

Rafał Rachwalik

Balsamy i żywice naturalne

**Właściwości, otrzymywanie i zastosowanie
w przemyśle perfumeryjnym**



Kraków 2026

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tomasz Kapecki

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO WYDAWNICTW NAUKOWYCH

Jacek Pietraszek

REDAKTOR DYSCYPLINY

inżynieria chemiczna

Przemysław Jodłowski

REDAKTOR PROWADZĄCY

Elżbieta Sikora

RECENZENCI

Bernadetta Bienia

Małgorzata Tabaszewska

SEKRETARZ SEKCJI

Marta Wlazło

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Anna Warzecha

SKŁAD I ŁAMANIE

Anna Basista

PROJEKT OKŁADKI

Mateusz Indyka

Zdjęcie na okładce: <https://www.magnific.com>

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

© Copyright by Politechnika Krakowska



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

ISBN 978-83-68481-24-2

e-ISBN 978-83-68481-23-5

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 Drukarni Rubin

Ark. wyd. 8,0

Nakład 30 egz.

Publikacja bezpłatna

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	5
2. Podstawowe informacje i definicje.....	7
3. Bezpieczeństwo stosowania związków zapachowych.....	9
4. Charakterystyka wybranych żywic i balsamów naturalnych.....	13
4.1. Balsam Tolu	17
4.2. Balsam Peru	21
4.3. Czarny storaks	26
4.4. Styraks	30
4.5. Benzoes syjamski	33
4.6. Benzoes sumatrzański	37
4.7. Balsam kopaiba	42
4.8. Balsam gurjun	46
4.9. Galbanum	49
4.10. Elemi Manila	54
4.11. Elemi afrykańskie	58
4.12. Mirra.....	61
4.13. Opoponaks	65
4.14. Mirra namibijska	69
4.15. Mirra jemeńska	72
4.16. Olibanum Cartera.....	75
4.17. Olibanum indyjskie	80
4.18. Olibanum senegalskie	84
4.19. Czarne olibanum	87
4.20. Olibanum etiopskie	90
4.21. Mastyks	93
4.22. Sandarak.....	97
4.23. Palo santo.....	100
4.24. Biały kopal	103
5. Podsumowanie.....	107
Literatura	109
Streszczenie	123
Summary	125

1. WSTĘP

Balsamy i żywice naturalne są stosowane przez człowieka od ponad 7000 lat. Już w czasach starożytnych były one używane do nawaniania pomieszczeń, zmiany zapachu ciała człowieka oraz w rozmaitych obrzędach religijnych. Żywice i balsamy znalazły również zastosowanie w leczeniu. W różnych systemach medycyny naturalnej, takich jak indyjskie Ajurweda i Siddha, tradycyjna medycyna chińska oraz persko-arabska Unani, można znaleźć zalecenia dotyczące użycia wspomnianych wydzielin drzew i krzewów do leczenia rozmaitych dolegliwości.

Jednym z najstarszych materiałów o balsamicznym zapachu jest mirra. Informacje o niej są zawarte między innymi w Biblii. W Księdze Rodzaju można znaleźć opis dotyczący Józefa sprzedanego przez braci kupcom izraelickim, którzy podróżowali z Gileadu do Egiptu. Wśród towarów, które wiozła ich karawana, znajdowała się mirra. W starożytnym Egipcie była ona jednym ze składników Kyphi, mieszanki pachnących ziół i żywicy używanej w świątyniach. Odkrycie obu Ameryk umożliwiło pozyskanie nowych surowców, wśród których były nieznane w Europie żywice i balsamy. Zaczęto je stosować nie tylko w celach leczniczych, ale także jako odświeżacze powietrza. Jednak największą popularność wspomniane wydzieliny zdobyły jako składniki wyrobów perfumeryjnych. W perfumiarstwie balsamy i żywice znalazły zastosowanie głównie jako tak zwane utrwalacze zapachów (fiksatory). Obecnie w tym rodzaju produktów nie używa się czystych balsamów i żywic, tylko mieszaniny pozyskane z nich. Do najczęściej stosowanych należą różnego rodzaju olejki eteryczne (otrzymane w procesie destylacji z parą wodną lub tak zwanej suchej destylacji) oraz ekstrakty (rezynoidy, absoluty i, ostatnio zyskujące na popularności, ekstrakty pozyskane z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych).

W monografii przedstawiono krótką charakterystykę wybranych balsamów i żywic oraz metody ich pozyskiwania z rozmaitych gatunków drzew i krzewów. Skupiono się nie tylko na tych najbardziej znanych, które są szeroko stosowane przez przemysł perfumeryjny, ale również opisano te, mogące stać się potencjalnymi składnikami produktów zapachowych. Zaprezentowano i scharakteryzowano przykładowe handlowe produkty, jakie są pozyskiwane z omawianych balsamów i żywicy (olejki,

rezynoidy, ekstrakty). Dodatkowo, w laboratorium otrzymano etanolowe ekstrakty, stosując jako surowce opisywane w niniejszym opracowaniu wydzieliny różnych drzew oraz krzewów, i porównano je z dostępnymi w handlu mieszaninami związków zapachowych pozyskanymi z tych roślin. Wszystkie ilustracje w publikacji, które nie mają podanych źródeł, zostały wykonane przez autora.

2. PODSTAWOWE INFORMACJE I DEFINICJE

Od chwili pojawienia się w literaturze informacji dotyczących żywic naturalnych brakowało precyzyjnej definicji, czym one są. Najczęściej nazywano je w sposób ogólny wydzielinami lub sokami drzewnymi. W niektórych słownikach definicja ta została rozszerzona o substancje, które są głównie nierozpuszczalne w wodzie i twardnieją pod wpływem powietrza. Takie określenie często powodowało zamieszanie i utożsamianie tych związków z innymi wydzielinami, takimi jak gumy, słuzy, oleje, woski i lateksy [1]. Encyklopedia PWN podaje, że mianem żywicy naturalnej określamy mieszaninę substancji organicznych, produktów procesów fizjologicznych zachodzących w roślinach, wytwarzanych przez drzewa i krzewy w wyniku normalnej przemiany materii lub jako substancje ochronne, wydzielane w wyniku uszkodzenia tkanek (na przykład nacięć pnia). Żywice naturalne są mieszaninami kwasów organicznych (o cząsteczkach zawierających od 8 do 56 atomów węgla), wyższych alkoholi i ich estrów oraz fenoli [2].

Podobnie jak w przypadku żywic naturalnych, również sformułowanie poprawnej definicji balsamu naturalnego zajęło wiele stuleci. Pierwotnie definicja balsamu opierała się jedynie na obserwacji cech fizycznych ekstraktów, ich właściwości leczniczych i zapachu. Takie postrzeganie omawianej wydzieliny miało swoje korzenie w czasach starożytnych, kiedy wierzono, że istnieje tylko jeden prawdziwy balsam (balsam z Egiptu lub balsam z Judei). Później mianem balsamu zaczęto nazywać wydzieliny naturalnie wytwarzane przez niektóre gatunki drzew, które miały zawierać substancje o właściwościach łagodzących i leczniczych. Jak się jednak okazało, drzewa wydzielają wiele różnych substancji oprócz balsamów, którym można przypisać podobne cechy. Z czasem badacze balsamami zaczęli nazywać wyсіki roślinne zawierające głównie związki aromatyczne, takie jak kwas cynamonowy i benzoesowy oraz ich pochodne alkoholowe i estrowe. Tak więc, zgodnie z tą definicją, tylko lepkie żywiczne materiały zebrane z gatunków należących do rodzajów styrakowców (*Styracaceae* DC. & Spreng.), ambrowców (*Liquidambar* L.) i woniawców (*Myroxylon* L.f.) można uznać za prawdziwe balsamy [3].

Definicje żywicy i balsamu naturalnego znalazły się również w obowiązującej obecnie normie ISO 9235:2013: Aromatic natural raw materials. Vocabulary opracowanej przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO) w 2013 roku [4]. Niniejsza norma międzynarodowa dotyczy sektora olejków eterycznych, jednak

wśród wielu pojęć i ich wyjaśnień znaleźć można również te, które w sposób bezpośredni powiązane są z tytułowymi wydzielinami drzew i krzewów. Zgodnie z opracowanym dokumentem normalizacyjnym balsamem nazywamy oleożywicę charakteryzującą się obecnością pochodnych benzoesowych, pochodnych cynamonowych lub obu tych substancji (na przykład balsam Tolu, balsam Peru). Natomiast oleożywica to wydzielina składająca się głównie ze związków żywicznych i lotnych (olejków). Usunięcie z oleożywicy możliwie jak największej ilości olejków umożliwia otrzymanie żywicy. Ostatnim ważnym pojęciem, które pojawiło się w normie ISO 9235:2013 jest oleogumożywica. Jest to wydzielina składająca się głównie ze związków żywicznych, gum i pewnych ilości związków lotnych, na przykład mirry, olibanum, galbanum. Natomiast guma to wydzielina składająca się głównie z polisacharydów [4].

3. BEZPIECZEŃSTWO STOSOWANIA ZWIĄZKÓW ZAPACHOWYCH

Balsamy i żywice naturalne są bardzo popularnymi składnikami wyrobów perfumeryjnych. Związane jest to z obecnością we wspomnianych wydzielinach rozmaitych związków zapachowych. Niektóre z nich mogą być źródłem potencjalnych alergii kontaktowych. Wyniki badań przeprowadzonych w krajach Unii Europejskiej wykazały, że około 1–9% populacji zamieszkującej ten obszar to osoby uczulone na niektóre substancje zapachowe [5].

Pierwsze informacje dotyczące występowania alergii w kontakcie z niektórymi związkami zapachowymi pojawiły się już w połowie ubiegłego stulecia. Dotyczyły one głównie aldehydu cynamonowego. Jednak rosnąca liczba informacji o tego typu dolegliwościach w kontakcie z innymi substancjami zapachowymi wymusiła na organach ustawodawczych opracowanie reguł dotyczących stosowania powyższych związków chemicznych. W 2003 roku opublikowana została lista 26 substancji z grupy związków zapachowych uznanych za potencjalne alergeny (załącznik III do obowiązującej wówczas ustawy kosmetycznej). Celowo użyto określenia potencjalne alergeny, ponieważ tylko niewielki odsetek konsumentów jest na nie uczulonych (czasem tylko na jedną z nich). Jeśli substancje te znajdują się w produkcie końcowym w stężeniach wyższych niż 0,01% (w przypadku preparatów zmywalnych, mających jedynie krótki kontakt ze skórą człowieka) i 0,001% (w produktach niezmywalnych, pozostających na skórze), umieszczenie ich na etykiecie produktu jest obowiązkowe [6]. Umieszczenie na etykiecie opakowania informacji o obecności substancji zapachowych uważanych za potencjalne alergeny umożliwia osobom uczulonym na nie uniknąć niejednokrotnie poważnych problemów zdrowotnych. Związki zapachowe uznane jako potencjalne alergeny podzielono na dwie podgrupy A i B. W pierwszej umieszczono związki zapachowe, które na podstawie istniejącego stanu wiedzy są najczęściej wymieniane jako dobrze rozpoznane alergeny wśród konsumentów. Natomiast w podgrupie B znalazły się substancje zapachowe, które rzadziej wymieniane są w różnego rodzaju opracowaniach jako czynniki wywołujące odczyny alergiczne [7]. W podgrupie A znalazły się:

- aldehyd pentylocynamonowy (inaczej aldehyd amylocynamonowy),
- alkohol pentylocynamonowy (inaczej alkohol amylocynamonowy),
- alkohol benzylowy,

- salicylan benzylu,
- alkohol cynamonowy,
- aldehyd cynamonowy,
- cytral,
- kumaryna,
- eugenol,
- geraniol,
- hydroksycytronelal,
- aldehyd hydroksymetylopentylocykloheksenokarboksylowy (inna jego nazwa to Lyral).

Natomiast podgrupa B zawiera:

- alkohol anyżowy,
- benzoesan benzylu,
- cynamonian benzylu,
- cytronelol,
- farnezoł,
- aldehyd heksylcynamonowy,
- aldehyd 2-(4-tert-butylobenzyl)propionowy (zwany również aldehydem liliowym),
- d-limonen,
- linalol,
- węglan metyloheptynu,
- 3-metylo-4-(2,2,6-trimetylo-2-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on (inaczej α -izometylojonon).

Na liście znalazły się również ekstrakt z mchu dębowego oraz ekstrakt z mchu drzewnego.

Opublikowanie listy 26 substancji uważanych za potencjalne alergeny nie zakończyło prac nad wpływem związków zapachowych obecnych w produktach kosmetycznych na występowanie alergii kontaktowych. Opierając się na danych dermatologicznych, Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumenta (SCCS) zidentyfikował (włącznie z 26 wcześniejszymi) 82 substancje jako potencjalne czynniki uczulające. Komitet rekomendował umieszczanie informacji o tych składnikach na etykietach produktów w celu poinformowania konsumentów o ich obecności [8]. Dalsze prace spowodowały usunięcie z listy 26 potencjalnych alergenów dwóch pozycji. Pierwszym związkiem był aldehyd hydroksymetylopentylocykloheksenokarboksylowy (Lyral lub HICC). W Rozporządzeniu Komisji (UE) 2017/1410 z dnia 2 sierpnia 2017 roku zawarto informację, że związek ten nie powinien być stosowany w produktach kosmetycznych, ponieważ jest on substancją zapachową, która wywołała największą liczbę przypadków alergii kontaktowych w ostatnich latach. W związku z tym trafił on do załącznika III rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009. Aby producenci i dystrybutorzy dostosowali się do zmienionego prawa, ustanowiono okresy przejściowe. Od dnia 23 sierpnia 2019 roku nie wprowadzano do obrotu w Unii nowych produktów kosmetycznych zawierających Lyral,

natomiast od dnia 23 sierpnia 2021 niedostępne są już w obrocie w UE produkty kosmetyczne zawierające ten związek [9]. Drugą substancją zapachową był aldehyd 2-(4-tert-butylobenzylo)propionowy (aldehyd liliowy, Lilial) [10]. Na mocy Rozporządzenia Komisji (UE) 2021/1902 z dnia 29 października 2021 roku związek ten został zakazany do stosowania w kosmetykach. Lilial dodano do załącznika II Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009, wskazując, że jest to związek chemiczny należący do grupy substancji rakotwórczych, mutagennych bądź też działających szkodliwie na rozrodczość. Zakaz stosowania i udostępniania produktów kosmetycznych z Lilialem zaczął obowiązywać od 1 marca 2022 roku [11].

Od tego momentu producenci kosmetyków mieli więc obowiązek wymieniania na etykietach 24 alergenów z listy opublikowanej w 2003 roku. Jednak największa zmiana miała miejsce w 2023 roku. Wtedy to pojawiło się Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/1545 z dnia 26 lipca 2023 roku zmieniające rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 w odniesieniu do oznakowania alergenów zapachowych w produktach kosmetycznych [12]. Wprowadziło ono nakaz oznakowania 56 nowych (dodatkowych) alergenów zapachowych, które jednoznacznie wywołują alergie u ludzi, a nie są obecnie objęte wymogiem indywidualnego oznakowania. W związku z nowymi zmianami obecnie lista alergenów liczy 80 pozycji (24 opublikowane w 2003 roku oraz 56 w 2023 roku). Jednocześnie Komisja Europejska wyznaczyła okres przejściowy, w którym producenci kosmetyków będą mieli czas na dostosowanie się do nowego prawa. I tak 31 lipca 2026 roku upływa czas na wprowadzanie do obrotu kosmetyków niespełniających nowych wymagań, natomiast 31 lipca 2028 roku na wycofanie z obrotu produktów kosmetycznych, które nie spełniają nowych wymogów [13].

Przy rekomendacjach wydawanych w sprawie bezpieczeństwa substancji zapachowych Komitet Naukowy ds. Bezpieczeństwa Konsumenta (SCCS) współpracuje z Międzynarodowym Stowarzyszeniem Substancji Zapachowych (The International Fragrance Association – IFRA). IFRA jest oficjalną organizacją światowego przemysłu perfumierskiego powstałą w celu zagwarantowania bezpieczeństwa stosowania związków zapachowych w różnych produktach. Stowarzyszenie to zostało założone przez przedstawicieli przemysłu wytwarzającego substancje zapachowe w 1973 roku w Genewie. Założycielami IFRA są koncerny: Firmenich, Givaudan, International Flavors & Fragrances (IFF), Robertet, Symrise (firma powstała w 2003 roku z połączenia Haarmann & Reimer i Dragoco) i Takasago. Misją stowarzyszenia jest reprezentowanie zbiorowych interesów branży i promowanie bezpiecznego stosowania i korzystania ze związków zapachowych [14]. Na podstawie analizy wszystkich dostępnych informacji zarówno opublikowanych, jak i nieopublikowanych, na temat substancji zapachowych powstają tzw. standardy IFRA. Dla każdego związku podane są zalecane maksymalne ilości, jakie mogą być stosowane w zależności od kategorii wyrobu, w którym mają się znaleźć [15]. Powstają listy substancji zabronionych i ograniczonych do stosowania w kompozycjach zapachowych, które są na bieżąco aktualizowane.

4. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH ŻYWIC I BALSAMÓW NATURALNYCH

Zmianą naturalnego zapachu człowieka i otoczenia, w którym przebywał, ludzkość interesowała się już od czasów biblijnych. Badania archeologiczne wykazały, że pierwsze perfumy były stosowane w starożytnym Egipcie już 3000 lat p.n.e. Jedną z grup surowców używanych do ich wytwarzania były rozmaite wydzieliny roślin, wśród których ważną część stanowiły balsamy i żywice. Sztuka perfumierska w starożytnym Egipcie była na bardzo wysokim poziomie. Świadczy o tym fakt, że gdy archeolodzy otworzyli grobowiec Tutanchamona w 1922 roku, odkryli maść, która nadal pachniała [16]. Pierwszą udokumentowaną formą perfum były kadzidła stosowane do obrzędów religijnych w Mezopotamii (około 2000 lat p.n.e.) [17]. Najpopularniejszą żywicą tamtych czasów była mirra, która pochodziła z Gileadu (region na wschód od Jordanu). Dużą popularność jako składniki kompozycji zapachowych balsamy i żywice zdobyły w krajach arabskich. Prym w tym wiodły różne gatunki mirry (mirra tradycyjna i mirra słodka, znana obecnie pod nazwą opoponaks), olibanum (głównie olibanum Cartera) oraz wydzieliny, takie jak styraks lekarski oraz storaks [18, 19]. Jednym ze skutków podbojów geograficznych było pojawienie się na rynku europejskim różnego rodzaju surowców, które nie były pierwotnie obecne na Starym Kontynencie oraz w północnej Afryce i Azji. Skorzystał na tym także przemysł perfumeryjny, dla którego dostępne stały się nowe mieszaniny zapachowe, w tym także balsamy i żywice (na przykład balsamy Tolu, Peru oraz kopaiba). Pomimo upływu kilku tysięcy lat tytułowe surowce naturalne są nadal bardzo popularnymi składnikami wyrobów perfumeryjnych. Dotyczy to nie tylko tych o ugruntowanej od wieków pozycji, ale także nowych, które pojawiły się na rynku surowców perfumeryjnych pod koniec XX i w pierwszych dziesięcioleciach XXI wieku. Do listy znanych balsamów i żywic dołączyły między innymi czarne olibanum czy też mirra namibijska.

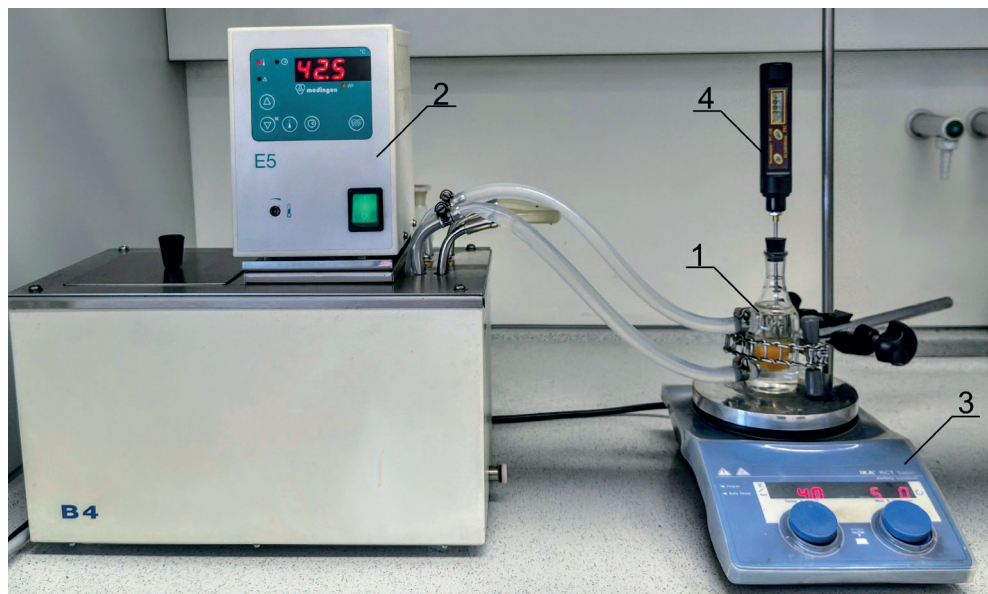


Il. 1. Zdjęcia balsamów i żywic opisanych w monografii – część I



Il. 2. Zdjęcia balsamów i żywic opisanych w monografii – część II

W niniejszym rozdziale zaprezentowano krótką charakterystykę wybranych balsamów i różnych odmian żywic naturalnych oraz ich zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Zdjęcia omawianych naturalnych wydzielin drzew i krzewów przedstawiono na il. 1–3. Scharakteryzowano przykładowe handlowe olejki eteryczne, rezynoidy, absoluty oraz ekstrakty otrzymane z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Dla porównania, w laboratorium Katedry Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki otrzymano ekstrakty etanolowe dla wszystkich opisanych wydzielin naturalnych. Układ do ekstrakcji, zaprezentowany na il. 4, składał się ze szklanego ekstraktora z płaszczem grzewczym (1), ultratermostatu (2), mieszadła magnetycznego (3) oraz termometru (4). Do ekstraktora wiano 5 m³ bezwodnego etanolu (99,9%). Po ogrzaniu rozpuszczalnika do temperatury 40°C dodano do niego 0,5 g balsamu lub żywicy (w przypadku zastosowania stałych surowców przed dodaniem zostały one zmielone). Zawartość ekstraktora mieszano przez 2 h w temperaturze 40°C. Po zakończeniu procesu mieszaninę przeniesiono do zlewki i ochłodzono. Wytrącony osad odwirowano. Otrzymany alkoholowy ekstrakt przelano do fiolki, umieszczono na tacy autosamplera i analizowano z zastosowaniem chromatografu gazowego Bruker 430-GC wyposażonego w kolumnę kapilarną VF-1MS (15 m × 0,25 mm × 0,25 μm) i detektor FID. Związki były identyfikowane na podstawie wcześniej wykonanej kalibracji.



Il. 3. Zdjęcie stanowiska do otrzymywania ekstraktów etanolowych z balsamów i żywic naturalnych.

- 1 – szklany ekstraktor z płaszczem grzewczym, 2 – ultratermostat,
3 – mieszadło magnetyczne, 4 – termometr

4.1. BALSAM TOLU

Balsam pozyskiwany jest z drzewa balsamowego (*Myroxylon balsamum* (L.) Harms), zwanego również woniawcem balsamowym, rośliny zaliczanej do rodziny bobowatych (*Fabaceae* Lindl.). Drzewo balsamowe występuje na terenie Meksyku, Gwatemali, Belize, Hondurasu, Salwadoru, Nikaragui, Kostaryki, Panamy, Wenezueli, Kolumbii, Ekwadoru, Peru, Boliwii, Brazylii oraz Gujany (il. 4) [20, 21].

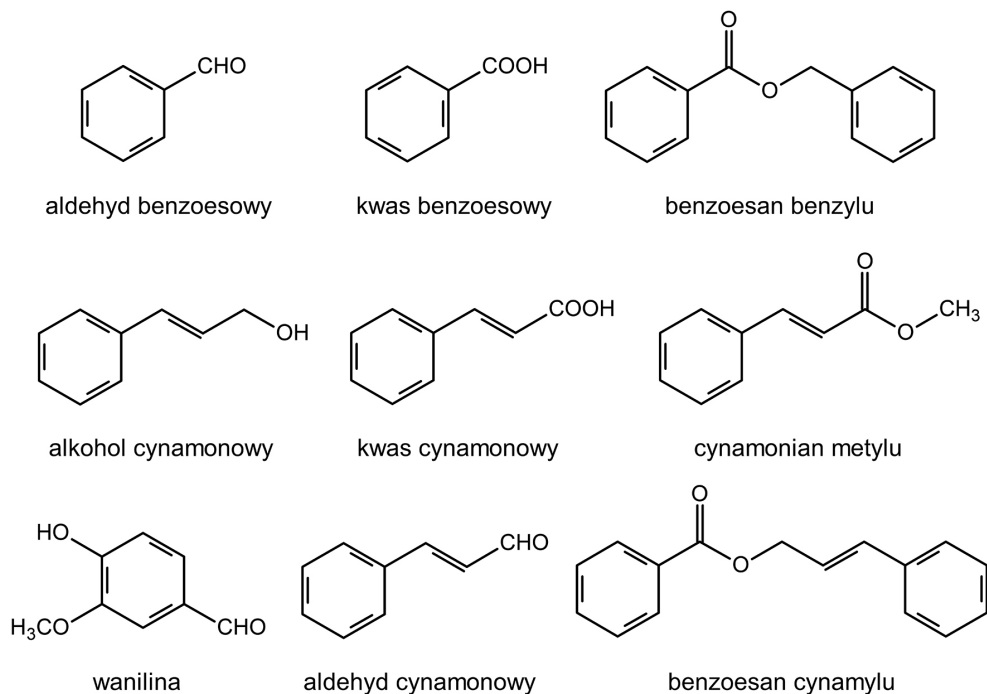


Il. 4. Mapa występowania drzewa balsamowego (woniawca balsamowego)

Nazwa rodzaju *Myroxylon* pochodzi z języka greckiego od słów *myron* oznaczającego perfumy lub słodki olejek i *xylon* – drewno [21]. Nazwa balsamu wywodzi się od nazwy miasta położonego na wybrzeżu Morza Karaibskiego w północnej części

Kolumbii. Obszar ten w czasach prekolumbijskich był zamieszkiwany przez plemię Tolú, które jako pierwsze stosowało omawiany balsam w celach leczniczych i do aromatyzowania potraw. Pierwsze opublikowane informacje o opisanych powyżej zastosowaniach pojawiły się w Brytyjskiej Farmakopei z 1820 roku. [22].

