranych związków chemicznych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z igieł i młodych pędów sosny zwyczajnej

3.3. EKSTRAKTY POZYSKIWANE Z OWOCÓW

W przypadku ekstraktów otrzymywanych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych nie stosuje się jako surowca skórek owoców cytrusowych, które są bardzo popularne w produkcji olejków eterycznych. Większość ekstraktów z tej grupy pozyskiwana jest z tych surowców, których używa się również w przypadku wytwarzania innych olejków eterycznych niż cytrusowe. Są to mianowicie owoce: werbeny egzotycznej, wanilii, jałowca oraz różnych gatunków anyżu i pieprzu.

3.3.1. ANYŻ GWIAŹDZISTY

Surowcem do otrzymywania ekstraktu są wysuszone owoce anyżu gwiaździstego (gwiazdkowego), zwanego inaczej badianem właściwym lub chińskim anyżem (*Illicium verum* Hook. f.), rośliny należącej do rodziny cytryńcowatych (*Schisandraceae* Blume). Wywodzi się on z terenów obecnych Chin i Wietnamu. Obecnie występuje również w Kambodży. Do celów komercyjnych jest szeroko uprawiany nie tylko w krajach pochodzenia, ale także w Maroku, Indiach, na Filipinach i w niektórych krajach europejskich, a mianowicie w Hiszpanii, Francji oraz we Włoszech (il. 62) [129]. Do Europy nasiona anyżu gwiazdkowego trafiły w 1578 roku dzięki angielskiemu żeglarzowi sir Thomasowi Cavendishowi, który przywiózł je z Filipin [130]. W Rosji carskiej anyż używany był już w XVII wieku, natomiast w Niemczech dopiero w XVIII [129].



Il. 62. Mapa występowania anyżu gwiaździstego

Anyż gwiaździsty jest aromatycznym, wiecznie zielonym drzewem. Ma ono fioletowoczerwone kwiaty i pachnące anyżem owoce w kształcie gwiazd. Kwiaty na drzewach pojawiają się w okresie od marca do maja, natomiast owoce dojrzewają od września do października. Owoce są zbierane, zanim dojrzeją, a następnie suszy się je na słońcu. Zbiór owoców możliwy jest dopiero po 6 latach od posadzenia rośliny. Szacuje się, że 80–90% tego surowca pochodzi z Chin [131].

Anyż gwiaździsty od ponad 3000 lat jest używany w chińskiej medycynie tradycyjnej. Owoce mają właściwości przeciwbakteryjne, wiatropędne, moczopędne i łagodnie wykrztuśne. Stosowane są również w celu złagodzenia kolki i bólów brzucha

oraz problemów żołądkowych. Olejek eteryczny otrzymany z owoców jest składnikiem różnego rodzaju syropów i pastylek do ssania na ból gardła i kaszel [132].

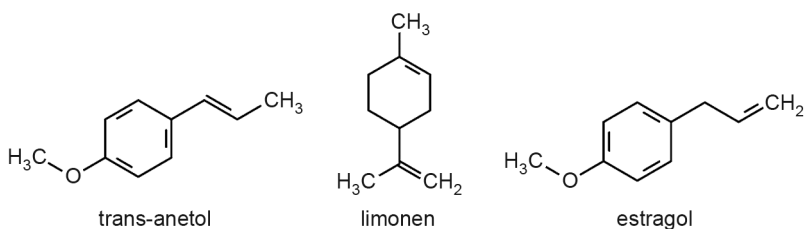
Współczesne badania farmakologiczne wykazały, że ekstrakty z owoców anyżu gwiaździstego i związki czynne mają szerokie działanie farmakologiczne, zwłaszcza przeciwbakteryjne, przeciwtleniające, owadobójcze, przeciwbólowe, uspokajające i przeciwdrgawkowe [133].

Wspomniane powyżej właściwości anyżu gwiaździsty zawdzięcza obecności szerokiej grupy różnych związków chemicznych, wśród których można wymienić węglowodany, witaminę A, kwas askorbinowy, minerały (sód, wapń, magnez, potas, żelazo i miedź), kwasy tłuszczowe oraz składniki lotne [130]. Spośród składników lotnych najbardziej znany jest trans-anetol, któremu omawiany surowiec zawdzięcza między innymi właściwości przeciwbakteryjne. Oprócz trans-anetolu jednym z ważniejszych składników zawartych w anyżu gwiaździstym jest kwas szikimowy, używany do produkcji oseltamiwiru, leku przeciwwirusowego, znanego lepiej pod nazwą handlową Tamiflu. Szacuje się, że 66% zbiorów anyżu gwiaździstego w Chinach jest stosowane do wytwarzania tego leku. Procesy ekstrakcji i oczyszczania kwasu szikimowego z anyżu gwiaździstego są bardzo drogie. Aby uzyskać 1 kg kwasu szikimowego potrzeba około 30 kg anyżu [134].

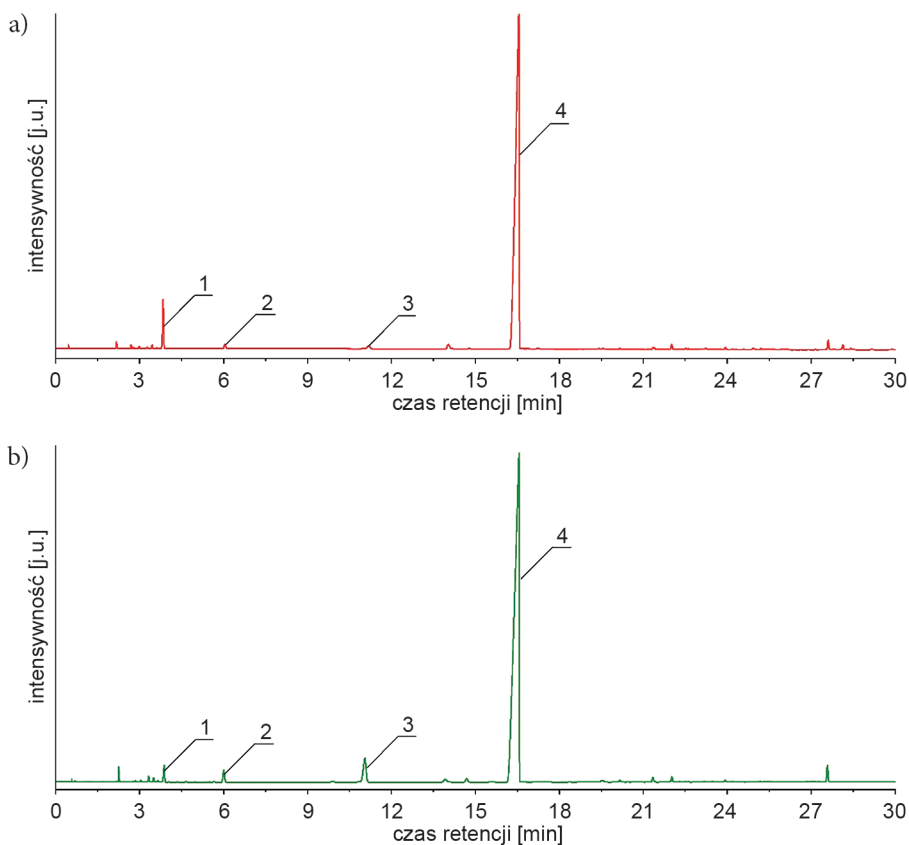
Ze względu na swój niepowtarzalny aromat oraz smak anyżu gwiaździsty należy do grupy najpopularniejszych przypraw stosowanych w kuchniach różnych zakątków świata. Jest on często używany w marynatach jako przyprawa do pieczenia, gulaszu oraz potraw grillowanych. Dobrze komponuje się z wieprzowiną oraz drobiem, w szczególności z kaczką. Znajduje zastosowanie także w słodzikach i wyrobach cukierniczych. W Chinach anyż gwiaździsty jest jedną z 5 najważniejszych przypraw w proszku. Używany jest do przygotowywania bulionów i zup. Oprócz kuchni chińskiej można go również znaleźć w kuchni indyjskiej, irańskiej i pakistańskiej. W Malezji i Singapurze służy do przyprawiania curry, zup i sosów. Natomiast w krajach zachodnich jest używany jako dodatek do dżemów, wyrobów cukierniczych, likierów, a także marmolady, zup owocowych, cukierków i ciasteczek [135].

Ekstrakt z anyżu gwiaździstego otrzymany z zastosowaniem nadkrytycznego dwutlenku węgla jest cieczą o zabarwieniu od bladożółtego do żółtego. Wydajność pozyskiwania tego ekstraktu wynosi około 11%. Jest to wartość w przybliżeniu o 1% wyższa niż w przypadku otrzymywania olejku eterycznego z tego surowca. Ekstrakt ten ma charakterystyczny anyżowy zapach, mniej intensywny w porównaniu z olejkim eterycznym, bardziej zbliżony do owoców anyżu gwiaździstego. Głównym składnikiem omawianego ekstraktu jest trans-anetol (od 77 do 95%). Pozostałymi związkami są limonen oraz estragol (il. 63) [137–139]. Na il. 64a przedstawiono przykładowy chromatogram ekstraktu z anyżu gwiazdkowego pozyskanego z zastosowaniem dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych.

Jak można zaobserwować, dominującym składnikiem jest trans-anetol. Jego stężenie w analizowanym ekstrakcie wynosi około 90%. Oprócz wspomnianego



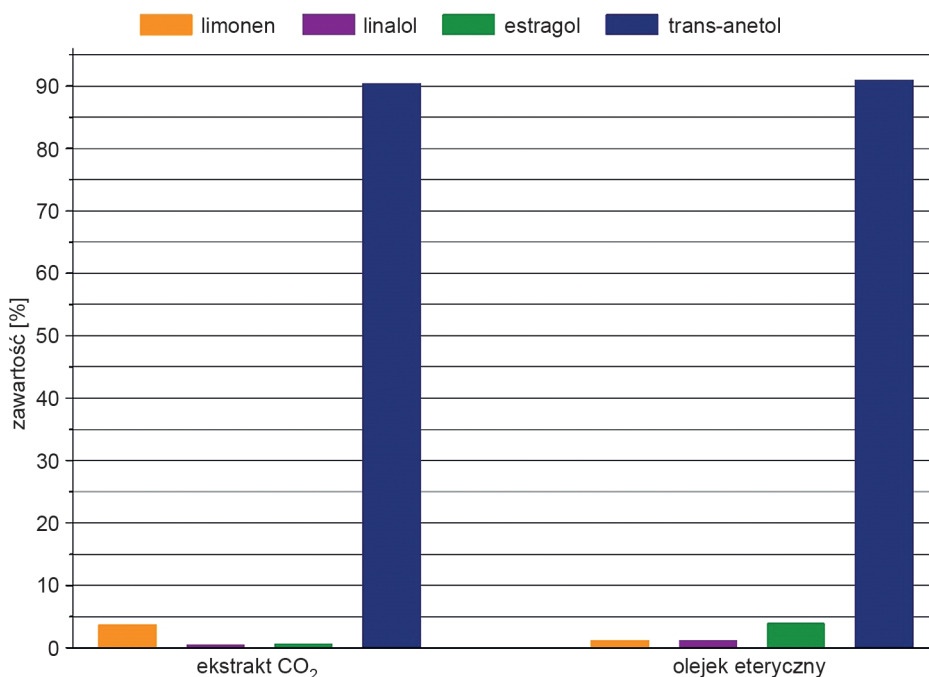
Il. 63. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z owoców anyżu gwiaździstego



Il. 64. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z owoców anyżu gwiaździstego; 1 – limonen, 2 – linalol, 3 – estragol, 4 – trans-anetol

związku w składzie mieszaniny stwierdzono obecność kilku procent limonenu i śladowych ilości estragolu oraz linalolu. Dla porównania zaprezentowano również chromatogram handlowego olejku eterycznego otrzymanego z tego samego surowca (il. 64b). Zarówno olejek eteryczny, jak i ekstrakt otrzymany w warunkach nadkrytycznych zawierają prawie identyczną zawartość trans-anetolu (niewiele po-

nad 90%). Jedyne różnice, jakie można zaobserwować w składzie analizowanych mieszanin, dotyczą limonenu oraz estragolu. Olejek eteryczny zawiera więcej estragolu w porównaniu z ekstraktem nadkrytycznym, natomiast w przypadku limonenu sytuacja jest odwrotna (il. 65). Jest to zgodne z danymi prezentowanymi w literaturze dotyczącej zarówno olejku eterycznego, jak i ekstraktu CO₂ pozyskanych z owoców anyżu gwiaździstego [138].



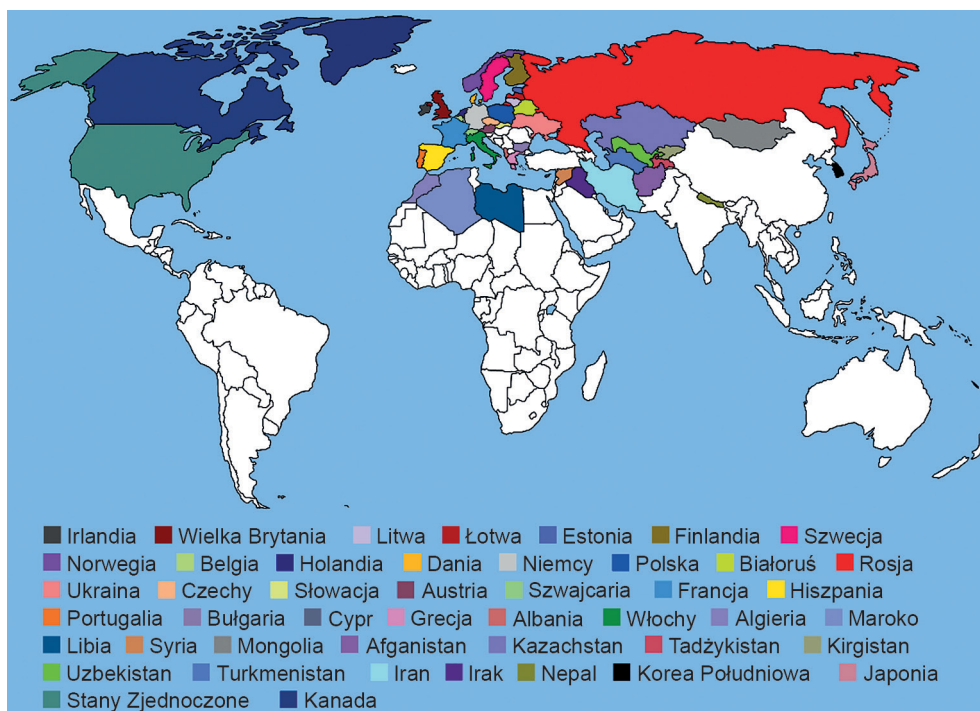
Il. 65. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z owoców anyżu gwiaździstego

Ekstrakt z anyżu gwiaździstego otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych znajduje zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym, farmaceutycznym oraz spożywczym (wyroby cukiernicze, mieszanki przyprawowe, wyroby alkoholowe) [140].

3.3.2. JAŁOWIEC POSPOLITY

Ekstrakt pozyskiwany jest z szyszkojagód jałowca pospolitego (*Juniperus communis* L.), rośliny należącej do rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae* Rich. ex Bartl.) Krzewy, rzadziej niewielkie drzewa, jałowca pospolitego rosną na półkuli północnej w Ameryce Północnej, Europie, a także w Azji. Obecnie można je znaleźć na terenach: Austrii, Albanii, Litwy, Łotwy, Estonii, Finlandii, Szwecji, Norwegii, Irlandii, Wielkiej Brytanii, Białorusi, Rosji, Ukrainy, Belgii, Holandii, Danii, Niemiec,

Szwajcarii, Francji, Hiszpanii, Portugalii, Bułgarii, Cypru, Grecji, Włoch, Czech, Słowacji, Polski, Algierii, Maroka, Libii, Syrii, Mongolii, Afganistanu, Kazachstanu, Tadżykistanu, Uzbekistanu, Kirgistanu, Turkmenistanu, Iranu, Iraku, Korei Południowej, Japonii, Nepalu oraz Stanów Zjednoczonych i Kanady (il. 66) [48]. Słowo *juniperus* jest starą łacińską nazwą małych, wiecznie zielonych krzewów lub drzew. Z jałowcem powiązane są również określenia takie jak: *genever*, *genièvre*, *ginepro*, które odpowiednio w języku staroholenderskim, francuskim oraz włoskim oznaczają gin, napój alkoholowy, do aromatyzowania którego służy jałowiec [141].



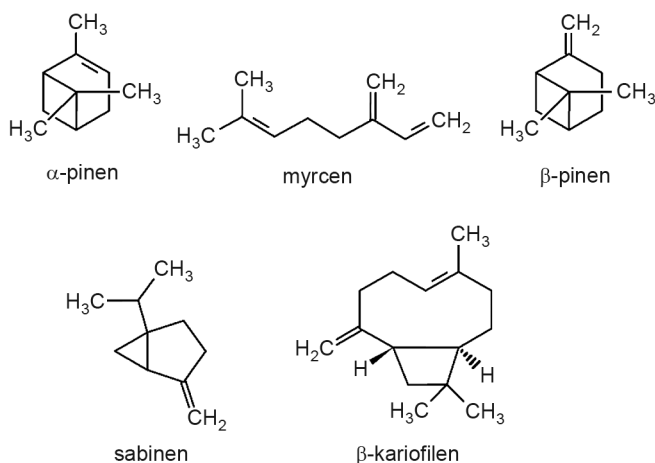
Il. 66. Mapa występowania jałowca pospolitego

Krzewy jałowca, zaraz po tujach, należą do jednych z najpopularniejszych roślin dekoracyjnych pojawiających się w różnych nasadzeniach. Omawiana roślina należy do grupy tak zwanych wielofunkcyjnych krzewów. Z owoców pozyskiwany jest olejek eteryczny, z owoców, liści i gałązek rozmaite ekstrakty, a drewno nadaje się do wytwarzania sztucznych implantów kostnych. Gałązki, liście, a zwłaszcza jagody są ważnym źródłem pokarmu zarówno dla małych, jak i dużych zwierząt, takich jak: ptaki, jelenie, łosie, bydło, konie oraz owce [142].

Zalety kulinarne jałowca pospolitego doceniano już w czasach Cesarstwa Rzymskiego, gdzie suszone jagody wytwarzane lokalnie były używane jako tani zamiennik drogiego czarnego pieprzu importowanego z Indii. Takie zastosowanie jałowca

można wciąż znaleźć w kuchni brytyjskiej, w której do potraw z dziczyzny dodawane są zmielone owoce tej rośliny. Spośród wszystkich kulinarnych zastosowań jałowca najbardziej popularne jest jego wykorzystanie do produkcji ginu. Chociaż wiadomo, które związki odpowiedzialne są za charakterystyczny zapach oraz smak tego napoju alkoholowego i można by je dodać w formie syntetycznego roztworu, wielu producentów nadal stosuje owoce jałowca pospolitego. Uważają oni, że syntetyczne składniki nie nadają ginowi właściwego charakteru [143, 144].

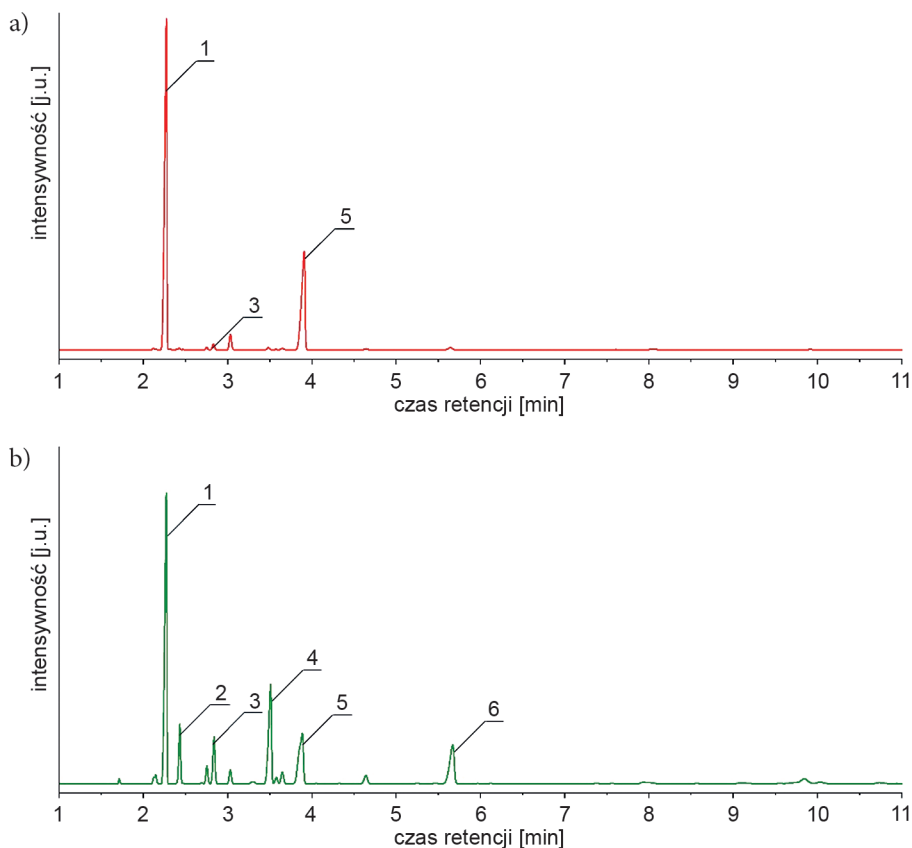
Omawiany ekstrakt pozyskiwany jest z wysuszonych owoców jałowca pospolitego. W celu otrzymania 1 kg produktu ekstrakcji należy zastosować 40–67 kg surowca roślinnego [61]. Powstały ekstrakt nadkrytyczny jest klarowną cieczą o zabarwieniu od jasnożółtego do żółtego i charakterystycznym słodkim, świeżym drzewno-balsamicznym zapachu przypominającym woń drzewa iglastego. Należy on do zapachów z grupy drzewnych i zaliczany jest do nuty środkowej górnej (serca głowy). Najczęściej głównymi składnikami otrzymanego ekstraktu CO_2 z owoców jałowca pospolitego są związki monoterpenu (około 68%), wśród których można wyróżnić α -pinen, β -pinen, myrcen i sabinen [145]. Oprócz wspomnianych połączeń chemicznych w ekstrakcie z jałowca pospolitego występuje także β -kariofilen i germakren (il. 67).



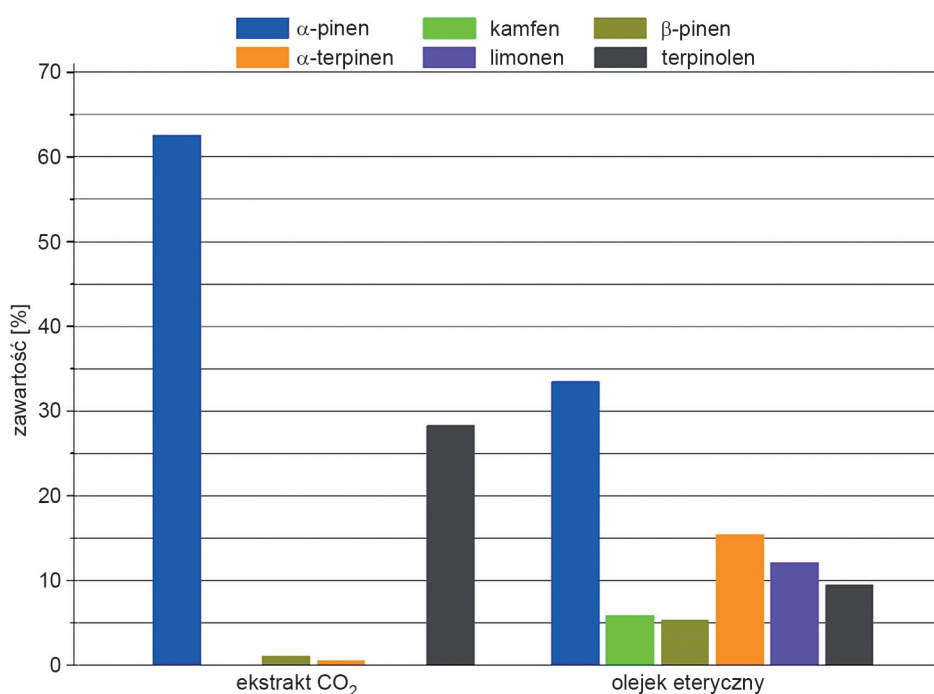
Il. 67. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z owoców jałowca pospolitego

Na il. 68a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego pozyskanego z owoców jałowca zwyczajnego. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanej mieszaniny jest α -pinen. Jego zawartość w ekstrakcie CO_2 przekracza 60%. Poza wspomnianym węglowodorem monoterpenu w składzie badanego produktu występuje także limonen (poniżej 30%) i śladowe ilości β -pinenu.

Dla porównania na il. 68b przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego pozyskanego z tego samego surowca. W tym przypadku skład jest bardziej zróżnicowany, ponieważ poza wspomnianymi związkami chemicznymi, których obecność stwierdzono w ekstrakcie nadkrytycznym w produkcji destylacji z parą wodną, wykryto również kamfen, α -terpinen oraz terpinolen. Porównując skład chemiczny olejku eterycznego i ekstraktu CO_2 , można zauważyć, że zawartość głównego składnika obu mieszanin, a mianowicie α -pinenu, jest w drugim przypadku prawie dwukrotnie wyższa niż w pierwszym. Natomiast limonen występuje w ilości prawie trzykrotnie większej (il. 69). Wspomniane różnice w zawartościach mogą być spowodowane albo różnym pochodzeniem surowca, z którego pozyskiwane były analizowane mieszaniny substancji lotnych, lub też różną rozpuszczalnością tychże związków w ciekłym ditlenku węgla.



Il. 68. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z owoców jałowca pospolitego; 1 – α -pinen, 2 – kamfen, 3 – β -pinen, 4 – α -terpinen, 5 – limonen, 6 – terpinolen



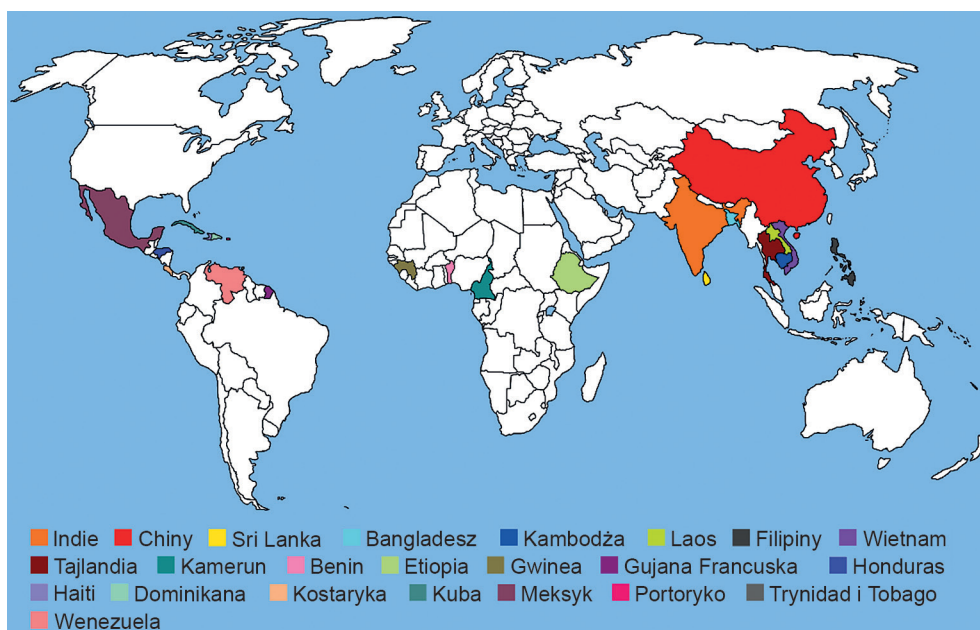
Il. 69. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z owoców jałowca pospolitego

3.3.3. CZARNY PIEPRZ

Ekstrakt pozyskiwany jest z owoców czarnego pieprzu (*Piper nigrum* L.), zwanego również indyjskim, rośliny z rodziny pieprzowatych (*Piperaceae* C. Agardh). Roślina ta wywodzi się z terenów obecnych Indii. Ponadto można ją znaleźć na obszarze Chin, Sri Lanki, Bangladeszu, Kambodży, Laosu, Filipin, Wietnamu, Tajlandii, Kamerunu, Beninu, Etiopii, Gwinei, Gujany Francuskiej, Haiti, Dominikany, Hondurasu, Kostaryki, Kuby, Meksyku, Portoryko, Trynidadu i Tobago oraz Wenezeli (il. 70) [48].

Pieprz czarny jest wieloletnią rośliną uprawianą na terenach o klimacie tropikalnym. Roślinę tę znano już w starożytnym Egipcie, gdzie była bardzo cenioną przyprawą w życiu nie tylko codziennym, ale także pozagrobowym. Wraz ze złotem i srebrem składana była w grobowcach faraonów w przekonaniu, że może być przydatna po śmierci [146].

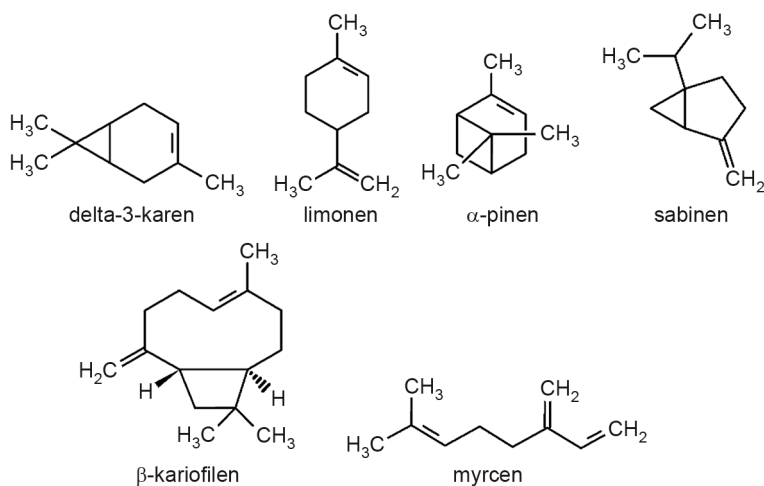
Czarny pieprz znany jest ze swoich właściwości leczniczych. W tradycyjnej medycynie chińskiej jest stosowany w leczeniu padaczki. Natomiast w krajach Bliskiego Wschodu napar z czarnego pieprzu jest używany w chorobach układu nerwowego. W medycynach ajurwedyjskiej oraz unani stosowano go w dolegliwościach związanych z astmą oraz w przewlekłym zapaleniu oskrzeli [147].



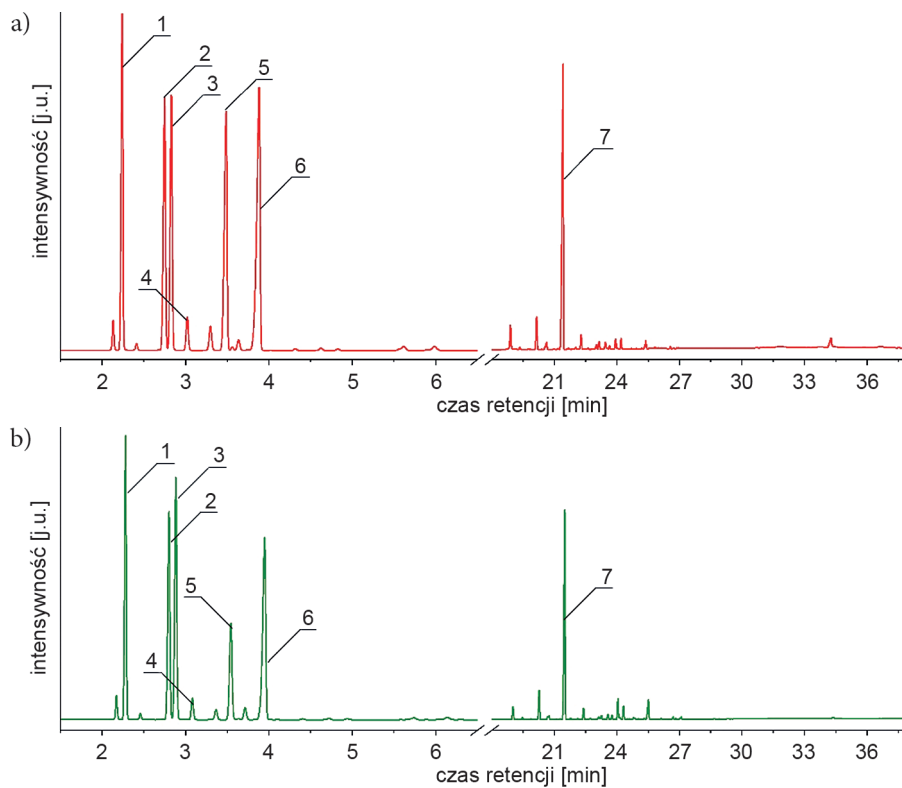
Il. 70. Mapa występowania czarnego pieprzu

Owoce czarnego pieprzu znajdują również zastosowanie między innymi w leczeniu chorób: układu trawiennego, serca, gardła oraz związanych z zaburzeniami oddawania moczu. Uważany jest za środek przeczyszczający, antidotum na trucizny i afrodyzjak. Czarny pieprz może poprawić trawienie pokarmu, ponieważ po jego spożyciu zwiększa się wydzielina z trzustki i żołądka. Oprócz owoców lecznicze działanie mają również korzenie pieprzu. Stosowane są jako środek znieczulający, przeciwbólowy, zwiotczający mięśnie, pobudzający trawienie, antyseptyczny, moczopędny, wspomagający pocenie się, przeciwłękowy oraz nasenny [148]. Lecznicze właściwości czarny pieprz zawdzięcza obecności piperyny. Alkaloid ten ma różnorodne działanie farmakologiczne. Owoce zawierają około 5–9% alkaloidów, głównie piperyny i piperyny, oraz 1–2,5% olejku eterycznego, którego głównymi składnikami są α -pinen, β -pinen, limonen i felandren [149].

Czarny pieprz jest najpopularniejszą przyprawą używaną na całym świecie. Nazywany jest królem przypraw. Do potraw dodaje się go w celu zamaskowania nieprzyjemnego zapachu innych składników, nadania aromatu, ostrości oraz koloru. Czarny pieprz jest stosowany w daniach mięsnych, z owoców morza, nabiału, zbóż, warzyw, owoców, nasion oraz w napojach. Nadaje się do przygotowywania potraw na wolnym ogniu, smażenia, gotowania na parze, smażenia w głębokim tłuszczu, marynowania oraz do potraw z produktów nieprzetworzonych. Czarny pieprz jest częstym składnikiem najpopularniejszej mieszanki przypraw, jaką jest curry [150].



Il. 71. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z owoców czarnego pieprzu

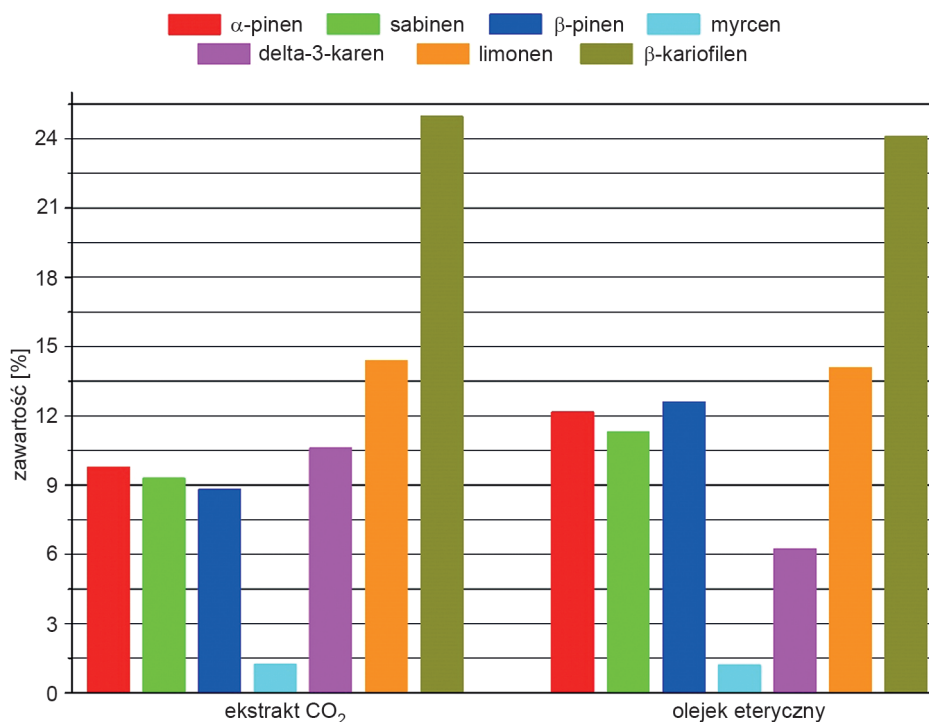


Il. 72. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z owoców czarnego pieprzu; 1 – α -pinen, 2 – sabinen, 3 – β -pinen, 4 – myrcen, 5 – delta-3-karen, 6 – limonen, 7 – β -kariofilen

Owoce pieprzu indyjskiego, zwane również jagodami, są zbierane, kiedy mają zielonkawożółty kolor. Zebrane jagody zanurza się we wrzącej wodzie na 10 minut. Zabieg ten zapewnia nie tylko dezynsekcję powierzchni owoców pieprzu, ale także zapoczątkowuje proces fermentacji, podczas którego kolor jagód zmienia się na czarny. Następnie jagody są suszone na słońcu przez około 14 dni. Powoduje to stopniową utratę wody i spadek wilgotności owoców do około 12%. Wysuszone owoce mają jednolity kolor (od ciemnobrązowego do czarnego) oraz ostry aromat. Ze 100 kg zielonych owoców można wyprodukować około 35 kg czarnego pieprzu [148].

W składzie ekstraktu z tej rośliny stwierdzono obecność między innymi α -pinenu, delta-3-karenu, myrcenu, sabinenu, limonenu oraz β -kariofilenu (il. 71) [151].

Na il. 72a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z owoców czarnego pieprzu. Jak można zaobserwować, w analizowanym przypadku głównym składnikiem mieszaniny jest β -kariofilen. Ponadto występują w nim także limonen, delta-3-karen, α -pinen i β -pinen oraz myrcen.



Il. 73. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z owoców czarnego pieprzu

Dla porównania wykonano również analizę chromatograficzną handlowego olejku eterycznego pozyskanego z owoców czarnego pieprzu, której wynik przedstawiono na il. 72b. W analizowanej mieszaninie stwierdzono obecność tych samych

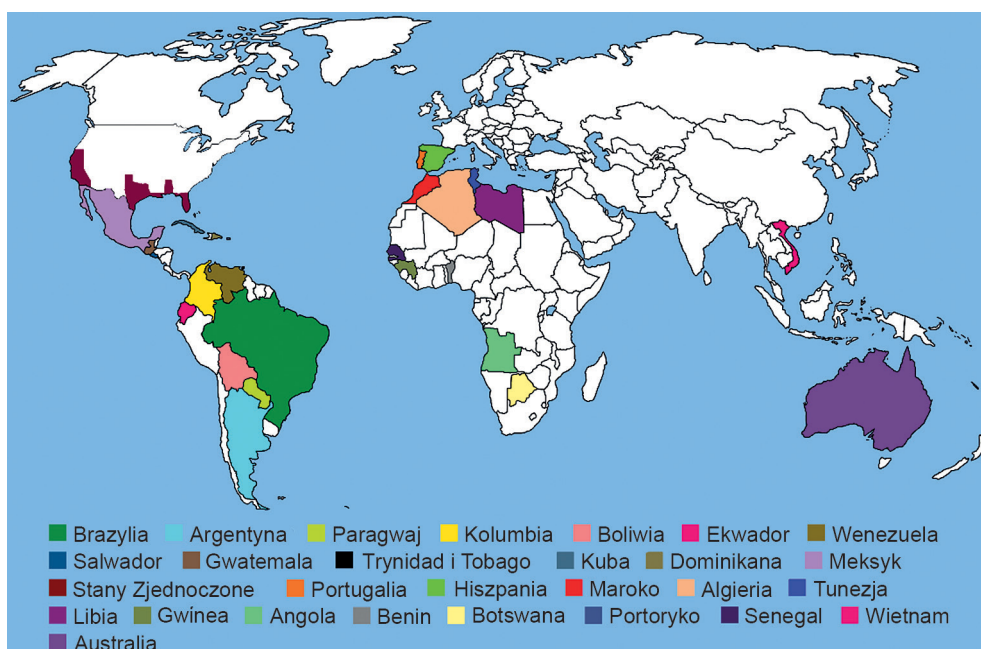
związków, które występują w ekstrakcie nadkrytycznym. W obu handlowych produktach wiodącym składnikiem jest β -kariofilen, którego zawartość zarówno w oleju eterycznym, jak i w ekstrakcie CO_2 jest zbliżona (odpowiednio 24 oraz 25%). Podobna sytuacja ma miejsce również w przypadku limonenu. Większe różnice w zawartościach wybranych związków chemicznych w analizowanych mieszaninach można zauważyć dla α -pinenu, sabinenu oraz β -pinenu. Zawartość wymienionych składników wchodzących w skład ekstraktu z czarnego pieprzu otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest niższa niż w oleju eterycznym. Natomiast mieszanina pozyskana w procesie destylacji z parą wodną zawiera mniej delta-3-karenu niż ekstrakt (il. 73).

3.3.4. PIEPRZOWIEC BRAZYLIJSKI

Ekstrakt otrzymywany jest z owoców pieprzowca brazylijskiego (*Schinus terebinthifolia* Raddi), zwanego również pieprzem różowym, czerwonym lub peruwiańskim, rośliny należącej do rodziny nanerczowatych (*Anacardiaceae* R. Br.). Owoce tej rośliny wbrew nazwie nie są pieprzem, jednak wizualnie go przypominają. Pieprzowiec brazylijski wywodzi się z terenów Brazylii, Argentyny oraz Paragwaju. Roślina ta została zaintrygowana między innymi na obszarze Kolumbii, Boliwii, Ekwadoru, Wenezueli, Salwadoru, Gwatemali, Trynidadu i Tobago, Kuby, Dominikany, Stanów Zjednoczonych (Alabamy, Kalifornii, Florydy, Teksasu, Georgii i Hawajów), Meksyku, Portugalii, Hiszpanii, Maroka, Algierii, Libii, Tunezji, Gwinei, Angoli, Beninu, Botswany, Portoryko, Senegalu, Wietnamu oraz Australii (il. 74) [48].

W wielu krajach drzewo to zostało spopularyzowane jako roślina ozdobna i sadzono je w licznych lokalizacjach. Brazylijskie drzewo pieprzowe jest jedną z najbardziej inwazyjnych roślin na świecie. Bardzo agresywnie rozprzestrzenia się na terenach, na których się pojawiło. Jest to prawdopodobnie wynikiem hybrydyzacji, szybkiego przystosowywania się do panujących warunków, rozsiewania nasion przez ptaki na duże odległości oraz braku naturalnych wrogów. Szczególnie duże problemy drzewo to sprawia w Stanach Zjednoczonych [152].

Pieprzowiec brazylijski jest stosowany w medycynie naturalnej. Prawie wszystkie części tej rośliny, w tym: liście, kora, owoce, nasiona, żywica i oleożywica, są używane do celów leczniczych przez ludy zamieszkujące tropikalne regiony Ameryki Południowej. Herbatę z liści stosowano w leczeniu przeziębień, a wywar z nich wdychano w przypadku problemów z nadciśnieniem i nieregularnym biciem serca. Odwar z kory stosowano w kąpielach w celu złagodzenia bólów reumatycznych i pleców. Pieprzowiec brazylijski jest również używany w medycynie tradycyjnej, jako środek przeciwbakteryjny, przeciwwirusowy, moczopędny, pobudzający trawienie, tonizujący, przyspieszający gojenie ran, przeciwzapalny i hemostatyczny, oraz w leczeniu infekcji dróg moczowych i oddechowych [153, 154].

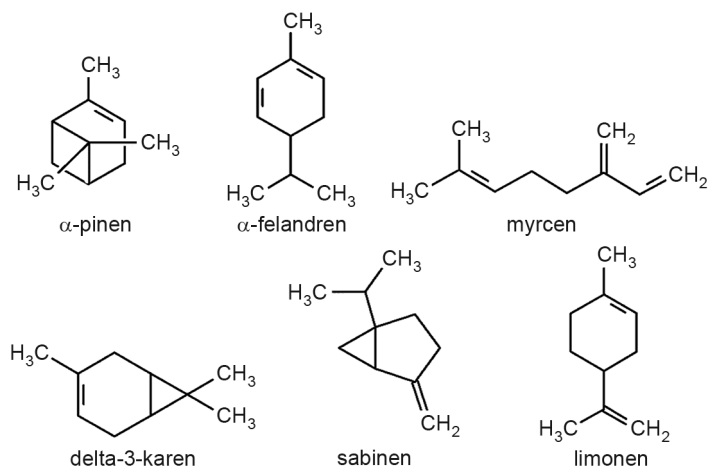


Il. 74. Mapa występowania pieprzowca brazylijskiego

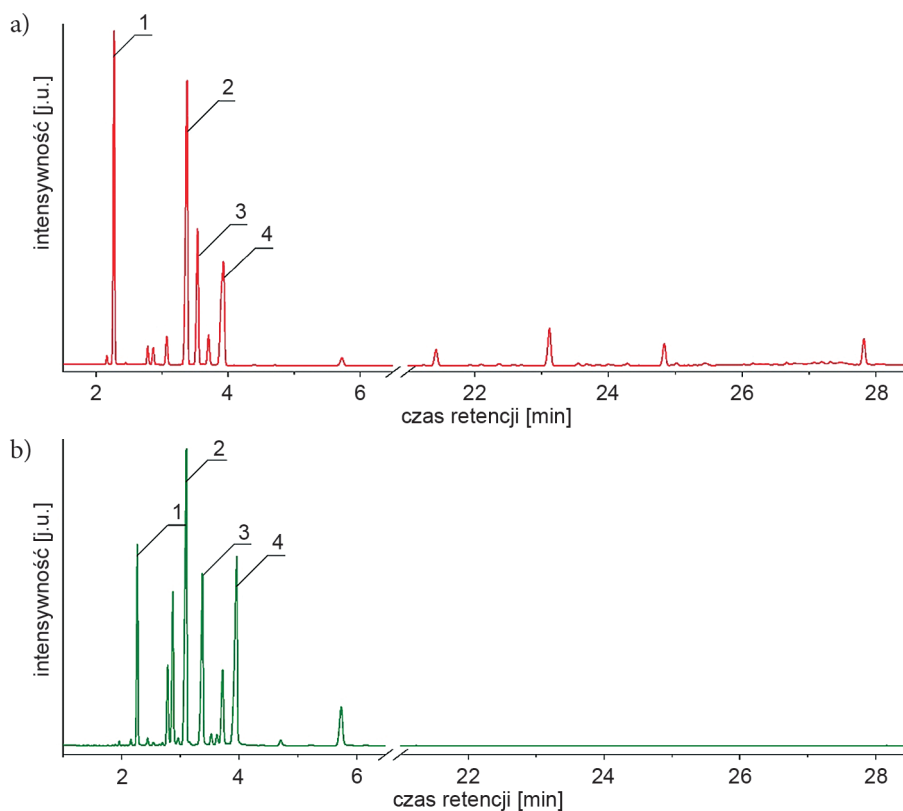
Olejek eteryczny otrzymywany z liści może być stosowany jako skuteczny środek odstraszający szkodniki, które atakują uprawy ryżu oraz innych zbóż [155].

Owoce pieprzowca brazylijskiego są bogatym źródłem białka, tłuszczu, błonnika i minerałów (wapń, żelazo oraz magnez) i witaminy C. Zawierają one również niewielką ilość kapsaicyny, substancji, która odpowiada za ostry i piekący smak niektórych odmian papryki oraz w niewielkim stopniu pieprzu. Ze względu na powyższe cechy ziarna pieprzu różowego znajdują podobne zastosowania kulinarne co ziarna pieprzu czarnego. Wpływa to na fakt, że są one niejednokrotnie nazywane fałszywym pieprzem. Owoce pieprzowca brazylijskiego dodawane są do potraw mięsnych, rybnych i z owoców morza, szparagów oraz różnego rodzaju sosów. Ze względu na to, że ich smak jest delikatniejszy w porównaniu z pieprzem czarnym, używa się ich również w deserach i musach owocowych [153].

Owoce różowego pieprzu zbiera się od maja do lipca. Zbiór prowadzony jest ręcznie lub mechanicznie przy użyciu kombajnów. W pierwszym przypadku ścięte gałęzie pieprzowca brazylijskiego są umieszczane w workach. Ziarna pieprzu oddziela się od gałęzi za pomocą techniki młócenia, która polega na uderzaniu gałęziami o gałęzie. Na koniec ziarna przepuszczane są przez sito, aby odsiać wszelkie pozostałe fragmenty gałęzi i liści. W przypadku zastosowania kombajnu cała opisana powyżej praca wykonywana jest przez maszynę. Owoce różowego pieprzu mają kruchą i delikatną jak pergamin zewnętrzną skórę i drobne ziarno wewnątrz. W związku z tym, że łatwo ulegają one zepsuciu, powinny być jak najszybciej przetworzone.