Balsam Tolu jest pozyskiwany między grudniem a kwietniem z drzew mających co najmniej 5 lat. W korze i bieli drewna wykonuje się nacięcia, którymi spływa jasnobrązowa ciecz. Jest ona zbierana do przymocowanych do pnia metalowych puszek lub miseczek. Otrzymany balsam jest gęstą, żywiczną mieszaniną o półpłynnej konsystencji. Krzepnie on pod wpływem powietrza i z czasem staje się kruchym ciałem stałym o ciemnobrązowym zabarwieniu. Balsam Tolu ma przyjemny, słodkawy, aromatyczny, waniliowy aromat [23, 24]. Głównymi związkami chemicznymi odpowiedzialnymi za zapach są: aldehyd benzoesowy, wanilina, kwas benzoesowy, benzoesan benzylu, alkohol cynamonowy, kwas cynamonowy, aldehyd cynamonowy, kwas cynamonowy, cynamonian metylu oraz benzoesan cynamylu (il. 5) [21, 25, 26].



Il. 5. Wybrane związki zapachowe występujące w balsamie Tolu

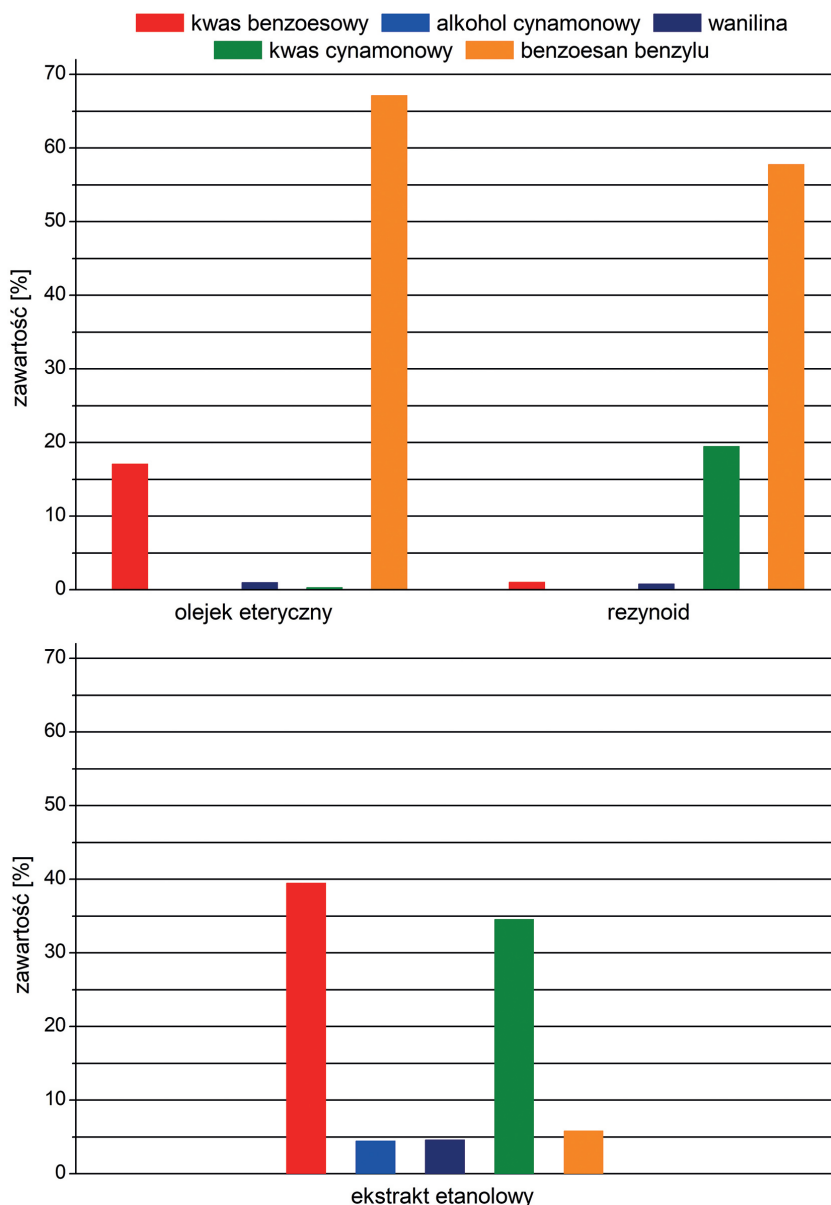
Obecnie większość balsamu Tolu pochodzi z terenów Kolumbii i Wenezueli [1]. Jest on używany w leczeniu ran, wrzodów i świerzbu, a także w balsamach i odżywkach do włosów, produktach przeciwłupieżowych, mydłach, dezodorantach, kremach, lotionach, sprayach i tabletkach na przeziębienie [21, 22]. Jest on również składnikiem

produktu znanego pod nazwą Friar's Balsam (balsam braciszka lub zakonnika), który jest stosowany do inhalacji parowych. Występuje również w preparatach chroniących skórę przed promieniowaniem UV. Balsam Tolu ma bowiem wysoki współczynnik ochrony przeciwsłonecznej (FPS) w porównaniu z kwasem aminobenzoesowym, który jest popularnym składnikiem produktów promieniochronnych [22, 23]. Rzadziej balsam ten stosowany jest w przemyśle spożywczym. Niewielkie jego ilości (maksymalnie kilkanaście procent) są używane do aromatyzowania napojów bezalkoholowych, wyrobów cukierniczych, lodów i gum do żucia [23].

Najpopularniejszym dostępnym w handlu produktem otrzymanym z balsamu Tolu jest olejek eteryczny. Jest on lekko lepłą cieczą o barwie od bursztynowej do czerwono-brązowej. Olejek ma charakterystyczny słodki, balsamiczny aromat z nutami wanilii i cynamonu. Znajduje on zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, głównie w wyrobie wysokiej jakości produktów przemysłu perfumeryjnego. Olejek eteryczny pozyskany z balsamu Tolu tworzy kompozycje zapachowe, między innymi z olejkiem sandałowym, bergamotowym, labdanowym, opoponaksowym, ylangowym oraz nerolowym. Jest często stosowanym składnikiem w kompozycjach kwiatowych, fantazyjnych, tytoniowych, skórzanych, pudrowych i aldehydowych [27, 28]. Olejek eteryczny z balsamu Tolu stosowany jest również do aromatyzowania produktów wypiekanych [21]. Jak można zaobserwować na il. 6, głównym składnikiem w mieszaninie otrzymanej w procesie destylacji z parą wodną jest benzoesan benzylu. Jego zawartość w badanym produkcie przekracza 65%. Poza wspomnianym związkiem zapachowym w składzie olejku eterycznego występują również kwas benzoesowy (niewiele ponad 15%) oraz niewielkie ilości kwasu cynamonowego i waniliny. Handlowy rezynoid otrzymany z balsamu Tolu jest lepkiem ciałem stałym koloru bursztynowego o słodkim, balsamiczno-drzewnym zapachu z nutą waniliową. Rezynoid jest stosowany głównie jako utrwalacz w wodach kolońskich o zapachu cytrusowym, perfumach orientalnych, szyprowych i kwiatowych. Wraz z innymi produktami z balsamu peruwiańskiego, należy on do najciekawszych modyfikatorów egzotycznych zapachów kwiatowych. Podobnie jak w przypadku olejku eterycznego, głównym składnikiem rezynoidu jest benzoesan benzylu. Jednak jego zawartość jest o około 10% niższa niż ma to miejsce w produkcie pozyskanym w procesie destylacji z parą wodną. Poza wspomnianym estrem kwasu benzoesowego w składzie rezynoidu występuje również kwas cynamonowy (prawie 20%) i niewielkie ilości (mniej niż 1%) kwasu benzoesowego oraz waniliny. Etanolowy ekstrakt otrzymany w laboratorium ma brązowe zabarwienie i intensywny waniliowo-cynamonowy zapach. W porównaniu z opisanymi powyżej olejkiem eterycznym i rezynoidem głównymi składnikami otrzymanej mieszaniny są kwas benzoesowy (około 40%) oraz kwas cynamonowy (prawie 35%). Ekstrakt ten zawiera również wanilinę, alkohol cynamonowy oraz benzoesan benzylu (po około 5% każdego związku).

Jak wspomniano powyżej, balsam Tolu obecnie znajduje zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym głównie jako utrwalacz zapachu. Można go znaleźć w wyrobach

takich jak: Gentleman Eau de Parfum (Givenchy), Opium Pour Homme (Yves Saint Laurent), Poison Girl (Dior), Power (Kenzo), Black XS (Paco Rabanne), Acqua di Parma Blu Mediterraneo Mandorlo di Sicilia (Acqua di Parma) oraz Velvet Amber Skin (Dolce&Gabbana).



Il. 6. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, rezynoidzie oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z balsamu Tolu

4.2. BALSAM PERU

Balsam Peru, zwany również peruwiańskim, jest pozyskiwany z drzewa balsamowego odmiany peruwiańskiej (*Myroxylon peruiferum* L.f.), rośliny zaliczanej do rodziny bobowatych (*Fabaceae* Lindl.). Ta odmiana drzewa balsamowego występuje na terenie północnej Argentyny, Boliwii, Brazylii, Kolumbii, Kostaryki, Ekwadoru, Salwadoru, Gujany, Hondurasu, Meksyku, Nikaragui oraz Peru (il. 7) [20].



Il. 7. Mapa występowania drzewa balsamowca peruwiańskiego

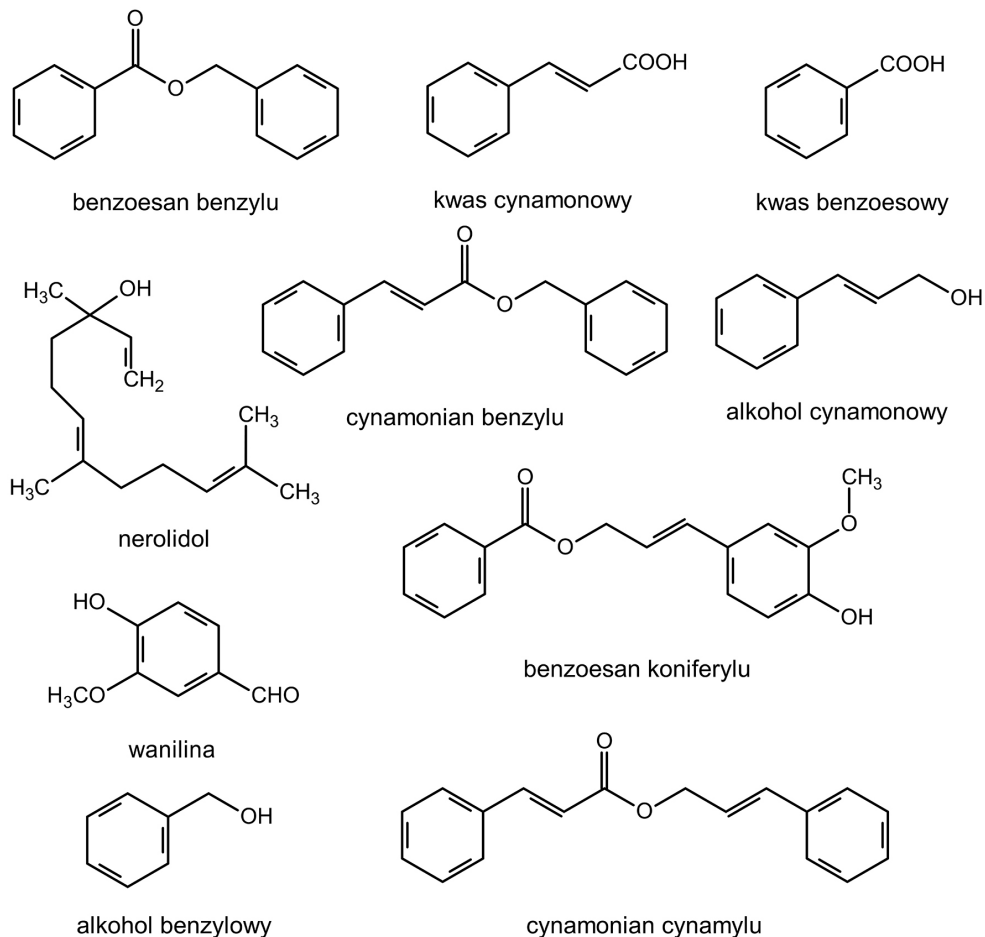
Pierwsze wzmianki o balsamie Peru pojawiły się już w 1565 roku. Hiszpański lekarz i botanik Nicolás Bautista Monardes pisał o drzewie nazywanym przez Indian *xilo*. Rosło ono w Nowej Hiszpanii (a dokładnie na obszarze obecnego Salwadoru

i Hondurasu), jak nazywano tereny obecnej Ameryki Południowej i Środkowej. Z drzewa pozyskiwano balsam, który przewożono do portu w mieście Callao, na terenie dzisiejszego Peru, a następnie drogą morską do Hiszpanii. Stąd też wzięła się nazwa balsamu, która nie miała nic wspólnego z miejscem jego pozyskiwania, a raczej z lokalizacją portu, z którego eksportowano go do Europy [1]. Na kontynencie europejskim balsam Peru ceniony był nie tylko za swój charakterystyczny zapach, ale także ze względu na właściwości lecznicze. W wielu krajach był stosowany jako lek na różnego rodzaju dolegliwości. Używano go w formie czystej, roztworu alkoholowego lub w postaci maści. Stosowany był jako środek antyseptyczny, pasożytołójczy, ochronny i przeciwcierny. Używano go również w leczeniu oparzeń, odleżyn, odmrożeń oraz hemoroidów. Rzadziej był stosowany w formie preparatów do użytku wewnętrznego, głównie jako stymulujący środek wykrztuśny. W XVII wieku pojawił się jako lek w niemieckich aptekach. W 1820 roku balsam peruwiański został opisany w farmakopei w Stanach Zjednoczonych. Informacje o jego leczniczych właściwościach można było znaleźć także w farmakopeach innych krajów (Argentyny, Austrii, Belgii, Brazylii, Chile, Francji, Niemiec, Włoch, Japonii, Meksyku, Holandii i Hiszpanii) [29].

Balsam Peru popularność zdobył nie tylko na kontynencie europejskim, ale także w Azji. Przez port na filipińskiej wyspie Luzon przywożono balsam do Chin oraz Japonii. W krajach tych stał się on bardzo popularnym surowcem stosowanym w medycynie naturalnej [30]. Balsam Peru był również używany do celów religijnych. W XVI wieku papież Pius IV i Pius V ogłosili, że może być on stosowany jako substytut olejów sakramentalnych używanych w trakcie chrztu, święceń i ostatniego namaszczenia. W swoich edyktach władcy Państwa Kościelnego podkreślali, że niszczenie drzew balsamowych jest świętokradztwem [1].

Balsam peruwiański jest zbierany najczęściej w porze suchej przypadającej na okres od grudnia do kwietnia. Rzadziej zbiory prowadzone są w porze deszczowej (od maja do września). Balsam nie wydziela się samoistnie z drzewa. Rodowici mieszkańcy kontynentu amerykańskiego pozyskiwali go uderzając najpierw w korę, a potem w odsłoniętą biel drzewa. Uderzenia powodowały wypływ jasnobrazowego lepkiego płynu. W pień uderzano na wysokości około 30 cm od poziomu gruntu. Metoda ta została zaniechana ze względu na trwałe uszkodzenie pnia powstałe na skutek takiej obróbki. Obecnie zbieracze zwani *balsameros* wspinają się na wysokość ponad 20 metrów, aby naciąć pień, z którego wypływa cenny pachnący płyn. Aby zwiększyć ilość wytwarzanej wydzieliny, zbieracze podgrzewają nacięcia w pniu za pomocą pochodni. Po kilku tygodniach *balsameros* nakładają na nacięcia szmatki, które wchłaniają balsam. Nasycone wydzieliną tkaniny są gotowane i prasowane w celu oddzielenia od nich [1, 31]. Otrzymany surowy balsam jest następnie poddawany ekstrakcji etanolem lub suchej destylacji. Wydajność procesu ekstrakcji wynosi 84% i jest wyższa od wartości uzyskiwanej w przypadku produkcji olejku eterycznego. Z jednego drzewa można uzyskać rocznie od 1,5 do 2,5 kg balsamu przez prawie 30 lat. Obecnie największym jego producentem jest Salwador.

Najważniejszymi związkami chemicznymi z punktu widzenia właściwości zapachowych obecnymi w balsamie Peru są: cynamonian benzylu, benzoesan benzylu, kwas cynamonowy, kwas benzoesowy, benzoesan koniferylu, nerolidol, alkohol benzylowy, wanilina, cynamonian cynamylu oraz alkohol cynamonowy (il. 8) [32, 33].



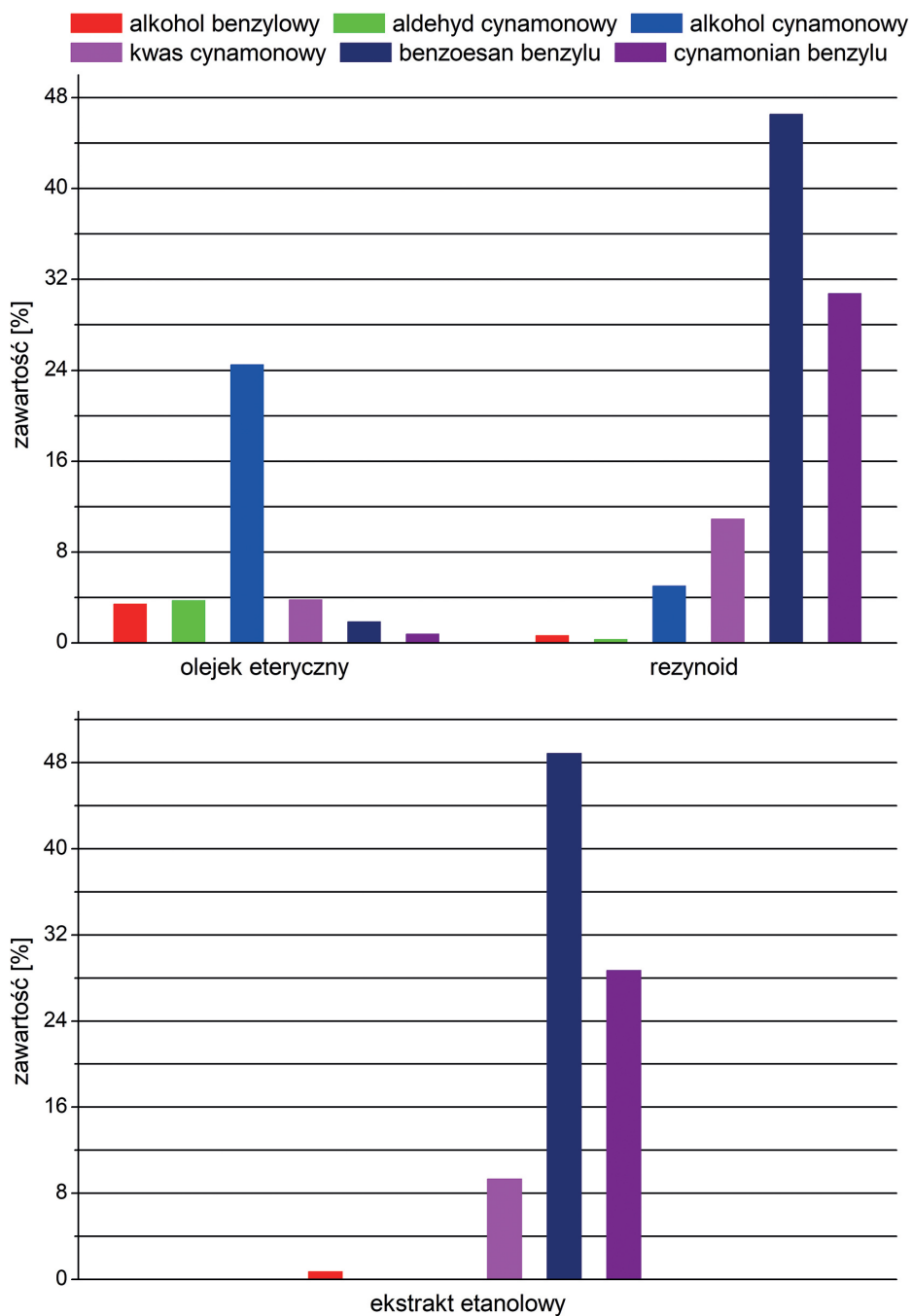
Il. 8. Wybrane związki zapachowe występujące w balsamie Peru

Balsam Peru znajduje głównie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym oraz wytwarzającym związki zapachowe i substancje aromatyzujące. Może być używany jako kompletna mieszanina, którą coraz częściej zastępuje się pojedynczymi składnikami lub frakcjami pozyskiwanymi z balsamu. W przemyśle zapachowym balsam ten może być stosowany w różnych produktach konsumenckich, od preparatów po gołeniu, pieluszek dla niemowląt i pudrów po dezodoranty, pachnące produkty do kąpieli, produkty do włosów i wyroby perfumeryjne. Balsam Peru jest często stosowany

w perfumerii jako utrwalacz zapachu (fiksator). Jednak bardzo ciemny kolor naturalnego produktu jest w wielu przypadkach wadą. Trudności stwarza również nierozpuszczalność niektórych składników balsamu w innych substancjach obecnych w kompozycjach zapachowych. Nadaje to wyrobom perfumeryjnym nieestetyczny wygląd [27]. Balsam Peru można znaleźć również między innymi w tytoniu, kawie i herbacie, gdzie pełni on rolę składnika aromatyzującego [34, 35]. Jednak największym beneficjentem pozostaje przemysł perfumeryjny. Surowy balsam Peru nie jest stosowany w wyrobach perfumeryjnych jako substancja zapachowa od 1982 roku, kiedy to IFRA zakazała jego używania ze względu na często występujące alergie kontaktowe. Obecnie w przemyśle perfumeryjnym używany jest najczęściej olejek eteryczny (klasyczny i redestylowany), rezynoid oraz absolut. Balsam Peru i różne frakcje pozyskiwane z niego uznawane są jako potencjalne alergeny, dlatego powinny być one stosowane w ograniczonych przez prawo ilościach. Ilości te zależne są od typu produktu, w którym jako środek zapachowy są stosowane [35].

Najpopularniejszym dostępnym w handlu produktem pozyskanym z balsamu Peru jest olejek eteryczny. Jest on wytwarzany w procesie tak zwanej suchej destylacji próżniowej z surowego balsamu. W tym przypadku nie jest stosowana klasyczna destylacja z zastosowaniem pary wodnej. Jest to spowodowane wysokimi temperaturami wrzenia składników organicznych balsamu oraz niekorzystnymi stosunkami w mieszaninach dwuskładnikowych para wodna–składniki organiczne. Otrzymany olejek jest bursztynowobrazową, klarowną, oleistą cieczą. Ma on charakterystyczny słodki balsamiczno-korzenny zapach z nutą cynamonu. Olejek z balsamu Peru jest bardzo wszechstronnym składnikiem perfum, który można dodawać do niemal każdego rodzaju bazy perfumowej. Doskonale komponuje się on zarówno z nutami kwiatowymi, jak i balsamicznymi lub korzennymi [27]. Jak można zaobserwować na il. 10, głównym składnikiem handlowego olejku eterycznego otrzymanego z balsamu Peru jest alkohol cynamonowy (około 24%). Poza wspomnianym związkiem w składzie dostępnego w handlu olejku stwierdzono obecność między innymi: alkoholu benzyłowego, aldehydu cynamonowego, kwasu cynamonowego, benzoesanu benzyłu oraz cynamonianu benzyłu. Zawartość każdego ze wspomnianych związków nie przekracza 5% (il. 9).

Z balsamu peruwiańskiego pozyskiwany jest również rezynoid. Jest on ciemnobrazową gęstą, lepką cieczą o słodkim balsamiczno-żywicznym zapachu z nutami pudrowymi, waniliowymi i cynamonowymi. Głównym składnikiem dostępnego w handlu rezynoidu z balsamu Peru jest benzoesan benzyłu, którego zawartość w analizowanym produkcie handlowym wynosi prawie 47%. Drugim związkiem występującym w dużej ilości jest cynamonian benzyłu (niewiele ponad 30%). Produkt ten zawiera również niewiele powyżej 10% kwasu cynamonowego oraz około 5% alkoholu cynamonowego, poniżej 1% alkoholu benzyłowego i aldehydu cynamonowego (il. 10).