Il. 75. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z owoców różowego pieprzu

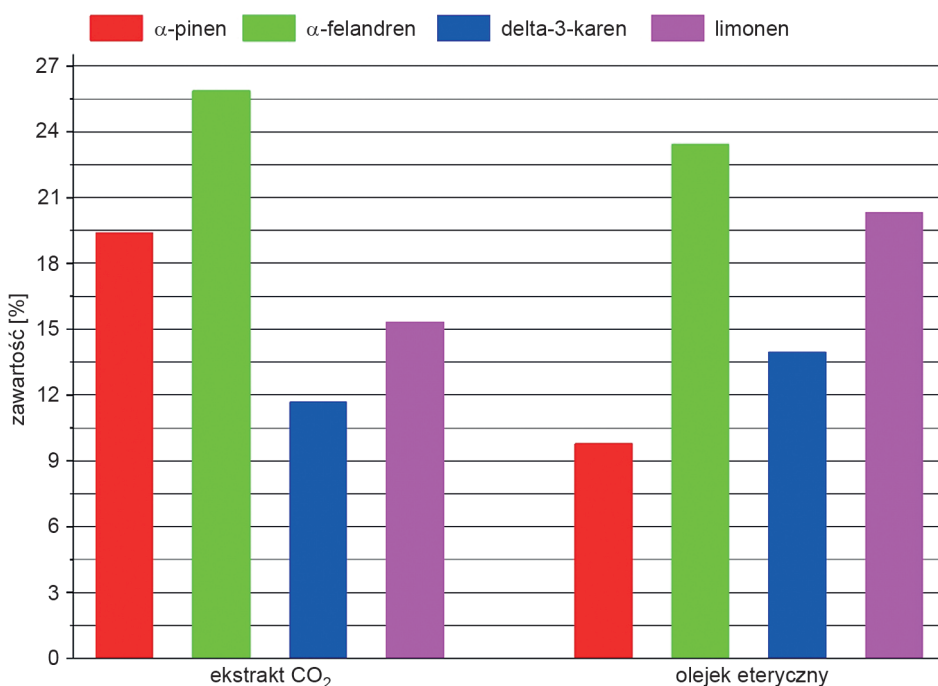


Il. 76. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z owoców różowego pieprzu; 1 – α -pinen, 2 – α -felandren, 3 – delta-3-karen, 4 – limonen

Najczęściej są one suszone lub zalewane solanką bądź octem. Największym producentem różowego pieprzu jest obecnie Brazylia. Drzewa pieprzowca brazylijskiego w największej liczbie rosną wzdłuż wybrzeża tego kraju. Rozwiązanie to miało wspomóc lokalnych rybaków, dając im alternatywne źródło dochodu. Większość zbieranego w Brazylii pieprzu przetwarzana jest do olejku eterycznego i innych ekstraktów [156].

Ekstrakt z owoców różowego pieprzu otrzymywany w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem jako rozpuszczalnika ditlenku węgla jest klarowną cieczą o pomarańczowym zabarwieniu i charakterystycznym przyprawowo-drzewnym zapachu z nutami cytrusowymi. Zapach ten zaliczany jest do nuty głowy. W składzie tego ekstraktu (otrzymanego pod ciśnieniem 100 barów i w temperaturze 40°C) stwierdzono obecność między innymi: delta-3-karenu, α -felandrenu, α -pinenu, myrcenu, sabinenu oraz limonenu (il. 75) [157].

Na il. 76a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego otrzymanego z owoców różowego pieprzu. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem badanej mieszaniny jest α -felandren, którego zawartość wynosi ponad 25%. Drugim związkiem chemicznym, biorąc pod uwagę stężenie w ekstrakcie, jest α -pinen (prawie 20%). Oprócz wspomnianych powyżej połączeń chemicznych w znacznych ilościach występują limonen i delta-3-karen (odpowiednio



Il. 77. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z owoców różowego pieprzu

około 15% i niewiele ponad 12%). Dla porównania na il. 76b przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego pozyskanego z owoców różowego pieprzu. W składzie olejku eterycznego, podobnie jak w ekstrakcie nadkrytycznym, w największej ilości występuje α -felandren (około 23%). Produkt otrzymany w procesie destylacji z parą wodną zawiera również α -pinen, jednak jego stężenie w badanej próbce jest dwukrotnie niższe niż w ekstrakcie nadkrytycznym. Olejek eteryczny zawiera natomiast większe ilości delta-3-karenu oraz limonenu (il. 77).

Omawiany ekstrakt CO₂ z owoców różowego pieprzu najczęściej znajduje zastosowanie w wyrobach kosmetycznych. Są to przede wszystkim wyroby perfumeryjne i do pielęgnacji ciała. W przypadku pierwszej grupy produktów jest składnikiem kompozycji zapachowych typu kwiatowego oraz drzewnego uzupełnionych nutami cytrusowymi, owocowymi lub aromatycznymi.

3.4. EKSTRAKTY POZYSKIWANE Z KORY I ŻYWICY DRZEW ORAZ KŁĄCZY

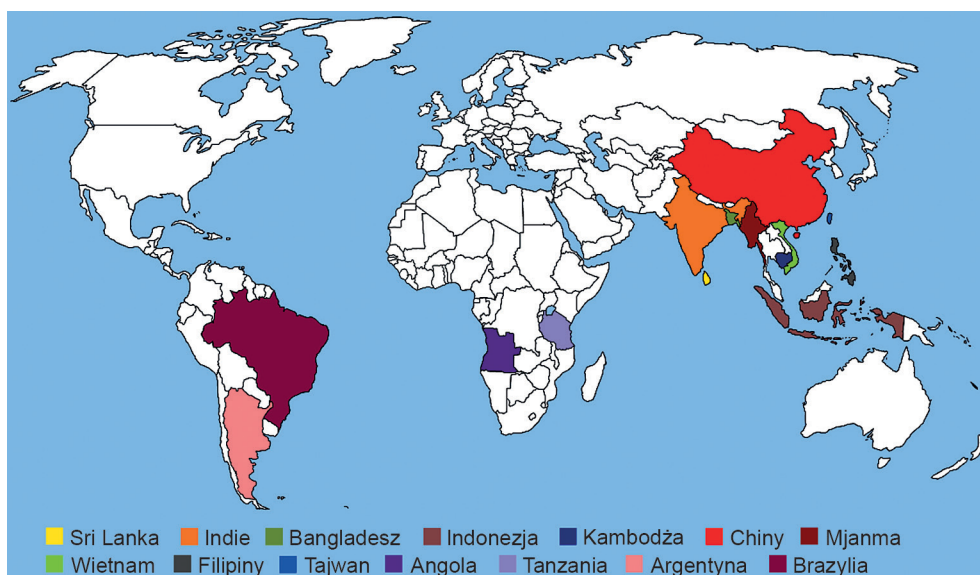
Do tej grupy zaliczana jest tylko niewielka liczba ekstraktów. Do najpopularniejszych należą te otrzymywane z kory (cynamonowca, brzozy cukrowej) oraz z żywicy pozyskiwanej z drzew (kadzidłowce, mirra, elemi, galbanum) i kłaczy (na przykład imbiru).

3.4.1. CYNAMONOWIEC CEJLOŃSKI

Surowcem stosowanym do pozyskiwania ekstraktu jest kora cynamonowca cejlońskiego (*Cinnamomum verum* J. Presl), gatunku drzewa należącego do rodziny wawrzynowatych (*Lauraceae* Juss.). Pochodzi on z terenów obecnej Sri Lanki, skąd trafił do Angoli, Argentyny, Indii, Bangladeszu, Indonezji, Brazylii, Kambodży, Chin, Mjanmy, Tanzanii, Wietnamu oraz na Filipiny i Tajwan (il. 78) [48].

Drzewa cynamonowe rosną w wilgotnym i ciepłym klimacie na niskich wysokościach nad poziomem morza. Rodzaj gleby ma wyraźny wpływ na jakość kory. Najlepsze są gleby piaszczyste i gliniaste. Kora cynamonowca jest zbierana dwa razy w roku, bezpośrednio po każdej porze deszczowej, gdyż pod wpływem wilgoci kora łatwiej się łuszczy. Pierwsze zbiory są przeprowadzane, gdy drzewo ma 3 lata. Korę pozyskuje się wyłącznie z pędów o średnicy od 1,2 do 5 cm [158].

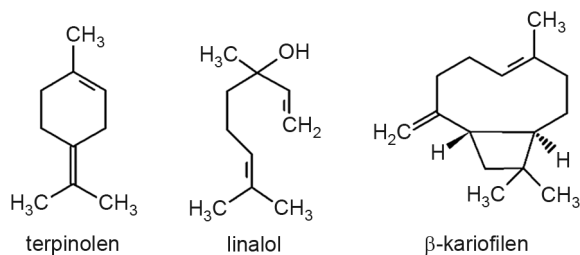
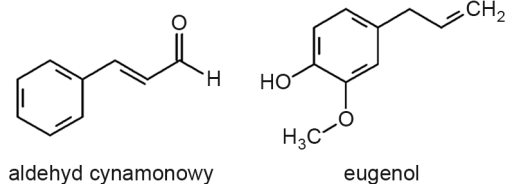
Cynamon znany jest od tysięcy lat. Był on cenionym towarem przez dawne cywilizacje zamieszkujące Bliski Wschód. W starożytnym Egipcie używano go jako składnika mieszanek do mumifikacji i jako lekarstwa. Ze względu na wysoką cenę cynamon był dostępny tylko dla monarchów zamożnych elit. Wzmianki o tej przyprawie można znaleźć w Biblii oraz w starożytnych tekstach greckich i łacińskich [159].



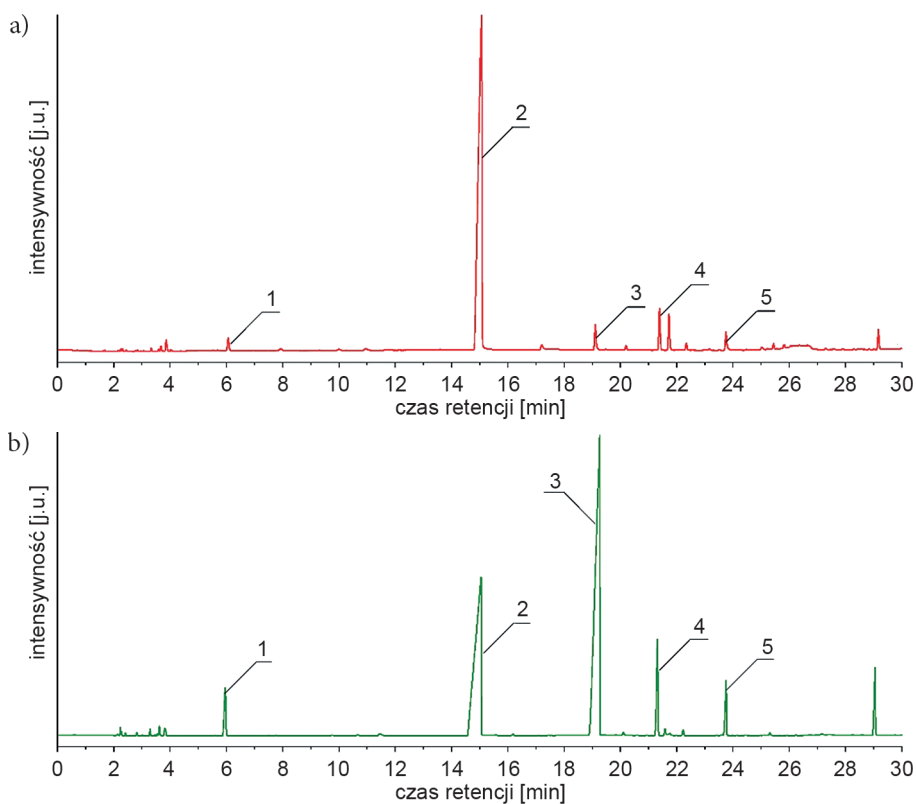
Il. 78. Mapa występowania drzewa cynamonowca cejlońskiego

Początkowo handel cynamonem, podobnie jak innymi przyprawami, był zdominowany przez kupców arabskich. Dzięki nim cynamon trafił najpierw z Ceylonu do Indii, a następnie na Bliski Wschód i do Europy. Dominacja arabskich handlarzy zakończyła się wraz z odkryciem przez Vasco da Gamę drogi do Indii. Na początku XVI wieku Portugalczycy przejęli kontrolę nad handlem cynamonem. W tym okresie roślina ta występowała w formie dzikiej. W 1656 roku handel cynamonem od Portugalczyków przejęła Holenderska Kompania Wschodnioindyjska. Holendrzy rozpoczęli systematyczną uprawę drzew cynamonowych na Sri Lance. Z tej wyspy pochodziło 100% cynamonu dostępnego na rynkach światowych. Przybycie na wyspę Brytyjczyków w 1796 roku zakończyło dominację Sri Lanki jako jedyne go producenta cynamonu. W wyniku zaniedbań wiele plantacji stopniowo zniknęło lub podupadło, co odbiło się nie tylko na ilości, ale także na jakości wytwarzanego cynamonu [160].

Kora cynamonowa jest jedną z najczęściej używanych przypraw na świecie. W kuchni meksykańskiej cynamon pije się z kawą i czekoladą lub parzy jak herbatę. W krajach zachodnich cynamon stosowany jest w daniach deserowych. Służy nie tylko do aromatyzowania, ale także nadaje charakterystyczny smak ciastom, ciasteczkom, lodom, cydrowi jabłkowemu oraz grzanym winom i syropom. Jak można zauważyć, w kuchni zachodniej jest używany głównie w słodkich potrawach, natomiast w krajach Wschodu są to również potrawy wytrawne. W kuchni tureckiej i perskiej cynamon jest często stosowany jako przyprawa do potraw z drobiu i jagnięciny oraz do przygotowywania rozmaitych napojów i słodczy. Podobnie w kuchni indyjskiej jest doskonałym składnikiem curry i pilawu oraz występuje w przyprawie



II. 79. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z kory cynamonowca cejlońskiego



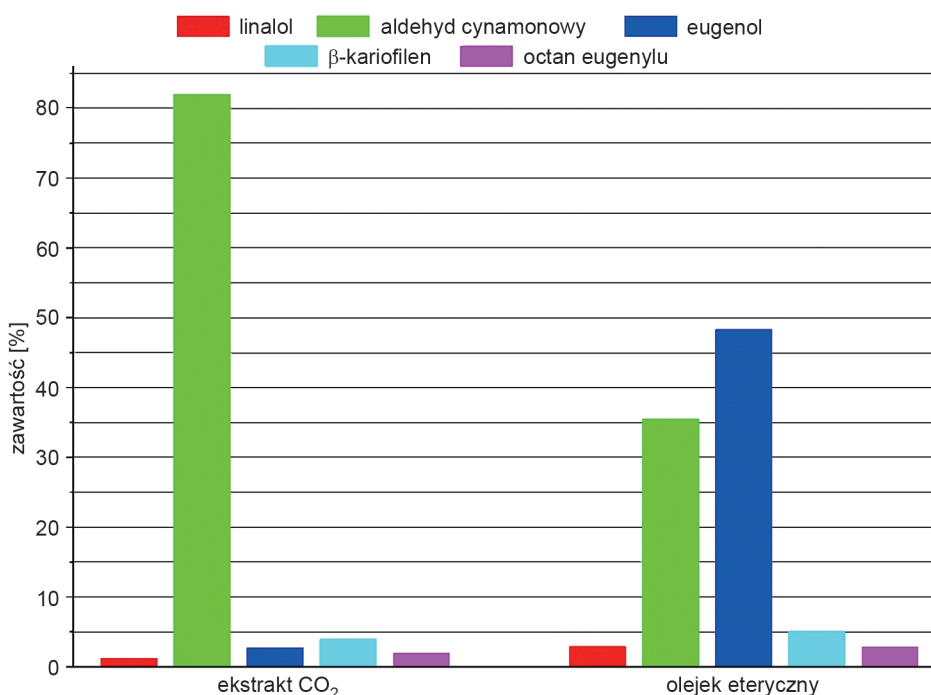
II. 80. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z kory cynamonowca cejlońskiego; 1 – linalol, 2 – aldehyd cynamonowy, 3 – eugenol, 4 – β-kariofilen, 5 – octan eugenylu

garam masala dodawanej do mięs. Jest również powszechnie stosowany w wielu potrawach na Bliskim Wschodzie i w Afryce Północnej, na przykład w rozmaitych taginach i nadziewanych bakłażanach. W Stanach Zjednoczonych jest również używany do usuwania/maskowania zapachów w produktach spożywczych [161].

Kora drzewa cynamonowego jest także od dawna stosowana jako lek w medycynie naturalnej. W medycynie ajurwedyjskiej surowiec ten był używany jako lek przeciwwymiotny, przeciwbiegunkowy, przeciwwzdęciowy i jako środek pobudzający. Cynamon jest silnym przeciwutleniaczem, środkiem przeciwzapalnym, przeciwdrobnoustrojowym, przeciwnowotworowym, przeciwcukrzycowym i obniżającym poziom lipidów oraz zmniejszającym stężenie cholesterolu całkowitego. Ponadto wykazuje również działanie przeciw zaburzeniom neurologicznym, takim jak choroby Parkinsona i Alzheimer [162–164].

Do pozyskania 1 kg ekstraktu potrzeba 42–59 kg kory cynamonowca. Otrzymana ciecz ma klarowną, brązowożółtą barwę i aromatyczny owocowy zapach cynamonu [61]. W składzie opisywanej mieszaniny stwierdzono obecność aldehydu cynamonowego (73–79%), eugenolu (3,0–4,2%), terpinolenu (0,7–4,0%), β -kariofilenu (5,1–7,6%) oraz niewielkie ilości linalolu (il. 79).

Aldehyd cynamonowy jest wiodącym składnikiem mieszaniny, niezależnie od zastosowanych warunków prowadzenia procesu ekstrakcji. Największą jego zawar-



Il. 81. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z kory cynamonowca cejlońskiego

tość (79%) uzyskuje się, jeśli ekstrakcja jest realizowana w temperaturze 40°C pod ciśnieniem wynoszącym 120 barów [165]. Na il. 80a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z kory cynamonowca otrzymanego w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika. Dla porównania przedstawiono wynik analizy chromatograficznej dostępnego w handlu olejku eterycznego cynamonowego (il. 80b). Jak można zaobserwować, w ekstrakcie występują: aldehyd cynamonowy, eugenol, linalol, β -kariofilen oraz octan eugenilu. Natomiast nie stwierdzono w cieczy obecności α -terpinolenu. Dominującym składnikiem jest aldehyd cynamonowy, którego zawartość w badanej mieszaninie przekracza 80%. Wartość ta jest ponad dwukrotnie wyższa w porównaniu z otrzymaną w przypadku handlowego olejku eterycznego (il. 81). W olejku eterycznym wiodącym składnikiem jest eugenol (prawie 50%), który w składzie ekstraktu stanowi tylko kilka procent. W przypadku pozostałych analizowanych związków chemicznych różnice w zawartości w ekstrakcie i olejku eterycznym są marginalne.

3.4.2. EKSTRAKTY Z ŻYWIC KADZIDŁOWCÓW

Omawiane w tym rozdziale ekstrakty wytwarzane są z oleożywicy kadzidłowców (*Boswellia*), drzew z rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Znanych jest ponad 20 gatunków *Boswellia*, które pochodzą z górzystych obszarów zachodnich Indii, południowej części Półwyspu Arabskiego i północno-wschodniej Afryki. Drzewa nie są uprawiane, a zbieranie żywicy odbywa się tam, gdzie drzewa rosną dziko w dużej liczbie. Obecnie głównymi krajami produkującymi kadzidło są Somalia, Jemen, Indie i Etiopia [166]. Kadzidło znane jest również pod nazwą olibanum. Nazwa ta pochodzi z łaciny, gdzie *olium libanum* oznacza olejek z Libanu. Jego inna nazwa (*frankincense*) pochodzi od starofrancuskiego *frank*, oznaczającego wolny, czysty lub obfity, oraz łacińskiego *incensum*, słowa oznaczającego palić. Kadzidło odgrywało bardzo ważną rolę w życiu religijnym starożytnego Egiptu, Persji, Królestwa Izraela, Grecji i Cesarstwa Rzymskiego [167].

Pierwszym społeczeństwem używającym kadzidła byli Egipcjanie za panowania faraonów. Najwcześniej odnotowane użycie kadzidła znajduje się w inskrypcji na ścianie grobowca egipskiej władczyni Hatszepsut z XV wieku p.n.e. Ponadto żywica z kadzidłowca była cennym towarem handlowym dla ludów zamieszkujących Afrykę Północną [166].

3.4.2.1. KADZIDŁOWIEC INDYJSKI

Ekstrakt otrzymywany jest z kadzidłowca indyjskiego (*Boswellia serrata* Roxb. ex Colebr.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Ten gatunek kadzidłowca pochodzi z terenów Indii i Sri Lanki. Na Sri Lance jednak roślina ta wymarła i obecnie spotykana jest tylko na obszarze Indii (il. 82) [48].

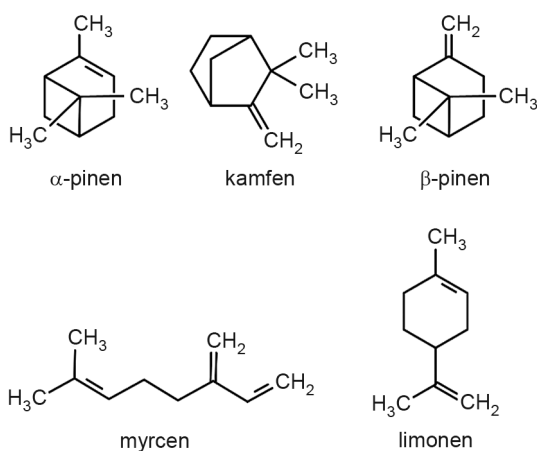


Il. 82. Mapa występowania kadzidłowca indyjskiego

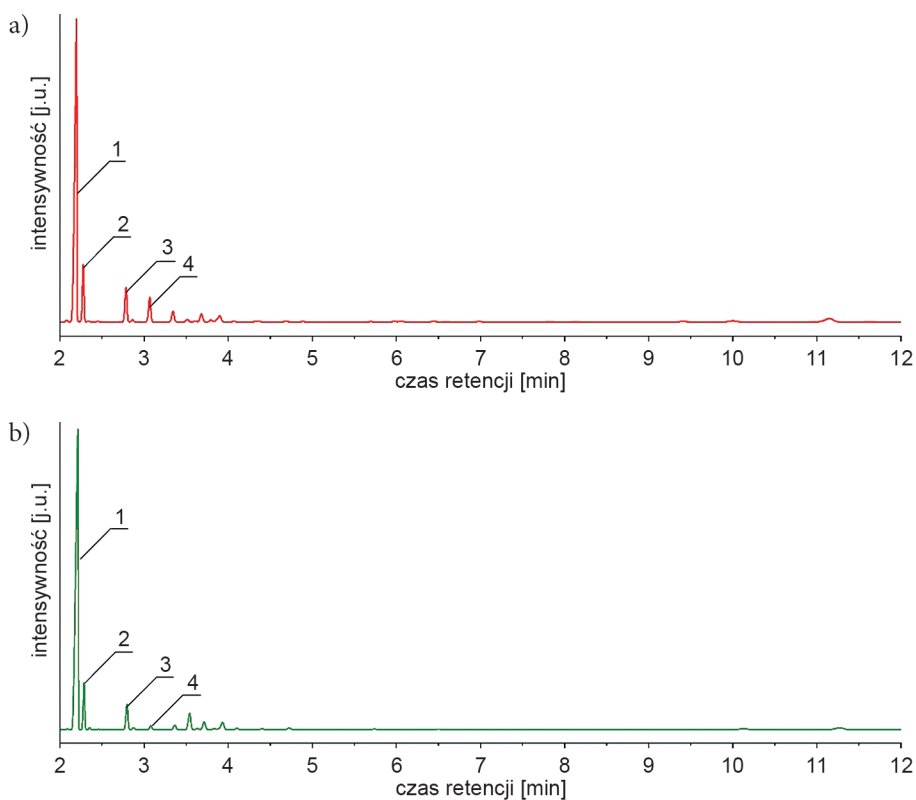
Żywica kadzidłowca indyjskiego należy do jednych z najstarszych i najbardziej cenionych surowców naturalnych w indyjskich systemach medycyny, takich jak unani, ajurweda oraz siddha. W tekstach ajurwedyjskich roślina ta nazywana jest *gajabhakshya*, co w wolnym tłumaczeniu oznacza spożywana przez słonie. Teksty te opisują działanie przeciwrumatyczne żywicy drzewa kadzidłowca. Oprócz wykorzystania w leczeniu zapalenia stawów jest ona również wymieniana jako skuteczne lekarstwo na biegunkę, czerwonkę, grzybicę, czyraki, gorączkę, choroby skóry i krwi, choroby układu krążenia, owrzodzenia jamy ustnej, chore gardło, zapalenie oskrzeli, astmę, kaszel, upławy, wypadanie włosów, żółtaczkę, hemoroidy, choroby kiłowe, nieregularne miesiączki i do stymulacji wątroby. Działa również napotnie, ściągająco oraz moczopędnie. Współczesna medycyna europejska i farmakologia wskazują na jego stosowanie jako środka przeciwartretycznego, przeciwzapalnego, przeciwhiperlipidemicznego, przeciwmiażdżycowego, przeciwbólowego i hepatoprotekcyjnego [168, 169].

W unani kadzidłowiec indyjski zwany jest *kundur*. Podobnie jak w medycynie ajurwedyjskiej jest on popularnym lekiem na różne dolegliwości, takie jak czerwotka, niestrawność, choroby płuc, hemoroidy, reumatyzm, zaburzenia układu moczowego oraz owrzodzenie rogówki [170, 171].

W skład gumożywicy z kadzidłowca indyjskiego oprócz substancji żywicznych (30–65%) wchodzi również: olejek eteryczny (5–10%) i polisacharydy (20–23%). Część żywiczna zawiera związki monoterpenowe, diterpenowe, triterpenowe, czteropierścieniowe kwasy triterpenowe oraz kwasy bosweliowe [172]. To właśnie obecność tych ostatnich wpływa na właściwości prozdrowotne kadzidłowca indyjskiego [169].