Il. 9. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym olejku eterycznym i ekstrakcie etanolowym otrzymanych z balsamu Peru

Natomiast otrzymany w laboratorium ekstrakt z balsamu peruwiańskiego jest lepłą cieczą o zabarwieniu bursztynowobrazowym. Ma on charakterystyczny balsamiczno-żywiczy zapach. Podobnie jak ma to miejsce w handlowym rezynoidzie, związkiem chemicznym, który występuje w największej ilości jest benzoesan benzylu. Zawartość tego estru w badanej próbce wynosi niewiele ponad 48% (il. 10). Otrzymany ekstrakt etanolowy zawiera również cynamonian benzylu w ilości około 32%, kwas cynamonowy (poniżej 8%) oraz alkohol benzylowy (poniżej 1%).

Produkty otrzymane z balsamu Peru można znaleźć w wielu wyrobach perfumeryjnych zarówno uznanych marek, jak i tych należących do tak zwanych niszowych. Wśród produktów tej części przemysłu kosmetycznego można wymienić między innymi: Replica By the Fireplace (Maison Martin Margiela), Velvet Orchid (Tom Ford), Far Away Royale (Avon), Iris Malika (Chopard) oraz Love Eau Intense (Chloé).

4.3. CZARNY STORAJS

Balsam pozyskiwany jest z ambrowca wschodniego (*Liquidambar orientalis* Mill.), zwanego również styrakowcem tureckim, oraz z ambrowca balsamicznego (*Liquidambar styraciflua*), znanego także pod nazwami ambrowiec amerykański, styrakowiec amerykański lub styrakowiec honduraski. Z punktu widzenia botanicznego nazwa styrakowiec nie jest poprawna, ponieważ wspomniane powyżej rośliny należą do rodziny altingiowatych (*Altingiaceae* Horan.), a nie styrakowatych (*Styracaceae* DC. & Spreng.). Obecnie ambrowiec wschodni jest głównie uprawiany na terenie Turcji (il. 10) [20, 36].

Drzewo ambrowca wschodniego współcześnie rośnie na niewielkim obszarze. W 1940 roku uprawy zajmowały powierzchnię około 6300 hektarów. Obecnie jest to tylko niewiele ponad 1000 hektarów. Spadek ten związany był z niekontrolowaną eksploatacją drzewostanu i jego stopniową degradacją. Biorąc pod uwagę zaistniałą sytuację, drzewo ambrowca wschodniego zaliczane jest do tak zwanych roślin reliktowych [37].

Balsam storaks, nazywany słodką gumą (*sweetgum*) oraz ciekłym balsamem (w języku tureckim *Günliük* lub *Sığla*), jest znany ludzkości od czasów starożytnych. Egipcjanie używali go podczas mumifikacji. Storaks był również ważnym towarem handlowym tamtego okresu. Potwierdzają to amfory wypełnione tym balsamem, które wydobyto z zatopionych statków fenickich. Storaksem pochodzącym z Anatolii (obecnie część Turcji) handlowali również starożytni Rzymianie. Karawany kupieckie zwoziły go między innymi do Chin oraz Indii. Ciekły storaks znany był jako „eliksir miłości” egipskiej królowej Kleopatry [38]. Wraz z olibanum, mirrą, labdanum zaliczany jest do składników biblijnych perfum i królewskiego pachnidła z czasów rzymskich [18].

Jednak najważniejsze zastosowanie storaksu wynika z jego właściwości leczniczych. Arabscy medycy byli pierwszymi, którzy zaczęli używać tego balsamu w celach leczniczych zanim pojawiły się jakiegokolwiek informacje pisane o takich możliwościach. Z ich doświadczenia czerpali lekarze greccy i rzymscy [38].



Il. 10. Mapa występowania ambrowca wschodniego

Herodot pisał, że Arabowie palili storaks, aby dym odstraszał węże, gdy zbierali kadzidło (olibanum). Pliniusz Młodszy odnotował w swoich pracach, że odkażali oni wydzieliną z drzewa balsamowca wschodniego swoje domy. Balsam storaks używany był również przez wczesnych arabskich wytwórców perfum [18].

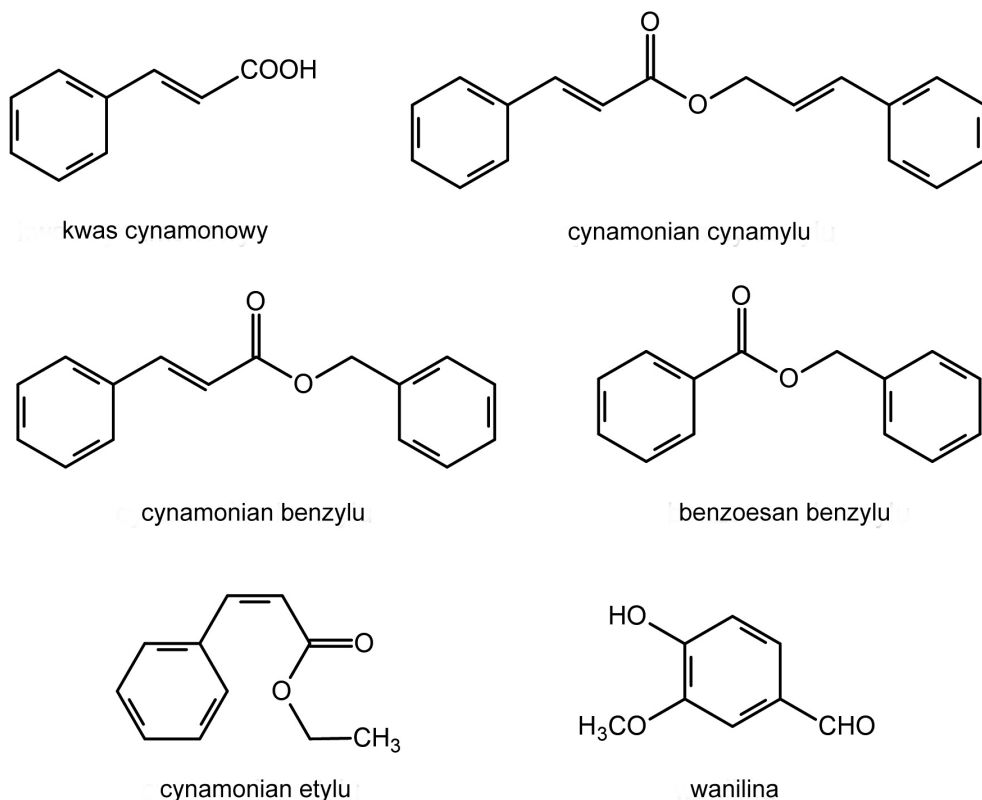
Obecnie ciekły styraks nadal stosowany jest w tureckiej medycynie naturalnej. Używany jest w leczeniu: ran, astmy, zapalenia oskrzeli, chorób górnych dróg oddechowych oraz chorób skóry takich jak świerz. Jest stosowany w postaci inhalacji, proszku, pastylek oraz pomady [38–40].

Balsam pozyskiwany jest od lipca do października. Przed zbiorami ważny jest okres przygotowawczy. Rozpoczyna się on już pod koniec marca. Wtedy to usuwa się korę z części pnia drzewa. Po upływie około 2 miesięcy na odsłoniętej części pnia, metalowym narzędziem przypominającym łyżkę, wykonywane są uszkodzenia (rany). Powstałe rany są otwierane w celu dotarcia do warstwy drewna. Czynność jest powtarzana po tygodniu. Po 2 tygodniach nagromadzona w uszkodzeniach wydzielina jest zbierana poprzez zeskrobywanie jej tym samym przyrządem, którym wykonywano uszkodzenia. Następnie pozyskany balsam, zanieczyszczony fragmentami drewna i miazgi drzewnej mieszany jest ze zmieloną korą. Na tym etapie są dwie możliwości dalszej przeróbki balsamu. Pierwsza polega na zakopaniu otrzymanej mieszanki na kilka miesięcy w celu jej dojrzewania. W ten sposób powstaje silnie pachnący czarny storaks. Drugi wariant zakłada gotowanie otrzymanej mieszanki

zawierającej balsam w wodzie w miedzianych kotłach przez czas od 0,5 do 1,5 godziny. Następnie storaks oddzielany jest od zanieczyszczeń z zastosowaniem pras filtracyjnych. Pozostałe po procesie wióry drzewne, zawierające niewielkie ilości balsamu, są suszone i używane do produkcji kadzidełek [37, 41]. Otrzymany balsam jest oleistą cieczą o kolorze od ciemnoczerwonego do brązowego i charakterystycznym słodkim, drzewno-balsamicznym zapachu z wyraźną nutą cynamonową.

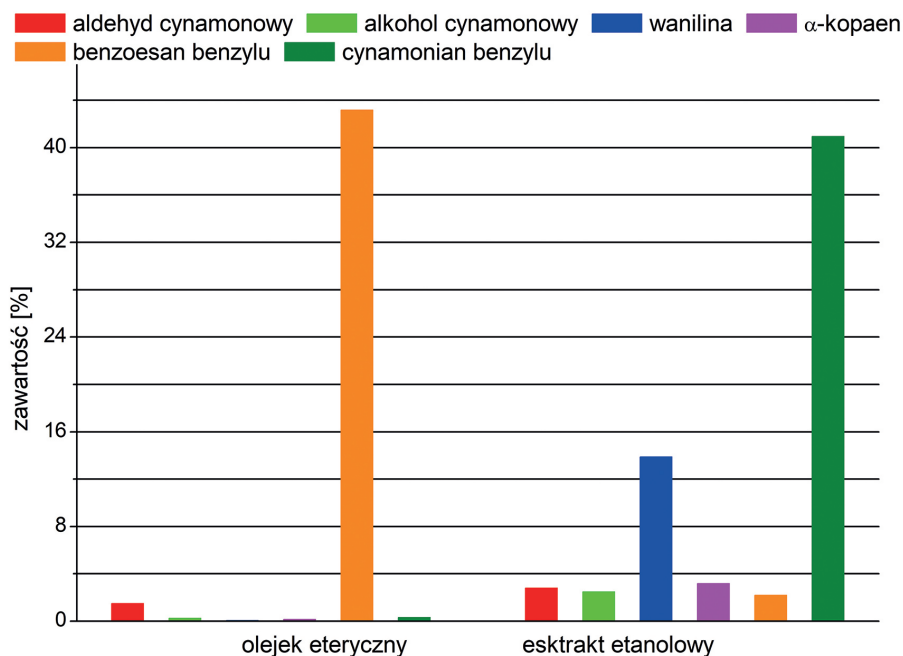
Wspomniany powyżej spadek powierzchni upraw drzewa balsamowca wschodniego przyczynił się również do gwałtownego zmniejszenia ilości pozyskiwanego balsamu storaks. W 1950 roku wielkość produkcji tej wydzieliny wynosiła 180 ton. Obecnie według szacunkowych danych jest to od 1 do 4 ton [36, 37].

Ze względu na przyjemny zapach storaks znajduje zastosowanie jako kadzidło, dodatek do tytoniu oraz w produkcji mydeł. Jednak jego głównym beneficjentem jest przemysł perfumeryjny, gdzie storaks używany jest jako uzupełnienie lub alternatywa dla wanilii, ambry lub benzoiny. Omawiany balsam w swoim składzie zawiera substancje zapachowe, takie jak kwas cynamonowy, cynamonian cynamylu, cynamonian benzylu, benzoesan benzylu i wanilina (il. 11) [42].



Il. 11. Wybrane związki zapachowe występujące w balsamie czarnego storaksu

Jednym z dostępnych w handlu produktów pozyskanych z balsamu storaks jest olejek eteryczny. Olejek ten jest lepłą cieczą o bursztynowobrazowym zabarwieniu i charakterystycznym dymno-żywicznym zapachu z nutami skórzanymi oraz balsamicznymi. Olejek eteryczny z balsamu storaks jest stosowany w wielu rodzajach perfum kwiatowych na przykład o wiodącym zapachu bzu, hiacynta, kwiatu jabłoni oraz goździka. W kompozycjach zapachowych doskonale łączy się z kumaryną i jej pochodnymi, aldehydem anyżowym, jononami i metylojononami oraz olejkiem ylangowym [27]. Jak można zaobserwować na il. 12, głównym składnikiem opisywanego olejku jest benzoesan benzylu. Jego zawartość w analizowanym handlowym produkcie wynosi poniżej 44%. W składzie olejku stwierdzono również obecność niewielkich ilości aldehydu benzoesowego, alkoholu cynamonowego, wanilina i α -kopaenu oraz cynamonianu benzylu. Natomiast olejek eteryczny nie zawiera waniliny (il. 12).



Il. 12. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym olejku eterycznym i ekstrakcie etanolowym otrzymanych z balsamu czarnego storaksu

Otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy z balsamu storaks jest lekko lepłą cieczą. Ma on czerwono-brązowy kolor oraz charakterystyczny żywiczno-balsamiczny zapach z wyczuwalną nutą wanilii. W odróżnieniu od handlowego olejku eterycznego, głównym jego składnikiem jest cynamonian benzylu. Jego zawartość jest zbliżona do tej, jaką w olejku eterycznym obserwowano dla benzoesanu benzylu. Natomiast wspomniany ester kwasu benzoesowego również występuje w analizowanej próbce

w ilości niewiele ponad 2%. Wyczuwalna intensywna woń waniliny w pozyskanym ekstrakcie nie jest przypadkowa. Związek ten w otrzymanej mieszaninie laboratoryjnej jest obecny w ilości wynoszącej około 14%. Ekstrakt w swoim składzie zawiera również aldehyd benzoesowy, alkohol cynamonowy oraz α -kopaen. Jednak zawartość każdego z tych związków nie przekracza 4% (il. 12).

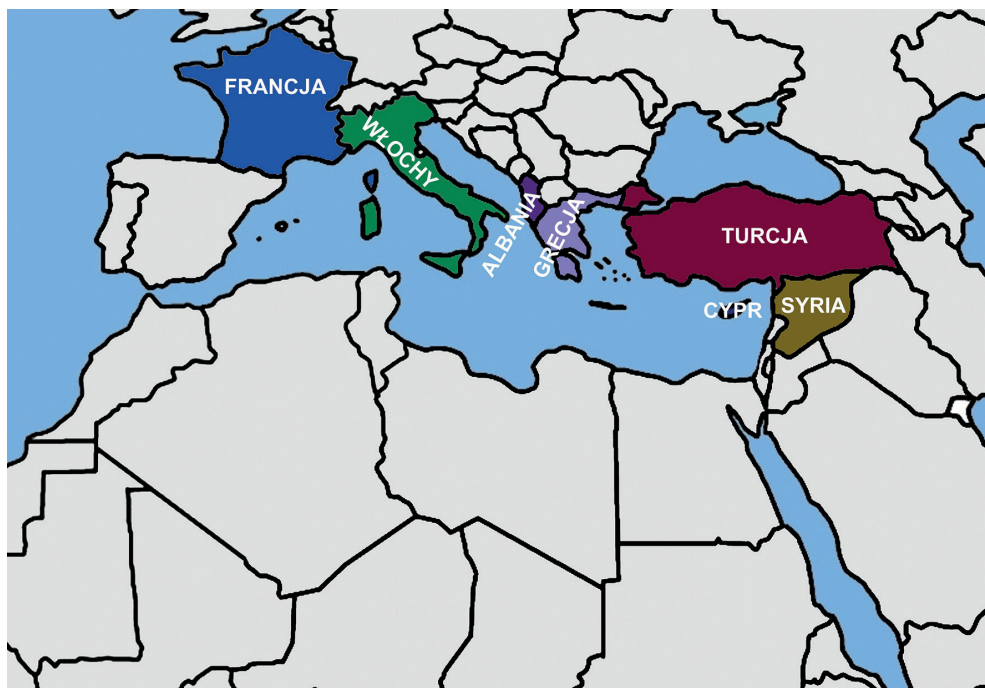
Ze względu na przyjemny zapach balsam storaks i produkty pozyskiwane z niego są używane w produkcji perfum, a ponadto jako stabilizatory i utrwalcze zapachów w kosmetykach. W przypadku wyrobów perfumeryjnych jest on składnikiem obecnym w niewielkiej liczbie wyrobów perfumeryjnych. Są to głównie produkty tak zwanych marek niszowych, wśród których można wymienić: Solaire (COS), Homem Elo (Natura), Ekos Estoraque 2021 (Natura), Greenade (Rosae Virtus) oraz Burnana (OM Parfum) [28].

4.4. STYRAKS

Balsam, nazywany również stałym storaksem, pozyskiwany jest ze styrakowca lekarskiego (*Styrax officinalis* L.), drzewa należącego do rodziny styrakowatych (*Styracaceae* DC. & Spreng.). Jest to roślina występująca na terenie Albanii, Cypru, Włoch, Turcji, Syrii, Grecji. Można ją również spotkać we Francji (il. 13) [20]. Ze względu na powszechne występowanie styrakowca lekarskiego, został on zaklasyfikowany jako roślina „najmniejszej troski” na Czerwonej Liście Gatunków Zagrożonych IUCN (The International Union for Conservation of Nature – Międzynarodowa Unia Ochrony Przyrody) [43].

W różnych źródłach literaturowych wydzielina ze styrakowca lekarskiego nazywana jest żywicą, chociaż biorąc pod uwagę skład chemiczny, jest to balsam. Styraks znany był już w starożytności. Egipcjanie, Jończycy, Fenicjanie i Rzymianie stosowali go w celach leczniczych [44]. W medycynie używano nie tylko balsamu, ale także nasion, kwiatów oraz owoców [45]. Styrakowiec lekarski był stosowany w medycynie ludowej w leczeniu dolegliwości zdrowotnych, takich jak bóle nerek i pęcherza moczowego, zapalenie oka, bóle zębów, ostre bóle uszu, hemoroidy, obrzęki, apopleksja, trąd, owrzodzenia skóry, świerzb, choroby dróg oddechowych, wysypka skórna oraz błonica [46]. Z powodu rzadkiego występowania balsam pozyskiwany ze styrakowca lekarskiego był cennym surowcem naturalnym. Potwierdza to specjalny edykt wydany w 301 roku przez rzymskiego cesarza Dioklecjana, w którym to dokumencie ustanowił maksymalną cenę za 1 funt styraksu na poziomie 500 denarów. Dla porównania, maksymalna cena opisanego w poprzednim rozdziale storaksu została ustalona na 200 denarów za 1 funt. Wysoka cena balsamu z drzewa styrakowca lekarskiego umożliwiała Cesarstwu Rzymskiemu czerpanie ogromnych zysków z eksportu tego surowca naturalnego, głównie do Afryki oraz Azji [41]. Ponieważ większość styraksu, który był w tamtych czasach dostępny w handlu pochodziła z Lewantu (tereny leżące na wschodnim azjatyckim wybrzeżu Morza Śródziemnego), balsam ten nazywano

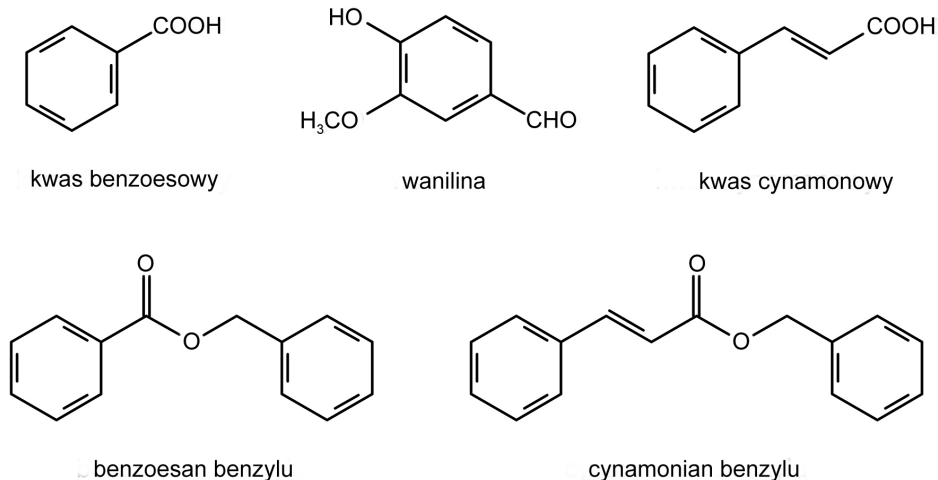
lewantyńskim [43]. Wydzielina pozyskana ze styrakowca lekarskiego była również stosowana w świątyniach chrześcijańskich podczas różnych obrzędów religijnych. Na początku IV wieku Konstantyn Wielki podarował Bazylicę św. Piotra w Rzymie 50 funtów styraksu (otrzymywanego ze styrakowca lekarskiego) oraz 150 funtów storaksu (pozyskanego z ambrowca wschodniego) [41].



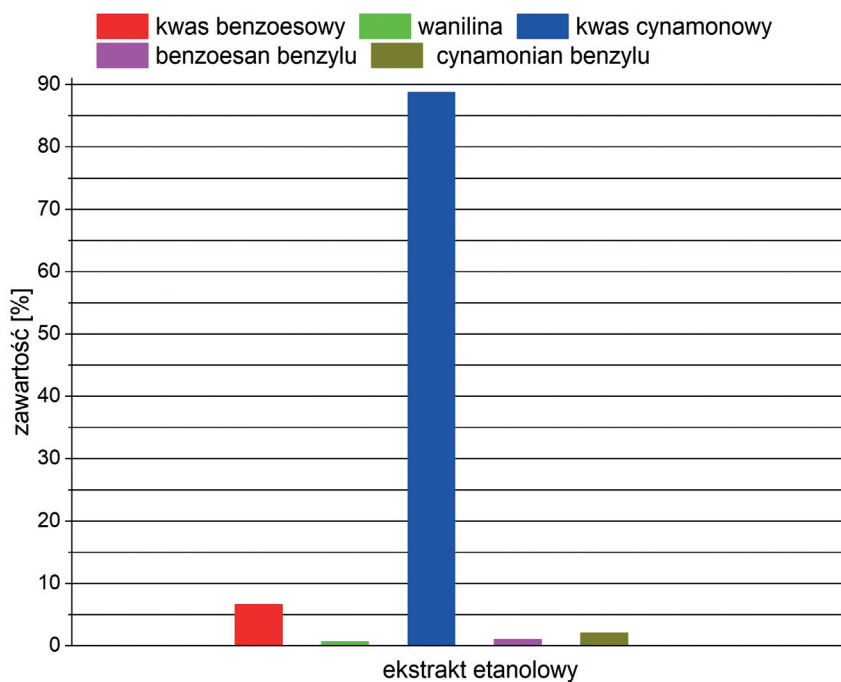
Il. 13. Mapa występowania drzewa styrakowca lekarskiego

Obecnie styrakowiec lekarski jest często uprawiany jako roślina ozdobna, ceniona zwłaszcza ze względu na kwiaty o słodkim zapachu. Owoce są używane jako koraliki w różańcach, natomiast drewno jest stosowane do produkcji węgla drzewnego [43]. Ponadto w kilku krajach muzułmańskich styraks jest używany do produkcji paciorków modlitewnych, kadzideł oraz przez lokalną ludność w celach leczniczych [44].

Balsam pozyskiwany jest poprzez nacinanie kory drzewa i zbieranie wysuszonego soku. Styraks ma słodki, balsamiczny zapach, często porównywany do wanilii [47]. Oprócz wspomnianych powyżej zastosowań styraks jest również używany do produkcji wyrobów perfumeryjnych [43]. Jednak jest on mniej popularny w tego typu produktach niż inne wydzieliny naturalne ze styrakowców, takie jak benzoës syjamski i benzoës sumatrzański. Wśród związków zapachowych odpowiedzialnych za zapach w składzie balsamu styraks stwierdzono obecność między innymi alkoholu benzylowego, kwasu benzoësowego, kwasu cynamonowego, cynamonianu etylu oraz waniliny (il. 14) [48].



Il. 14. Wybrane związki zapachowe występujące w styraksie



Il. 15. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w ekstrakcie etanolowym otrzymanym z balsamu styraks

Ze styraksu otrzymywane są olejki eteryczne (w klasycznej destylacji z parą wodną oraz w tak zwanej suchej destylacji), absoluty (klasyczny i o obniżonej zawartości styrenu), ekstrakt CO₂ oraz rezynoid.

Ekstrakt etanolowy otrzymany ze styraksu jest przezroczystą cieczą koloru żółtego. Ma on charakterystyczny cynamonowy zapach. Głównym składnikiem ekstraktu jest kwas cynamonowy. Zawartość tego związku zapachowego w analizowanej próbce wynosi prawie 90%. Jak można zaobserwować na il. 15, w produkcie ekstrakcji jest obecny również kwas benzoesowy (w przybliżeniu 6%), wanilina, benzoesan benzylu oraz cynamonian benzylu (w sumie około 5%).

Styraks lekarski i produkty otrzymywane z niego znajdują zastosowanie głównie w przemyśle perfumeryjnym. Można je znaleźć w takich wyrobach jak: Old Fashioned (Kilian), Replica Jazz Club (Maison Martin Margiela), Elixir Charnel Oriental Brulant (Guerlain), Boss Intense Shimmer Edition (Hugo Boss), Velvet Exotic Leather (Dolce&Gabbana) oraz A*Men Stellar (Mugler).