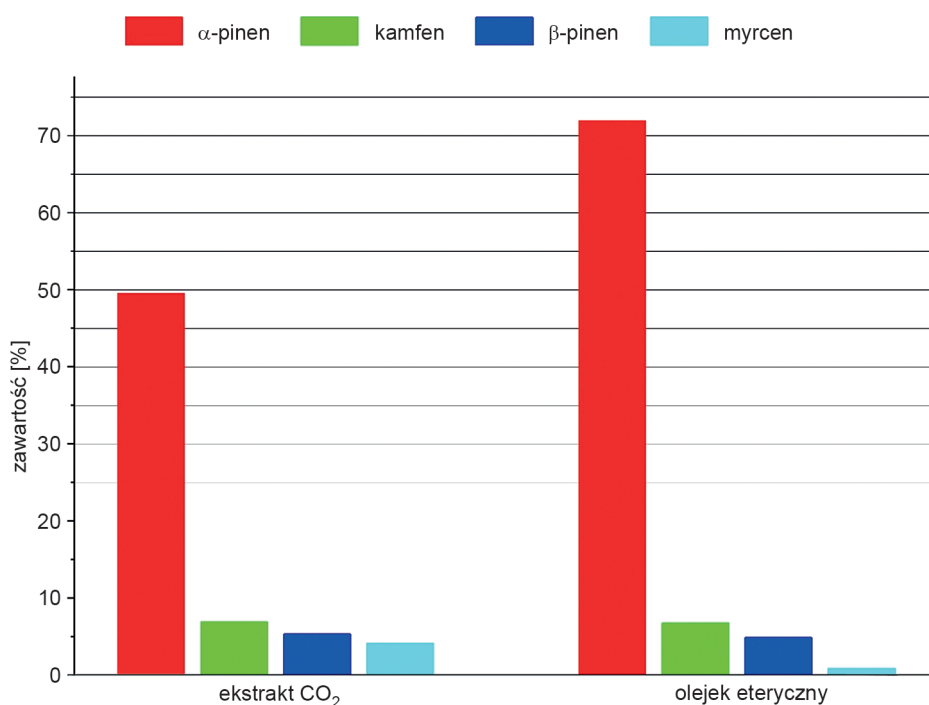


II. 83. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z żywicy kadzidłowca indyjskiego



II. 84. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z żywicy kadzidłowca indyjskiego; 1 – α -pinen, 2 – kamfen, 3 – β -pinen, 4 – myrcen

Żywica z kadzidłowca indyjskiego jest pobierana z nacięcia wykonywanego na pniu drzewa. Drzewo, z którego się ją pozyskuje, musi mieć co najmniej 8 lat. Po-brana półpłynna gumożywica jest przechowywana w specjalnie do tego celu wyko-nanym koszu bambusowym przez około miesiąc. W tym okresie płynna zawartość wypływa z kosza, a półstała żywica przekształca się w twardą formę stałą o charak-terystycznym zapachu. W następnym etapie stwardniała, amorficzna żywica jest dzielona na mniejsze kawałki i oczyszczana z ewentualnych zanieczyszczeń takich jak kora czy liście. Otrzymane kawałki są oceniane pod względem zapachu, kolo-ru, kształtu i wielkości. Ocena taka umożliwia zaklasyfikowanie surowca do jednej z czterech grup (Superfine, Grade I, Grade II i Grade III) [168].



Il. 85. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych zawartych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z żywicy kadzidłowca indyjskiego

Ekstrakt z kadzidłowca indyjskiego otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest jasnożółtą cieczą o charakterystycznym kadzi-dłowym zapachu. Należy on do zapachów z grupy żywicznych i zaliczany jest do nuty podstawy. Zapach ten jest intensywniejszy w porównaniu z ekstraktem uzy-skany z kadzidłowca Cartera. Do pozyskania 1 kg omawianego ekstraktu po-trzeba 8–12,5 kg żywicy [61]. W składzie omawianego ekstraktu nadkrytycznego stwierdza się obecność między innymi: α -pinenu, β -pinenu, kamfenu, limonenu

oraz myrcenu (il. 83) [173]. Na il. 84a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z oleożywicy kadzidłowca indyjskiego otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych.

Jak można zauważyć, głównym składnikiem analizowanego produktu jest α -pinen. Poza wspomnianym związkiem ważnymi składnikami ekstraktu są: kamfen, β -pinen oraz myrcen. Dla porównania na il. 84b zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego olejku eterycznego pozyskanego z kadzidłowca indyjskiego. W przypadku analizowanej mieszaniny, podobnie jak ma to miejsce dla ekstraktu CO_2 , wiodącym składnikiem jest α -pinen, jednak jego zawartość w olejku eterycznym jest prawie o 50% wyższa niż obserwowana w przypadku produktu otrzymanego w procesie ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych (il. 85). Biorąc pod uwagę pozostałe analizowane związki chemiczne, różnice pomiędzy obiema próbkami wyrobów handlowych są nieznaczne.

3.4.2.2. KADZIDŁOWIEC CARTERA

Ekstrakt otrzymywany jest z żywicy pozyskiwanej z kadzidłowca Cartera (*Boswellia sacra* Flueck.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Ten gatunek kadzidłowca jest rośliną endemiczną na terenie Omanu, Somalii oraz Jemenu (il. 86) [48].



Il. 86. Mapa występowania kadzidłowca Cartera

Żywica kadzidłowca Cartera, podobnie jak inne z rodzaju *Boswellia*, znalazła zastosowanie w medycynie tradycyjnej Indii, ale też Chin oraz Persji. Pierwsze zapiski o użyciu tej żywicy jako środka do leczenia pokrzywki zostały znalezione

w Farmakopei Chińskiej. Nowoczesne badania farmakologiczne potwierdziły, że żywica z kadzidłowca Cartera może nie tylko działać przeciwpalnie, przeciwtłeniąco, przeciwwirusowo, przeciwmalarycznie i przeciwnowotworowo, ale także chronić wątrobę i układ nerwowy [174].

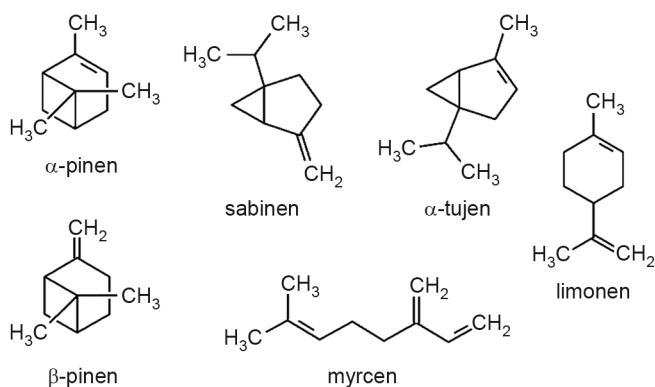
Omawiana żywica jest szeroko stosowanym lekiem domowym, zwłaszcza w krajach arabskich. Oprócz tego jest ona używana jako składnik wyrobów perfumeryjnych, w aromaterapii i do odprawiania obrzędów religijnych. W wielu krajach Bliskiego Wschodu i arabskich państwach afrykańskich jest również żuta przez mieszkańców (uważa się ją za najstarszą gumę do żucia). W Omanie kadzidło jest spalane, a esencji z dymu używa się jako perfum. Żywica kadzidłowca jest szeroko stosowana w leczeniu oskrzeli i infekcji dróg moczowych. Wiadomo również, że leczy rany, owrzodzenia, hemoroidy i stany zapalne. Olejek otrzymany z żywicy kadzidłowca posiada właściwości wiatropędne, trawienne i moczopędne. Ekstrakt wodny z tej żywicy jest tradycyjnie stosowany w łagodzeniu kaszlu i problemów żołądkowych [175].

W składzie żywicy z kadzidłowca Cartera można wyróżnić: substancje lotne (głównie α -pinen, limonen, myrcen oraz niewielkie ilości seskwiterpenoidów), związki żywiczne, wśród których najważniejszy jest kwas bosweliowy, oraz monosacharydy (galaktozę, arabinozę, ksylotę) i polisacharydy (głównie kwasy uronowe) [166].

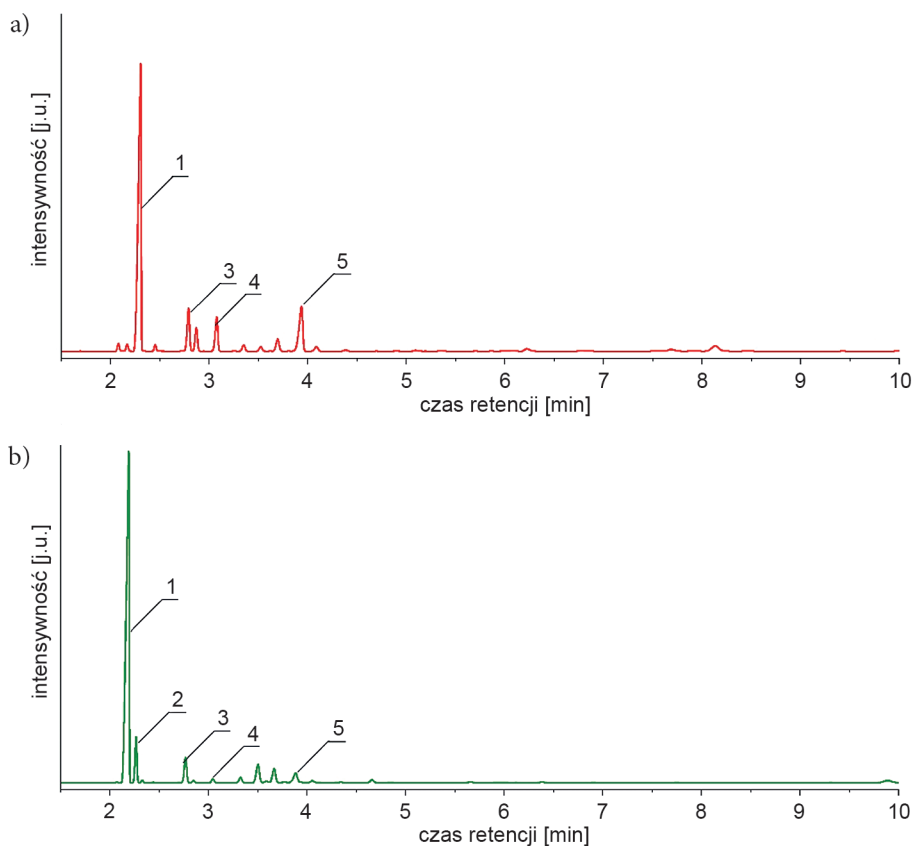
Biorąc pod uwagę skład chemiczny poszczególnych frakcji, należy stwierdzić, że żywica z kadzidłowca Cartera jest bardzo podobna do żywicy pozyskanej z kadzidłowca indyjskiego. Jediną różnicą pomiędzy nimi jest zawartość frakcji żywicznej. W przypadku pierwszej żywicy jest to około 66%, a w drugim 56%. Jednakże nawet biorąc pod uwagę żywicę otrzymaną z tego samego gatunku, można zaobserwować zmiany w ilościach poszczególnych składników, co w dużej mierze zależy od pochodzenia i wieku drzew, z których pozyskuje się surowiec [176].

Zbiór żywicy odbywa się w określonym czasie i o konkretnej porze roku, które różnią się w zależności od regionu upraw drzew kadzidłowca Cartera. Największe ilości żywicy możliwe są do pozyskania w okresie bardzo niskiej aktywności wegetatywnej, kiedy drzewa nie mają liści. Żywicę zbiera się, wykonując nacięcia nie tylko na pniu, ale także na grubszych gałęziach. Zebrany materiał ma kolor od białego jak mleko do głębokiego ciemnoczerwonego. Jest on pakowany do worków i przechowywany przez około 12 tygodni w celu stwardnienia. Następnie kuleczki żywicy są oczyszczane, sortowane i klasyfikowane pod względem koloru oraz rozmiaru. Parametry te mają wpływ na cenę skupu i późniejszą sprzedaż otrzymanej żywicy [177].

Ekstrakt z kadzidłowca Cartera otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest jasnożółtą cieczą. Ma on intensywny, żywiczny zapach z lekko wyczuwalnymi cytrynowymi, kamforowymi i drzewnymi nutami. Należy on do zapachów z grupy żywicznych i zaliczany jest do nuty podstawy. W celu pozyskania 1 kg ekstraktu należy użyć 9–12,5 kg żywicy kadzidłowca [61].



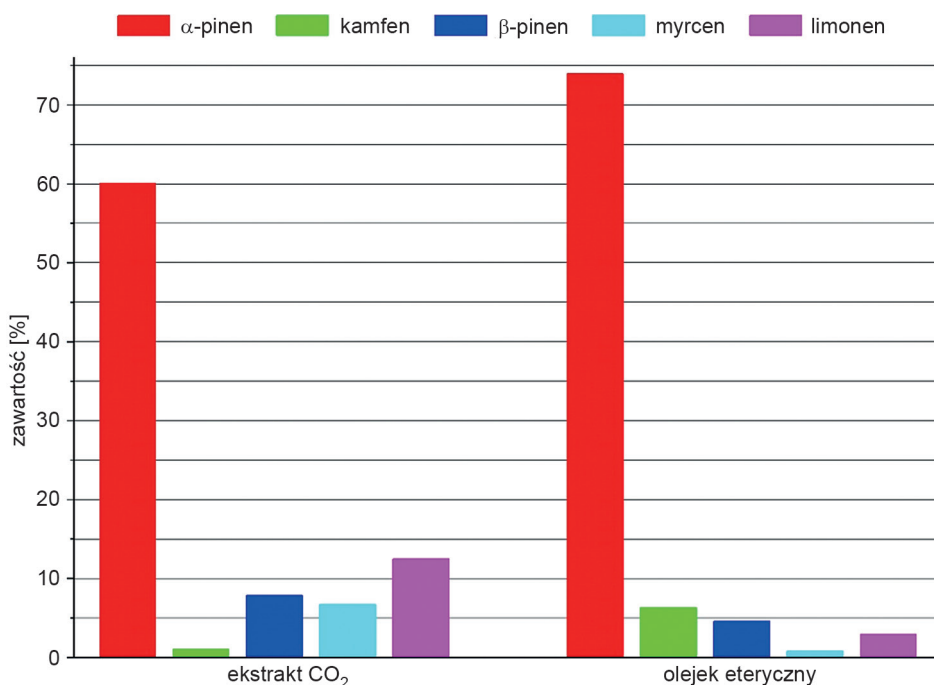
II. 87. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z żywicy kadzidłowca Cartera



II. 88. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z żywicy kadzidłowca Cartera; 1 – α -pinen, 2 – kamfen, 3 – β -pinen, 4 – myrcen, 5 – limonen

Głównymi składnikami omawianej mieszaniny nadkrytycznej są, podobnie jak w przypadku żywicy z kadzidłowca indyjskiego, α -pinen, limonen, myrcen, sabinen, α -tujen oraz β -pinen (il. 87) [61]. Na il. 88a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego otrzymanego z żywicy kadzidłowca Cartera.

Jak wykazywały przeprowadzone analizy, głównym składnikiem omawianej mieszaniny jest α -pinen (60%). Oprócz wymienionego węglowodoru monoterpenowego potwierdzono również obecność β -pinenu, myrcenu oraz limonenu. W porównaniu do ekstraktu CO₂ w składzie handlowego olejku eterycznego, którego przykładowy chromatogram przedstawiono na il. 88b, można zaobserwować występowanie tych samych związków. Niemniej jednak zawartość α -pinenu w przypadku mieszaniny pozyskanej w procesie destylacji z parą wodną jest o prawie 20% wyższa (il. 89). Podobna sytuacja występowała w przypadku olejku eterycznego oraz ekstraktu nadkrytycznego pozyskanych z kadzidłowca indyjskiego. Natomiast trudno określić, czym może być spowodowana zaistniała sytuacja. Wy tłumaczeń może być kilka – od pochodzenia i wieku surowca począwszy, a na warunkach prowadzenia obu procesów skończywszy.



Il. 89. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z żywicy kadzidłowca Cartera

3.4.3. ZAPALICZKA GALBANOWA

Ekstrakt otrzymywany jest z żywicy zapaliczki galbanowej (*Ferula gummosa* Boiss.), rośliny należącej do rodziny selerowatych (*Apiaceae* Lindl.). Zapaliczka galbanowa jest rośliną pochodzącą z terenów obecnego Iranu i Turkmenistanu (il. 90) [48]. Przyjęta nazwa galbanum pochodzi z języka łacińskiego i oznacza żółty, co jest nawiązaniem do koloru kwiatów tej rośliny.



Il. 90. Mapa występowania zapaliczki galbanowej

Badania farmakologiczne potwierdziły, że żywica galbanowa wykazuje właściwości przeciwdrgawkowe, przeciwzapalne, przeciwcukrzycowe, przeciwreumatyczne, przeciwbakteryjne, przeciwpadaczkowe, przeciwbólowe, wiatropędne, afrodyzjakalne, przeczyszczające i wykrztuśne [178].

Ekstrakty alkoholowe i wodno-alkoholowe otrzymywane z nadziemnych części zapaliczki galbanowej wykazują aktywność przeciwutleniającą. Wynika to prawdopodobnie z obecności w ich składzie związków fenolowych. Wysoka aktywność przeciwutleniająca wspomnianych powyżej ekstraktów czyni je potencjalnymi środkami terapeutycznymi w zapobieganiu chorobom spowodowanym zaburzeniami równowagi wolnorodnikowej w organizmie, takim jak choroba Alzheimera i różnego rodzaju nowotwory, oraz w leczeniu ich [179].

Coraz większe ilości żywicy galbanowej zużywane są przez przemysł kosmetyczny. Jest ona składnikiem wielu wyrobów perfumeryjnych oraz kremów do pielęgnacji skóry. W branży farmaceutycznej rozważa się stosowanie produktów na bazie tej żywicy (mukolityki i leki przeciwbólowe na żołądek i stawy). W dziedzinie zootechniki

żywica galbanowa jest używana do wytwarzania szczepionki przeciwpasożytniczej oraz wzbogaca się nią pokarm zwierząt hodowlanych [180].

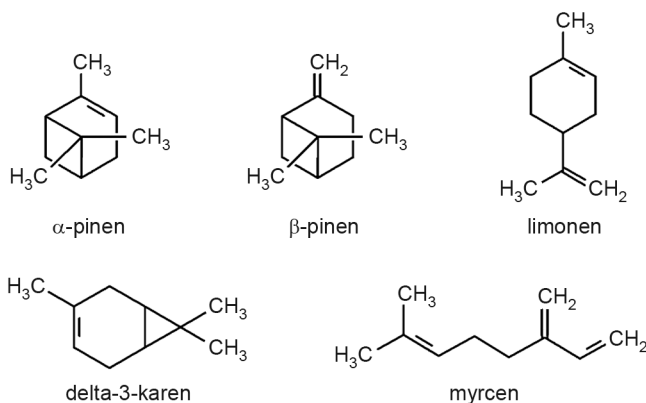
W farmacji prowadzone są też badania nad stosowaniem omawianej żywicy jako substytutu spoiwa wykorzystywanego do produkcji leków w formie tabletek, na przykład ibuprofenu [181].

Żywica galbanum jest również stosowana do produkcji spoiw klejowych oraz tekstyliów. Ze względu na przezroczystość i wiązalność o dużej mocy jest używana w kleju do kamieni szlachetnych i biżuterii [182].

Biorąc pod uwagę szeroką gamę zastosowań żywicy galbanowej, można zauważyć, że popyt na nią jest bardzo duży. Największym jej producentem jest Iran. Żywica z zapalniczki galbanowej jest jednym z ważniejszych surowców eksportowych tego kraju [183, 184].

Zbiór żywicy galbanowej rozpoczyna się w połowie czerwca i trwa do końca miesiąca. Odbywa się to w godzinach porannych. Żywica zbierana jest ręcznie poprzez nacinanie dolnej części rośliny. W miejscach nacięć wypływa sok koloru mlecznego. Sok pozyskiwany jest tylko z roślin trzyletnich, pozbawionych kwiatostanu. Trzyletni odstęp pomiędzy kolejnymi zbiorami daje czas roślinie na regenerację (naprawę uszkodzeń i odtworzenie produkcji soku). Następnie żywica jest suszona. Najczęściej występuje ona w postaci nieregularnych, miękkich lub delikatnie twardych, przezroczystych i błyszczących grudek o jasnobrązowym, żółtawym lub zielonkawożółtym kolorze. Zawiera ona około 8% terpenów, 67–69% substancji żywicznych, wśród których są związki siarkowe, 17–19% gumożywicy, 3–6% olejków lotnych i bardzo małą ilość bezbarwnej substancji krystalicznej umbeliferonu (7-hydroksykumaryna) [181].

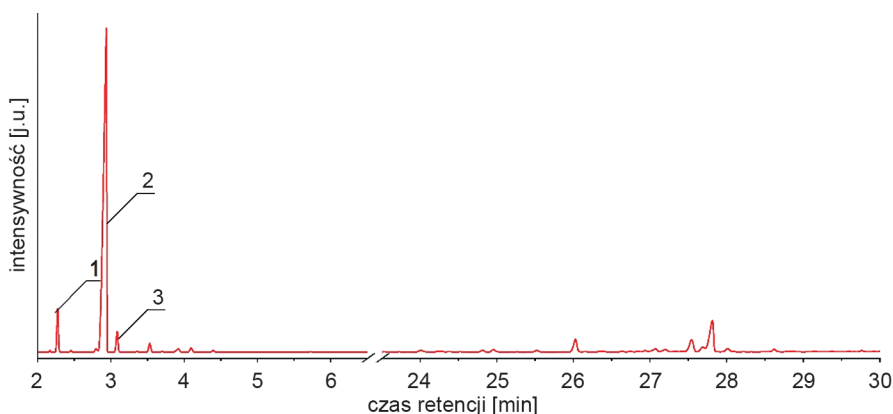
Otrzymany ekstrakt nadkrytyczny z galbanum jest przezroczystą cieczą koloru żółtego o charakterystycznym intensywnym zielono-balsamicznym zapachu. Należy on do zapachów z grupy zielonych i zaliczany jest do nuty głowy. Do otrzymania 1 kg



II. 91. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z żywicy zapalniczki galbanowej

omawianego ekstraktu CO₂ potrzeba 3,7–5,0 kg żywicy. W jego składzie stwierdza się obecność między innymi β -pinenu, α -pinenu, limonenu, myrcenu oraz delta-3-karenu (il. 91). W przypadku tego ekstraktu substancje lotne stanowią 75–95% wszystkich składników [61].

Na il. 92 zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z żywicy zapalniczki galbanowej otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanej mieszaniny jest β -pinen. Jego zawartość w ekstrakcie nadkrytycznym wynosi około 68%. Poza wspomnianym związkiem innymi składnikami ekstraktu są między innymi α -pinen oraz delta-3-karen.



Il. 92. Przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu CO₂ pozyskanego z żywicy zapalniczki galbanowej; 1 – α -pinen, 2 – β -pinen, 3 – delta-3-karen

3.4.4. KANARECZNIK ZWYCZAJNY

Ekstrakt otrzymywany jest z żywicy drzewa kanarecznika zwyczajnego (*Canarium Luzonicum* Blume), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Do rodzaju *canarium* należy 75 różnych gatunków, co prowadzi do wielu nieporozumień dotyczących nazwy i pochodzenia danej żywicy. Kanarecznik zwyczajny jest rośliną, którą obecnie można znaleźć tylko na terenie Filipin (il. 93) [48]. Żywica pozyskiwana z tego gatunku kanarecznika bardzo często nazywana jest manila elemi. Oleożywica znana jest również pod hiszpańską nazwą *brea blanca* (biała smoła) i pod filipińską *sahing*. Żywica elemi ma podobne właściwości do kadzidła i mirry. Z tego powodu została uznana jako opłacalna alternatywa dla stosowanych kadzideł. Tradycyjnie żywica ta była używana na Bliskim Wschodzie i w Egipcie do balsamowania [185].

Żywica z kanarecznika zwyczajnego oraz olejek eteryczny z niej pozyskany stosowane są w medycynie naturalnej. Żywica elemi jest nieoceniona w pielęgnacji skóry, gdyż wykazuje właściwości tonizujące i wygładzające skórę oraz łagodzące jej

stany zapalne. Po podgrzaniu jako środek wziewny elemi skutecznie łagodzi kaszel, przynosząc ulgę. Oleożywicę stosuje się zewnętrznie w leczeniu bólów artretycznych i reumatycznych, czyraków oraz oparzeń i owrzodzeń [186].



Il. 93. Mapa występowania kanarecznika zwyczajnego

Żywica elemi jest również źródłem kwasów żywicznych, które mogą być używane do produkcji estrów znajdujących zastosowanie podczas wyrobu lakierów i lakierobejc, żywic metalowych, mydeł, tworzyw sztucznych oraz papieru. Może być używana do tych samych celów co terpentyna.

Jeden z najważniejszych kwasów żywicznych zawartych w elemi, a mianowicie kwas primarowy, po modyfikacji może znaleźć zastosowanie jako czynnik wspomagający rozdział, na przykład izomerów ibuprofenu [187].