4.5. BENZOES SYJAMSKI

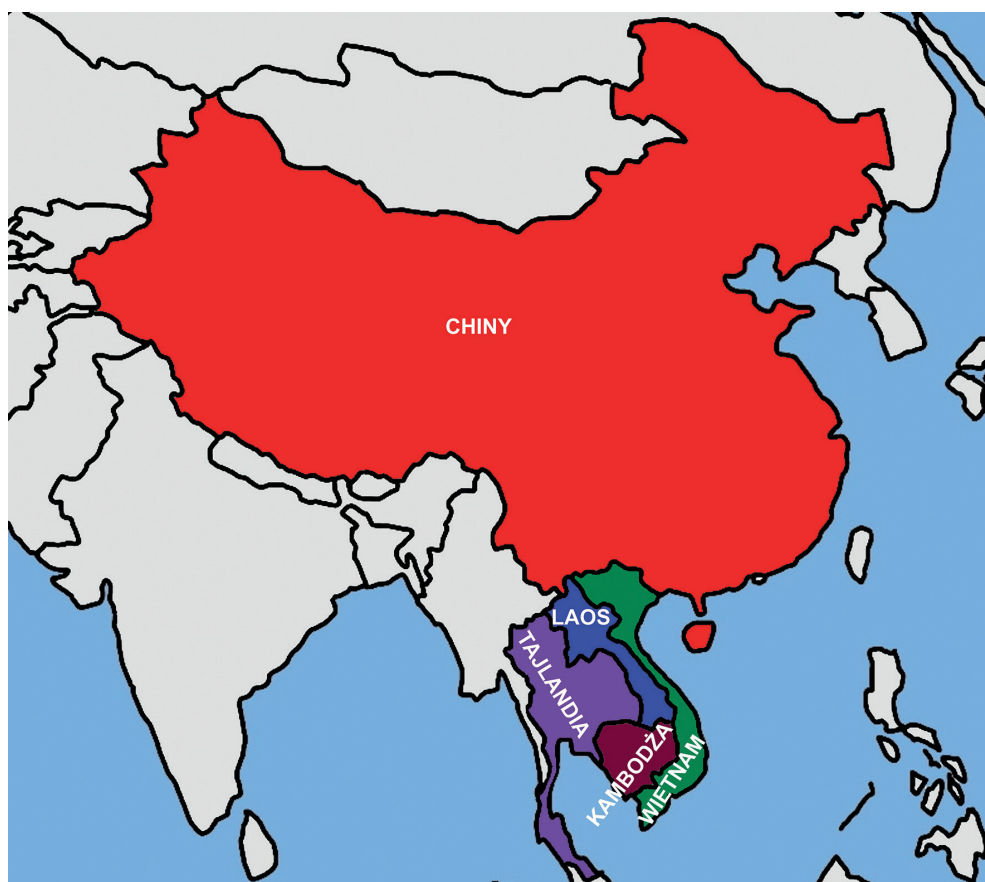
Oleożywica jest otrzymywana ze styrakowca tonkińskiego (*Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich), zwanego inaczej tajskim lub syjamskim (Syjam to dawna nazwa Tajlandii), rośliny należącej do rodziny styrakowatych (*Styracaceae* DC. & Spreng.). Drzewo to rośnie na obszarze Chin, Kambodży, Laosu, Tajlandii oraz Wietnamu (il. 16) [20].

Benzoes syjamski bardzo często nazywany jest żywicą, jednak biorąc pod uwagę jego skład chemiczny, zalicza się go do grupy oleożywic zwanych balsamami. W literaturze można się również spotkać z określeniem żywica balsamiczna.

Jak wiele innych wydzielin naturalnych z drzew i krzewów, również benzoes syjamski był pierwotnie stosowany w medycynie naturalnej. Łagodził on ból w klatce piersiowej i brzuchu. Balsam ten był używany w leczeniu reumatyzmu, kaszlu, przeziębieniu, bólu brzucha, zgagi, apopleksji, zawrotów głowy i drgawek. We współczesnych lekach benzoes syjamski jest składnikiem preparatów do inhalacji z parą wodną, mających za zadanie łagodzenie kaszlu, zapalenia krtani i oskrzeli oraz schorzeń górnych dróg oddechowych. Balsam pozyskiwany z pnia styrakowca tonkińskiego ma właściwości antyseptyczne. Jest on również składnikiem maści do skóry firmy Purol, która jest stosowana do zmiękczenia i nawilżania suchej skóry oraz łagodzenia alergii skórnych. Nalewki i balsamy z oleożywicy syjamskiej są stosowane w miejscowym leczeniu ran [49].

Najważniejszym produktem otrzymanym ze styrakowca tonkińskiego jest balsam. Pozyskiwanie benzoesu syjamskiego rozpoczyna się od wykonania nacięć na pniu drzewa. Zależnie od lokalizacji zbiory są prowadzone w różnych okresach. Na przykład w Laosie w niektórych regionach nacięcia wykonuje się na przełomie lipca i sierpnia lub października i listopada, a balsam zbiera się odpowiednio na przełomie grudnia i stycznia lub w marcu. Ważny jest również wiek drzew. W przypadku lasów naturalnych pozyskiwanie balsamu rozpoczyna się pomiędzy 3 a 5 rokiem życia, natomiast w lasach odtworzonych – między 6 a 8. Pozwala to na produkcję wydzielin przez okres do 4 lat lub dłużej [50]. Zbieracze wykonują nacięcie o szerokości 8–10 cm i długości 5–6 cm

w pniu drzewa. Nacięcia te są rozmieszczone w odstępach co 20–30 cm wzdłuż pnia. Dolne nacięcia wykonuje się 30 cm od ziemi, a wyższe na wysokości pierwszych gałęzi. Po około 8 tygodniach z nacięć zaczyna wypływać wydzielina. Świeżo zebrany benzoes syjamski jest materiałem półstałym, ale szybko twardnieje, tworząc kruche łyż lub kawałki w kształcie kamyków, często półprzezroczyste, o barwie od żółto-czerwonej do brązowej. Obecnie największym producentem benzoesu syjamskiego jest Laos. Większość pozyskanego balsamu eksportowana jest do Europy, głównie do Francji [51]. Średnio każde drzewo produkuje od 1 do 3 litrów wydzieliny rocznie [50].

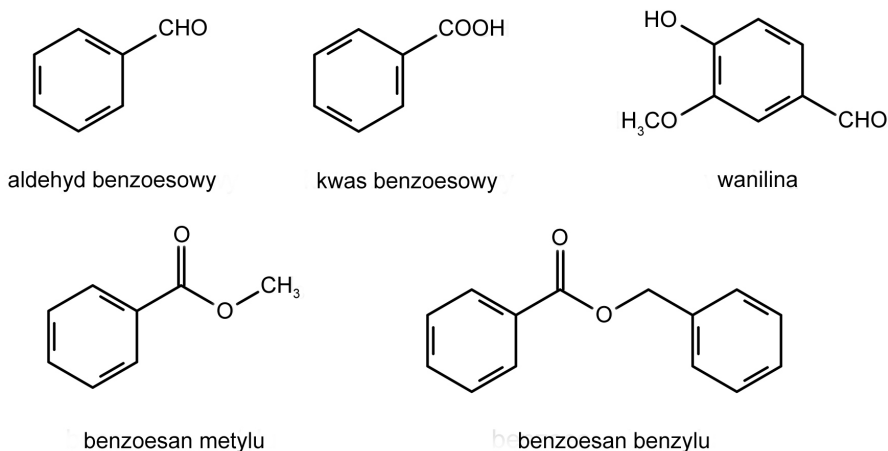


Il. 16. Mapa występowania styrakowca tonkińskiego

Benzoes syjamski znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i chemii gospodarczej. Przemysł spożywczy stosuje go w napojach alkoholowych, wyrobach piekarniczych, cukierkach, gumach do żucia, galaretkach, lodach, puddingach i napojach bezalkoholowych [1]. Jednak największe ilości benzoesu syjamskiego są zużywane do produkcji substancji zapachowych, które są następnie

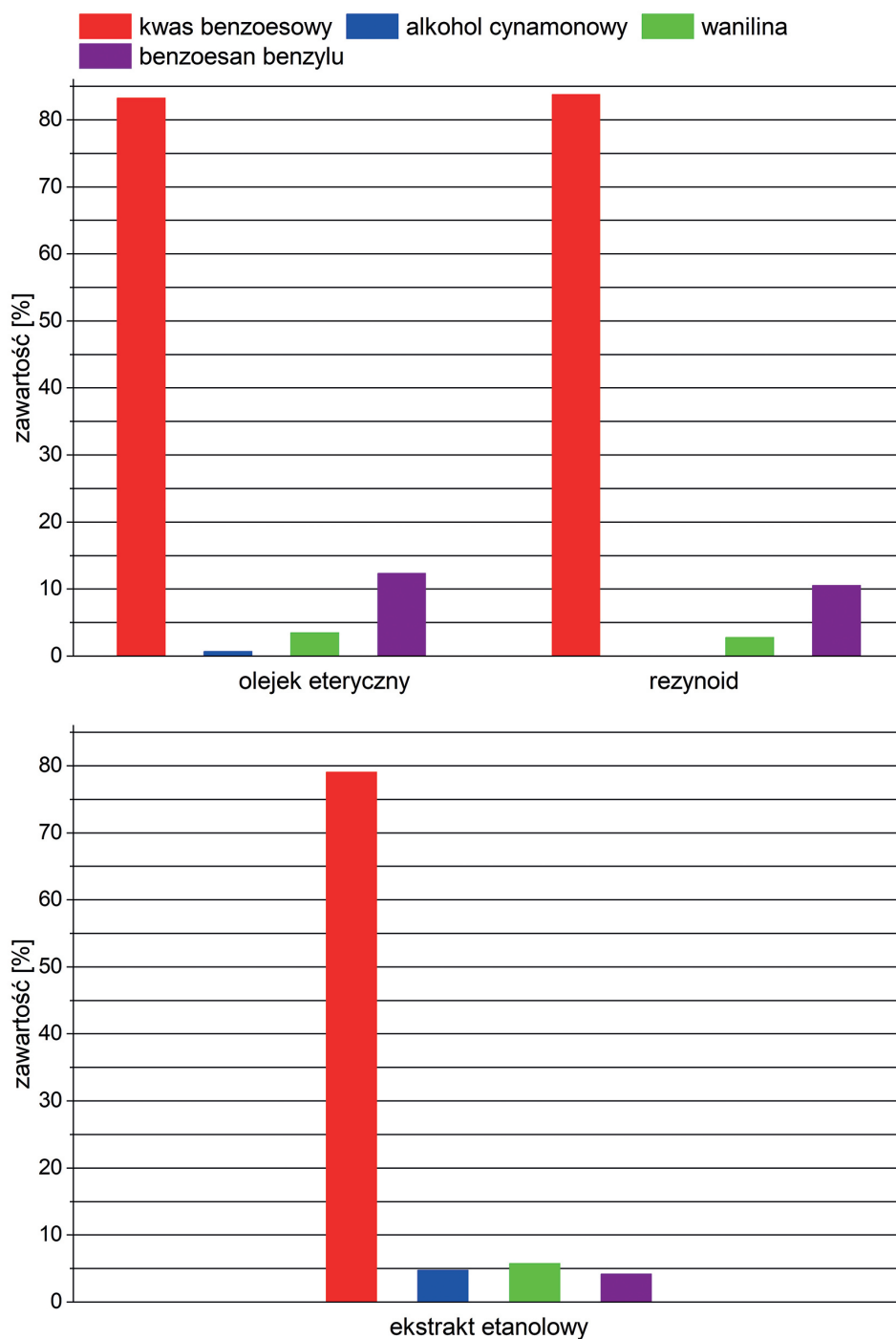
mieszane i stosowane w szerokiej gamie kosmetyków i chemii gospodarczej. Są to głównie produkty do higieny osobistej, takie jak: mydła toaletowe, szampony, balsamy i kremy do ciała, olejki do kąpieli oraz wyroby perfumeryjne z tak zwanej wyższej półki (perfumy i dezodoranty) [49]. W wyrobach perfumeryjnych ta odmiana benzoesu stosowana jest w celu nadania kompozycji zapachowej słodkiej, orientalnej nuty [52]. W Wietnamie, jednym z krajów, w których benzoes syjamski jest produkowany, trwają badania nad opracowaniem naturalnego utrwalacza zapachu (fiksatora) opierającego się na tym surowcu. Miałby on zastąpić stosowane obecnie syntetyczne produkty [53, 54]. Balsam ten jest stosowany również w wyrobach chemii gospodarczej, wśród których można wymienić: odświeżacze powietrza, płyny do płukania tkanin, detergenty do prania i inne środki czyszczące [49].

Głównymi składnikami benzoesu syjamskiego są: aldehyd benzoesowy, kwas benzoesowy, wanilina, benzoesan metylu oraz benzoesan benzylu (il. 17) [55].



Il. 17. Wybrane związki zapachowe występujące w benzoesie syjamskim

Z benzoesu syjamskiego otrzymywane są olejek eteryczny, absolut, ekstrakt CO_2 oraz rezynoid. Handlowy olejek eteryczny pozyskany z omawianego balsamu ma żółto-brązową barwę oraz słodki, ciepły i waniliowy zapach z lekko cynamonową nutą. Jak można zaobserwować na il. 18, wiodącym składnikiem olejku eterycznego jest kwas benzoesowy. Jego zawartość w analizowanym handlowym produkcie wynosi prawie 85%. Oprócz wspomnianego kwasu karboksylowego w olejku stwierdzono również obecność benzoesanu benzylu (około 12%), waniliny (poniżej 5%) oraz alkoholu cynamonowego (niecałe 1%). Oprócz olejku eterycznego w handlu dostępny jest również rezynoid. Jest mieszaniną o stałej, lekko lepkiej konsystencji i intensywnym czerwono-żółtym kolorze. Rezynoid ma słodki, żywiczno-balsamiczny zapach z nutami wanilii. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej. W handlu dostępny jest on w formie czystej, jak również jako roztwory w etanolu, glikolu dipropylenowym (DPG) oraz cytrynianie trietylu (TEC).



Il. 18. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym, rezynoidzie oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z benzoesu syjamskiego

Głównym składnikiem rezynoidu syjamskiego, podobnie jak ma to miejsce w przypadku olejku eterycznego, jest kwas benzoesowy. Zawartość tego związku w badanej mieszaninie jest podobna do tej zaobserwowanej w handlowym produkcie pozyskanym z zastosowaniem destylacji z parą wodną (prawie 85%). Rezynoid zawiera również 10% benzoesu benzylu i około 3% waniliny.

Natomiast otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy ma brązowy kolor i zapach zbliżony do handlowego olejku eterycznego i rezynoidu. Jak można zaobserwować na il. 19, wiodącym składnikiem ekstraktu etanolowego jest kwas benzoesowy. Zawartość tego związku chemicznego w analizowanej mieszaninie wynosi niecałe 80%, czyli jest o około 5% niższa niż miało to miejsce w olejku i rezynoidzie. W odróżnieniu od produktów handlowych, w składzie ekstraktu etanolowego występują zbliżone ilości (po około 5%) trzech pozostałych substancji zapachowych, a mianowicie alkoholu cynamonowego, waniliny oraz benzoesu benzylu.

Jak wspomniano powyżej, benzoes syjamski i produkty otrzymywane z niego znajdują głównie zastosowanie w produktach przemysłu perfumeryjnego. Wśród wyrobów należących do tej grupy można wymienić: 1 Million Royal (Rabanne), Soleil de Feu (Tom Ford), Soleil Neige (Tom Ford), Si Intense (Giorgio Armani), Boss Alive Intense (Hugo Boss), Prada (Prada), Velvet Wood (Dolce&Gabbana), Pi (Givenchy), Guilty Elixir de Parfum pour Homme (Gucci) oraz Flowerbomb Nectar (Viktor&Rolf).

4.6. BENZOES SUMATRZAŃSKI

Oleożywica, znana również pod nazwą benzoina, jest pozyskiwana ze styrakowca benzoesowego (*Styrax benzoin* Dryand.), rośliny należącej do rodziny styrakowatych (*Styracaceae* DC. & Spreng.). Drzewo to występuje na terenie Bangladeszu, Laosu, Kambodży, Indonezji, Mjanmy, Malezji, Filipin, Tajlandii oraz Wietnamu (il. 19) [20].

Wydzielina ze styrakowca benzoesowego jest ważnym lekiem w Unani, indyjskim systemie medycyny naturalnej, znanym od starożytności. W Unani występuje ona pod nazwą *loban*, co w języku hindi oznacza „olibanum” lub „żywicę kadzidlana”. Przez Arabów zwana jest *luban javi* („kadzidło jawańskie”). Benzoes sumatrzański został po raz pierwszy opisany w XIV wieku przez arabskiego podróżnika Muhammada Ibn Battutę, który znalazł go na Sumatrze [56]. W Europie popularność zyskał pod koniec XVI wieku. Balsam ten ma właściwości antyseptyczne, wiatropędne, wykrztuśne i ściągające. W medycynie chińskiej jest uważany za środek pobudzający krążenie. Benzoes sumatrzański stosuje się również w leczeniu kaszlu, przeziębienia, zapalenia oskrzeli i bólu gardła. Jednym z najpopularniejszych produktów farmaceutycznych jest wynaleziony przez Joshuę Warda około 1760 roku tak zwany Friar's Balsam (balsam zakonnika lub braciszka), znany również jako nalewka benzoesowa. Stosowany jest on zewnętrznie w preparatach kosmetycznych na spierzchnięte dłonie, a także wewnętrznie jako środek wykrztuśny [57].



Il. 19. Mapa występowania styrakowca sumatrzańskiego

Zbiory benzoesu sumatrzańskiego rozpoczynają się od wyboru drzewa benzoeso-
wego, z którego będzie pozyskiwana wydzielina. Rolnicy usuwają małe i średnie drzewa
oraz krzewy w promieniu 1 m od drzewa, aby ułatwić do niego dostęp, zmniejszyć kon-
kurencję o składniki odżywcze oraz zwiększyć nasłonecznienie. Następnie pień drzewa
jest oczyszczany z mchów i porostów, a martwa kora jest usuwana z ran pochodzących
z ubiegłorocznych zbiorów. Dodatkowa pielęgnacja zapobiega spadkowi produkcji
benzoesu. Jest on zbierany ręcznie przy użyciu prostych narzędzi, a czynność ta wy-
maga umiejętności wspinania się po drzewach. Na pniu drzew wykonuje się od 20 do
30 nacięć, które rozmieszczone są w 2–4 rzędach na wysokości 5–6 metrów. Do wspina-
nia się na tę wysokość zbieracze używają lin wykonanych z włókna palmy cukrowej [58].
Pierwszy plon zbiera się trzy miesiące po wykonaniu nacięć. Drzewo produkuje około
200 g wysokiej jakości wydzieliny podczas pierwszego zbioru, podczas gdy drugi i trzeci
plon są nieco mniejsze. Maksymalnie z jednego drzewa można pozyskać do 500 g ben-
zoesu. Natomiast jeden pracownik może w ciągu dnia zebrać od 2 do 3 kg balsamu [59].

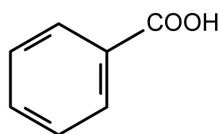
Obecnie największe ilości pozyskiwanego benzoesu sumatrzańskiego zużywane
są do produkcji rozmaitych kadzideł, głównie znajdujących zastosowanie w obrzę-
dach religijnych. Jest on używany przez kilka głównych grup wyznaniowych, w tym
muzułmanów i hinduistów, a także w chińskich świątyniach. W kościołach katolic-
kim i prawosławnym jest często łączony z innymi naturalnymi substancjami zapa-
chowymi, takimi jak kadzidło, mirra i storaks [52].

Benzoes sumatrzański znajduje również zastosowanie w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym i chemii gospodarczej. W pierwszym przypadku używa się go w produkcji aromatów czekoladowych, lodów, produktów mlecznych, syropów, gum do żucia, mrożonego nabiału, galaretek, budyniu i miękkich cukierków. W Skandynawii jest popularnym aromatem stosowanym w wypiekach zawierających wanilię. Ponadto w krajach tego regionu używany jest w różnych potrawach w celu utrwalenia smaku oraz zwiększania ich pikantności [57]. Na indonezyjskiej wyspie Jawa benzoes sumatrzański jest używany do aromatyzowania tytoniu, głównie przy wytwarzaniu papierosów o zapachu goździków nazywanych *Klembak menyán*. Przemysł kosmetyczny i chemii gospodarczej stosuje omawiany balsam w produkcji wyrobów do higieny osobistej, takich jak mydła toaletowe, szampony, mleczka i kremy do ciała, olejki do kąpieli, aerozole i talki oraz odświeżacze powietrza, płyny do płukania tkanin, detergenty do prania i inne środki czyszczące [52, 57].

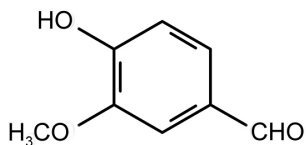
W perfumerii benzoes sumatrzański jest stosowany jako utrwalacz, spowalniający rozpraszanie olejków eterycznych i innych substancji zapachowych w powietrzu. Benzoina jest stosowana w kosmetykach, medycynie weterynaryjnej, świecach zapachowych. Niemniej jednak liczba zastosowań benzoesu sumatrzańskiego jako składnika wyrobów perfumeryjnych zmniejszyła się, ponieważ został on, podobnie jak wiele substancji pochodzenia naturalnego, zastąpiony syntetycznymi zamiennikami [59]. W tym miejscu należy wspomnieć o pewnej sprzeczności w nazewnictwie surowców. W przemyśle perfumeryjnym benzoes sumatrzański jest często nazywany benzoiną. Pod tą nazwą kryje się także zsyntezowany z aldehydu benzoesowego aromatyczny ketoalkohol. Aromat syntetycznej benzoiny porównywalny jest z zapachem olejku z gorzkich migdałów zmieszanego z kamforą. Zatem nie ma nic wspólnego z surowcem pozyskanym ze styrakowca benzoesowego. Benzoina jest stosowana jako rozpuszczalnik oraz utrwalacz zapachów w wyrobach perfumeryjnych. Benzoes sumatrzański jest tanim i łatwo dostępnym surowcem, szeroko stosowanym jako zamiennik benzoesu syjamskiego, który jest znacznie droższy. Z punktu widzenia perfumiarskiego, oba te balsamy powinny być jednak traktowane jako dwa różne produkty. Jeden nie może zastąpić drugiego. Odmiana sumatrzańska nadal pozostaje produktem, który może być stosowany w perfumach balsamicznych, ostrych i kwiatowych [27].

Głównymi składnikami benzoesu syjamskiego są: kwas benzoesowy, wanilina, kwas cynamonowy, benzoesan benzylu oraz cynamonian benzylu (il. 20) [55].

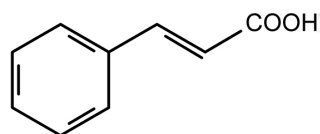
Z benzoesu sumatrzańskiego otrzymywane są absolut oraz rezynoid. Handlowy olejek eteryczny pozyskany z omawianego balsamu ma złotobrazową barwę i słodki drzewno-balsamiczny zapach z nutą wanilii. Jak można zaobserwować na il. 22, wiodącym składnikiem olejku eterycznego jest benzoesan benzylu. Jego zawartość w analizowanym handlowym produkcie wynosi 85%. Oprócz wspomnianego estru w olejku stwierdzono również obecność kwasu cynamonowego (10%) i po kilka procent waniliny oraz kwasu benzoesowego.