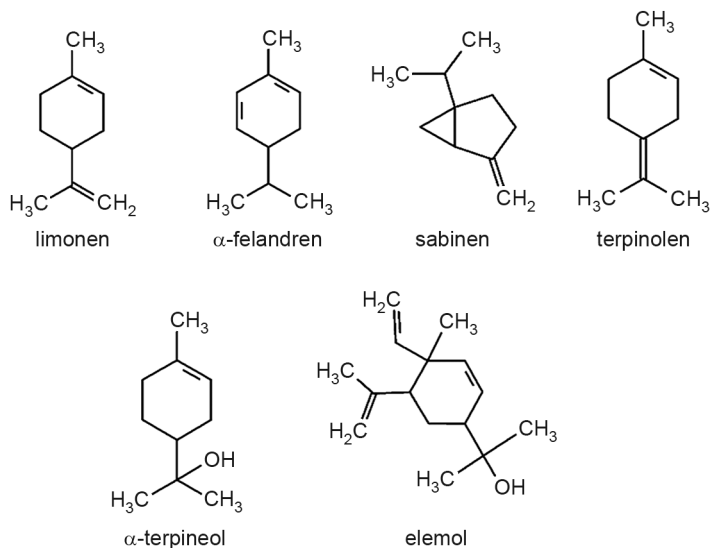
Nasiona kanarecznika zwyczajnego zyskują na popularności jako surowiec spożywczy. Dawniej spożywane były tylko przez ludność miejscową na Filipinach lub w Indonezji. Obecnie słodkie nasiona po przetworzeniu sprzedawane są jako przekąska podobna do migdałów. Nasiona mają twardą skorupkę, w której znajduje się jadalny rdzeń. W celu usunięcia niejadalnej otoczki nasiona są najpierw prażone, a potem rozbijane. Pozbawione skorupki mogą być stosowane w wyrobach cukierniczych, lodach, mlekach orzechowych czy też jako dodatek do czekolady. Słodki olej wy tłoczony z nasion może być używany do celów kulinarnych.

Oprócz żywicy i nasion zastosowanie znajduje również drewno kanarecznika zwyczajnego. Jednakże ze względu na pozyskiwaną żywicę oraz zbierane nasiona samo drzewo jest w mniejszym stopniu wykorzystywane. Jego drewno nie jest zbyt twarde, ponadto jest ono podatne na działanie grzybów, korników oraz termitów. Zwykle stosuje się je w lekkim budownictwie oraz do produkcji desek, okładzin, sklejek, podłóg, mebli, skrzyń do pakowania, palet i innych wyrobów stolarskich [188].

Olejek eteryczny otrzymany z żywicy elemi wykazuje właściwości przeciwgrzybi-
cze i może być potencjalnym składnikiem leków o takim działaniu [189].

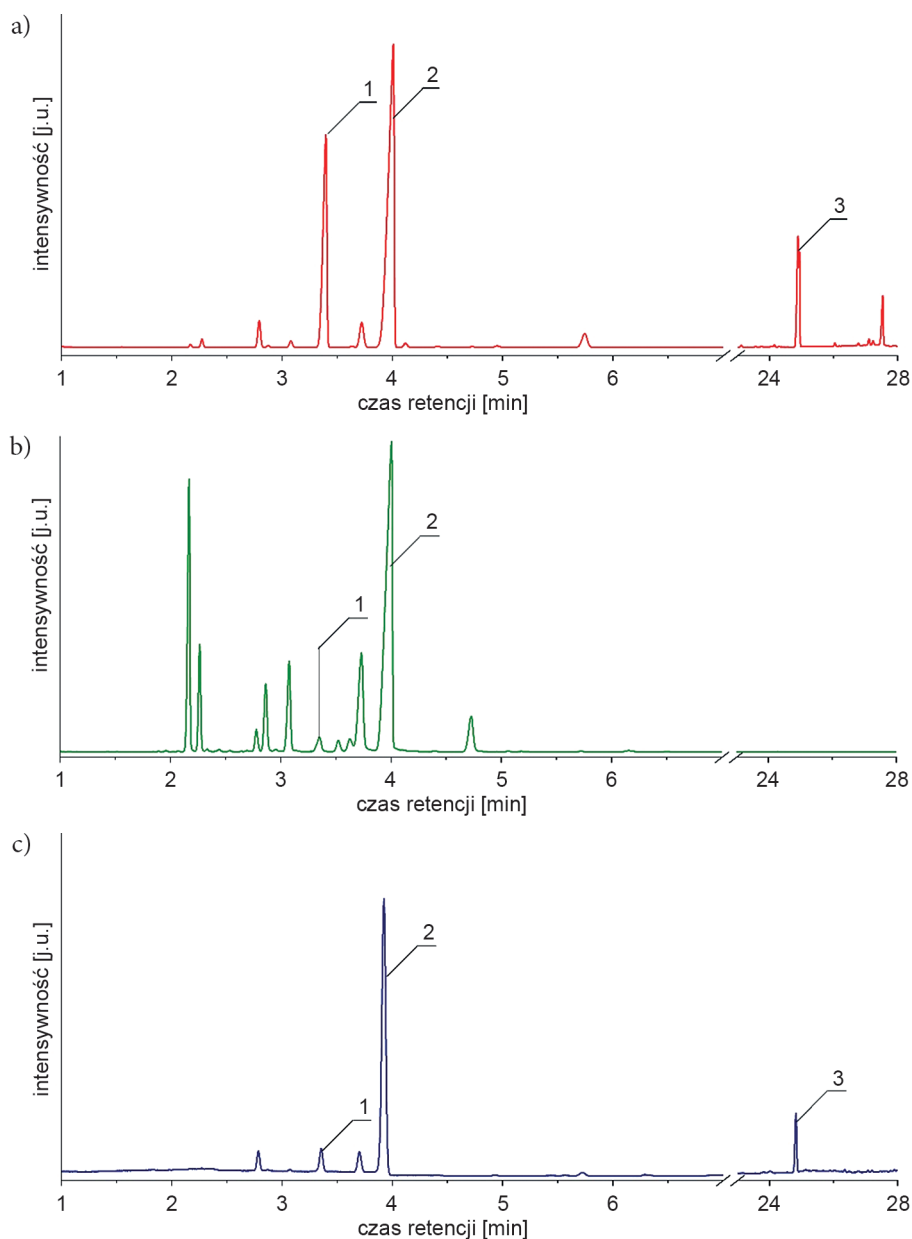
Zbiór żywicy przeprowadzany jest w okresie od maja do lipca, czyli w porze deszczowej. Jest to optymalny okres, ponieważ w miesiącach suchych, jeśli wziąć pod uwagę ilość wytwarzanej żywicy, produktywność drzewa kanarecznika zwyczajnego jest mniejsza. Rocznie z jednego drzewa pozyskiwane jest średnio od 4–4,5 kg żywicy elemi. Oleista żywica elemi otrzymywana jest poprzez wykonywanie nacięć w korze drzewa. Z nacięć wypływa miękka i pachnąca oleożywica, o zabarwieniu od bladożółtego do zielonkawego oraz miodowej konsystencji, balsamicznym zapachu i gorzkim smaku. Po wystawieniu na działanie powietrza traci ona część lotnych składników i twardnieje [186].

Ekstrakt elemi pozyskany w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika ma półciekłą konsystencję oraz bladożółte zabarwienie i cytrusowo-żywiczny zapach, z nutami typowymi dla różowego pieprzu. Jest on zaliczany do nuty głowy. Za charakterystyczny zapach ekstraktu nadkrytycznego z żywicy kanarecznika zwyczajnego odpowiadają głównie składniki w nim zawarte, a mianowicie limonen, α -felandren, sabinen, terpinolen, α -terpineol oraz elemol (il. 94).



Il. 94. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z żywicy kanarecznika zwyczajnego

Na il. 95a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu nadkrytycznego otrzymanego z żywicy kanarecznika zwyczajnego. Głównym składnikiem omawianej mieszaniny jest limonen (niewiele ponad 35%). Oprócz wymienionego związku chemicznego w ekstrakcie CO_2 potwierdzono również obecność

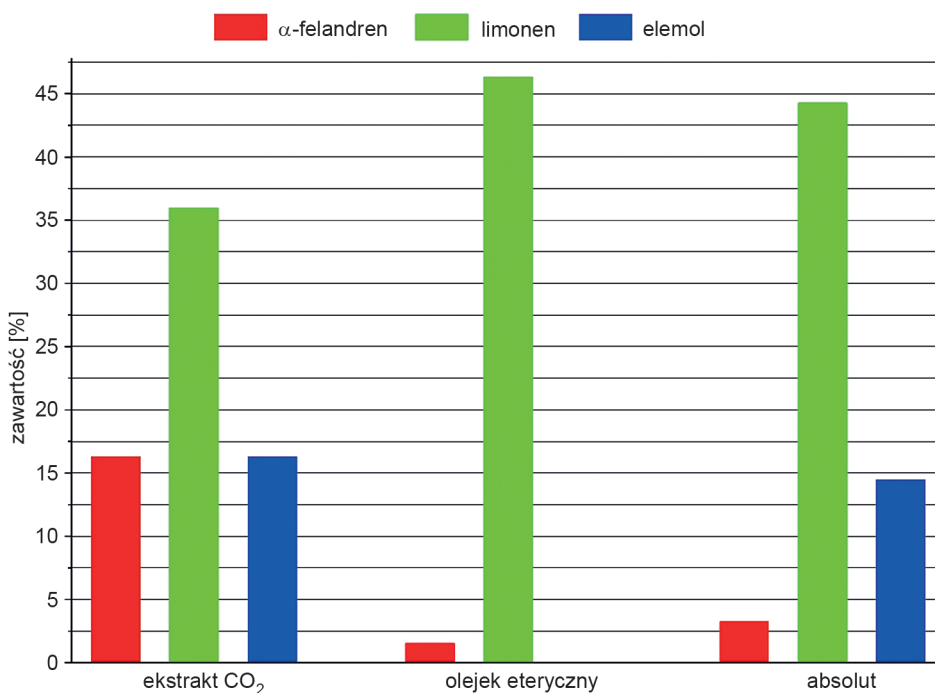


Il. 95. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 , b) handlowego olejku eterycznego i c) handlowego absolutu pozyskanych z żywicy kanarecznika zwyczajnego;
1 – α -felandren, 2 – limonen, 3 – elemol

w podobnych ilościach (niewiele ponad 15%) innego węglowodoru monoterpenowego, a mianowicie α -felandrenu, oraz związku należącego do alkoholi seskwiterpenowych, elemolu. Dla porównania na il. 95b oraz il. 95c przedstawiono przykładowe

chromatogramy odpowiednio handlowego olejku eterycznego oraz handlowego absolutu pozyskanych z żywicy kanarecznika zwyczajnego.

W składzie absolutu zaobserwowano obecność tych samych połączeń chemicznych co w przypadku ekstraktu nadkrytycznego. Wyraźne różnice są zauważalne, jeśli zostaną wzięte pod uwagę zawartości odpowiednich związków w obu analizowanych mieszaninach. W składzie absolutu z kanarecznika zwyczajnego limonen występuje w ilości o około 10% większej niż ma to miejsce w ekstrakcie CO₂. Drugi związek charakterystyczny dla obu typów ekstraktów, w przypadku mieszaniny uzyskanej w warunkach nadkrytycznych, obecny jest w ilości ponad pięciokrotnie wyższej niż ma to miejsce w absolicie. Biorąc pod uwagę zawartość elemolu, należy stwierdzić, że zarówno w absolicie, jak i w ekstrakcie CO₂ jest ona porównywalna (il. 96). Natomiast w przypadku olejku eterycznego pozyskanego z żywicy elemi, podobnie jak w obu opisanych powyżej ekstraktach, wiodącym składnikiem jest również limonen. Jego zawartość przekracza 45% i jest to niewiele więcej od tej obserwowanej w absolicie. Tym, co odróżnia mieszaninę pozyskaną w procesie destylacji z parą wodną od pozostałych analizowanych produktów handlowych, jest obecność tylko niewielkiej ilości α -felandrenu (niecałe 2%) oraz brak elemolu (il. 96).

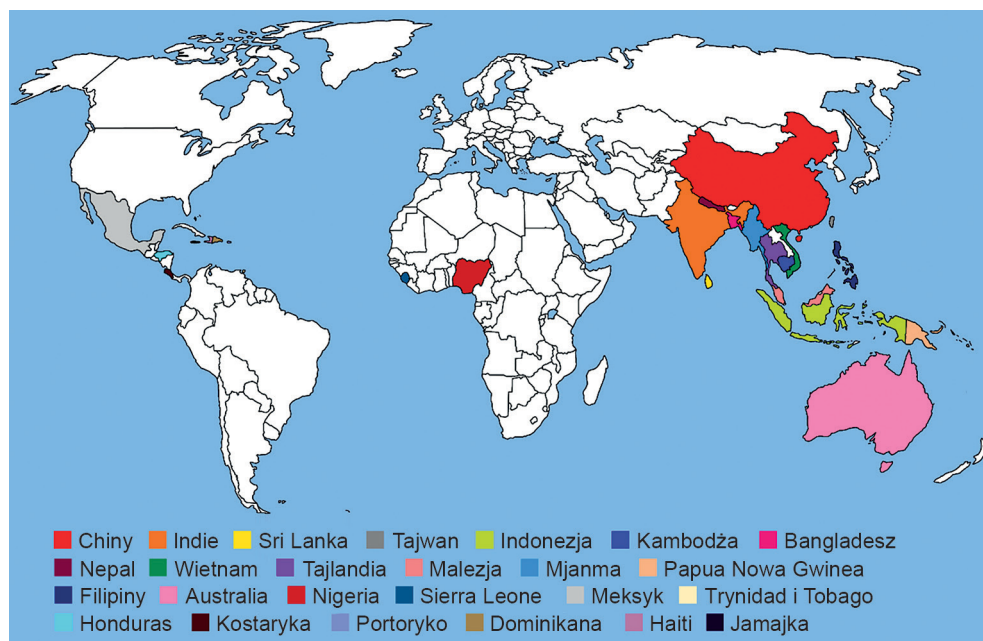


Il. 96. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂, handlowym oleju eterycznym i handlowym absolicie pozyskanych z żywicy kanarecznika zwyczajnego

Ekstrakt pozyskiwany z żywicy kanarecznika zwyczajnego tworzy kompozycje z olejkami eterycznymi z kory cynamonowca, geraniowym, imbirowym, lawendowym, melisowym, mirrowym, nerolowym, pomarańczowym, palmarozowym, patchulowym, różanym, rozmarynowym, z drzewa różanego, drzewa sandałowego, trawy wetiwerowej oraz kwiatów drzewa ylang-ylang.

3.4.5. IMBIR LEKARSKI

Ekstrakt pozyskiwany jest z korzenia i kłączy imbiru lekarskiego (*Zingiber officinale* Rosc.), rośliny należącej do rodziny imbirowatych (*Zingiberaceae* Lindl.). Imbir lekarski pochodzi prawdopodobnie z tropikalnych regionów Azji Południowo-Wschodniej (dzisiejsze tereny północno-wschodnich Indii i południowo-centralnych Chin). Obecnie roślina ta rośnie ponadto w: Indonezji, Kambodży, Bangladeszu, Nepalu, Wietnamie, Tajlandii, Malezji, Mjanmie, Australii, Nigerii, Sierra Leone, Meksyku, Hondurasie, Kostaryce, Portoryko, na Sri Lance, w Papui Nowej Gwinei, na Jamajce, w Trynidadzie i Tobago, na Dominikanie, Haiti, Tajwanie oraz Filipinach (il. 97) [48].



Il. 97. Mapa występowania imbiru lekarskiego

Nazwa *zingiber* pochodzi od greckiego słowa *zingiberi* i określenia z sanskrytu *singabera* oznaczających róg, ponieważ kłącze imbiru ma kształt prawie taki sam jak poroże jelenia. Natomiast nazwa *officinale* pochodzi od łacińskiego słowa *officina*, co oznacza używany w medycynie lub farmacji [190].

Kłącza imbiru wykazują działanie przeciwbólowe, przeciwbakteryjne, przeciwukrzycowe, przeciwwymiotne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, przeciwnowotworowe, przeciwkaszlowe, przeciwwrzodowe oraz przeciwwirusowe. Wspomagają także odporność, łagodzą migrenowy ból głowy, poranne mdłości, nudności oraz przekrwienie zatok [191, 192].

W handlu dostępne są różne produkty otrzymane z imbiru. Są to świeże i wysuszone kłącza, forma sproszkowana, olejek eteryczny, oleożywica oraz pasta imbirowa [193].

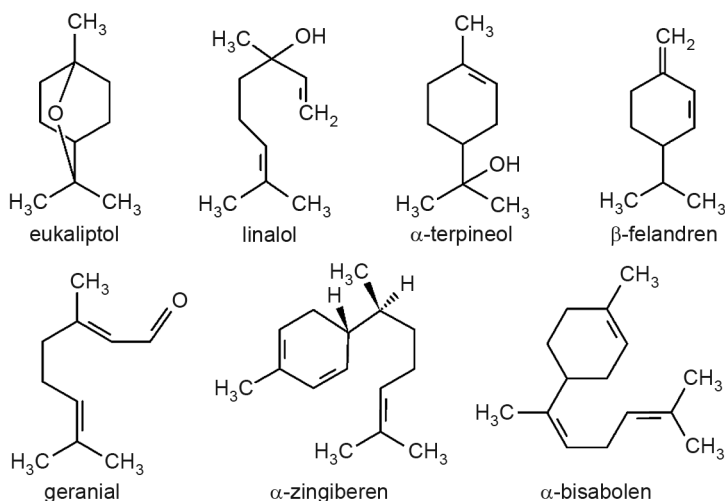
Najbardziej znanym zastosowaniem imbiru jest jego użycie w celach spożywczych. W krajach zachodnich imbir jest szeroko stosowany w piernikach, herbatnikach, ciastach, puddingach, dżemach, konfiturach, zupach i marynatkach oraz do produkcji napojów alkoholowych, takich jak piwo i wino imbirowe. Na Wschodzie świeży imbir w formie posiekanej na małe kawałki lub zmielony jest często używany do przygotowywania potraw wegetariańskich oraz niewegetariańskich przetworów spożywczych. Znajduje zastosowanie również w marynatkach oraz w przygotowywaniu napojów bezalkoholowych, słodczy i przyprawy curry w proszku [190]. Kłącza tej rośliny są również naturalnym przeciwutleniaczem, wydłużają okres przydatności do spożycia produktów spożywczych i poprawiają jakość organoleptyczną produktów. Spożywanie imbiru może pomóc obniżyć poziom glukozy we krwi w cukrzycy typu 2 [193].

Kłącza imbiru zawierają olejek eteryczny, związki fenolowe, flawonoidy, węglowodany, białka, alkaloidy, glikozydy, saponiny, sterydy, terpenoidy i taninę.

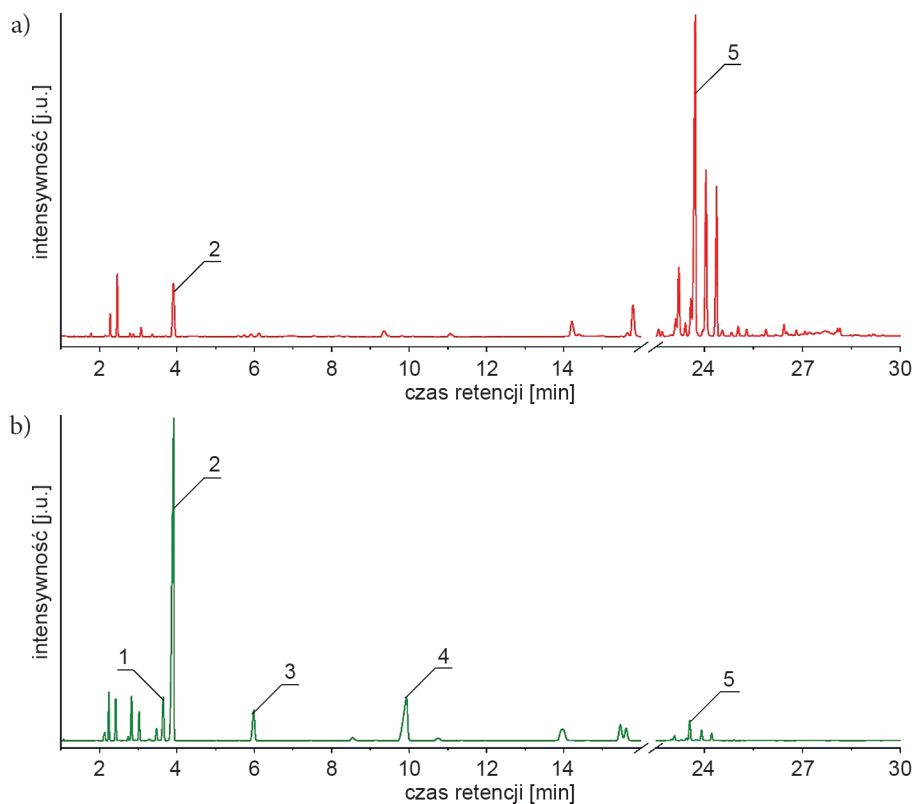
Składniki te decydują o smaku i zapachu, jaki ma imbir. Za zapach odpowiadają związki lotne z grupy monoterpenów, natomiast za smak i częściowo aromat składniki zaliczane do seskwiterpenów [194].

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 więdną. Zbieranie odbywa się poprzez wykopywanie kłączy [195]. Świeże kłącza imbiru ulegają szybkiemu niszczeniu po zbiorach w wyniku najczęściej gnicia z powodu mikroorganizmów i rozkładu fizjologicznego w wyniku kiełkowania. Zebrany surowiec przechowywany jest w temperaturze około 13°C przy wilgotności względnej około 65%. W tych warunkach imbir może być przechowywany średnio przez 6 miesięcy. W przypadku przechowywania imbiru w warunkach pokojowych plon wysycha i może kiełkować, skracając w ten sposób okres przechowywania do około 1 miesiąca. Wysuszony imbir może być przechowywany w temperaturze pokojowej od 22 do 25°C i wilgotności względnej 70%. W ten sposób okres przydatności do spożycia dochodzi do 12 miesięcy [192].

Ekstrakt z imbiru otrzymany w warunkach nadkrytycznych z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika jest cieczą o żółtym zabarwieniu i charakterystycznym ziemisto-cytrusowym zapachu. Do pozyskania 1 kg ekstraktu zużytych jest 43–56 kg kłączy imbiru [61]. W składzie uzyskanego ekstraktu nadkrytycznego



II. 98. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z kłączy imbiru lekarskiego



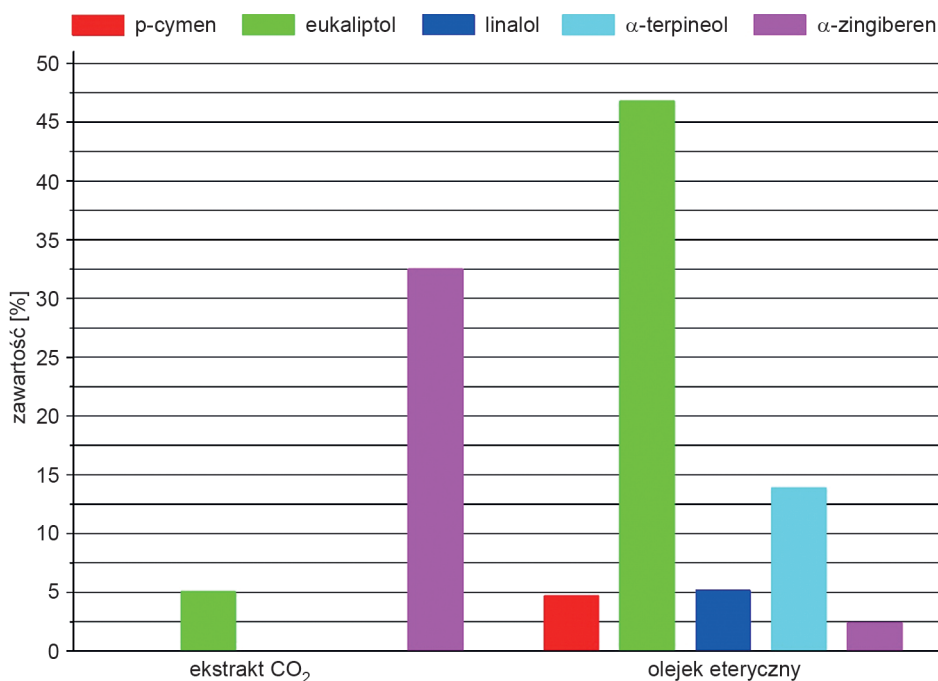
II. 99. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z kłączy imbiru lekarskiego; 1 – p-cymen, 2 – eukaliptol, 3 – linalol, 4 – α -terpineol, 5 – α -zingiberen

(otrzymanego w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 100 barów) stwierdza się obecność między innymi: 1,8-cyneolu (eukaliptolu), linalolu, α -terpineolu, β -felandrenu, geranialu oraz α -zingiberenu, α -bisabolenu (il. 98) [196].

Na il. 99a zaprezentowano przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu CO₂ z imbiru.

Jak można zauważyć, głównymi składnikami analizowanej mieszaniny są związki seskwiterpenowe, na czele z α -zingiberenem. Poza wspomnianymi połączeniami chemicznymi w ekstrakcie nadkrytycznym występują również niewielkie ilości α -pinenu i 1,8-cyneolu (eukaliptolu). Dla porównania wykonano również analizę chromatograficzną dostępnego w handlu olejku eterycznego pozyskanego z kłączy imbiru. Wynik analizy przedstawiono na il. 99b. W tym przypadku zawartość związków seskwiterpenowych w porównaniu z ekstraktem nadkrytycznym jest niewielka, wręcz marginalna.

Wiodącym składnikiem ekstraktu CO₂ otrzymanego z imbiru jest α -zingiberen. Zawartość tego związku w analizowanej mieszaninie wynosi około 32%, gdy w produkcie destylacji z parą wodną jest to tylko niewiele ponad 2%. Składnika, którego w olejku eterycznym jest najwięcej (ponad 45%), a mianowicie eukaliptolu (1,8-cyneol), w ekstrakcie stwierdzono tylko 5% (il. 100). Spośród wybranych związków chemicznych wskazanych do analizy ich zawartości w ekstrakcie występują tylko dwa



Il. 100. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z kłączy imbiru lekarskiego

z nich – wspomniany α -zingiberen oraz eukaliptol. Niska zawartość związków seskwiterpenowych w oleju eterycznym świadczy o tym, że są one trudnolotne z parą wodną i dlatego w tym produkcie dominują związki z grupy monoterpenowych. Niemniej jednak olej eteryczny ma charakterystyczny imbirowy zapach przypisywany związkom seskwiterpenowym.

3.5. EKSTRAKTY POZYSKIWANE Z NASION

Do tej grupy, podobnie jak grupy ekstraktów pozyskiwanych z kory i żywicy drzew oraz z kłączy, należy stosunkowo niewielka liczba ekstraktów nadkrytycznych. Są one pozyskiwane z nasion między innymi: kolendry, marchwi, kopru włoskiego (fenkułu), kardamonu czy też piżmianu właściwego.

3.5.1. MARCHEW ZWYCZAJNA

Ekstrakt pozyskiwany jest z nasion marchwi zwyczajnej (*Daucus carota* L.), zwanej również dziką, rośliny należącej do rodziny selerowatych (*Apiaceae* Lindl.). Marchew pochodzi z Azji, gdzie rosła w formie dzikiej. Udomowiona została prawdopodobnie w Afganistanie, skąd następnie trafiła na przełomie XIII i XIV wieku do Chin oraz w XV wieku do Anglii. Dzięki osadnikom pojawiła się w Ameryce Północnej. Obecnie marchew zwyczajna jest powszechnie uprawiana w klimacie umiarkowanym i tropikalnym [197]. Rośnie ona na terenie Islandii, Irlandii, Wielkiej Brytanii, Norwegii, Szwecji, Finlandii, Holandii, Belgii, Danii, Niemiec, Polski, Litwy, Łotwy, Estonii, Białorusi, Rosji (część wschodnia i południowo-wschodnia, zachodnia Syberia), Ukrainy, Czech, Słowacji, Austrii, Węgier, Rumunii, Bułgarii, Szwajcarii, Francji, Hiszpanii, Portugalii, Włoch, Bośni i Hercegowiny, Chorwacji, Macedonii Północnej, Czarnogóry, Serbii, Słowenii, Albanii, Grecji, Turcji, Maroka, Algierii, Tunezji, Libii, Erytrei, Angoli, Sudanu, Libanu, Syrii, Iranu, Iraku, Kazachstanu, Kirgistanu, Uzbekistanu, Tadżykistanu, Turkmenistanu, Pakistanu, Indii, Chin, Mongolii, Nepalu, Bangladeszu, Sri Lanki, Mjanmy, Wietnamu, Japonii, Korei Północnej, Korei Południowej, Dominikany, Ekwadoru, Gwatemali, Haiti, Brazylii, Argentyny, Chile, Urugwaju, Trynidadu i Tobago, Portoryko, Kostaryki, Kuby, Stanów Zjednoczonych, Kanady (Nowa Fundlandia, Nowa Szkocja, Ontario, Kolumbia Brytyjska, Manitoba, Saskatchewan, Quebec, Nowy Brunzwik), Meksyku, Australii (Tasmania) oraz Nowej Zelandii (il. 101) [48].

Najbardziej znanym zastosowaniem marchwi zwyczajnej jest użycie jej do celów kulinarnych i spożywczych. Jest ona jednym z najbardziej popularnych warzyw. Biorąc pod uwagę wartości odżywcze, roślina ta zajmuje dziesiąte miejsce wśród różnych owoców i warzyw. Marchew zwyczajna zawiera karoteny, które utrzymują dobre samopoczucie i zdrowie oczu. Jest ona dobrym źródłem błonnika pokarmowego.

W marchwi zwyczajnej stwierdzono także obecność śladowych ilości molibdenu, który wspomaga metabolizm tłuszczów i węglowodanów oraz wchłanianie żelaza. Roślina ta jest również źródłem magnezu i manganu [198].

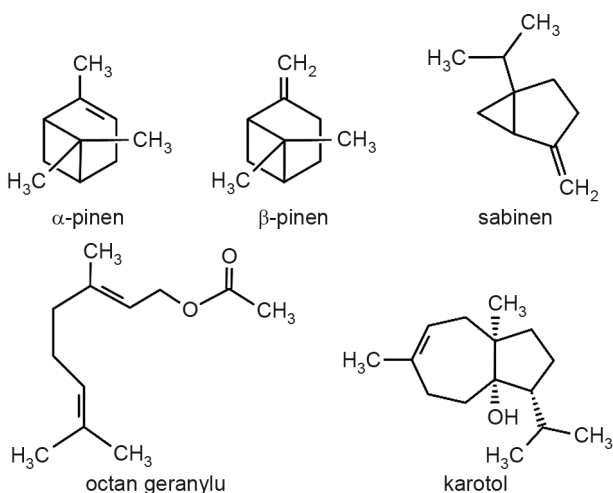


Il. 101. Mapa występowania marchwi zwyczajnej na świecie

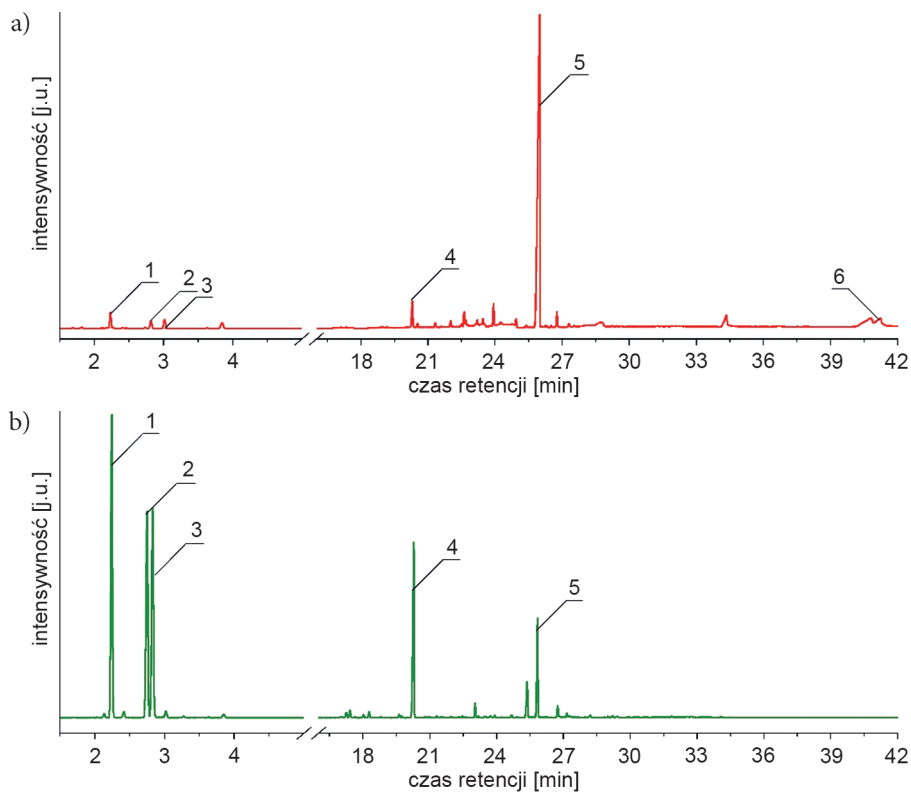
Olejek eteryczny pozyskany z nasion marchwi zwyczajnej stosowano do aromatyzowania likierów i perfum [199].

Ekstrakt z nasion marchwi otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest cieczą o kolorze od jasnożółtego do ciemnopomarańczowego, o charakterystycznym ziemistym zapachu z nutami ziołowymi. Głównymi związkami zawartymi w omawianej mieszaninie są: α -pinen, sabinen, β -pinen, octan geranylu oraz karotol (il. 102) [200].

Na il. 103a przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu z nasion marchwi otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jak można zauważyć, wiodącym składnikiem analizowanego produktu jest karotol, którego zawartość wynosi prawie 70%. Poza wspomnianym związkiem

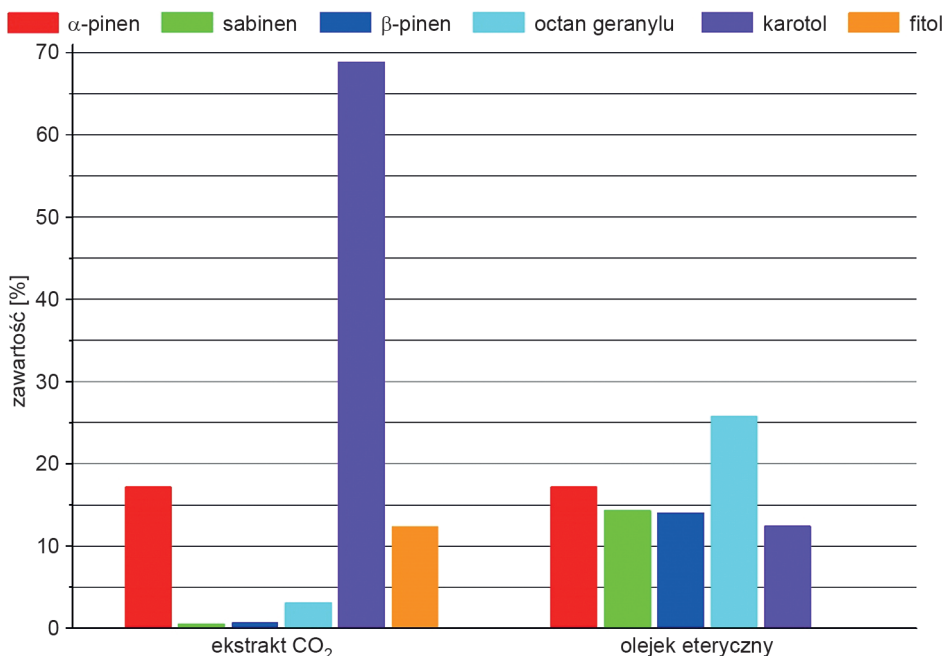


II. 102. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO_2 pozyskanym z nasion marchwi zwyczajnej



II. 103. Przykładowe chromatogramy a) handlowego ekstraktu CO_2 i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z nasion marchwi zwyczajnej; 1 – α -pinen, 2 – sabinen, 3 – β -pinen, 4 – octan geranylu, 5 – karotol, 6 – fitol

chemicznym stwierdzono obecność niewielkich ilości α -pinenu, sabinenu, β -pinenu, octanu geranylu oraz kilkunastu procent fitolu. Dla porównania wykonano analizę chromatograficzną przykładowego dostępnego w handlu olejku eterycznego otrzymanego z nasion marchwi zwyczajnej. Wynik analizy zaprezentowano na il. 103b. W tym przypadku skład chemiczny jest bardziej zrównoważony. Występują w nim praktycznie te same związki, oprócz fitolu, które występują również w ekstrakcie. W przypadku olejku eterycznego obserwowane są niewielkie różnice w zawartościach poszczególnych związków chemicznych. Spośród wszystkich składników w największej ilości występuje octan geranylu (około 25%). W przypadku pozostałych połączeń chemicznych zawartości różnią się pomiędzy sobą tylko o kilka procent (il. 104). Karotol, który był wiodącym związkiem wśród składników ekstraktu nadkrytycznego, w oleju eterycznym występuje w ilości ponad pięciokrotnie niższej.

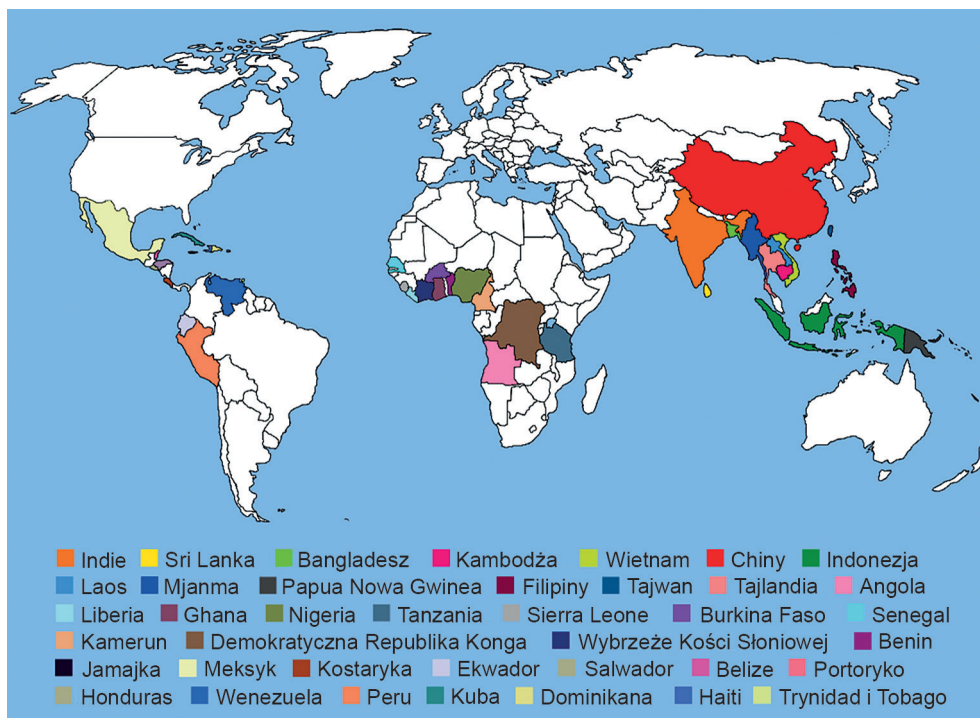


Il. 104. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym oleju eterycznym pozyskanych z nasion marchwi zwyczajnej

Ekstrakt nadkrytyczny z nasion marchwi tworzy kompozycje zapachowe z olejkami eterycznymi takimi jak: bergamotowy, limonkowy, z pomarańczy słodkiej i dzikiej, z drzewa cedrowego, cynamonowy, z kopru włoskiego, z kadzidłowca Cartera, geraniowy, rozmarynowy, lawendowy, z drzewa różanego oraz cyprysowy.

3.5.2. PIŻMIAN WŁAŚCIWY

Ekstrakt otrzymywany z nasion piżmianu właściwego (*Abelmoschus moschatus* Medik.), zwanego również rocznym hibiskusem, piżmową okrą lub tropikalnym klejnotem hibiskusa, gatunku jednorocznej rośliny należącej do rodziny ślazowatych (*Malvaceae* Juss.), określany jest także jako ekstrakt ambrettowy. Jest rodzimą rośliną na terenie: Indii, Bangladeszu, Kambodży, Chin, Indonezji, Laosu, Mjanmy, Papui Nowej Gwinei, Filipin, Tajwanu, Tajlandii i Wietnamu. Obecnie można ją również znaleźć między innymi w: Angoli, Liberii, Ghanie, Nigerii, Tanzanii, Belize, Beninie, Burkina Faso, Kamerunie, Demokratycznej Republice Konga, Wybrzeżu Kości Słoniowej, Senegalu, Sierra Leone, Meksyku, Kostaryce, Ekwadorze, Salwadorze, Portoryko, Hondurasie, Wenezueli, Peru, a także na Sri Lance, Kubie, Dominikanie, Haiti, Jamajce oraz Trynidadzie i Tobago (il. 105) [48]. Najlepiej rośnie na obszarach, gdzie roczne temperatury w ciągu dnia mieszczą się w zakresie 20–30°C.



Il. 105. Mapa występowania piżmian właściwego

Piżmian właściwy jest cenną rośliną stosowaną zarówno w medycynie tradycyjnej (ajurweda i unani), jak i w nowoczesnych systemach medycznych. Zastosowanie mają łodygi, kora, liście, nasiona oraz kwiaty. W Indiach nasiona są skutecznym afrodyzjakiem i działają przeciwskurczowo. Są przydatne w leczeniu zaburzeń

jelitowych, układu moczowego, zaburzeń nerwowych, hysterii, zapalenia jamy ustnej oraz chorób serca i skóry. Napar z kwiatów ma działanie antykoncepcyjne [202]. W medycynie unani nasiona łagodzą pragnienie, leczą zapalenie jamy ustnej, niestrawność, rzeżączkę, leukodermę i świaąd [202].

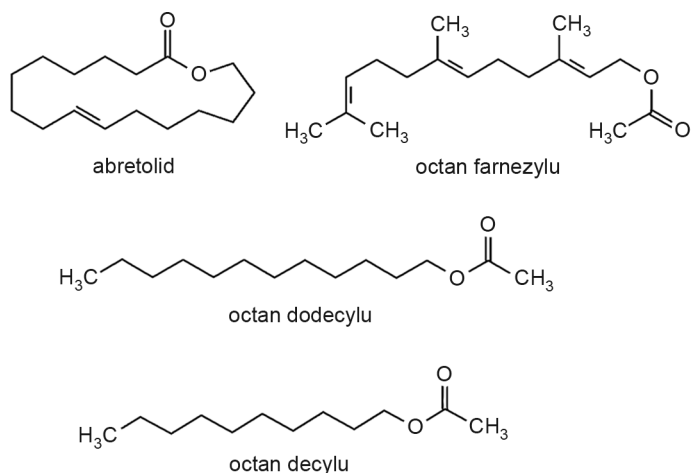
Szerokie zastosowanie w medycynie piżmian właściwy zawdzięcza wielu składnikom fitochemicznym obecnym w różnych częściach rośliny. Są to zarówno metabolity pierwszorzędowe oraz wtórne, jak i inne składniki takie jak: węglowodany, białka, garbniki, oleje, olejek eteryczny, sterole, flawonoidy, związki fenolowe oraz kwasy tłuszczowe [203].

Młode liście i pędy traktowane są jak warzywa i dodawane do zup. Również niedojrzałe strąki nasienne są gotowane podobnie jak okra (piżmian jadalny). Liście mogą również być używane do klarowania cukrówki. Z nasion piżmianu właściwego pozyskiwany jest olejek eteryczny ambrettowy. Ma on zapach podobny do zapachu piżma. Olejek jest stosowany w luksusowych wyrobach perfumeryjnych, produktach kosmetycznych oraz jako dodatek w tytoniu do żucia, wypiekach, słodyczach, lodach, napojach alkoholowych (na przykład składnik wermutu) i bezalkoholowych. Nasiona są również używane do aromatyzowania likierów, a w krajach arabskich – kawy. Po usmażeniu lub upieczeniu mają smak podobny do nasion sezamu. Na Malajach mieszkańcy używają liści piżmianu do owijania paczek. Miazga z korzeni jest używana w Chinach do klejenia papieru. Rozgniecione nasiona z kolei są stosowane do perfumowania włosów. Całe ziarna umieszczone pomiędzy ubraniami chronią je przed owadami. Nasiona podobnie jak kadzidło są spalane i stosowane do wyrobu kadzidełek. Ekstrakt z całej rośliny stosowany jest jako składnik komercyjnych preparatów kosmetycznych, środek aromatyzujący, maskujący defekty skóry i składnik odżywek do włosów. Kora łądygi daje dobrej jakości włókno bogate w celulozę (78%), które może być zamiennikiem juty i służyć do wyrobu lin i żagli. Ponadto delikatne liście, pędy i strąki są jadalne [204].

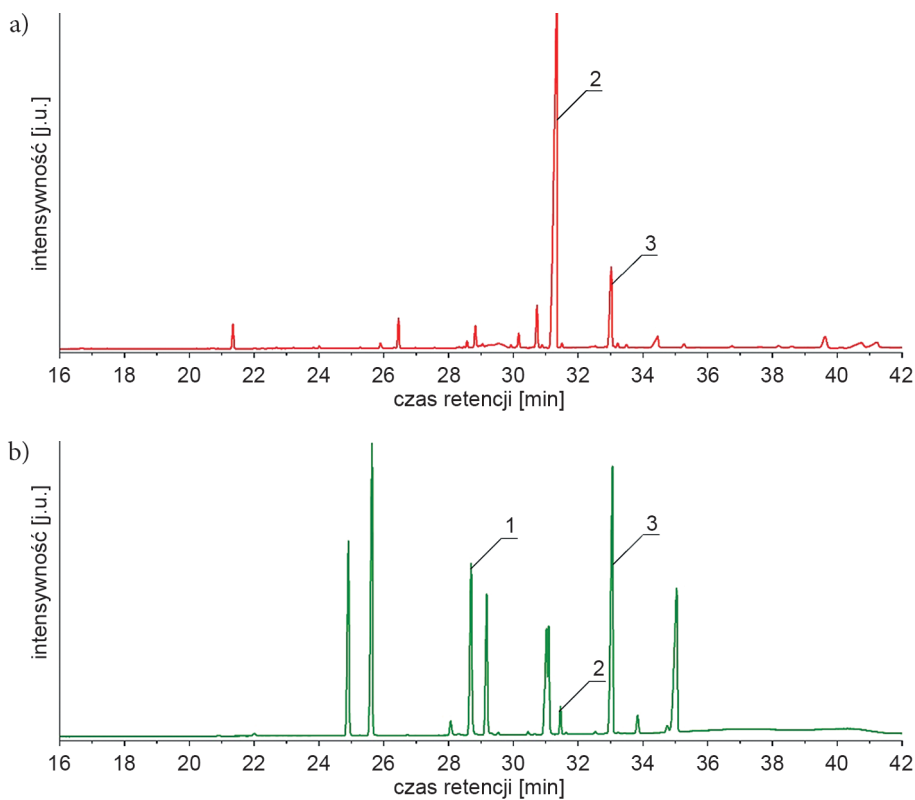
Za charakterystyczny piżmowy zapach olejku eterycznego i innych ekstraktów pozyskanych z nasion piżmianu właściwego odpowiedzialny jest lakton kwasu 16-hydroksy-7-heksadecenowego [205].

Ekstrakt ambrettowy jest przezroczystą cieczą o bladożółtym zabarwieniu i charakterystycznym piżmowo-kwiatowym zapachu z nutami skórzanymi. Zapach ten zaliczany jest do nuty podstawowej. Głównymi związkami chemicznymi omawianej mieszaniny są substancje lotne, które mogą stanowić około 90% ekstraktu. Wiodącym składnikiem ekstraktu CO_2 jest octan farnezyli, którego zawartość może dochodzić do 75%. Poza wspomnianym połączeniem chemicznym w otrzymanym produkcie występuje ambretolid, octan decyli oraz octan dodecyli (il. 106) [67].

Na il. 107a przedstawiono przykładowy chromatogram handlowego ekstraktu ambrettowego otrzymanego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanej mieszaniny jest octan farnezyli. Jego zawartość w ekstrakcie CO_2 wynosi około 60%. Badany

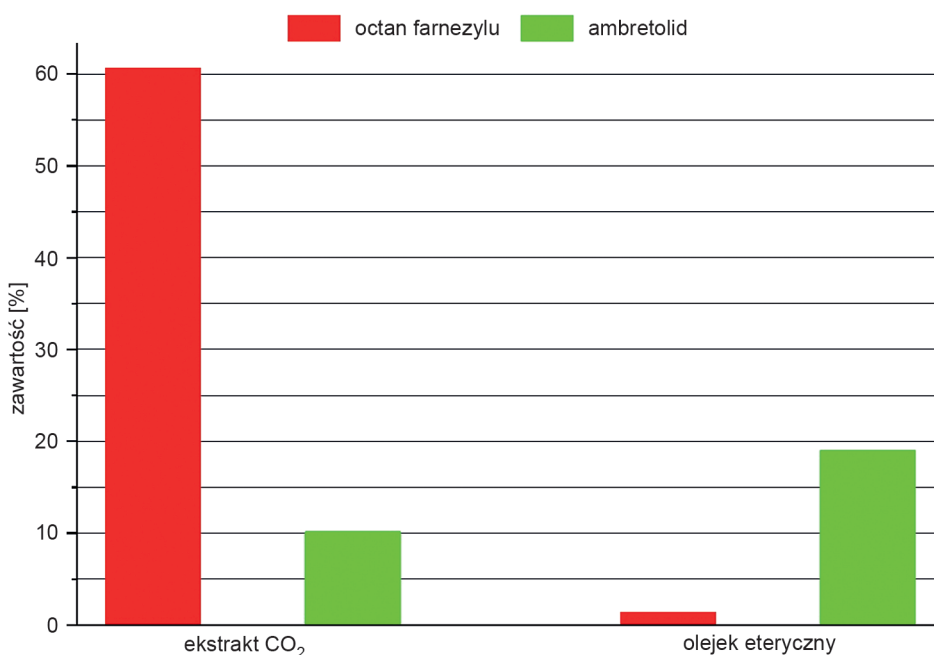


II. 106. Wybrane związki chemiczne zawarte w ekstrakcie CO₂ pozyskanym z nasion piżmianu właściwego



II. 107. Przykładowy chromatogram a) handlowego ekstraktu CO₂ i b) handlowego olejku eterycznego pozyskanych z nasion piżmianu właściwego; 1 – farnesol, 2 – octan farnezyli, 3 – ambretolid

produkt zawiera również około 10% ambretolidu, a także niewielkie ilości farnezołu oraz octanów decylu i dodecylu. Dla porównania na il. 107b zaprezentowano przykładowy chromatogram dostępnego w handlu olejku eterycznego pozyskanego z nasion piżmianu właściwego. Skład chemiczny tego olejku diametralnie różni się od tego dla ekstraktu CO₂. Jednym z głównych składników mieszaniny otrzymanej w procesie destylacji z parą wodną jest ambretolid. Jego zawartość w olejku eterycznym (prawie 20%) jest dwukrotnie wyższa w porównaniu z ekstraktem nadkrytycznym (il. 108). Zaskakujące jest natomiast niskie stężenie octanu farnezołu w olejku (około 2%). Świadczyć to może o hydrolizie tego związku w trakcie prowadzenia procesu detylacji z parą wodną. Hipotezę tę potwierdza wysoka zawartość farnezołu (produkt hydrolizy) w analizowanym olejku eterycznym.