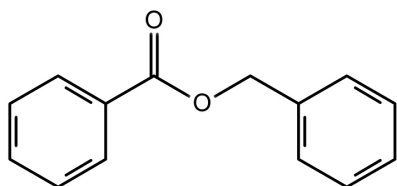
kwas benzoesowy



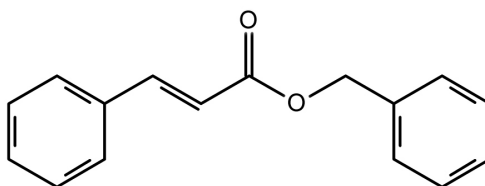
wanilina



kwas cynamonowy



benzoesan benzylu



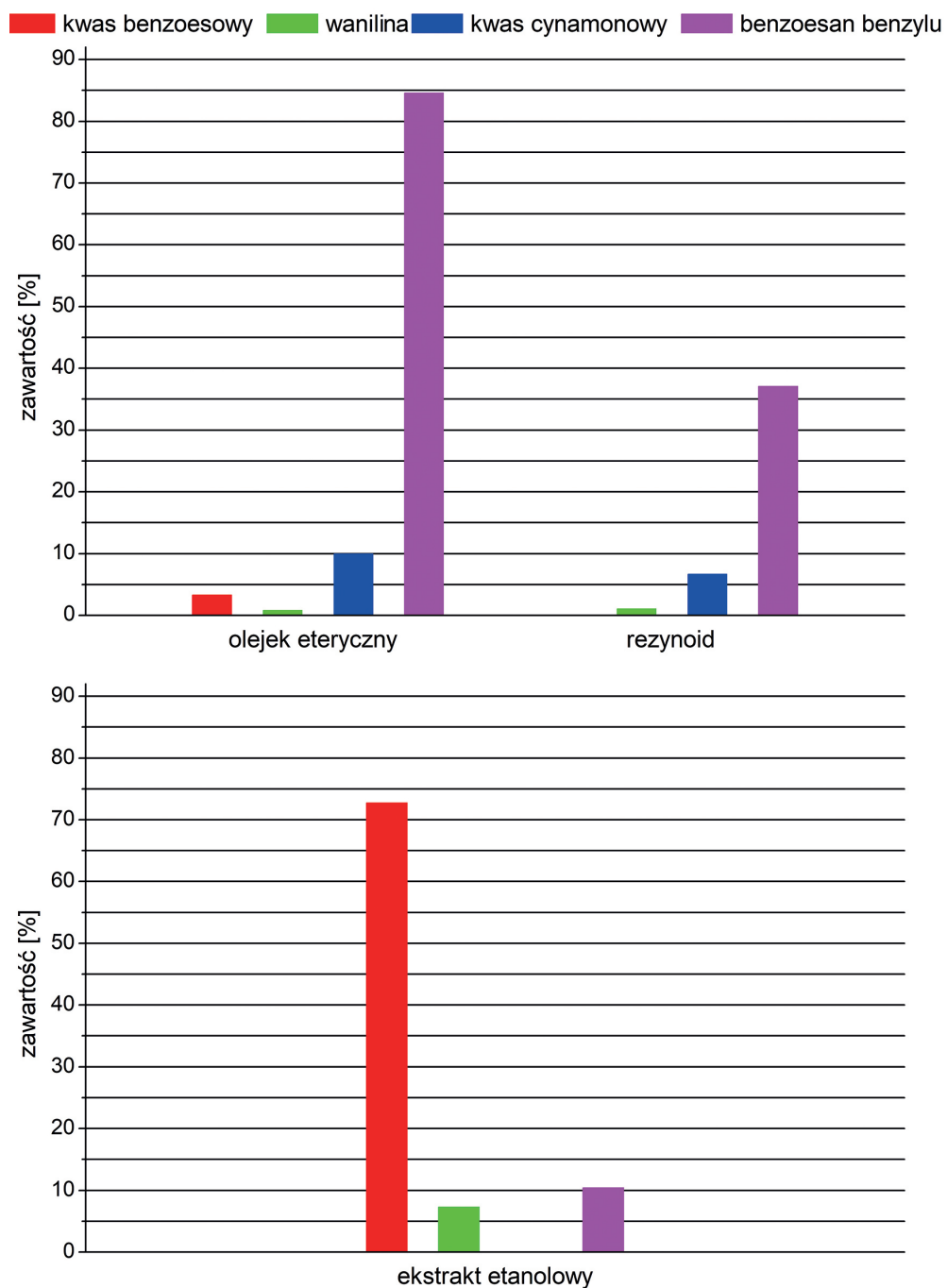
cynamonian benzylu

Il. 20. Wybrane związki zapachowe występujące w benzoesie sumatrzańskim

Oprócz olejku eterycznego w handlu dostępny jest również rezynoid. Jest on mieszaniną o stałej, lekko lepkiej konsystencji i intensywnym żółto-czerwonym kolorze. Rezynoid ma słodki, żywiczno-balsamiczny zapach z nutami wanilii. Głównym składnikiem rezynoidu z benzoesu sumatrzańskiego, podobnie jak ma to miejsce w przypadku olejku eterycznego, jest benzoesan benzylu. Jednak zawartość tego związku w badanej mieszaninie jest o prawie 50% niższa w porównaniu do tej zaobserwowanej w handlowym produkcie pozyskanym z zastosowaniem destylacji z parą wodną (niewiele ponad 35%). Rezynoid zawiera również około 5% kwasu cynamonowego i prawie 1% waniliny. W jego składzie nie stwierdzono obecności kwasu benzoesowego.

Natomiast otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy ma brązowy kolor i zapach zbliżony do handlowego olejku eterycznego i rezynoidu. Jak można zaobserwować na il. 21, wiodącym składnikiem ekstraktu etanolowego jest kwas benzoesowy. Zawartość tego związku chemicznego w analizowanej mieszaninie wynosi niecałe 75%. W odróżnieniu od produktów handlowych w składzie ekstraktu etanolowego występują zbliżone ilości (po około 5%) trzech pozostałych substancji zapachowych, a mianowicie alkoholu cynamonowego, waniliny oraz benzoesanu benzylu.

Jak wspomniano powyżej, produkty pozyskane z benzoesu sumatrzańskiego są mniej popularne jako składniki wyrobów perfumeryjnych od olejków, rezynoidów otrzymanych z benzoesu syjamskiego. Niemniej można je znaleźć w kilku kompozycjach zapachowych produktów przemysłu perfumeryjnego takich jak: Terre d'Hermès (Hermès), Boss Alive Intense (Hugo Boss), Blu Mediterraneo Fico di Amalfi (Acqua di Parma) oraz Miss Dior Eau de Parfum (Christian Dior).



Il. 21. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, rezynoidzie oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z benzoesu sumatrzańskiego

4.7. BALSAM KOPAIBA

Balsam pozyskiwany jest z drzew z rodzaju kopaiba, znanych również pod nazwą kopaiwa (*Copaifera* L.), roślin należących do rodziny bobowatych (*Fabaceae* Lindl.). Obecnie znanych jest około 70 gatunków roślin należących do rodzaju kopaiba. Tylko na terenie Ameryki Środkowej i Południowej zidentyfikowanych zostało 28 z nich [60]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych i najpopularniejszych jest kopaiba lekarska (*Copaifera officinalis* L.). Roślina ta występuje obecnie na terenie między innymi Boliwii, Brazylii (wschodnia część), Wenezueli, Kuby, Dominikany oraz Trynidadu i Tobago (il. 22) [20].



Il. 22. Mapa występowania drzewa kopaiba

Nazwa drzewa kopaiba pochodzi z rdzennego języka *tupi*, w którym mówiono o nim *cupa-yba*, co oznacza drzewo depozytowe lub zbiornikowe. Odnosi się to do zawartej w jego pniu wydzieliny [61]. Balsam kopaiba, często ze względu na

konsystencję nazywany olejem, jest stosowany w tradycyjnej medycynie amazońskiej jako środek przeciwzapalny i przyspieszający gojenie się różnego rodzaju ran [62, 63]. Pierwsze informacje o leczniczych właściwościach balsamów kopaiba pochodzą z XVI wieku. Europejscy osadnicy, kiedy przybyli na kontynent amerykański, zauważyli, że rdzenni mieszkańcy Amazonii umieszczali balsam w pępach noworodków i w ranach wojowników. Wiedza na temat dobroczynnych właściwości stosowanych balsamów pochodziła z obserwacji zwierząt, które w celu wyleczenia odniesionych ran ocierały się o pień drzewa kopaiba [64]. Informacja o leczniczych właściwościach balsamu kopaiba pojawiła się w liście hiszpańskiego historyka Pedro Mártira de Anghiera do papieża Leona X, w którym Anghiera wspomina, że lek zwany *Copei* był używany przez rdzennych mieszkańców [22]. O zastosowaniu oleju kopaiba pisał również w 1560 roku jezuita José de Anchieta w swoim liście do Ojca Generała Zakonu Jezuitów [64]. Po raz pierwszy właściwości farmakologiczne balsamu kopaiba zostały opisane przez Gabriela Soaresa de Souzę w 1587 roku w Brazylijskim Pakcie Opisowym [65]. Na początku XVII wieku jezuita José Acosta w dziele *De Naturali Novi Orbis* nazwał kopaibę balsamem, który wykazuje doskonałe właściwości aromatyczne i lecznicze. Jest to pierwsze oficjalne użycie sformułowania balsam w odniesieniu do wydzieliny drzewa kopaiba [22].

Obecnie balsam kopaiba nadal jest szeroko stosowany w medycynie ludowej, szczególnie wśród mieszkańców brazylijskiego regionu Amazonii. Balsam ten ma właściwości przeciwbakteryjne, przeciwzapalne, przeciwgrzybicze, znieczulające, zmiękczające i nawilżające [66]. Jest on często używany w leczeniu zapalenia oskrzeli, chorób skóry, wrzodów, kiły oraz ran [67]. Jest także stosowany jako naturalny repelent [68].

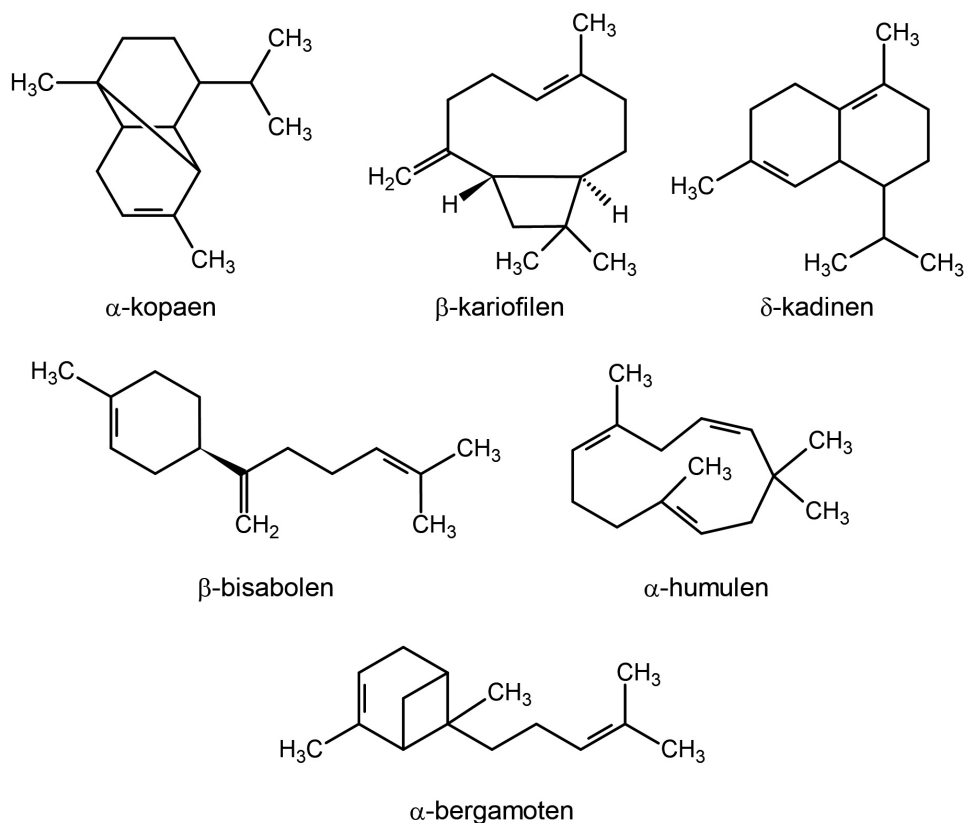
Balsam kopaiba jest również składnikiem likieru Maracaibo. Jest on przezroczystym syropem o barwie białej lub żółtej. Oprócz balsamu kopaiba zawiera olejek jałowcowy lub balsam kanadyjski. Zadaniem tych składników jest zamaskować gorzki i nieprzyjemny smak wydzieliny drzewa kopaiba. Ze względu na konsystencję, która upodabnia go do olejów, balsam kopaiba był często fałszowany. Najczęściej używano do tego celu oleju bobrowego lub olejów roślinnych [22].

Balsam kopaiba gromadzi się w zagłębieniach w pniu drzewa. Jest on pozyskiwany poprzez wykonanie nacięć lub otworów. Powoduje to uwolnienie rzadkiej, przezroczystej i bezbarwnej cieczy, która jest zbierana w podobny sposób jak syrop klonowy. Wydzielina ta w kontakcie z powietrzem gęstnieje i ciemnieje, zmieniając kolor od bladożółtego poprzez złocisty do jasnobrązowego. Z jednego drzewa można zebrać rocznie do 40 litrów balsamu [69].

Znajduje on zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Balsam kopaiba jest stosowany jako środek aromatyzujący w żywności i napojach. Jest on również skutecznym naturalnym przeciwutleniaczem, który wydłuża okres przydatności do spożycia produktów mięsnych. Może on z powodzeniem zastąpić syntetyczny przeciwutleniacz, jakim jest BHT [70]. W przypadku preparatów farmaceutycznych jest on składnikiem różnego rodzaju maści i tabletek.

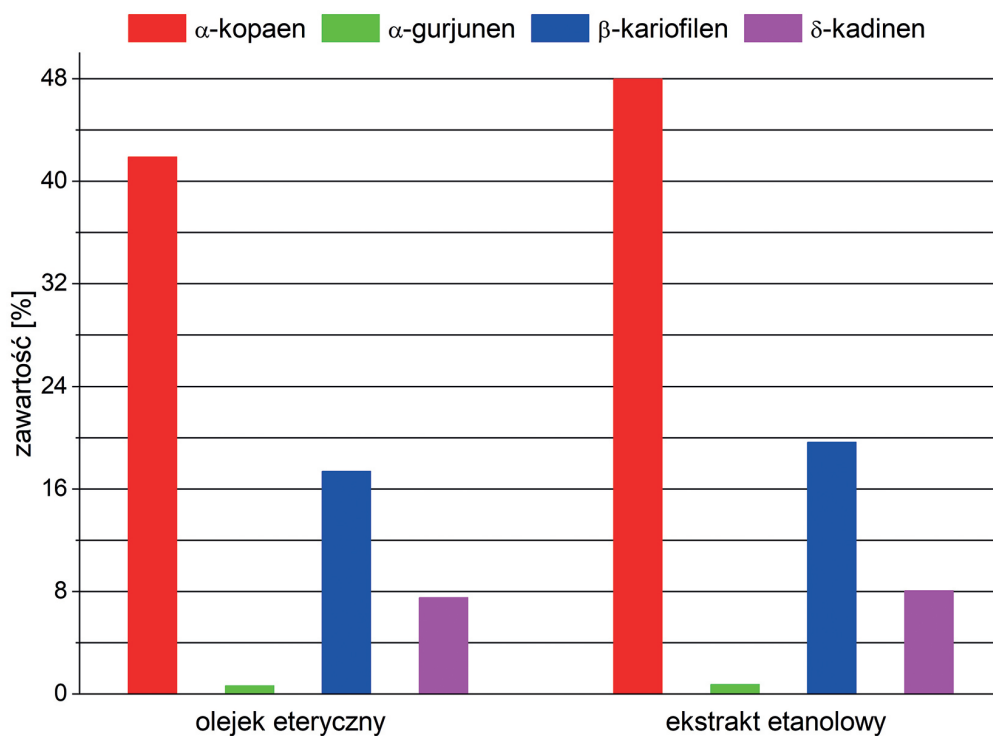
Przemysł kosmetyczny stosuje balsam kopaiba do produkcji między innymi mydeł, kremów i balsamów do pielęgnacji skóry, szamponów, płynów do kąpieli oraz perfum. W wyrobach perfumeryjnych o nutach fiołkowych, drzewnych, paprociowych lub korzennych często pełni rolę utrwalacza zapachu. Balsam ten jest również używany w farbách i lakierach, a także jako zamiennik oleju napędowego [61, 64, 69].

Powszechnie używana nazwa, balsam kopaiba, jest nieprawidłowa, ponieważ wydzielina ta nie zawiera kwasu cynamonowego, kwasu benzoesowego ani żadnych ich pochodnych. Z tego też powodu balsam kopaiba często jest nazywany fałszywym balsamem. Mieszanina ta jest raczej oleożywicą. Pomimo tych nieścisłości utarło się nazywać tę wydzielinę balsamem [22]. Kopaiba składa się z substancji lotnych (seskwiterpenów), które stanowią około 90% masy balsamu, oraz z substancji nie-lotnych (diterpenów). Do najważniejszych składników omawianej wydzieliny należą: α -kopaen, β -kariofilen, α -bergamoten, α -humulen, β -bisabolen oraz δ -kadinen (il. 23). Uważa się, że związki terpenowe obecne w balsamie są głównymi substancjami chemicznymi odpowiedzialnymi za jego właściwości terapeutyczne [66, 71].



Il. 23. Wybrane związki zapachowe występujące w balsamie kopaiba

Z balsamu kopaiba otrzymywane są głównie olejki eteryczne (klasyczny oraz rektyfikowany). Handlowy olejek eteryczny jest przezroczystą cieczą o bledożółtym zabarwieniu i charakterystycznym słodkim, miodowo-ziółwym zapachu. Zastosowanie olejku kopaiba w wyrobach perfumeryjnych jest niewielkie, głównie ze względu na jego słabe właściwości utrwalające zapach. Jego główną rolą jest modyfikowanie mieszanek zapachowych. Dobrze łączy się z olejkiem kanangowym, ylangowym, sandałowym oraz absolutem jaśminowym. Olejek z balsamu kopaiba jest stosowany w zapachach sosnowych i korzennych oraz w bazach drzewnych i perfumach o wiodącej fiołkowej nucie zapachowej. Jedną z jego największych zalet jest cena, która powoduje, że nadal w ograniczonych ilościach jest używany w perfumerii [27]. Jak można zaobserwować na il. 24, głównym składnikiem dostępnego w handlu olejku eterycznego pozyskanego z balsamu kopaiba jest α -kopaen, którego zawartość w analizowanym produkcie wynosi około 42%.



Il. 24. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym olejku eterycznym oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z balsamu kopaiba

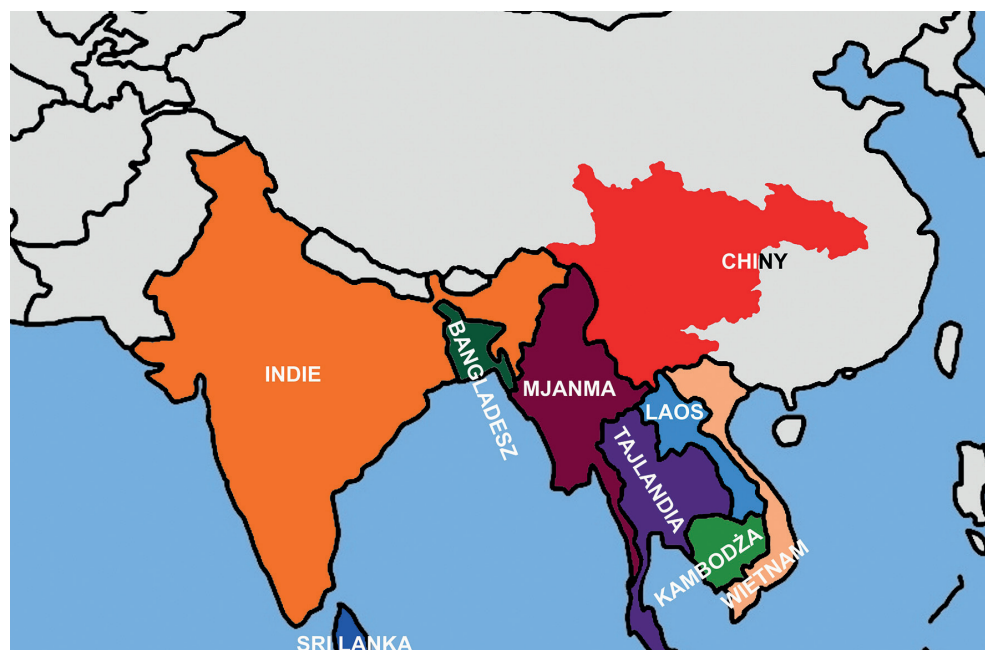
Poza wspomnianym związkiem seskwiterpenowym w składzie mieszaniny pozyskanej w procesie destylacji stwierdzono obecność między innymi β -kariofilenu (około 17%), a także δ -kadinenu (prawie 8%) i α -gurjunenu (poniżej 1%). Otrzymany w laboratorium etanolowy ekstrakt z balsamu kopaiba jest przezroczystą, bezbarwną cieczą o charakterystycznym miodowo-ziółwym aromacie. Podobnie jak to ma miejsce

w przypadku olejku eterycznego, głównym składnikiem otrzymanej mieszaniny jest α -kopaen. Jak można zaobserwować na il. 25, jego zawartość wynosi 48%. Ekstrakt etanolowy zawiera również niecałe 20% β -kariofilenu oraz zbliżone do olejku eterycznego ilości δ -kadinenu i α -gurjunenu (odpowiednio poniżej 1% oraz około 8%).

Jak wspomniano powyżej, produkty otrzymane z balsamu kopaiba znajdują między innymi zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Głównie są one składnikami różnego rodzaju wyrobów perfumeryjnych, wśród których można wymienić między innymi Rubinia (Bvlgari), Sunlit Cherimoya Cologne (Jo Malone London), Bois d'Armenie (Guerlain), Pure Oud (Kilian) oraz Thé Fantaisie (Roger & Gallet).

4.8. BALSAM GURJUN

Balsam pozyskiwany jest z drzewa gurjun (*Dipterocarpus turbinatus* C.F. Gaertn.), rośliny należącej do rodziny dwuskrzydłych (*Dipterocarpaceae* Blume). Roślina ta występuje na terenie Indii, Sri Lanki, Bangladeszu, Mjanmy, Kambodży, Laosu, Tajlandii, Wietnamu oraz południowo-środkowych Chin (il. 25) [20]. Nadmierna eksploatacja drzew gurjun doprowadziła do spadku ich liczebności w ciągu ostatnich kilku dekad. Przyczyniła się do tego również ekspansja rolnictwa. Spowodowało to, że populacja tych drzew jest bardzo rozproszona i występuje w odizolowanych, ocalałych obszarach leśnych [72].



Il. 25. Mapa występowania drzewa gurjun

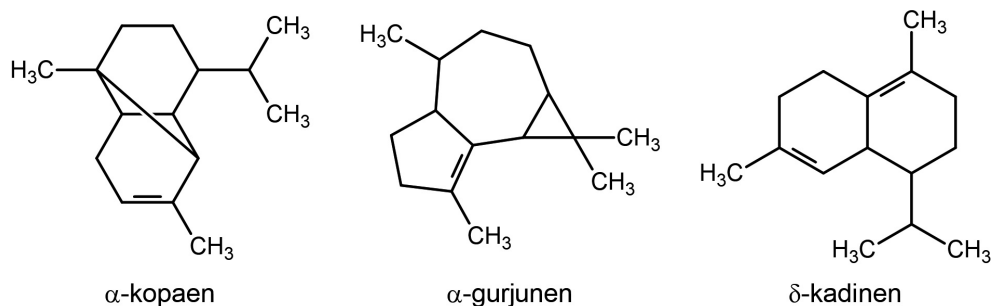
Podobnie jak to miało miejsce w przypadku balsamu kopaiba, również balsam gurjun, przyjmując obowiązującą definicję, nie jest balsamem, tylko oleożywicą. Z tego też powodu wydzielina drzewa gurjun często jest nazywana fałszywym balsamem. I w tym przypadku również, pomimo nieścisłości, utarło się tę wydzielinę nazywać balsamem.

Balsam gurjun był stosowany do celów leczniczych już przez starożytnych muzułmanów. Po raz pierwszy wspomniano o nim w Makhzan al-Adviyah (Farmakopea Perska). W księdze tej znany był jako Duhnel-Garjan, skuteczny lek w chorobach układu moczowo-płciowego. W Farmakopei Indyjskiej z 1868 roku opisuje się go jako środek stymulujący powierzchnie śluzowe, szczególnie te układu moczowo-płciowego i jako środek moczopędny. Mieszkańcy Indii używają go także w przypadku chorób skóry. Jest również zamiennikiem balsamu kopaiba, ponieważ ma łagodniejsze działanie. Największe czasy świetności balsamu gurjun przypadają na XIX wiek. Był on również używany w pochodniach, a także podczas tworzenia dzieł sztuki [73].

Drewno pozyskane z drzewa gurjun jest używane w Mjanmie (dawniej Birmie) do produkcji krokiew, kantówek, desek i sklejek, a także belek i legarów stosowanych w pracach budowlanych [74]. Z wydrążonego pnia wytwarza się łodzie. Drewno jest stosowane również jako paliwo i do produkcji węgla drzewnego [75]. Jednak obecnie największe zastosowanie ma oleożywica z drzewa gurjun. Drzewa gurjun nie są specjalnie uprawiane, aby pozyskiwać z nich balsam. Wydzielina jest otrzymywana z okazów dziko rosnących poprzez wydrążenie 2–3 zagłębień w pniu drzewa (około 90–150 cm od powierzchni gruntu). Otwory te mogą mieć kształt stożka, którego wierzchołek skierowany jest do wnętrza pnia (Mjanma) lub przypominać dziuplę (Bangladesz). Wypływająca oleożywica jest zbierana przy użyciu łyżki w odstępach 3 lub 4 dni. W Mjanmie w celu przedłużenia wypływu wydzieliny, w otworze rozpalane jest ognisko z martwych liści lub chrustu. Natomiast w Bangladeszu w wydrążonej dziupli, po zebraniu wydzieliny w godzinach porannych, umieszczano rozżarzony węgiel drzewny. W obu przypadkach umożliwia to spalanie zaschniętej warstwy żywicy i pozwala na jej ponowne wypływanie [73, 75].

Wydzielina zebrana z drzewa gurjun ma mleczny kolor i jest lekko kwaśna. Po pewnym czasie rozdziela się ona na dwie warstwy. Górną stanowi brązowa, oleista i lepka ciecz, natomiast dolną – białoszara emulsja. Balsam zbierany jest z górnej warstwy, która w kontakcie z powietrzem utlenia się [73]. Jest on stosowany lokalnie, a także zagranicą. W pierwszym przypadku balsam jest używany przy wytwarzaniu pochodni, uszczelnień łodzi (w połączeniu z innymi składnikami), a czasami w medycynie. Natomiast w przemyśle znalazł on zastosowanie w produkcji lakierów do użytku domowego i do malowania łodzi i statków, farb litograficznych oraz powłok antykorozyjnych do żelaza [75]. Otrzymany balsam jest również używany w przemyśle perfumeryjnym.

Pozyskana z drzewa gurjun wydzielina zawiera w swoim składzie od 60 do 80% olejku eterycznego. Za charakterystyczny zapach balsamu odpowiadają głównie α -gurjunen (dominujący składnik) oraz α -kopaen i δ -kadinen (il. 26) [22].