Il. 108. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych w handlowym ekstrakcie CO₂ i handlowym olejku eterycznym pozyskanych z nasion piżmianu właściwego

Omawiany ekstrakt nadkrytyczny dobrze komponuje się z olejkami i absolutami, wśród których można wymienić: różany, nerolowy, cynamonowy, goździkowy, kardamonowy, cedrowy, anyżowy (anyż gwiaździsty), benzoesowy, bergamotowy, szałwiowy, kolendrowy, cyprysowy, z kwiatów pomarańczy, irysowy, paczulowy, kawowy, kakaowy, lawendowy, sandałowy, wetiwerowy, olibanowy, jaśminowy, geraniowy, labdanowy, osmantusowy, rozmarynowy, mirrowy, świerkowy oraz ylang-ylang. Znajduje on zastosowanie w aromaterapii oraz w produkcji wyrobów perfumeryjnych jako źródło zapachowych nut piżmowych.

4. PODSUMOWANIE

Od czasu wprowadzenia procesu ekstrakcji prowadzonego w obecności ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych do zastosowania w przemyśle jest on często stosowany w różnych sektorach gospodarki. Obecnie w jego wykorzystaniu produkuje przemysł spożywczy, co wynika z wielkości produkcji wyrobów bezkofeinowych, takich jak herbata oraz kawa. Proces ekstrakcji przy użyciu ditlenku węgla zyskuje na popularności również w przemyśle kosmetycznym, zarówno w produkcji ekstraktów zawierających związki zapachowe, jak i tych, które w swoim składzie mają wiele cennych składników aktywnych.

Ekstrakty nadkrytyczne zawierające w swoim składzie składniki lotne, zwane również ekstraktami typu *select*, są interesującą grupą surowców w przemyśle kosmetycznym. Jak wykazały przeprowadzone analizy, ich składy są bardzo zbliżone lub nawet identyczne do tych obserwowanych dla olejków eterycznych oraz absolutów pozyskanych z danej rośliny. Ekstrakty nadkrytyczne pozyskane z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika mogą zatem zastąpić wspomniane olejki eteryczne lub absoluty lub uzupełnić gamę składników zapachowych dostępnych dla producentów wyrobów kosmetycznych.

Jednakże jest kilka problemów, o których w tym miejscu należy wspomnieć. Pierwszy wynika z niewielkiego wyboru dostępnych w handlu ekstraktów nadkrytycznych typu *select* w porównaniu z liczbą olejków eterycznych oraz absolutów. Wśród producentów większą popularnością cieszą się ekstrakty CO₂ typu *total*, które oprócz niewielkich ilości substancji zapachowych w swoim składzie zawierają głównie substancje aktywne, na przykład flawonoidy itp. Kolejnym problemem jest zróżnicowana jakość tytułowych ekstraktów. Związane jest to z odmiennymi warunkami prowadzenia procesu ekstrakcji (temperatura, ciśnienie, czas trwania procesu oraz obecność rozpuszczalnika wspomagającego). Brakuje bowiem zestawu norm, jak w przypadku olejków eterycznych, które określałyby, w jakich granicach związki zapachowe w konkretnym ekstrakcie powinny być obecne. Ostatnim problemem, który w tym przypadku wpływa na niewielką konkurencję wśród producentów i małą dostępność ekstraktów nadkrytycznych na rynku, są koszty instalacji przemysłowych. Niemniej jednak, pomimo przedstawionych powyżej przeszkód, proces pozyskiwania różnych mieszanin związków zapachowych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest obiecującą metodą wyodrębniania substancji aromatycznych z surowców roślinnych.

LITERATURA

- [1] Capuzzo A., Maffei M.E., Occhipinti A., Supercritical Fluid Extraction of Plant Flavors and Fragrances, *Molecules* 18 (2013) 7194–7238.
- [2] Ahmad T., Masoodi F.A., Rather S.A., Wani S.M., Gull A., Supercritical Fluid Extraction: A Review, *Journal of Biological and Chemical Chronicles* 5 (2019) 114–122.
- [3] Janiszewska E., Witrowa-Rajchert D., Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, *Żywność, Nauka. Technologia. Jakość* 4 (2005) 5–16.
- [4] Caragay A.B., Little A.D., Supercritical fluids for extraction of flavors and fragrances from natural products, *Perfumer & Flavorist* 6 (1981) 43–55.
- [5] Khaw K.-Y., Parat M.-O., Shaw P.N., Falconer J.R., Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review, *Molecules* 22 (2017) 1186.
- [6] Abbas K.A., Mohamed A., Abdulmir A.S., Abas H.A., A Review on Supercritical Fluid Extraction as New Analytical Method, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* 4 (2008) 345–353.
- [7] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/32/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych państw członkowskich dotyczących rozpuszczalników do ekstrakcji stosowanych w produkcji środków spożywczych i składników żywności.
- [8] Vitzthum O., Hubert P., Process for the decaffeination of raw coffee, Patent US 3879569, 1975.
- [9] Gill M., Speciality and herbal teas, [w:] *Tea. Cultivation to consumption*, Willson K.C, Clifford M.N. (red.), Chapman & Hall, London 1992, s. 1–23.
- [10] Santos D.T., Meireles M.A.A., Extraction of Volatile Oils by Supercritical Fluid Extraction: Patent Survey, *Recent Patents on Engineering* 5 (2011) 17–22.
- [11] Bravi E., Perretti G., Montanari L., Favati F., Fantozzi P., Supercritical fluid extraction for quality control in beer industry, *Journal of Supercritical Fluids* 42 (2007) 342–346.
- [12] Rozzi N.L., Singh R.K., Supercritical Fluids and the Food Industry, *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety* 1 (2002) 33–44.
- [13] Andrade-Mera R.J., Canarte-Chinga J.P., Cisneros-Perez N.I., Supercritical Fluids: A Review of Supercritical Carbon Dioxide Application Technology in Food Processing, *European Chemical Bulletin* 12 (2023) 1797–1810.

-
- [14] Jyotirmayee B., Mahalik G., Essential Oils Extracted From CO₂ Extraction Method, [w:] *Aromatherapy and its Benefits*, Bhadra P., Parida S. (red.), Renu Publishers, New Delhi 2021, s. 85–118.
- [15] Vrushi L., Keri J., An Overview: The Botanical Extract Produced With SC – CO₂ Extraction For The Determination Of Flavonoids, *European Chemical Bulletin* 12 (2023) 7527–7536.
- [16] Robbins R.J., Stabilization of natural blue anthocyanins containing colorants and products made, Patent WO 2014/150230A1 (2015).
- [17] Robbins R.J., Orange and red anthocyanin-containing colorants, Patent US 2016/0165940A1 (2016).
- [18] Robbins R.J., Brown anthocyanin-containing colorant, Patent US 10687550B2 (2020).
- [19] Mueller A., Method for producing an extract from *Cannabis* plant matter, Containing a tetrahydrocannabinol and a tannabidoland cannabs extracts, Patent US 8895078B2 (2014).
- [20] Wang W., Rao L., Wu X., Wang Y., Zhao L., Liao X., Supercritical Carbon Dioxide Applications in Food Processing, *Food Engineering Reviews* 13 (2021) 570–591.
- [21] Ziegler E., Ziegler H. (red.), *Flavourings: Production, Composition, Applications, Regulations*, John Wiley & Sons, Aufsess 2008.
- [22] Burger P., Plainfossé H., Brochet X., Chemat F., Fernandez X., Extraction of natural fragrance ingredients: history overview and future trends, *Chemistry & Biodiversity* 16 (2019) e1900424.
- [23] Leus L., Van Laere K., De Riek J., Van Huylenbroeck J., Rose, [w:] *Ornamental Crops (Handbook of Plant Breeding 11)*, Van Huylenbroeck J. (red.), Springer, Cham 2018, s. 719–767.
- [24] Weiss, E.A., Rosaceae, [w:] *Essential Oil Crops*, CAB International Wallingford, Oxon 1997, s. 393–416.
- [25] Rachwalik R., Absoluty. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2021.
- [26] Başer K.H.C., Rose Mentioned in the Works of Scientists of the Medieval East and Implications in Modern Science, *Natural Product Communications* 12 (2017) 1327–1330.
- [27] Kaul V.K., Singh V., Singh B., Damask rose and marigold: Prospective industrial crops, *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences* 22 (2000) 313–318.
- [28] Başer K.H.C., Altıntaş A., Kürkcüoğlu M., Turkish Rose. A Review of the History, Ethnobotany, and Modern Uses of Rose Petals, Rose Oil, Rose Water, and Other Rose Products, *HerbalGram* 97 (2012) 40–53.
- [29] Kovacheva N., Rusanov K., Atanassov I., Industrial Cultivation of Oil Bearing Rose and Rose Oil Production in Bulgaria During 21st Century, *Directions*

- and Challenges, *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 24 (2010) 1793–1798.
- [30] Mahabob M.N., Mohan J., Gunasekaran S., Uses of Medicinal Values of *Rosa Damascena* Mill in Dentistry – A Review, *World Journal of Pharmaceutical and Medical Research* 4 (2018) 92–94.
- [31] Nayebi N., Khalili N., Kamalinejad M., Emtiazy M., A systematic review of the efficacy and safety of *Rosa damascena* Mill. with an overview on its phyto-pharmacological properties, *Complementary Therapies in Medicine* 34 (2017) 129–140.
- [32] Labban L., Thallaj N., The medicinal and pharmacological properties of Damascene Rose (*Rosa damascena*): A review, *International Journal of Herbal Medicine* 8 (2020) 33–37.
- [33] Petersen D., *Essential Oil of Rose*, American College of Healthcare Sciences, Portland, Oregon 2013.
- [34] Mahboubi M., *Rosa damascena* as holy ancient herb with novel applications, *Journal of Traditional and Complementary Medicine* 6 (2016) 10–16.
- [35] Akram M., Riaz M., Munir N., Akhter N., Zafar S., Jabeen F., Shariati M.A., Akhtar N., Riaz Z., Altaf S.H., Daniyal M., Zahid R., Khan F.S., Chemical constituents, experimental and clinical pharmacology of *Rosa damascena*: a literature review, *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 72 (2020) 161–174.
- [36] Nikbakht A., Kafi M., A Study on the Relationships between Iranian People and Damask Rose (*Rosa damascena*) and Its Therapeutic and Healing Properties, *Acta Horticulturae* 790 (2004) 251–254.
- [37] Başer K.H.C., Kürkçüoğlu M., Özek T., Turkish Rose Oil Research: Recent Results, *Perfumer & Flavorist* 48 (2003) 34–42.
- [38] Da Porto C., Decorti D., Natolino A., Application of a Supercritical CO₂ Extraction Procedure to Recover Volatile Compounds and Polyphenols from *Rosa damascena*, *Separation Science and Technology* 50 (2014) 1175–1180.
- [39] Boelens M.H., Differences in Chemical and Sensory Properties of Orange Flower and Rose Oils Obtained from Hydrodistillation and from Supercritical CO₂, *Perfumer & Flavorist* 22 (1997) 31–35.
- [40] Martínez M.C., Santiago J.L., Boso S., Gago P., Álvarez-Acero I., Vega M.E.D., Martínez-Bartolomé M., Álvarez-Nogal R., Molist P., Caser M., Scariot V., Gómez-García D., Narcea – an unknown, ancient cultivated rose variety from northern Spain, *Horticulture Research* 7 (2020) 1–12.
- [41] Thakare P.A., Deshbhratar K., Suryawanshi M.N., A brief review on therapeutic effects of – “ornamental plant” rose, *International Journal of Ayurveda and Pharma Research* 5 (2017) 46–52.
- [42] Jitendra J., Vineeta T., Ashok K., Brijesh K., Singh P., *Rosa centifolia*: plant review, *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry* 2 (2012) 794–796.

-
- [43] Dubois C., Plainfossé H., Delcroix M., Trinel M., Verger-Dubois G., Azoulay S., Burger P., Fernandez X., Anti-Aging Potential of a *Rosa centifolia* Stem Extract with Focus on Phytochemical Composition by Bioguided Fractionation, *Chemistry & Biodiversity* 19 (2022) e202200158.
- [44] Singh K., Kumar V., Verma A., Gadkari P., A systematic review of the analytical method identified phytomedicine and pharmacological potency of *Rosa* species with special attention on *Rosa centifolia*, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics* 13 (2023) 224–237.
- [45] Ahmad I., Ziaf K., Shahid M., Iqbal H.A., Saeed H.A., Ali H.K., Optimal preparation of *rosa centifolia* ‘UAF’ cuttings, *Journal of Animal & Plant Sciences*, 31 (2021) 1712–1719.
- [46] Safety Assessment of *Rosa centifolia*-Derived Ingredients as Used in Cosmetics, https://www.cir-safety.org/sites/default/files/TR_RosaCentifolia_092022.pdf [dostęp: 31.11.2023].
- [47] ROSE CENTIFOLIA PAYS ABS, https://www.firmenich.com/sites/default/files/uploads/files/ingredients/marketing-sheet/perfumery/ROSE_CENTIFOLIA_PAYS_ABS_979686.pdf [dostęp: 25.07.2024].
- [48] Plants of the World Online, <https://powo.science.kew.org/> [dostęp: 30.12.2023].
- [49] Rhind J., Jasmine absolute: a profile, *The International Journal of Professional Holistic Aromatherapy* 2 (2014) 9–15.
- [50] Jain A., Sharma R., Kumar A., Sharma S., *Jasminum* Species: An Overview, *International Journal of Institutional Pharmacy and Life Sciences* 1 (2011) 251–266.
- [51] Reverchon E., Della Porta G., Supercritical CO₂ Fractionation of Jasmine Concrete, *The Journal of Supercritical Fluids* 8 (1995) 60–65.
- [52] Prakash O., Sahoo D., Kumar Rout P., Liquid CO₂ Extraction of *Jasminum grandiflorum* and Comparison with Conventional Processes, *Natural Product Communications* 7 (2012) 89–92.
- [53] Joulain D., *Jasminum grandiflorum* flowers – Phytochemical complexity and its capture in extracts: a review, *Flavour and Fragrance Journal* 36 (2021) 526–533.
- [54] *Matricaria chamomilla* (German chamomile), *Alternative Medicine Review* 13 (2008) 58–62.
- [55] German chamomile production, Department: Agriculture, forestry & fisheries Republic Of South Africa, https://www.doc-developpement-durable.org/file/Culture/Plantes-Medicinales-Aromatiques/FICHES_PLANTES/germanChamomile.pdf [dostęp: 13.11.2023].
- [56] Sharafzadeh S., Alizadeh O., German and Roman Chamomile, *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 01 (2011) 01–05.

- [57] McKay D.L., Blumberg J.B., A Review of the Bioactivity and Potential Health Benefits of Chamomile Tea (*Matricaria recutita* L.), *Phytotherapy Research* 20 (2006) 519–530.
- [58] Das M., Chamomile. Medicinal, Biochemical, and Agricultural Aspects, wyd. I, CRC Press, Boca Raton, Florida 2019.
- [59] Safety Assessment of Chamomile Ingredients as Used in Cosmetics, <https://www.cir-safety.org/sites/default/files/chamom022013slr.pdf> [dostęp: 05.01.2024].
- [60] Callan N.W., Westcott M.P., Wall-MacLane S., Miller J.B., Welty L., Strang L., German Chamomile, Western Agricultural Research Center, Montana State University, https://agresearch.montana.edu/warc/research_current/research_past/herbsandoils/chamomile.html [dostęp: 13.11.2023].
- [61] FLAVEX Naturextrakte, <https://www.flavex.com/en/> [dostęp: 30.03.2024].
- [62] Reverchon E., Senatore F., Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Chamomile Essential Oil and Its Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42 (1994) 154–158.
- [63] Tadrent W., Kabouche A., Touzani R., Kabouche Z., Chemotypes investigation of essential oils of Chamomile herbs: A short review, *Journal of Materials and Environmental Science* 7 (2016) 1229–1235.
- [64] Kęsy M., Fliszkiewicz M., Banaszak-Cibicka W., Problematyka uprawy lipy drobnolistnej *Tilia cordata* Mill. na plantacjach nasiennych, *Leśne Prace Badawcze* 82 (2021) 31–36.
- [65] Assessment report on *Tilia cordata* Miller, *Tilia platyphyllos* Scop., *Tilia x vulgaris* Heyne or their mixtures, flos, European Medicines Agency, 2012, https://www.ema.europa.eu/en/documents/herbal-report/final-assessment-report-tilia-cordata-miller-tilia-platyphyllos-scop-tilia-x-vulgaris-heyne-or-their-mixtures-flos-first-version_en.pdf [dostęp: 23.10.2023].
- [66] Egyptian Herbal Monograph, Egyptian Drug Authority (EDA), Cairo 2022.
- [67] Eden Botanicals, <https://www.edenbotanicals.com> [dostęp: 12.12.2023].
- [68] Lavender production, <https://naturalingredient.org/wp/wp-content/uploads/essoilslavender.pdf> [dostęp: 20.12.2023].
- [69] Castle J., Lis-Balchin M., History of usage of *Lavandula* species, [w:] *Lavender. The genus Lavendula*, Lis-Balchin M. (red.), Taylor & Francis, London 2002, s. 2–34.
- [70] Basch E., Foppa I., Liebowitz R., Nelson J., Smith M., Sollars D., Ulbricht C., Lavender (*Lavandula angustifolia* Miller), *Journal of Herbal Pharmacotherapy* 4 (2004) 63–78.
- [71] Guo X., Wang P., Aroma Characteristics of Lavender Extract and Essential Oil from *Lavandula angustifolia* Mill., *Molecules* 25 (2020) 5541.
- [72] Ognyanov I., Bulgarian Lavender and Bulgarian Lavender Oil, *Perfumer & Flavorist* 8 (1983/1984) 29–41.

- [73] Stanev S., Zagorcheva T., Atanasov I., Lavender Cultivation In Bulgaria – 21st Century Developments, Breeding Challenges And Opportunities, *Bulgarian Journal of Agricultural Science* 22 (2016) 584–590.
- [74] Reverchon E., Della Porta G., Supercritical CO₂ Extraction and Fractionation of *Lavender* Essential Oil and Waxes, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43 (1995) 1654–1658.
- [75] Zang D., Xiang Q., Studies on *Osmanthus fragrans* Cultivars, *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)* 28 (2004) 7–13.
- [76] Yan X., Zhang T., Review Of *Osmanthus fragrans* Planting And Utilization In China, *Journal Of Agriculture and Social Research* 6 (2006) 40–46.
- [77] Cha Smith E., Lan Su Garden Plant Talks. *Osmanthus*, https://lansugarden.org/content/CI_assets/Plant_Talk_5__Osmanthus_web.pdf [dostęp: 30.04.2024].
- [78] Ding D., *Osmanthus fragrans* in China, *Perfumer & Flavorist* 14 (1989) 7–13.
- [79] Yuan W., Lei J., Han Y., Yan X., Shang F., Development of core collection using morphological descriptors in Sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans* Lour.) germplasm, *Life Science Journal* 6 (2009) 17–22.
- [80] Yamamoto T., Inui T., Tsuji T., The odor of *Osmanthus fragrans* attenuates food intake, *Scientific Reports* 3 (2013) 1.
- [81] Yamamoto T., Ueji K., Inui T., Mizuta H., Attenuation of Food Intake by Fragrant Odors: Comparison between *Osmanthus fragrans* and Grapefruit Odors, [w:] *Psychology and Pathophysiological Outcomes of Eating*, Takada A., Himmerich H. (red.), IntechOpen, Rijeka 2021, s. 1–17.
- [82] Liao X., Hong Y., Chen Z., Identification and quantification of the bioactive components in *Osmanthus fragrans* roots by HPLC-MS/MS, *Journal of Pharmaceutical Analysis* 11 (2021) 299–307.
- [83] Wu L.-L., Chang L.-H., Chen S.-H., Fan N., Ho J.A., Antioxidant activity and melanogenesis inhibitory effect of the acetonic extract of *Osmanthus fragrans*: A potential natural and functional food flavor additive, *LWT – Food Science and Technology* 42 (2009) 1513–1519.
- [84] Hussain N., Ishak I., Mohd Harith N., Leong Pau Kuan G., Comparison of Bioactive Compounds and Sensory Evaluation on Edible Flowers Tea Infusion, *Italian Journal of Food Science* 31 (2019) 264–273.
- [85] Huang S., Pan Y., Gan D., Ouyang X., Tang S., Ekunwe S.I.N., Wang H., Antioxidant activities and UV-protective properties of melanin from the berry of *Cinnamomum burmannii* and *Osmanthus fragrans*, *Medicinal Chemistry Research* 20 (2011) 475–481.
- [86] Qian Y., Shan L., Zhao R., Tang J., Zhang C., Chen M., Duan Y., Zhu F., Recent Advances in Flower Color and Fragrance of *Osmanthus fragrans*, *Forests* 14 (2023) 1403.
- [87] Han Y., Wang H., Wang X., Li K., Dong M., Li Y., Zhu Q., Shang F., Mechanism of floral scent production in *Osmanthus fragrans* and the production and

- regulation of its key floral constituents, β -ionone and linalool, Horticulture Research 6 (2019) 106.
- [88] Osmanthus CO₂ Extract, Certificate of Analysis, https://cdn.shopify.com/s/files/1/0251/0703/8280/files/Osmanthus_CO2_COA.pdf?v=1645878283 [dostęp: 20.06.2024].
- [89] Sinha R., Varma R., *Michelia champaca* L. (Swarna Champa): a review, International Journal of Enhanced Research in Science, Technology & Engineering 5 (2017) 78–82.
- [90] Panneerselvam P., Narayanan V.H.B., Durai R.D., Pharmacological and medicinal potential from flowers of perfume tree *M. champaca* – a review, International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research 8 (2017) 1896–1900.
- [91] Champ monograph (*Michelia champaca*), Hariyo Ban Program, http://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/champ_monograph.pdf [dostęp: 29.06.2024].
- [92] Janprasert J., Satasook H., Ukumalanand P., Champagne D.E., Isman M.B., Wiriyaichitra P., Towers G.H.N., Rocaglamide, A Natural Benzofuran Insecticide From *Aglaia Odorata*, Phytochemistry 32 (1993) 67–69.
- [93] Efdi M., Pardede A., Kakumu A., Hara H., Syafrizayanti D., Arisanti, Ninomiya M., Koketsu M., Chemical Constituents of *Aglaia odorata* Leaves and Their Anti-inflammatory Effects, Natural Product Communications 12 (2017) 1717–1720.
- [94] Proksch P., Edrada R., Ebel R., Bohnenstengel F.I., Nugroho B.W., Chemistry and Biological Activity of Rocaglamide Derivatives and Related Compounds in *Aglaia* Species (Meliaceae), Current Organic Chemistry 5 (2001) 923–938.
- [95] Ngo N.T.N., Lai N.T.D.D.T., Le H.C., Nguyen L.-T.T., Trinh B.T.D., Nguyen H.D., Pham P.D., Dang S.V., Nguyen L.-H.D., Chemical constituents of *Aglaia elaeagnoidea* and *Aglaia odorata* and their cytotoxicity, Natural Product Research 36 (2021) 1494–1502.
- [96] Harneti D., Supratman U., Phytochemistry and biological activities of *Aglaia* species, Phytochemistry 181 (2021) 112540.
- [97] Priya R., Sowmiya P., Muthuraman M.S., An Overview On The Biological Perspectives Of *Aglaia* Species, Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research 11 (2018) 42–45.
- [98] Murugan R., Livingstone C., Origin of the name ‘patchouli’ and its history, Current Science 99 (2010) 1274–1276.
- [99] Ramya H.G., Palanimuthu V., Singla R., An introduction to patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.) – A medicinal and aromatic plant: Its importance to mankind, Agricultural Engineering International: CIGR Journal 15 (2013) 243–250.

- [100] Muhaimin A., Tasneem A., Vidya, Naveen Sai G., Teja T., Venkateshwara Rao K.N., Review On *Pogostemon A. Cablin* Benth, International Journal of Allied Medical Sciences and Clinical Research 10 (2022) 316–324.
- [101] Essential Oil of Patchouli, https://files.achs.edu/mediabank/files/achs_patchouli_monograph.pdf [dostęp: 22.06.2024].
- [102] Nour A.H., Modather R.H., Yunus R.M., Elnour A.A.M., Ismail N.A., Characterization of bioactive compounds in patchouli oil using microwave-assisted and traditional hydrodistillation methods, Industrial Crops and Products 208 (2024) 117901.
- [103] van Beek T.A., Joulain D., The essential oil of patchouli, *Pogostemon cablin*: A review, Flavour and Fragrance Journal 36 (2017) 6–51.
- [104] Muhammad S., H. P. S. A.K., Abd Hamid S., Danish M., Marwan M., Yunardi Y., Abdullah C.K., Faisal M., Yahya E.B., Characterization of Bioactive Compounds from Patchouli Extracted via Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO₂) Extraction, Molecules 27 (2022) 6025.
- [105] Donelian A., Carlson L.H.C., Lopes T.J., Machado R.A.F., Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation, The Journal of Supercritical Fluids 48 (2009) 15–20.
- [106] Cock I.E., Cheesman M.J., Oceania: Antidepressant Medicinal Plants, [w:] *Herbal Medicine in Depression*, Grosso C. (red.), Springer, Cham 2016, s. 483–527.
- [107] Southwell I., *Backhousia citriodora* F. Muell. (Lemon Myrtle), an Unrivalled Source of Citral, Foods 10 (2021) 1596.
- [108] Jones J., Lemon myrtle. *Backhousia citriodora*, Herb Federation of New Zealand, <https://herbs.org.nz/site/assets/files/1205/lemonmyrtle.pdf> [dostęp: 30.01.2024].
- [109] *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> [dostęp: 30.01.2024].
- [110] Peppermint production, Directorate Communication Services. Department of Agriculture, Forestry and Fisheries, Pretoria, South Africa 2012.
- [111] Pushpangadan P., Tewari S.K., Peppermint, [w:] *Handbook of herbs and spices*, vol. 3, Peter K.V. (red.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2006, s. 460–481.
- [112] Zorca M., Găinar I., Bala D., The potential of supercritical CO₂ as a solvent in the extraction of peppermint essential oil, *Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie, Anul XVII (serie nouă) I* (2008) 39–43.
- [113] Kintzios S.E., Oregano, [w:] *Handbook of herbs and spices*, vol. 2, Peter K.V. (red.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2004, s. 215–229.

- [114] Souza E.L., Stamford T.L.M., Lima E.O., Trajano V.N., Effectiveness of *Origanum vulgare* L. essential oil to inhibit the growth of food spoiling yeasts, *Food Control* 18 (2007) 409–413.
- [115] Singletary K., Oregano. Overview of the Literature on Health Benefits, *Nutrition Today* 45 (2010) 129–138.
- [116] Knez Hrnčič M., Cör D., Simonovska J., Knez Ž., Kavrakovski Z., Rafajlovska V., Extraction Techniques and Analytical Methods for Characterization of Active Compounds in *Origanum* Species, *Molecules* 25 (2020) 4735.
- [117] Veenstra J.P., Johnson J.J., Oregano (*Origanum Vulgare*) Extract for Food Preservation and Improving Gastrointestinal Health, *International Journal of Nutrition* 3 (2019) 43–52.
- [118] Simándi B., Oszagán M., Lemberkovics É., Kéry Á., Kaszács J., Thyron F., Mátyás T., Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of oregano oleoresin, *Food Research International* 31 (1998) 723–728.
- [119] Prerna G., Vasudeva N., *Origanum majorana* L. – Phyto-pharmacological review, *Indian Journal of Natural Products and Resources* 6 (2015) 261–267.
- [120] Potty S.N., Krishna Kumar V., Marjoram, [w:] *Handbook of herbs and spices*, vol. 1, Peter K.V. (red.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2001, s. 216–237.
- [121] Newerli-Guz J., Przeciwwutleniające właściwości majeranku ogrodowego *Origanum majorana* L., *Problemy Higieny i Epidemiologii* 93 (2012) 834–837.
- [122] Aytaç E., Comparison Essential Oil Contents *Origanum majorana* L. Obtained by Hydrodistillation and SFE, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry* 48 (2020) 239–244.
- [123] Oregano and Marjoram. An Herb Society of America Guide to the Genus *Origanum*, The Herb Society of America, Kirtland, Ohio 2005.
- [124] Vági E., Simándi B., Suhajda Á., Héthelyi É., Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide, *Food Research International* 38 (2005) 51–57.
- [125] Vági E., Rapavi E., Hadolin M., Vászrhelyiné Perédi K., Balázs A., Blázovics A., Simándi B., Phenolic and Triterpenoid Antioxidants from *Origanum majorana* L. Herb and Extracts Obtained with Different Solvents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 17–21.
- [126] Houston Durrant T., de Rigo D., Caudullo G., *Pinus sylvestris* in Europe: distribution, habitat, usage and threats, [w:] *European Atlas of Forest Tree Species*, San-Miguel-Ayán J., de Rigo D., Caudullo G., Houston Durrant T., Mauri A. (red.), Publication Office of the European Union, Luxembourg 2016, s. 132–133.

- [127] Kędzia A., Ziółkowska-Klinkosz M., Kędzia A.W., Wojtaszek-Słomińska A., Kusiak A., Kochańska B., Aktywność przeciwgrzybicza oleju sosnowego (*Oleum Pini sylvestris*), *Postępy Fitoterapii* 4 (2012) 211–215.
- [128] Selivanova N.V., Krasikova A.A., Gusakova M.A., Bogolitsyn K.G., Ivakhnov A.D., Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oil and Supercritical Extracts of *Pinus sylvestris* Tree Greenery, *Russian Journal of Physical Chemistry B* 14 (2020) 1287–1297.
- [129] Charles D.J., Anise Star, [w:] Charles D.J., *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources*, Springer, New York 2012, s. 165–168.
- [130] Kerna N.A., Anderson II J., Pruitt K.D., Flores J.V., Ortigas M.A.C., Carsrud N.D.V., Holets H.M., Nomel R., Nwokorie U., Nwachukwu D., Star Anise: A Purported Antiviral Herb with Numerous Associated Health Benefits, *EC Clinical and Medical Case Reports* 4 (2021) 63–73.
- [131] Wang G.-W., Hu W.-T., Huang B.-K., Qin L.-P., *Illicium verum*: A review on its botany, traditional use, chemistry and pharmacology, *Journal of Ethnopharmacology* 136 (2011) 10–20.
- [132] Shahrajabian M.H., Sun W., Cheng Q., Chinese star anise and anise, magic herbs in traditional Chinese medicine and modern pharmaceutical science, *Asian Journal of Medical and Biological Research* 5 (2019) 162–179.
- [133] Chouksey D., Sharma P., Pawar R.S., Biological activities and chemical constituents of *Illicium verum* hook fruits (Chinese star anise), *Der Pharmacia Sinica* 1 (2010) 1–10.
- [134] Synthetic Biology: Livelihoods and Biodiversity, Star Anise, http://www.etcgroup.org/files/Final_CBD_Star%20Anise_case_study_TA.pdf [dostęp: 20.12.2023].
- [135] Chempakam B., Balaji S., Star Anise, [w:] *Chemistry of Spices*, Parthasarathy V.A., Chempakam B., Zachariah T.J. (red.), Biddles, King's Lynn 2008, s. 319–330.
- [136] Tuan D.Q., Ilangantileke S.G., Liquid CO₂ extraction of essential oil from star anise fruits (*Illicium verum* H.), *Journal of Food Engineering* 311 (1997) 47–57.
- [137] Wang Q., Jiang L., Wen Q., Effect of three extraction methods on the volatile component of *Illicium verum* Hook. f. analyzed by GC-MS, *Wuhan University Journal of Natural Sciences* 12 (2007) 529–534.
- [138] Della Porta G., Taddeo R., D'Urso E., Reverchon E., Isolation of Clove Bud and Star Anise Essential Oil by Supercritical CO₂ Extraction, *LWT – Food Science and Technology* 31 (1998) 454–460.
- [139] Scopel R., da Silva C.F., Lucas A.M., Garcez J.J., do Espirito Santo A.T., Almeida R.N., Cassel E., Vargas R.M.F., Fluid phase equilibria and mass transfer studies applied to supercritical fluid extraction of *Illicium verum* volatile oil, *Fluid Phase Equilibria* 417 (2016) 203–211.

- [140] Scopel R., da Silva C.F., Lucas A.M., Garcez J.J., do Espirito Santo A.T., Almeida R.N., Cassel E., Vargas R.M.F., Fluid phase equilibria and mass transfer studies applied to supercritical fluid extraction of *Illicium verum* volatile oil, *Fluid Phase Equilibria* 417 (2016) 203–211.
- [141] Tahir A., Idrees Jilani M., Ahmad Khera R., Nadeem F., *Juniperus communis*: Biological Activities and Therapeutic Potentials of a Medicinal Plant – A Comprehensive Study, *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences* 9 (2016) 85–91.
- [142] Enescu C.M., Houston Durrant T., Caudullo G., de Rigo D., *Juniperus communis* in Europe: distribution, habitat, usage and threats, [w:] *European Atlas of Forest Tree Species*, San-Miguel-Ayanz J., de Rigo D., Caudullo G., Houston Durrant T., Mauri A. (red.), Publication Office of the European Union, Luxembourg 2016, s. 104.
- [143] Vichi S., Riu Aumatell M., Buxaderas S., López-Tamames E., Assessment of some diterpenoids in commercial distilled gin, *Analytica Chimica Acta* 628 (2008) 222–229.
- [144] Arctander S., *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois 1994.
- [145] Damjanović B., Skala D., Baras J., Petrović-Djakov D., Isolation of essential oil and supercritical carbon dioxide extract of *Juniperus communis* L. fruits from Montenegro, *Flavour and Fragrance Journal* 21 (2006) 875–880.
- [146] Özbay G., Uçkan Çakır M., A Short History Of Spices: An Overview On Pepper History, [w:] *International Pepper and Spices Conference*, Tobasco, Mexico 2022, s. 23–29.
- [147] Sahebarao Kharat R., Amanagi N., Amanagi S., An overview on Maricha; *Piper nigrum*; Linn. with special reference to Ayurvedic and modern aspect, *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications* 8 (2023) 602–609.
- [148] Nelson S.C., Cannon-Eger K.T., Farm and Forestry Production and Marketing Profile for Black pepper (*Piper nigrum*), Specialty Crops for Pacific Island Agroforestry, https://www.doc-developpement-durable.org/file/Culture/Culture-epices/poivre/Black_pepper_specialty_crop.pdf [dostęp: 29.12.2023].
- [149] Tewtrakul S., Fruit Oil Composition of *Piper Chaba* Hunt, *Piper Longum* L. and *Piper Nigrum* L., *Journal of Essential Oil Research* 12 (2000) 603–608.
- [150] Ravindran P.N., Kallapurackal J.A., Black pepper, [w:] *Handbook of herbs and spice*, vol. 1, Peter K.V. (red.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2001, s. 62–110.
- [151] Ferreira S.R.S., Nikolov Z.L., Doraiswamy L.K., Meireles M.A.A., Petenate A.J., Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil, *Journal of Supercritical Fluids* 14 (1999) 235–245.

- [152] Cuda J.P., Enloe S.F., Gioeli K.T., Minter C.R., Prade P., Brazilian Peppertree, Integrated Management Guide, University of Florida, Gainesville 2019.
- [153] Patocka J., Diz de Almeida J., Brazilian Pepper Tree: Review of Pharmacology, Military Medical Science Letters 86 (2017) 32–41.
- [154] Guimarães Silva Vasconcelos P., Ponchet Alves É., Medeiros de Almeida Maia C., Muniz Brito A.C., Romário Silva D., Almeida Freires I., Cavalcanti Y.W., Garcia Rehder V.L., Tasca Gois Ruiz A.L., Teixeira Duarte M.C., Rosalen P.L., Pina Godoy G., Melo de Brito Costa E.M., Biological properties of *Schinus terebinthifolia* Raddi essential oil, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences 58 (2022) e20417.
- [155] Fortunato de Oliveira R., da Costa Henry F., do Valle F., Barros de Oliveira D., do Santos Junior A.C., Dutra de Resende E., de Azevedo Maia Junior J., Leal Martins M.L., Effect of the fruit aqueous extract of Brazilian pepper tree (*Schinus terebinthifolius*, Raddi) on selected quality parameters of frozen fresh pork sausage, Journal of Agriculture and Food Research 2 (2020) 100055.
- [156] de Oliveira Silveira T., Rodrigues Sá Braz M., Pires de Moura Palermo G., Böer Breier T., Physiological quality of pink pepper seeds (*Schinus terebinthifolia* Raddi) as a function of storage, Revista de Ciencias Agrícolas 38 (2021) 144–157.
- [157] Guzzo da Silva B., Frattini Filetia A.M., Foglio M.A., Tasca Gois Ruiz A.L., de Tarso Vieira e Rosa P., Supercritical carbon dioxide extraction of compounds from *Schinus terebinthifolius* Raddi fruits: Effects of operating conditions on global yield, volatile compounds, and antiproliferative activity against human tumor cell lines, The Journal of Supercritical Fluids 130 (2017) 10–16.
- [158] Rawat I., Verma N., Joshi K., Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*), [w:] *Medicinal Plant in India: Importance & Cultivation*, vol. 1, Ghosh S.N. (red.), Narendra Publishing House, Delhi 2019, s. 166–177.
- [159] Pathirana R., Senaratne R., An Introduction to Sri Lanka and its Cinnamon Industry, [w:] *Cinnamon: Botany, Agronomy, Chemistry and Industrial Applications*, Senaratne R., Pathirana R. (red.), Springer, Cham 2020, s. 1–38.
- [160] Wijesekera R.O.B., Chichester C.O., The chemistry and technology of cinnamon, CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition 10 (1978) 1–30.
- [161] Nabavi S.F., Di Lorenzo A., Izadi M., Sobarzo-Sánchez E., Daglia M., Nabavi S.M., Antibacterial Effects of Cinnamon: From Farm to Food, Cosmetic and Pharmaceutical Industries, Nutrients 7 (2015) 7729–7748.
- [162] Błaszczuk N., Rosiak A., Kałużna-Czaplińska J., The Potential Role of Cinnamon in Human Health, Forests 12 (2021) 648.

- [163] Rao P.V., Gan S.H., Cinnamon: A Multifaceted Medicinal Plant, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine 2014 (2014) 1–12.
- [164] Al-Jamal A.R., Effects of cinnamon on blood glucose and lipids levels in diabetic patients (Type1), African Journal of Biochemistry Research 3 (2009) 81–184.
- [165] Marongiu B., Piras A., Porcedda S., Tuveri E., Sanjust E., Meli M., Sollai F., Zucca P., Rescigno A., Supercritical CO₂ Extract of *Cinnamomum zeylanicum*: Chemical Characterization and Antityrosinase Activity, Journal of Agricultural and Food Chemistry 55 (2007) 10022–10027.
- [166] Rameshkumar K.B., Frankincense, Science India (2014) 44–47.
- [167] Badria F.A., Frankincense (Heaven's Gift) – Chemistry, Biology, and Clinical Applications, [w:] *Evidence-based Strategies in Herbal Medicine, Psychiatric Disorders and Emergency Medicine*, Badria F.A. (red.), IntechOpen, Rijeka 2015, s. 1–22.
- [168] Siddiqui M.Z., Boswellia Serrata, A Potential Antiinflammatory Agent: An Overview, Indian Journal of Pharmaceutical Sciences 73 (2011) 255–261.
- [169] Upaganlawar A., Ghule B., Pharmacological Activities of *Boswellia serrata* Roxb. – Mini Review, Ethnobotanical Leaflets 13 (2009) 766–774.
- [170] Alam M., Khan H., Samiullah L., Siddique K.M., A review on Phytochemical and Pharmacological studies of Kundur (*Boswellia serrata* Roxb ex Colebr.) – A Unani drug, Journal of Applied Pharmaceutical Science 02 (2012) 148–156.
- [171] Anjum A.A., Tabassum K., Siddiqui A., Kundur (*Boswellia serrata* Roxb) – A boon of nature in the world of Unani system of medicine, International Journal of Advance Research and Development 4 (2019) 10–14.
- [172] Orhan N., Temiz B., Ağalar H.G., İşcan G., *Boswellia serrata* Oleogum Resins and Extracts Laboratory Guidance Document, <https://www.herbalgram.org/member-access?page=%2Fresources%2Fbotanical-adulterants-prevention-program%2FLaboratory-guidance-documents%2FBoswellia-serrata-oleogum-resins-and-extracts-laboratory-guidance-document-september-2022%2F> [dostęp: 20.03.2024].
- [173] Ayub M.A., Hanif M.A., Sarfraz R.A., Shahid M., Biological activity of *Boswellia serrata* Roxb. oleo gum resin essential oil: effects of extraction by supercritical carbon dioxide and traditional methods, International Journal of Food Properties 21 (2018) 808–820.
- [174] Huang K., Chen Y., Liang K., Xu X., Jiang J., Liu M., Zhou F., Review of the Chemical Composition, Pharmacological Effects, Pharmacokinetics, and Quality Control of *Boswellia carterii*, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine (2022) 1–38.
- [175] Al-Yahya A.A.I., Asad M., Sadaby A., Sanad Alhussaini M., Repeat oral dose safety study of standardized methanolic extract of *Boswellia sacra* oleo gum resin in rats, Saudi Journal of Biological Sciences 27 (2020) 117–123.

- [176] Lautenschläger H., Frankincense – the resin with healing power, *Medical Beauty Forum* 4 (2015) 12–16.
- [177] 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> [dostęp: 12.06.2024].
- [178] Goodarzi S., Mofasseri M., Tofighi Z., Pirali Hamedani M., Hadjiakhoondi A., Tavakoli S., Moein Z., Baharipour Z., Remarkable Variation in Phytochemicals of *Ferula gummosa* Boiss. Essential Oils Collected From Different Parts of Iran, *Research Journal of Pharmacognosy* 9 (2022) 29–38.
- [179] Nazari A., Golezar E., Mahdiuni H., Antioxidant Activity of the *Ferula gummosa* Boiss.’s Aerial Parts: Measurements Based on Different Assay Methods, *Journal of Reports in Pharmaceutical Sciences* 8 (2019) 61–67.
- [180] Moradi P., Aghajanloo F., Moosavi A., Hosseini Minfared H., Khalafi J., Taghiloo M., Khoshzaman T., Shojaee M., Mastinu A., Anthropoc Effects on the Biodiversity of the Habitats of *Ferula gummosa*, *Sustainability* 13 (2021) 7874.
- [181] Enauyatifard R., Azadbakht M., Fadakar Y., Assessment Of *Ferula Gummosa* Gum As A Binding Agent In Tablet Formulations, *Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research* 69 (2012) 291–298.
- [182] Jalali H.T., Petronilho S., Villaverde J.J., Coimbra M.A., Domingues M.R.M., Ebrahimian Z.J., Silvestre A.D., Rocha S.M., Deeper insight into the monoterpenic composition of *Ferula gummosa* oleo-gum-resin from Iran, *Industrial Crops and Products* 36 (2012) 500–507.
- [183] Mortazaiezhad F., Sadeghian M.M., Investigation of Compounds from Galbanum (*Ferula gummosa*) Boiss, *Asian Journal of Plant Sciences* 5 (2006) 905–906.
- [184] Jalali H.T., Ebrahimian Z.J., Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Chemical composition of oleo-gum-resin from *Ferula gummosa*, *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 549–553.
- [185] Villanueva M.A., Torres R.C., Başer K.H.C., Özek A.T., Kürkcüoğlu M., The Composition of Manila Elemi Oil, *Flavour And Fragrance Journal* 8 (1993) 35–37.
- [186] Coppen J.J.W., Gums, resins and latexes of plant origin. Non-Wood Forest Products 6, Food and Agriculture Organization of The United Nations, Rome 1995.
- [187] Arco S.D.R., Sumera F.C., Pimaric Acid from Manila Elemi derived from *Canarium luzonicum* as a resolving agent in the resolution of racemic compounds, *Kimika* 20 (2004) 29–35.
- [188] Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/> [dostęp: 30.06.2024].
- [189] Angelini P., Bricchi E., Zeppilli N., Dimitriu L., Rondolini M., Angeles G., Covino S., Venanzoni R., Screening of the antifungal activity of essential oils

- against human and plant pathogenic filamentous fungi, *Flora Mediterranea* 29 (2019) 5–12.
- [190] Vasala P.A., Ginger, [w:] *Handbook of herbs and spices*, vol. 1, Peter K.V. (red.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2001, s. 195–206.
- [191] Grzanna R., Lindmark L., Frondoza C.G., Ginger – An Herbal Medicinal Product with Broad Anti-Inflammatory Actions, *Journal of Medicinal Food* 8 (2005) 125–132.
- [192] Sharma Y., Ginger (*Zingiber officinale*) – An elixir of life a review, *The Pharma Innovation Journal* 6 (2017) 22–27.
- [193] Indiarto R., Subroto E., Angeline, Selly, Ginger rhizomes (*Zingiber officinale*) functionality in food and health perspective: a review, *Food Research* 5 (2021) 497–505.
- [194] Dhanik J., Arya N., Nand V., A Review on *Zingiber officinale*, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 6 (2017) 174–184.
- [195] Sharma P.K., Singh V., Ali M., Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Fresh Rhizome Essential Oil of *Zingiber Officinale* Roscoe, *Pharmacognosy Journal* 8 (2016) 185–190.
- [196] Teixeira de Souza Junior E., Martins Siqueira L., Nolibos Almeida R., Machado Lucas A., Garcia Finkler da Silva C., Cassel E., Mário Figueiró Varga R., Comparison of Different Extraction Techniques of *Zingiber officinale* Essential Oil, *Brazilian Archives of Biology and Technology* 63 (2020) e20190213.
- [197] Ross I.A., *Medicinal Plants of the World*, vol. 3: Chemical Constituents, Traditional and Modern Medicinal Uses, Humana Press, Totowa, New Jersey 2005, s. 197–221.
- [198] Kataria D., Kaur Chahal K., Kaur P., Kaur R., Carrot Plant-A Potential Source of High Value Compounds and Biological Activities: A Review, *Proceedings of the Indian National Science Academy* 82 (2016) 1237–1248
- [199] Al-Snafi A.E., Nutritional and therapeutic importance of *Daucus carota* – A review, *IOSR Journal Of Pharmacy* 7 (2017) 72–88.
- [200] Majdoub S., El Mokni R., Aslan Muradalievich A., Piras A., Porcedda S., Hammami S., Effect of pressure variation on the efficiency of supercritical fluid extraction of wild carrot (*Daucus carota* subsp. *maritimus*) extracts, *Journal of Chromatography B* 1125 (2019) 121713.
- [201] Dwivedi A., Dwivedi S., Balakrishnan B.R., Morphological and Anatomical Studies of the Medicinal Seeds of *Abelmoschus Moschatus* Medik., *International Journal of Pharmacy Teaching & Practices* 4 (2013) 765–767.
- [202] Dwivedi A., Argal A., A Review on Pharmacological and Phytochemical profile of *Abelmoschus moschatus* Medik., *International Journal of Pharmacy & Life Sciences* 6 (2015) 4657–4660.
- [203] Devi R., Shakthivel K., Srinivasan R., Karthikeyan E., Jothi Lakshmi R., Jayaramakani N., Saravanan R., Vasanthkumar M., Kalaivanan S., Sam

- David E., Pharmacological Properties of North Indian Herbs of *Abelmoschus moschatus* – A Review, Indian Journal of Natural Sciences 13 (2023) 52664–52670.
- [204] Datta A.K., Kumari Dubey P., Mandal A., Saha A., Sengupta S., An Updated Overview on *Abelmoschus moschatus*, Journal of Tropical Medicinal Plants 12 (2011) 89–94.
- [205] Pawar A.T., Vyawahare N.S., Phytopharmacology of *Abelmoschus moschatus* Medik.: A review, International Journal of Green Pharmacy 11 (2017) 648–653.

STRESZCZENIE

W monografii opisano bardzo popularną metodę ekstrakcji prowadzonej w warunkach nadkrytycznych. Przedstawiono proces pozyskiwania ekstraktów z zastosowaniem powyższej metody oraz scharakteryzowano otrzymane w ten sposób przykładowe ekstrakty roślinne. Przedmiotem zainteresowania były ekstrakty typu *select*, których skład jest zbliżony do olejków eterycznych i absolutów. Znajdują one zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, zastępując olejki eteryczne i absoluty lub uzupełniając gamę stosowanych surowców zapachowych. Dodatkowo wykonano również ilościowe analizy chromatograficzne dla handlowych ekstraktów otrzymanych z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych i porównano je z tymi otrzymanymi dla dostępnych w handlu olejków eterycznych oraz absolutów.

Słowa kluczowe: ekstrakcja, ditlenek węgla, warunki nadkrytyczne, związki zapachowe, produkty kosmetyczne

SELECTED PLANT EXTRACTS OBTAINED UNDER SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION CONDITIONS FOR COSMETIC APPLICATIONS

The monograph describes a very popular method of extraction carried out in supercritical conditions. The process of obtaining extracts using the above method is presented and examples of plant extracts obtained using this method are characterized. The subject of interest were *select* extracts, the composition of which will be like essential oils and absolutes. They can be used in the cosmetics industry, replacing essential oils and absolutes or supplementing the range of fragrance raw materials used. In addition, quantitative chromatographic analyses were also performed for commercial extracts obtained with the use of carbon dioxide in supercritical conditions and compared with those obtained for commercially available essential oils and absolutes.

Keywords: extraction, carbon dioxide, supercritical conditions, fragrance compounds, cosmetic products