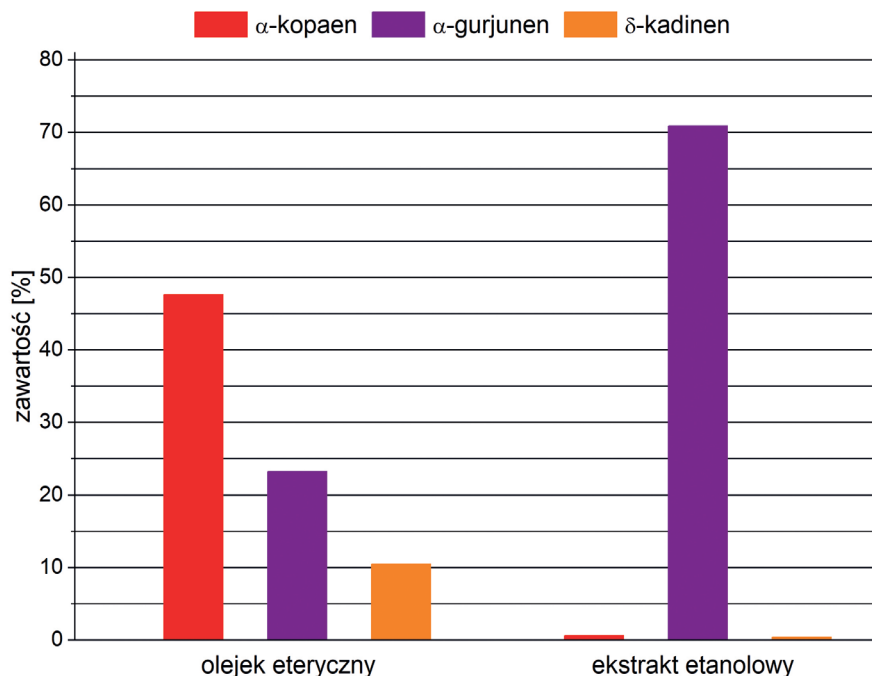


Il. 26. Wybrane związki zapachowe występujące w balsamie gurjun

Olejek eteryczny jest jedynym produktem pozyskiwanym z balsamu gurjun. Jest on otrzymywany w procesie destylacji z parą wodną z bardzo wysoką wydajnością. Olejek ma postać lepkiej cieczy o barwie od bladożółtej do jasnobursztynowej, o łagodnym, nieco balsamiczno-słodkim zapachu. W przeszłości stosowany był do fałszowania niektórych olejków eterycznych, takich jak ylangowy, paczulowy czy też wetiwerowy. Produkt pozyskany w procesie destylacji z parą wodną balsamu gurjun znajduje głównie zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Jest tanim, stosunkowo łagodnie pachnącym, naturalnym utrwalaczem zapachów drzewnych, balsamicznych lub sosnowych. Olejek eteryczny jest zwykle produkowany w Europie lub Stanach Zjednoczonych z balsamu gurjun importowanego z Dalekiego Wschodu (Indie, Birma) [27]. Jak można zaobserwować na il. 27, głównym składnikiem handlowego olejku eterycznego jest α-kopaen. Zawartość tej substancji zapachowej w analizowanej próbce wynosi niecałe 50%. Oprócz wspomnianego związku seskwiterpenowego w badanej mieszaninie obecne są między innymi α-gurjunen (w ilości około 25%) oraz δ-kadinen (10%).

Otrzymany dla porównania ekstrakt etanolowy jest przezroczystą, bezbarwną cieczą o zapachu podobnym do olejku eterycznego. Wiodącym składnikiem mieszaniny pozyskanej w procesie ekstrakcji jest α-gurjunen. Zawartość tego węglowodoru seskwiterpenowego w otrzymanym ekstrakcie jest prawie trzykrotnie większa od tej w handlowym produkcie pozyskanym podczas destylacji z parą wodną i wynosi ona 70%. Związki, które w olejku eterycznym występowały w znacznej ilości, a mianowicie α-kopaen i δ-kadinen, w analizowanej próbce obecne są w śladowych ilościach (poniżej 1%). 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.

Jak wspomniano powyżej, olejek gurjun znajduje zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Nie jest on bardzo popularny. Występuje w kilku wyrobach, wśród których można wymienić: Obsessed for Men Intense (Calvin Klein), 1 Million Golden Oud (Rabanne), Nuit d'Issey Polaris (Issey Miyake), The Paintings of Palazzo Reale (Trussardi), L'Autre Oud Eau de Parfum (Lancôme) oraz Elegance Animale (Lalique).



Il. 27. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w olejku eterycznym i ekstrakcie etanolowym otrzymanych z balsamu gurjun

4.9. GALBANUM

Jest to oleogumozżywica pozyskiwana z zapalniczki galbanowej (*Ferula gummosa* Boiss.), rośliny należącej do rodziny selerowatych (*Apiaceae* Lindl.). Zapalniczka galbanowa występuje na obszarze Iranu i Turkmenistanu (il. 28) [20]. Nazwa galbanum pochodzi z języka łacińskiego i oznacza żółty, co jest nawiązaniem do koloru kwiatów tej rośliny. Wydzielina z zapalniczki galbanowej, nazywana również perskim *galganum*, jest jedną z żywic najdłużej stosowanych przez człowieka. Z tego też powodu zwie się ją matką wszystkich żywic. Była ona znana już w czasach biblijnych. Wzmianki o jej użyciu pojawiają się w Starym Testamencie w Księdze Wyjścia (jako kadzidła) oraz w Księdze Syracha (jako składnik perfum). Również Pliniusz Starszy wspomina o zastosowaniu galbanum w egipskich perfumach o nazwie Metopian [18].

Najdłuższe tradycje zapalniczka galbanowa ma w medycynie. Jako roślina lecznicza stosowana była już w Mezopotamii. Starożytni Grecy spożywali tę roślinę w celu nabrania odporności na niektóre trucizny. W tradycyjnej medycynie irańskiej żywica otrzymana z tej rośliny jest stosowana jako środek wspomagający trawienie, pobudzający, przeciwnowotworowy (w leczeniu wzdęć i kolki) oraz wykrztuśny w przewlekłym

zapaleniu oskrzeli [18]. Współcześnie przeprowadzone badania wykazały, że galbanum ma między innymi właściwości przeciwdrgawkowe, neuroprotektoryjne, przeciwcukrzycowe, antyutleniające, przeciwskurczowe, przeciwreumatyczne, przeciwbakteryjne, cytotoksyczne i przeciwzapalne [76, 77].



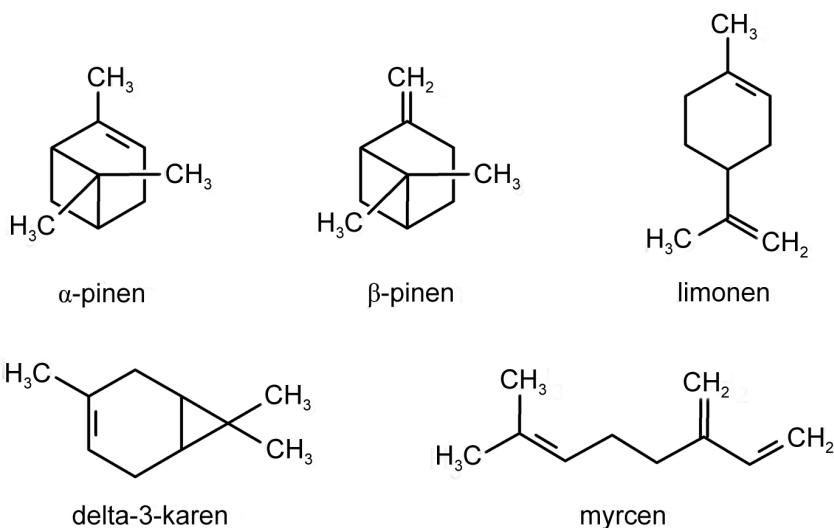
Il. 28. Mapa występowania drzewa zapalniczki galbanowej

Zbiory galbanum rozpoczynają się w połowie czerwca i trwają tylko dwa tygodnie. Pozyskiwanie tej naturalnej wydzieliny prowadzi się tylko w godzinach porannych. Proces rozpoczyna się od ręcznego wykonania w dolnej części łodygi lub górnej części korzenia rośliny (co najmniej trzyletniej, pozbawionej kwiatostanu) nacięć, z których wypływa mleczna ciecz. Zebrana wydzielina jest suszona. Najczęściej występuje ona w postaci nieregularnych, miękkich lub lekko twardych, przezroczystych i błyszczących grudek o jasnobrązowym, żółtawym lub zielonkawo-żółtym kolorze. Pomiedzy zbiorami zachowywany jest trzyletni odstęp dający roślinie czas na naprawienie uszkodzeń oraz odtworzenie produkcji oleogumozżywicy [78]. Obecnie największym producentem wydzieliny z zapalniczki galbanowej jest Iran. Produkt ten jest jednym z ważniejszych surowców eksportowych tego kraju [79, 80]. W handlu są dostępne dwie odmiany tej oleogumozżywicy (miękką i twardą). Zapach surowego galbanum pierwszego typu, zwanego również lewantyńskim, jest intensywny, zielono-drzewny, niemal balsamiczno-żywiczny, przypominający oleozywice

z drzew iglastych. Natomiast twarde galbanum, zwane również galbanum perskim, jest suchym ciałem stałym przypominającym żwir lub do pewnego stopnia olibanum. Odmiana ta ma słaby zapach i niejednolite zabarwienie (oleogumowica składa się z zastygłych kropli koloru żółtego, pomarańczowego oraz czerwonego). Z powodu tych niedoskonałości ma ona ograniczone zastosowanie, używana jest głównie jako kadzidło [27]. Biorąc pod uwagę duży popyt na żywicę galbanową, można spotkać w handlu wiele substytutów. Jednym z nich jest żywica z łodygi rośliny *Laretia acaulis*, która rośnie w górskich regionach Chile [18].

Galbanum jest bardzo popularnym składnikiem produktów kosmetycznych. Znajduje zastosowanie w produkcji wyrobów perfumeryjnych oraz kremów do pielęgnacji skóry. W farmacji stosuje się oleogumowicę galbanową jako naturalne spoiwo w lekach produkowanych w formie tabletek, a także rozważano użycie jej w preparatach zmniejszających ból żołądka i stawów [78, 81].

Wysuszona oleogumowica zawiera około 8% substancji aromatycznych. Są to połączenia chemiczne należące do grupy terpenów. Głównymi związkami zapachowymi obecnymi w żywicy galbanowej są: α -pinen, β -pinen, myrcen, limonen oraz delta-3-karen (il 29). Z galbanum otrzymywane są olejki eteryczne (klasyczny oraz rektyfikowany), absolut, ekstrakt CO_2 oraz rezynoid.



Il. 29. Wybrane związki zapachowe występujące w galbanum

Dostępny w handlu olejek galbanowy jest lepłą cieczą koloru jasnożółtego, o charakterystycznym intensywnym zapachu świeżych liści z balsamiczną nutą suchego drzewa w tle, przypominającą aromat kory. Pozyskiwany jest on w procesie destylacji z parą wodną z wydajnością od 15 do 22%, stosując jako surowiec miękkie

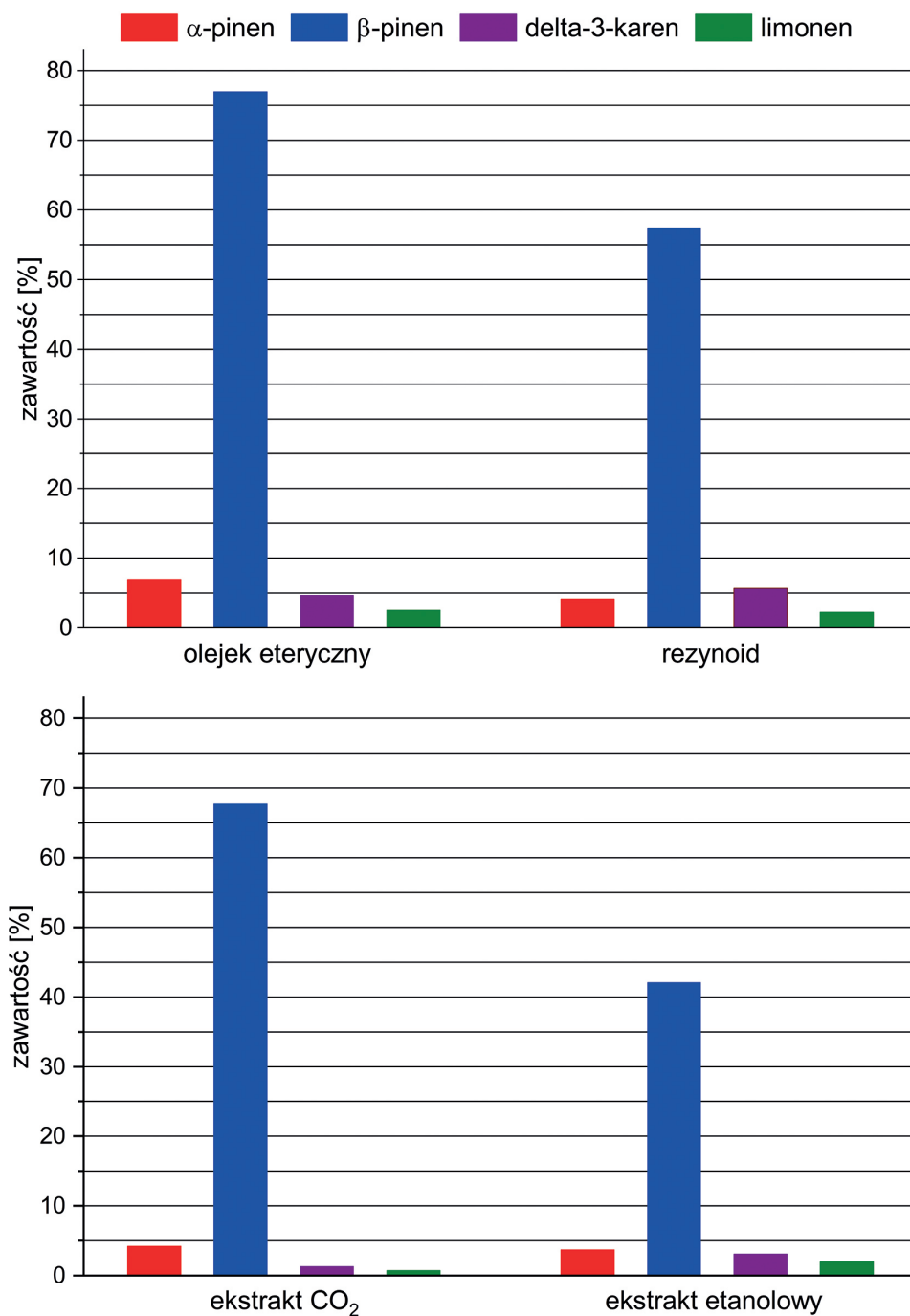
galbanum. Zazwyczaj olejek jest destylowany we Francji, Niemczech, Anglii lub Stanach Zjednoczonych, a firmy perfumeryjne zwykle otrzymują swój własny olejek galbanowy. Znajduje on szerokie zastosowanie, choć zawsze w bardzo niewielkich stężeniach, w kompozycjach szyprowych, paprociowych oraz drzewnych [27]. Dominującym składnikiem olejku eterycznego jest β -pinen, którego zawartość w handlowym produkcie wynosi około 76%. Poza wspomnianym węglowodorem monoterpenowym w składzie analizowanego wyrobu stwierdzono obecność α -pinenu (około 7%), delta-3-karenu (5%), a także limonenu (poniżej 3%) (il. 40). Produkowany jest również olejek pozbawiony związków monoterpenowych znany pod nazwą Galbanol.

Natomiast rezynoid pozyskany z omawianej oleogumożywicy jest gęstą cieczą o żółtym zabarwieniu i zapachu zielono-drzewnym z nutami balsamicznymi i ziemistymi. Znajduje on zastosowanie jako utrwalacz zapachu w kompozycjach zapachowych, takich jak paprociowe, szyprowe, drzewne oraz kwiatowe [27]. Jak można zaobserwować na il. 40, podobnie jak w przypadku olejku eterycznego, w rezynoidzie znajduje się β -pinen. Jednak jego zawartość w badanym produkcie handlowym jest o około 20% niższa niż ta, którą stwierdzono w olejku eterycznym. Oprócz β -pinenu w rezynoidzie występują również α -pinen (poniżej 5%), delta-3-karen (niewiele ponad 5%), a także limonen (około 2%).

Handlowy ekstrakt otrzymany z galbanum z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest przezroczystą cieczą koloru żółtego. Ma on charakterystyczny intensywny zielono-balsamiczny zapach zaliczany do nuty głowy. Na il. 30 przedstawiono zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w dostępnym w handlu ekstrakcie. Głównym składnikiem mieszaniny jest β -pinen. Jego zawartość w badanej mieszaninie wynosi około 68%. Poza wspomnianym związkiem innymi składnikami ekstraktu są między innymi α -pinen (poniżej 5%) oraz delta-3-karen i limonen (oba w ilościach wynoszących około 1%).

Ekstrakt etanolowy otrzymany w laboratorium zawiera te same związki zapachowe, których obecność stwierdzono w olejku eterycznym, rezynoidzie oraz ekstrakcie nadkrytycznym. Jednak wśród wszystkich badanych mieszanin pozyskanych z żywicy zapalniczki galbanowej zawiera najmniejszą ilość β -pinenu. Jest to tylko niewiele ponad 40%. Biorąc pod uwagę zawartości pozostałych związków monoterpenowych (α -pinen, delta-3-karen i limonen), to są one zbliżone do tych obserwowanych w produktach handlowych opisanych powyżej (il. 30).

Oleogumożywica galbanowa i mieszaniny związków zapachowych otrzymane z niej są bardzo popularnymi składnikami różnych wyrobów perfumeryjnych. Wśród produktów należących do tej grupy można wymienić: Miss Dior Eau de Toilette Originale (Dior), Cool Water Reborn (Davidoff), Chanel N°19 (Chanel), Private Collection Legacy (Estée Lauder), Safari (Ralph Lauren), Ombre de Hyacinth (Tom Ford), Infusion de Rose (Prada), Mademoiselle Guerlain (Guerlain), Chamade (Guerlain) oraz Champion (Davidoff).



Il. 30. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, rezynoidzie, ekstrakcie CO₂ oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z galbanum

4.10. ELEMI MANILA

Jest to oleogumożywica otrzymywana z drzewa kanarecznika zwyczajnego (*Canarium luzonicum*, Blume), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Roślina ta występuje głównie na Filipinach (il. 31) [20]. Słowo *Canarium* pochodzi od malajskiej nazwy *kanari* [82]. Oleogumożywica z kanarecznika zwyczajnego znana jest również pod nazwą elemi Manila, elemi luzońskie lub elemi filipińskie. Hiszpanie nazywali ją *brea blanca* (biała smoła), a Filipińczycy określają jako *sahing* [83].



Il. 31. Mapa występowania drzewa kanarecznika zwyczajnego

Wydzielina pozyskiwana z drzewa kanarecznika zwyczajnego jest szeroko stosowana przez mieszkańców Filipin. Elemi Manila jest często używana w medycynie naturalnej w formie maści w przypadku bólów stawów i mięśni. W formie inhalacji łagodzi kaszel, przynosząc ulgę. Opatrunki zawierające żywice elemi zabezpieczają rany przed zakażeniem i przyspieszają ich gojenie. Oleogumożywica elemi Manila jest również nieoceniona w pielęgnacji skóry, oferując właściwości tonizujące i wygładzające skórę oraz łagodzące jej stany zapalne [51].

Na obszarach leśnych Filipin, gdzie żywica jest zbierana, miejscowa ludność zawija elemi w liście i używa w formie pochodni. Dają one bardzo jasne światło i palą się długo. Oleogumożywica elemi była eksportowana z Filipin w dużych ilościach, głównie do produkcji lakierów. Nie była ona przetwarzana bezpośrednio w lakier, ale

dodawana do różnych lakierów spirytusowych powodowała, że stawały się one mniej kruche i bardziej plastyczne. Natomiast powłoki zawierające tę oleogumowicę były jaśniejsze i bardziej błyszczące. Z tego powodu były to idealne lakiery do malowania mebli i instrumentów muzycznych [84]. Zainteresowanie elemi filipińskim jako składnikiem lakierów zmalało. Tylko niewielka część pozyskiwanej wydzieliny kanarecznika zwyczajnego jest stosowana do tego celu. Obecnie największe ilości elemi Manila są zużywane przez przemysł produkujący składniki wyrobów perfumeryjnych. Pozyskanej oleogumowicy nie przetwarza się na Filipinach, tylko eksportuje do Francji, która jest jej największym odbiorcą. W stolicy przemysłu perfumeryjnego z elemi z Filipin produkuje się olejki eteryczne, rezynoidy, absolut oraz ekstrakty otrzymywane z zastosowaniem ditlenku węgla jako rozpuszczalnika [1].

Drzewo kanarecznika zwyczajnego wytwarza duże ilości oleogumowicy, która może być pozyskiwana przez cały rok. Jednak największe ilości są otrzymywane od maja do lipca, czyli w porze deszczowej. Wtedy produktywność drzewa kanarecznika jest najwyższa. Oleogumowica jest zbierana co kilka dni. Rocznie z jednej rośliny można otrzymać średnio około 4 kg elemi Manila. W celu pozyskania wydzieliny zbieracze odrywają korę i nacinają rdzeń drzewa za pomocą maczety o nazwie bolo, a następnie zbierają wyciekające krople do przeznaczonych do tego celu naczyń. Wypływająca z nacięć świeża oleogumowica jest miękka i ziarnista, przypominająca konsystencją skrzystalizowany miód. Po wystawieniu na działanie powietrza wydzielina traci część lotnych składników i twardnieje. Elemi filipińskie ma zabarwienie od bladeżółtego do zielonkawego oraz balsamiczny zapach i gorzki smak [51].

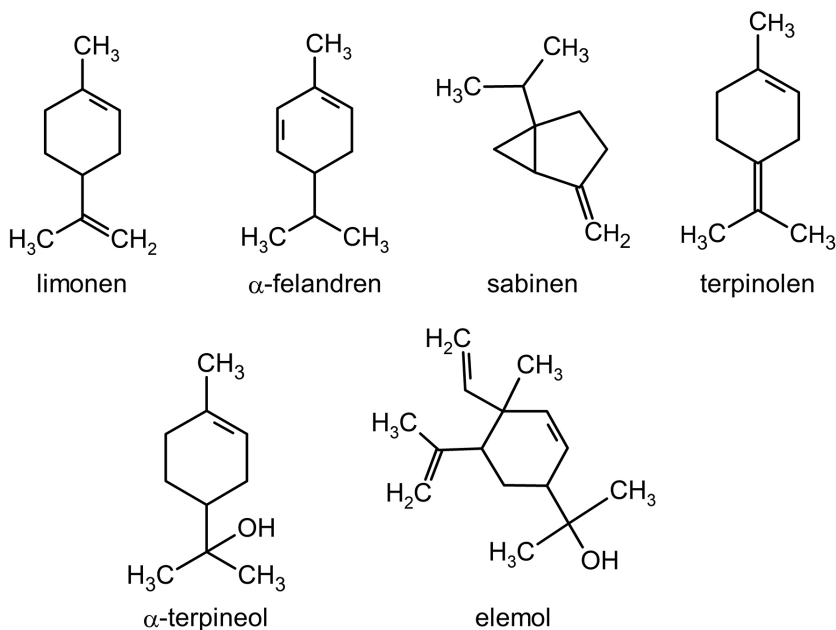
Głównymi składnikami zapachowymi obecnymi w elemi Manila są: limonen, α -felandren, sabinen, terpinolen, α -terpineol oraz elemol (il. 32) [82].

Najpopularniejszym i jednocześnie najstarszym produktem otrzymanym z oleogumowicy elemi Manila dostępnym w handlu jest olejek eteryczny. Ma on balsamiczny, cytrynowy i ciepły zapach oraz barwę od żółtej do jasnopomarańczowej. Olejek eteryczny pozyskany z wydzieliny kanarecznika zwyczajnego ma właściwości antyseptyczne, wykrztuśne, przeciwbólowe oraz tonizujące. Jest również używany w przypadku problemów z oddychaniem [85]. Właściwości te zawdzięcza między innymi obecności związków monoterpenoidowych oraz seskwiterpenoidowych [83]. Jak wykazały przeprowadzone analizy chromatograficzne, głównym składnikiem dostępnego w handlu olejku eterycznego z elemi z Filipin jest limonen (powyżej 45%). Poza wspomnianym węglowodorem monoterpenowym mieszanina pozyskana w procesie destylacji z parą wodną zawiera również niecałe 12% α -felandrenu oraz po kilka procent myrcenu i β -pinenu. W jego składzie nie stwierdzono natomiast obecności elemolu (il. 33).

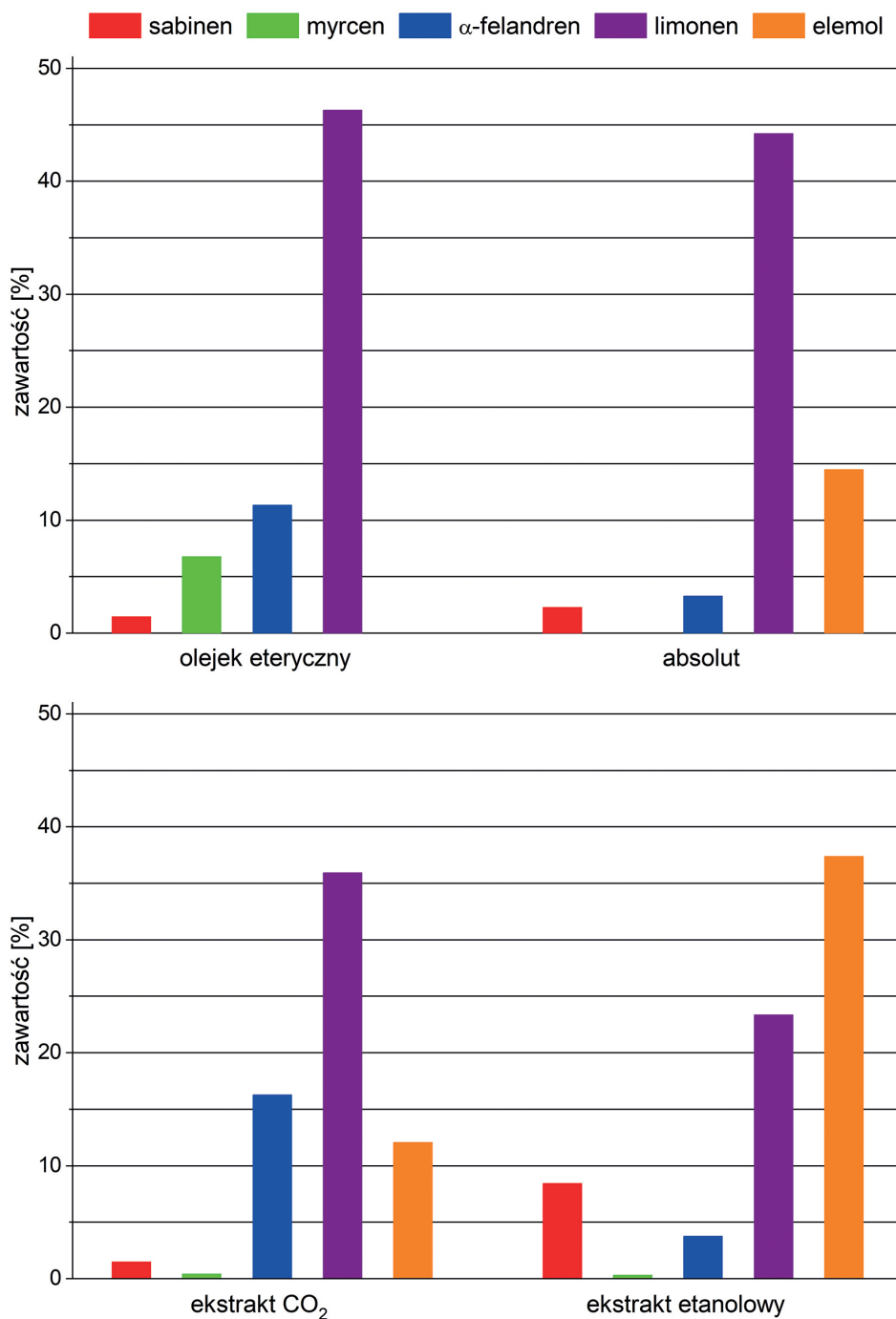
Natomiast handlowy absolut otrzymywany z elemi Manila jest białą mieszaniną o kleistej konsystencji i charakterystycznym cytrusowo-kadzidlany zapachu z nutami drzewnymi. Podobnie jak w przypadku olejku eterycznego z tego gatunku elemi wiodącym składnikiem absolutu jest również limonen. Jego zawartość nie przekracza 45%. Tym, co odróżnia go od olejku pozyskanego z oleogumowicy

elemi, jest obecność tylko niewielkiej ilości α -felandrenu (niecałe 2%) oraz prawie 15% zawartość elemolu.

W handlu dostępny jest również ekstrakt elemi Manila pozyskany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jako rozpuszczalnika. Produkt ten ma półciekłą konsystencję oraz bladożółte zabarwienie i cytrusowo-żywiczny zapach. Zapach ten jest zaliczany do nuty górnej. Przeprowadzona analiza chromatograficzna wykazała, że głównym składnikiem dostępnego w handlu ekstraktu CO_2 , podobnie jak w przypadku wszystkich wspomnianych powyżej produktów komercyjnych pozyskanych z oleogumozżywicy elemi, jest limonen. Jednak jego zawartość, wynosząca niewiele ponad 35%, jest niższa od tych w olejku eterycznym oraz absolicie. Oprócz wymienionego związku chemicznego w ekstrakcie potwierdzono również obecność innego węglowodoru monoterpenowego, a mianowicie α -felandrenu (niewiele ponad 15%) oraz związku należącego do alkoholi seskwiterpenowych, elemolu (powyżej 12%). Dla porównania z dostępnymi w handlu produktami pozyskanymi z oleogumozżywicy elemi w laboratorium otrzymano ekstrakt etanolowy i poddano go analizie chromatograficznej. Pozyskana mieszanina białego koloru miała woskową konsystencję i zapach żywiczny z wyczuwalną nutą cytrusową. Jak można zaobserwować na il. 33, głównym związkiem chemicznym występującym w ekstrakcie etanolowym jest elemol. Zawartość tego alkoholu w badanej próbce wynosi około 37%. Ekstrakt zawiera także niecałe 25% limonenu (najmniej spośród wszystkich analizowanych mieszanin), poniżej 10% sabinenu oraz około 4% α -felandrenu i poniżej 1% myrcenu.



Il. 32. Wybrane związki zapachowe występujące w elemi Manila

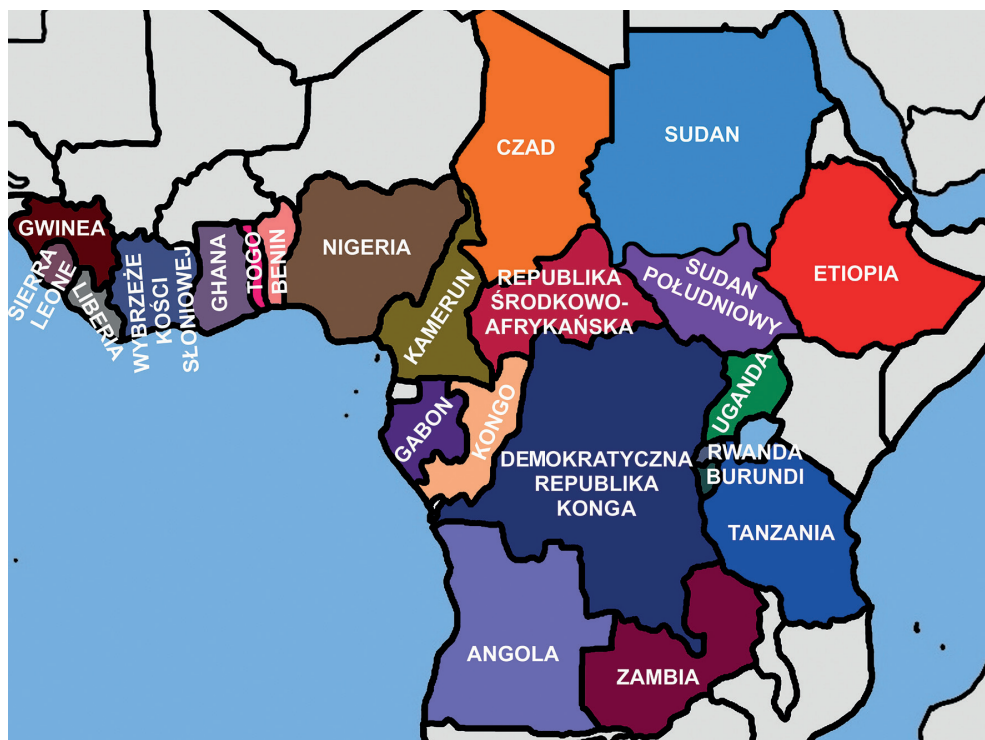


II. 33. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, absolutie, ekstrakcie CO₂ oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z elemi Manila

Jak wspomniano powyżej, oleogumowywica elemi filipińskiego oraz produkty otrzymane z niej znajdują zastosowanie głównie jako składniki wyrobów perfumeryjnych. Wśród produktów zaliczanych do tej grupy można wymienić: Eau Sauvage Parfum (Dior), Sauvage Eau Forte (Dior), Dior Homme Sport (Dior), 212 Men MTV (Carolina Herrera), Kenzo Homme Sport Extreme (Kenzo) oraz Bvlgari Man In Black Parfum (Bvlgari).

4.11. ELEMI AFRYKAŃSKIE

Oleogumowywica jest pozyskiwana z drzewa kanarecznika afrykańskiego (*Canarium schweinfurthii* Engl.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Roślina ta występuje głównie na terenie Etiopii, Sudanu, Sudanu Południowego, Ugandy, Rwandy, Burundi, Tanzanii, Zambii, Angoli, Demokratycznej Republiki Konga, Republiki Środkowoafrykańskiej, Czadu, Nigerii, Kamerunu, Gabonu, Konga, Beninu, Togo, Ghany, Wybrzeża Kości Słoniowej, Liberii, Sierra Leone oraz Gwinei (il. 34) [20, 86].



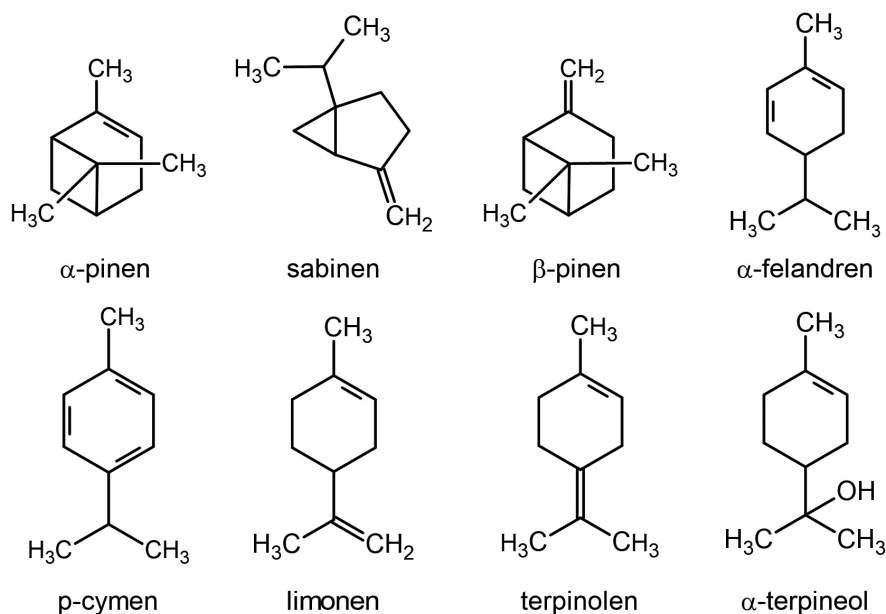
Il. 34. Mapa występowania kanarecznika afrykańskiego

Drzewo elemi często pozostawia się na wykarczowanych terenach, aby zapewnić cień, a także jako osłonę przed wiatrem. Sadzi się je również w przypadku ponownego zalesiania. Drewno z kanarecznika afrykańskiego jest lekkie, bardzo miękkie i niezbyt trwałe. Schnie powoli, choć istnieje ryzyko odkształcenia i pęknięcia. Łatwo się go obrabia. Drewno to jest stosowane jako tani zamiennik prawdziwego mahoni. Wytwarza się z niego fornir używany w produkcji paneli dekoracyjnych, parkietów i mebli. Lokalnie drewno jest używane do produkcji moździerzy, desek i łodzi typu kanu. Jest ono dobrym paliwem, łatwo się zapala i spala, wydzielając dużo ciepła [87].

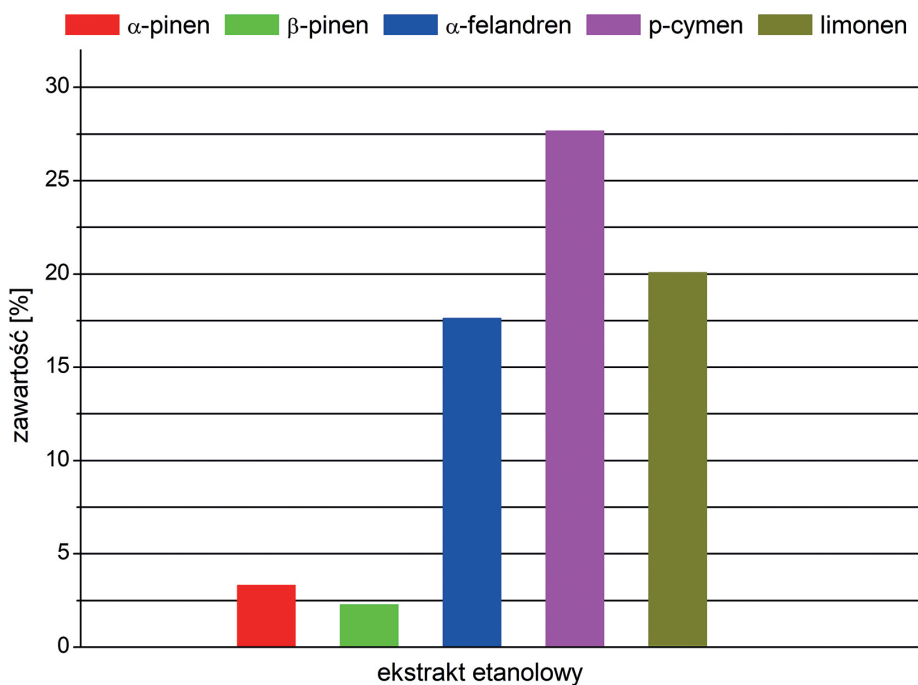
Kanarecznik afrykański znajduje szerokie zastosowanie w medycynie tradycyjnej przez mieszkańców krajów Afryki. Wywary, napary i inne preparaty ziołowe lub mieszanki liści, nasion, owoców, kory i oleogumowy są stosowane w przypadku różnych chorób. Używa się ich w leczeniu na przykład anemii, chorób oczu, nadciśnienia, zaburzeń żołądkowo-jelitowych, bólów zębów, chorób układu krążenia, żółtej febry, gorączki, malarii, bólów poporodowych, reumatyzmu, chorób przenoszonych drogą płciową, czerwienicy, rzeżączki, kaszlu, chorób płuc, chorób skóry, egzemy, trądu, wrzodów, cukrzycy oraz kolki [86, 88–90]. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku owoców kanarecznika zwyczajnego, również te otrzymane z odmiany afrykańskiej są jadalne. W największej ilości są one zbierane na terenie Nigerii i sprzedawane na lokalnych targach. Roślina rodzi owoce w porze deszczowej (zwykle między kwietniem a wrześniem). Owoce zawierają pojedyncze nasiona w kształcie trójkąta z małymi wypustkami na trzech krawędziach. Nasiona są osadzone w fioletowo-zielonym miąższu, który ma słodki smak podobny do awokado. Owoce można spożywać na surowo lub zmiękczyć w ciepłej wodzie, aby poprawić ich smak. Znajdują one zastosowanie w różnego rodzaju przekąskach i napojach bezalkoholowych [91].

Najważniejszym produktem otrzymywanym z drzewa kanarecznika afrykańskiego jest aromatyczna oleogumowica. Jest ona pozyskiwana przez nacięcie kory i swobodne spływanie bezbarwnej wydzieliny na ziemię, gdzie ulega zestaleniu, tworząc nieprzezroczystą żywicę o barwie od białej do żółtej. Elemi afrykańskie jest używane jako prymitywne źródło światła i kadzidło. W trakcie spalania wydziela zapach podobny do lawendy. Oleogumowica jest również stosowana do naprawy potłuczonej ceramiki, do uszczelniania łodzi i jako guma do mocowania grotów strzał [87]. Ta odmiana elemi jest również używana w procesie fumigacji, którego zadaniem jest odstraszanie komarów [88]. Szersze zastosowanie wydzielina z kanarecznika afrykańskiego znajduje w przemyśle spożywczym, medycznym i kosmetycznym. W przeszłości była eksportowana do Europy na potrzeby przemysłu farmaceutycznego. Podczas II wojny światowej była używana jako zamiennik żywicy mastyksowej do produkcji opatrunków na rany [87].

Oleogumowica z kanarecznika afrykańskiego zawiera od 8 do 20% olejku eterycznego. Wśród składników zapachowych obecnych w elemi afrykańskim występują głównie związki zaliczane do węglowodorów cyklicznych. Są to: terpinolen, α -felandren, limonen, sabinen, α -pinen, p-cymen, α -terpineol i β -pinen (il. 35) [92].



Il. 35. Wybrane związki zapachowe występujące w elemi afrykańskim



Il. 36. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w ekstrakcie etanolowym otrzymanym z elemi afrykańskiego

Otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy pozyskany z oleogumowywicy elemy afrykańskiego ma półstałą konsystencję, jasnożółte zabarwienie oraz charakterystyczny drzewno-żywiczny zapach z wyczuwalną nutą cytrusową. Jak można zaobserwować na il. 36, głównym związkiem chemicznym występującym w ekstrakcie etanolowym jest p-cymen. Zawartość tego związku w badanej próbce wynosi około 27%. Ekstrakt zawiera także niecałe 20% limonenu, poniżej 18% α -felandrenu i po kilka procent α -pinenu oraz β -pinenu.

4.12. MIRRA

Jest wonną oleogumowywicą otrzymywaną z drzew i krzewów należących do rodzaju balsamowców (*Commiphora* Jacq.). Najbardziej popularnym jest balsamowiec mirry (*Commiphora myrrha*) (T.Nees Engl.), gatunek rośliny należącej do rodziny osocznowatych (*Burseraceae* Kunth). Obecnie występuje ona na terenie Dżibuti, Etiopii, Erytrei, Somalii, Kenii, obecnego Jemenu, Omanu oraz Arabii Saudyjskiej (il. 37) [20].

Nazwa mirra pochodzi od hebrajskiego słowa *mor*, oznaczającego gorycz lub zawziętość. Natomiast nazwa rodzajowa *Commiphora* wywodzi się od greckich słów *kommi* (guma) i *foros* (nośnik) [93].



Il. 37. Mapa występowania krzewu balsamowca mirry

Mirra należy do jednej z najstarszych żywic, jakie stosowane są przez człowieka. Przez okres kilku tysięcy lat była ona jednym z najbardziej pożądaných, cenionych i poszukiwanych produktów na świecie. Pierwszymi ludźmi, którzy używali mirry na szeroką skalę byli starożytni Egipcjanie. Stosowali ją oni do celów leczniczych, w różnego rodzaju obrzędach rytualnych, perfumowania ciała człowieka oraz jako ówczesny odświeżacz powietrza. Mirra była palona w świątyniach egipskich podczas świąt i ceremonii religijnych, używana do mumifikacji, malowania i cementowania ścian grobowców oraz do produkcji ozdób osobistych z żywicy [1].

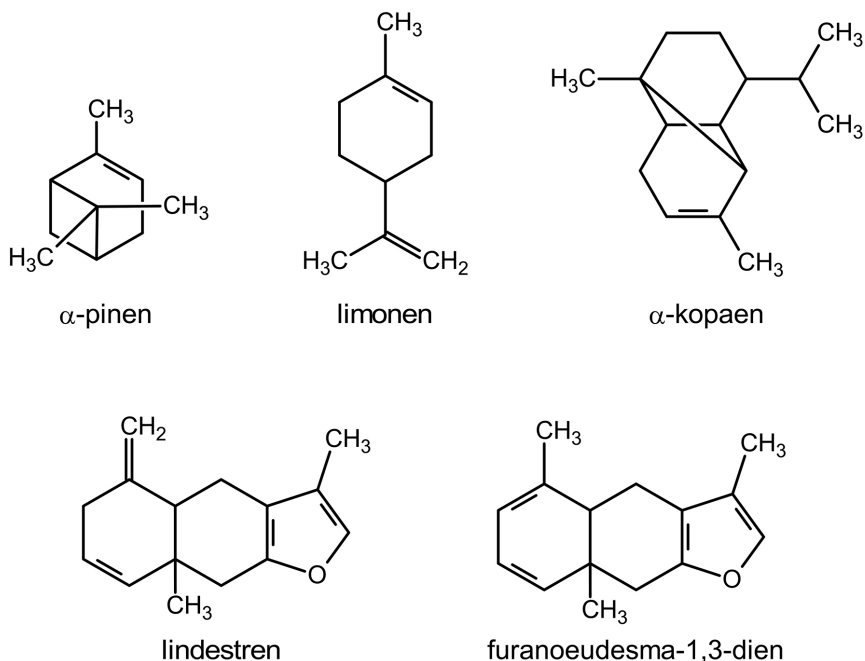
Tej oleogumozżywicy do balsamowania używali nie tylko Egipcjanie, ale praktycznie wszystkie starożytne ludy Azji Mniejszej. Mirra jest również jednym z najstarszych znanych leków. Była ona szeroko stosowana w starożytnym Egipcie w przypadku kaszlu, niestrawności i bólu stawów. Zewnętrznie mirra była używana na hemoroidy i rany [93]. Wydzielina balsamowca mirry szlakami handlowymi trafiła również do Chin, gdzie służyła najpierw jako kadzidło, a potem stała się również elementem tradycyjnej medycyny i jest nim do dziś. Pierwsze informacje o jej zastosowaniu w tym kraju w celach leczniczych pochodzą z około 600 roku n.e. W medycynie chińskiej preparatami zawierającymi mirrę leczone są rany, łagodne bolesne obrzęki i bóle menstruacyjne spowodowane zastojem krwi [94]. Mirra była też jednym z darów, które trzej mędrcy przynieśli małemu Jezusowi, a także składnikiem występującym w winie, które podano Chrystusowi przed ukrzyżowaniem. Ta oleogumozzywica została użyta podczas balsamowania jego ciała. Z tego powodu kadzidło kojarzy się z boskością Chrystusa, a mirra z jego prześladowaniami i śmiercią [1, 95]. Mirra jest znana w wielu religiach monoteistycznych, w których używa się jej jako kadzidła w wielu ceremoniach. Wzmianki o niej występują również w świętych tekstach judaizmu, chrześcijaństwa i islamu [96].

Omawiając zastosowania mirry, należy również wspomnieć o jej roli w wyrobach perfumeryjnych. Z historycznego punktu widzenia jest ona jednym z najważniejszych składników perfum. Zbierana i stosowana przez starożytnych Egipcjan mirra była prawdopodobnie opoponaksem, zwanym również fałszywą mirrą. Jak wspominał Herodot, prawdziwa mirra pojawiła się w Egipcie dopiero około V wieku p.n.e. i pochodziła z terenów obecnej Arabii Saudyjskiej. Grecy i Rzymianie zajmujący się produkcją perfum wydobywali z oleogumozżywicy olejek mirrowy. Miał on najdłuższą trwałość spośród wszystkich znanych wówczas olejków perfumowych. Używano jej również w perfumach i kadzidłach aż do czasów bizantyjskich. Wtedy to arabscy wytwórcy perfum zrezygnowali z jej stosowania z powodu pojawienia się surowców pochodzenia zwierzęcego sprowadzanych z Dalekiego Wschodu. Były to ambra i piżmo mające lepsze właściwości utrwalające w perfumach [18].

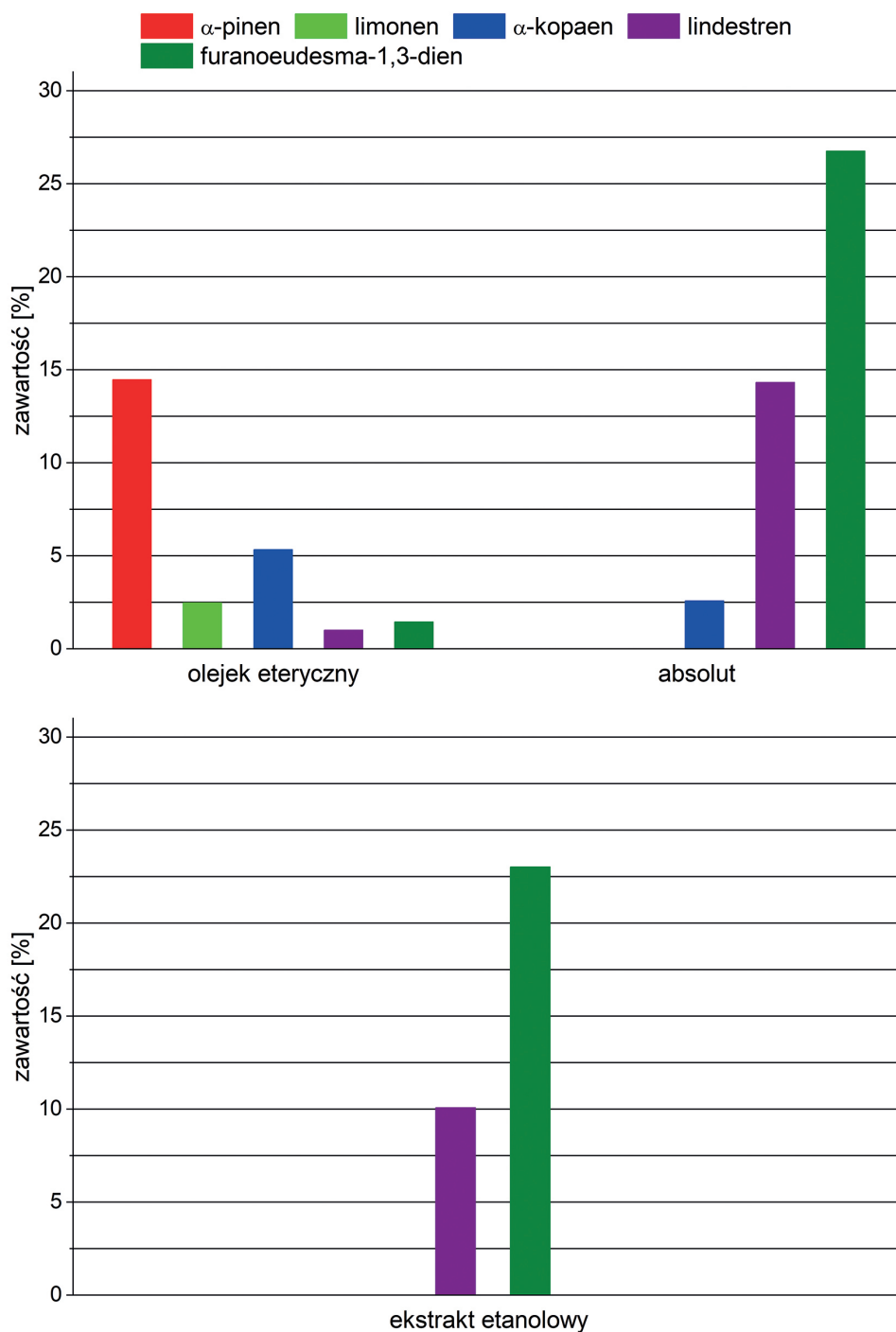
Mirrę pozyskuje się z drzewa i krzewów dziko rosnących. Nie zakłada się w tym celu plantacji. Wydzielina ta samoczynnie może wypływać z pęknięć kory, które powstają pod wpływem wysokich temperatur panujących na obszarach występowania tej rośliny. Aby zwiększyć plony i produkcję, miejscowi zbieracze nacinają korę.

Z wykonanych nacięć wycieka biała lub czerwona wydzielina, którą na 2 tygodnie pozostawia się do stwardnienia. Otrzymywane są dwa rodzaje grudek zastygłej mirry. Pierwszą grupą są te, które spadły na ziemię i uległy zanieczyszczeniu na przykład piaskiem lub żwirem. Natomiast drugą stanowią grudki odrywane od pnia. Charakteryzują się one lepszą jakością. Jednak mirry nie można oceniać wyłącznie na podstawie jej wyglądu. Bryłki o silnym zapachu mogą mieć nieestetyczny wygląd, wynikający z tego, że spadły na ziemię. W związku z tym poddaje się je dalszej obróbce (oczyszczanie i wystawianie na działanie słońca i wysokiej temperatury). Następnie wszystkie otrzymane grudki sortuje się, zwracając uwagę na kolor, czystość i wielkość kawałków [96].

Otrzymana mirra ma charakterystyczny ciepły, balsamiczny, słodki i nieco pikantno-aromatyczny zapach i kolor od żółtawego do czerwono-brązowego. W swoim składzie omawiana oleogumozżywica zawiera żywice (25–40%), olejek eteryczny (3–8%) oraz rozpuszczalną w wodzie gumę (30–60%). Spośród składników zapachowych zawartych w tej wydzielinie można wymienić: α -pinen, limonen, α -kopaen, lindestren oraz furanoeudesma-1,3-dien (il. 38) [97]. Mirra jest stosowana jako składnik między innymi klejów, zagęszczaczy, stabilizatorów oraz czynników antyadhezyjnych do produktów gumowych. W przemyśle spożywczym jest używana głównie jako środek aromatyzujący w napojach, słodyczach, wypiekach, gumie do żucia, żelatynach, mrożonych deserach, puddingach, napojach bezalkoholowych i produktach mięsnych [96].



Il. 38. Wybrane związki zapachowe występujące w mirrze



Il. 39. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym, absolucie oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z mirry

Z mirry wytwarzane są olejki eteryczne (klasyczny oraz rektyfikowany), absolut, ekstrakt CO₂ oraz rezynoid. Najpopularniejszym produktem pozyskanym z mirry dostępnym w handlu jest olejek eteryczny. Jest on cieczą o barwie od bursztynowej do zielono-brązowej i charakterystycznym ciepłym, korzennym i intensywnym balsamicznym zapachu. Jak można zaobserwować na il. 39, głównym składnikiem handlowego produktu destylacji z parą wodną jest α -pinen, którego zawartość w badanej próbce wynosi niecałe 15%. Poza wspomnianym węglowodorem monoterpenowym w składzie badanej próbki stwierdzono również obecność limonenu, α -kopaenu, lindestrenu oraz furanoeudesma-1,3-dienu (w sumie około 10%).

Natomiast absolut otrzymany z wydzieliny balsamowca mirry jest lepką cieczą o bursztynowym zabarwieniu i balsamicznym, głębokim, słodkim aromacie z wyczuwalnymi nutami leśnymi i dymnymi. Zapach produktu ekstrakcji znacząco różni się od olejku eterycznego. Jest on bowiem bardziej bogaty w składowe aromatyczne. Związane jest to ze związkami chemicznymi obecnymi w jego składzie. Analiza handlowego absolutu z mirry wykazała, że nie zawiera on α -pinenu oraz limonenu (il. 39). Również ilość α -kopaenu jest niższa od tej obserwowanej w dostępnym w handlu olejku eterycznym. W przypadku absolutu wiodącym składnikiem jest furanoeudesma-1,3-dien (około 27%). Produkt ekstrakcji zawiera również około 15% lindestrenu (10-krotnie wyższa zawartość niż w olejku). Otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy jest, podobnie jak absolut, lepką cieczą koloru bursztynowego o zapachu balsamicznym z wyraźnymi nutami leśnymi i dymnymi. Spośród opisanych powyżej składników w produkcie ekstrakcji alkoholem etylowym występują tylko furanoeudesma-1,3-dien oraz lindestren (odpowiednio około 23% i 10%).

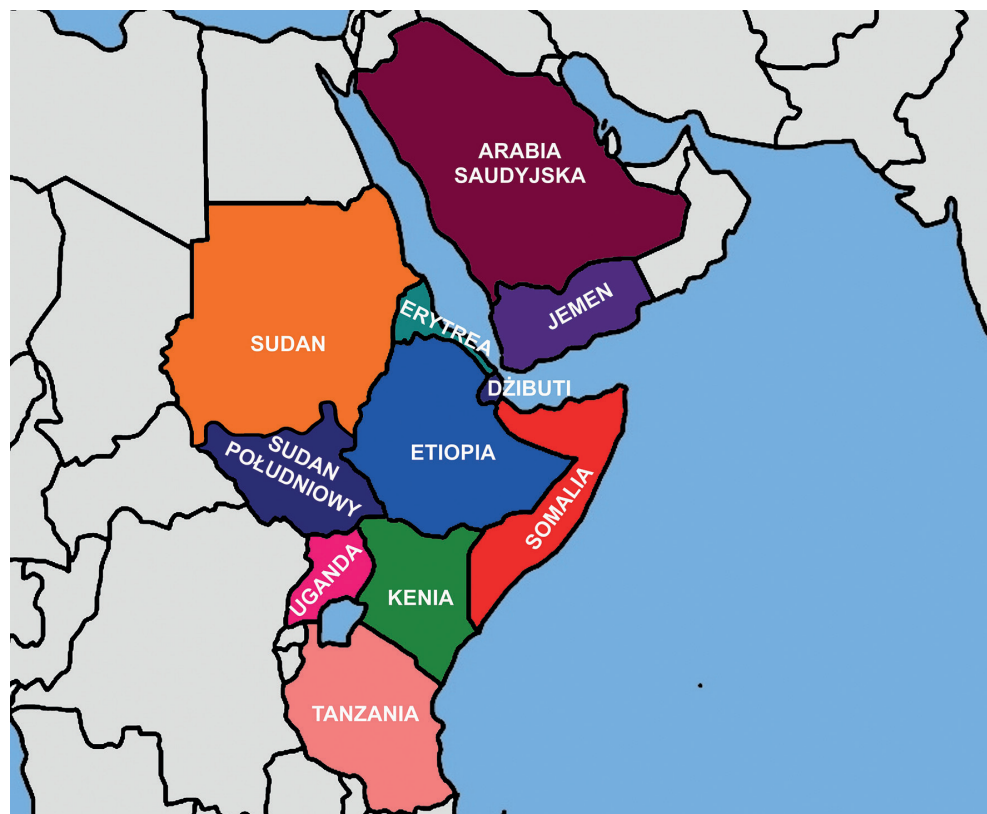
Obecnie w handlu dostępna jest szeroka gama rozmaitych wyrobów perfumeryjnych zawierających składniki pozyskane z mirry. Można wśród nich wymienić: Myrrh & Tonka Limited Edition (Jo Malone London), Eau Sauvage Parfum (Dior), Colonia Mirra (Acqua di Parma), La Collection M7 Oud Absolu (Yves Saint Laurent), Pure XS Night (Rabanne), 1 Million Privé (Rabanne), Boss Bottled Oud Aromatic (Hugo Boss) oraz Encens Precieux (Van Cleef & Arpels).

4.13. OPOPONAKS

Oleogumożywica, zwana również słodką mirrą, jest otrzymywana z drzewa balsamowca mirry erytrejskiej (*Commiphora erythraea* (Ehrenb.) Engl.), gatunku rośliny z rodziny osoczninowatych (*Burseraceae* Kunth). Drzewo to preferuje klimat suchy i gorący. Obecnie ten gatunek rośnie na terenie Dżibuti, Erytrei, Etiopii, Kenii, Somalii, Sudanu, Sudanu Południowego, Tanzanii, Ugandy, Jemenu oraz Arabii Saudyjskiej (il. 40) [20].

Oleogumożywica opoponaks obecna jest w kulturze mieszkańców północnej Afryki od niepamiętnych czasów. Była znana pod różnymi nazwami, takimi jak słodkie bdellium, słodka mirra oraz fałszywa mirra. Opoponaks był prawdopodobnie

również oleogumożywicą, którą pod nazwą mirra starożytni Egipcjanie importowali do Punt (dawna kraina leżąca prawdopodobnie na terenie obecnej Etiopii i Erytrei). Opoponaks był przez mieszkańców Egiptu używany jako kadzidło w obrzędach religijnych, a także do produkcji perfum [18].



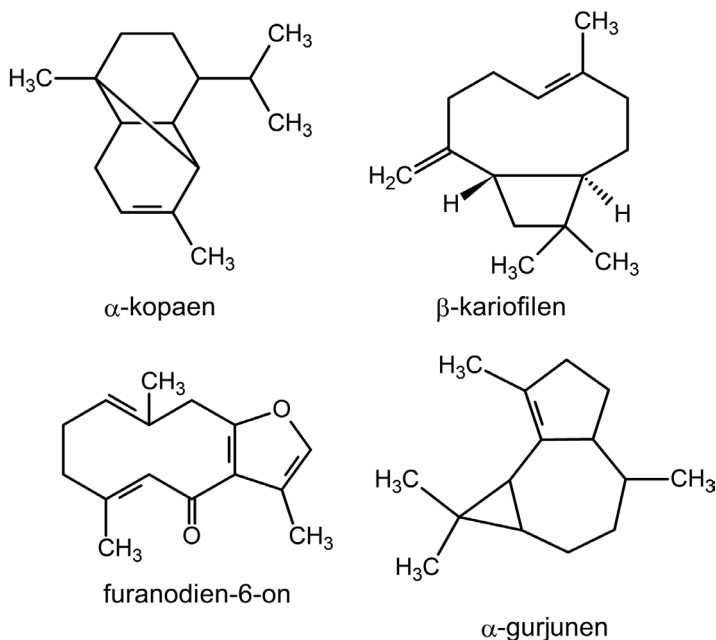
Il. 40. Mapa występowania drzewa balsamowca mirry erytrejskiej

Tradycyjnie mirra słodka, podobnie jak wiele innych odmian wydzielin pozyskanych z drzew balsamowców, była i jest szeroko używana w medycynie tradycyjnej, głównie krajów afrykańskich. Opoponaks znajduje zastosowanie w leczeniu przeziębień, gorączki oraz malarii. Jest też środkiem antyseptycznym używanym w infekcjach skóry, oczu, w gojeniu ran oraz w usuwaniu toksyn jadu węża z organizmu [97–99]. Ponadto w Etiopii jest powszechnie stosowana do ochrony zwierząt gospodarskich przed kleszczami i jako środek roztaczobójczy [100, 101].

Pozyskiwanie oleogumożywicy opoponaks odbywa się w podobny sposób jak ma to miejsce w przypadku mirry tradycyjnej. Opoponaks to wieloletnia roślina kwitnąca, wytwarzająca małe żółte kwiatostany. Zbiory odbywają się w porze suchej. Gorący klimat panujący na terenie, gdzie ten gatunek balsamowca rośnie, sprzyja produkcji

dużej ilości żywicy przez roślinę. W korze drzewa wykonuje się szereg nacięć, z których zaczyna wyciekać gęsta oleogumozżywica. Wydzielinę pozostawia się do wyschnięcia i zestalenia na kilka tygodni. Następnie zbieracze wracają do każdego drzewa, aby zebrać oleogumozżywicę. Jest ona następnie transportowana do lokalnych wiosek, gdzie suszy się ją w cieniu. Ta oleogumozżywica ma postać małych żółtawo-brązowych grudek z białymi plamkami. Zapach otrzymanego opoponaksu jest łagodny, ale bardzo trwały. Opisywany przez jednych jako zapach przypominający zmiażdżone liście bluszczu, a przez innych jako woń mieszanki kadzidla, selera, lubczyku i arcydzięgla [18].

Wśród substancji zapachowych obecnych w żywicy ze słodkiej mirry należy wymienić: α -gurjunen, furanodien-6-on, α -kopaen oraz β -kariofilen (il. 41) [97].



Il. 41. Wybrane związki zapachowe występujące w opoponaksie

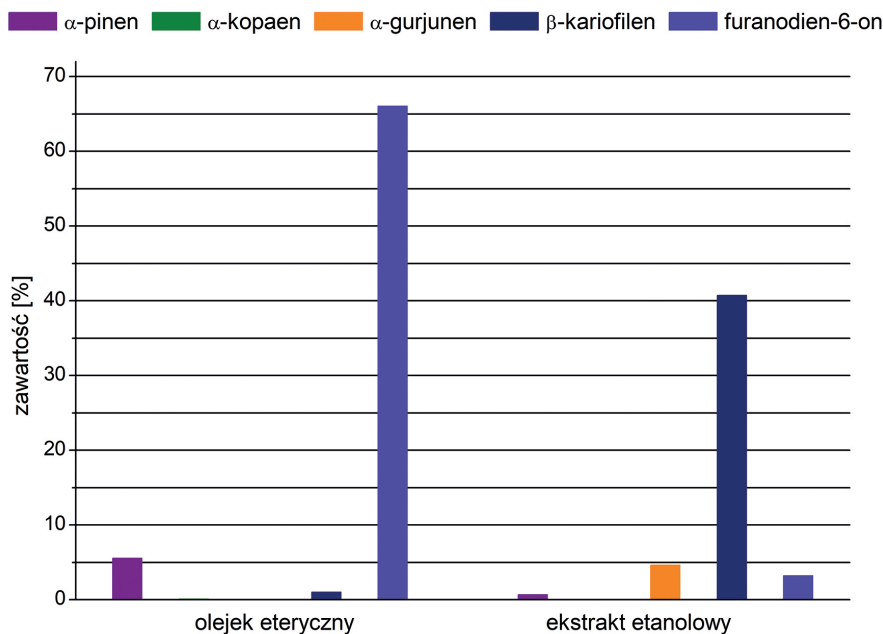
Opoponaks jest coraz częściej stosowany w perfumerii w krajach zachodnich, pojawiając się w wielu wysokiej klasy produktach. Historia zastosowania słodkiej mirry w nowożytnych wyrobach perfumeryjnych rozpoczęła się w latach 20. XX wieku (a dokładnie w 1925 roku), kiedy na rynku pojawiły się perfumy Shalimar stworzone przez Jacquesa Guerlaina. W perfumerii znajduje zastosowanie również guma o nazwie opoponaks, która jest pozyskiwana z dolnych łodyg wieloletniej rośliny *Opoponax chironium*, występującej na obszarach od Morza Śródziemnego aż po Iran. Zapach tej wydzieliny jest jednak inny niż słodkiej mirry. Bardziej przypomina woń lubczyku [18].

Z oleogumozżywicy opoponaks wytwarzane są olejek eteryczny, absolut, ekstrakt CO_2 oraz rezynoid. Spośród wymienionych najpopularniejszym produktem

dostępnym w handlu jest olejek eteryczny. Produkuje się go głównie w Europie i Stanach Zjednoczonych, stosując proces destylacji z parą wodną lub hydrodestylacji.

Olejek opoponaks jest płynem o barwie pomarańczowej, jasnożółtej lub oliwkowo-żółtej do bursztynowo-zielonej i ma intensywnie słodki, balsamiczny, korzenny, ciepły, a jednocześnie świeży zapach. Różni się on znacząco od zapachu mirry. Olejek ten dobrze komponuje się z szałwią muszkatołową, kolendrą, labdanum, z drzewnymi i ciężkimi nutami kwiatowymi, szyprowymi, paprociowymi oraz skórzanymi. Jest on również czasami stosowany do aromatyzowania likierów ze względu na swoją ciężką, słodką konsystencję i nuty przypominające wino [27]. Jak można zaobserwować na il. 42, głównym składnikiem handlowego olejku eterycznego jest furanodien-6-on. Zawartość tej substancji zapachowej w analizowanej próbce wynosi około 66%. Poza wymienionym związkiem chemicznym w składzie mieszaniny pozyskanej w procesie destylacji z parą wodną stwierdzono obecność α -pinenu (około 5%), a także β -kariofilenu (niecałe 1%).

Natomiast otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy jest cieczą o bursztynowo-czerwonym zabarwieniu i korzenno-balsamicznym zapachu. Głównym składnikiem pozyskanej mieszaniny jest β -kariofilen, którego zawartość w analizowanej próbce wynosi około 40%. Ekstrakt ten zawiera również niewielkie ilości α -gurjunenu, a także α -pinenu i furanodien-6-onu. Ponadto w badanej próbce stwierdzono również obecność śladowych ilości α -kopaenu (il. 42).

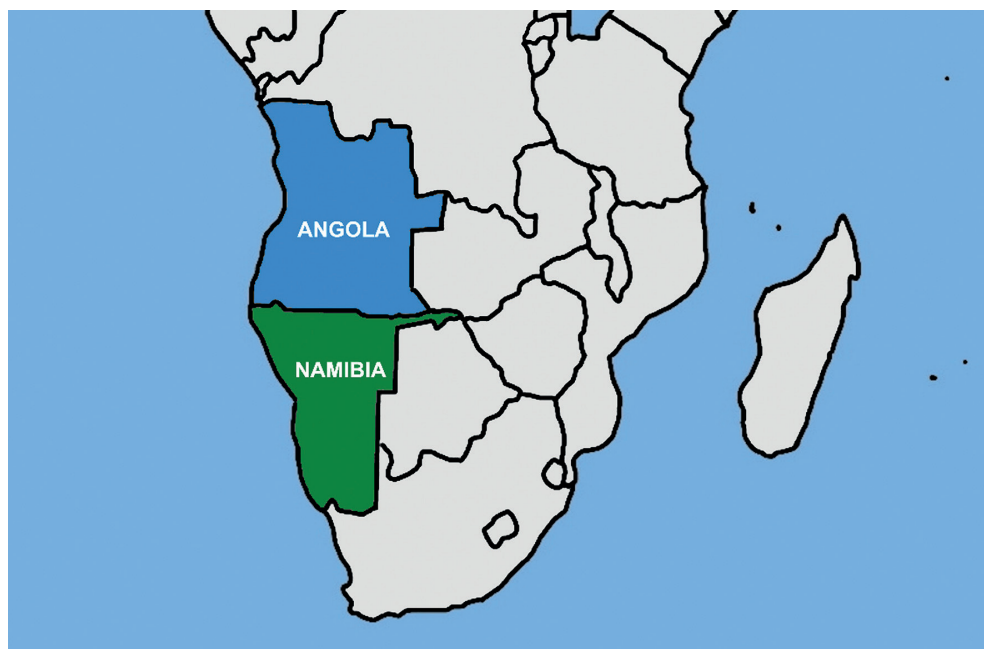


Il. 42. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z opoponaksu

Produkty otrzymane z oleogumowicy opoponaks znajdują zastosowanie głównie w wyrobach perfumeryjnych wśród których można wymienić: Opium Eau de Parfum (Yves Saint Laurent), Note di Colonia IV (Acqua di Parma), L'Eau Ambree (Prada), London for Men (Burberry), Flower by Kenzo (Kenzo), Shalimar Eau de Parfum (Guerlain) oraz Opium Secret de Parfum (Yves Saint Laurent).

4.14. MIRRA NAMIBIJSKA

Oleogumowica otrzymywana jest z drzewa balsamowca mirry namibijskiej (*Commiphora wildii* Merxm.), gatunku rośliny z rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Roślina ta występuje na terenie Namibii i Angoli (przy granicy z Namibią) (il. 43), głównie na najbardziej pustynnych obszarach [20]. Ta oleogumowica znana jest również pod nazwą omumbiri. Słowo to pochodzi z języka oshihimba, którym posługuje się plemię Himba, zamieszkujące region Kunene w Namibii. Balsamowiec mirry namibijskiej jest karłowatym drzewem. Rośnie ono blisko ziemi, rozprzestrzeniając swoją kolczastą koronę na wypalonych słońcem skałach. Jest jedną z nielicznych roślin, które są w stanie przetrwać w surowym klimacie, jaki panuje w tamtym regionie Afryki [102].



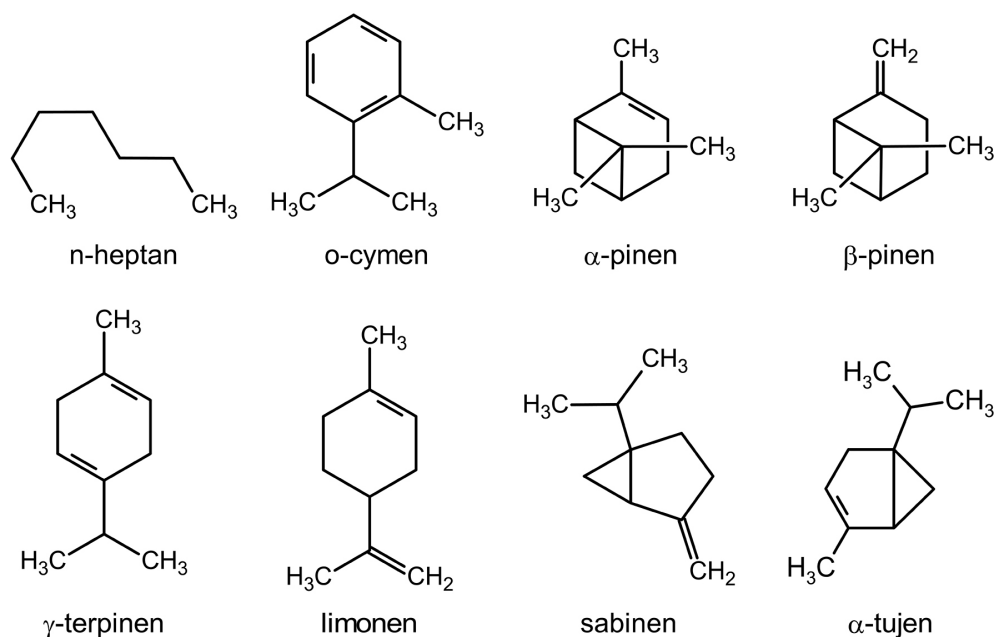
Il. 43. Mapa występowania drzewa balsamowca mirry namibijskiej

Najwartościowszym produktem pozyskiwanym z drzewa balsamowca mirry namibijskiej jest jej wonna oleogumożywica. Jest ona od setek lat stosowana przez kobiety z plemienia Himba przy wytwarzaniu naturalnego, pachnącego kremu kosmetycznego w formie balsamu. Jego domowego przygotowania uczy się każda kobieta z plemienia. Zmieloną na proszek mirrę miesza się z tłuszczem pozyskanym z mleka krowiego (wyglądem przypominającym masło) i ochrą (sproszkowany hematyt). Powstała pasta jest wcierana w skórę. Ma ona za zadanie ochronę przed słońcem i owadami. Stosowana jest również w celach kosmetycznych. Oleogumożywica omumbiri ma właściwości przeciwzapalne i tonizujące. Jest zatem idealnym składnikiem w naturalnych preparatach do pielęgnacji skóry. Często mirrę namibijską łączy się z innymi roślinami aromatycznymi, tworząc tak zwane suche perfumy [103].

Pozyskiwanie oleogumożywicy z balsamowca mirry namibijskiej w odróżnieniu od wielu innych wydzielin drzew nie jest poprzedzone wykonaniem nacięć na korze i pniu. W przypadku omumbiri jest zbierana tylko ta, która w naturalny sposób wydzielila się z rośliny podczas gorącej i suchej pory roku. Zbiory trwają od października do listopada w pięciu rezerwach znajdujących się w regionie Kunene w Namibii. W wyniku ekstremalnie wysokiej temperatury, jaka panuje w tym okresie roku na obszarach występowania tego gatunku balsamowca, kora drzewa pęka. Z pęknięć zaczyna wyciekać mleczna ciecz, która szybko wysycha pod wpływem słońca. Jednocześnie kolor wydzieliny zmienia się z białego do nawet ciemnobursztynowego. Barwa mirry namibijskiej jest wyznacznikiem jej wieku. Im ma ona jaśniejszy odcień, tym jest świeższa [102]. Zbiorami zajmują się kobiety z plemienia Himba. Pozyskiwanie oleogumożywicy polega na zeszkrobaniu jej z kory dziko rosnących drzew. Tradycyjnie kobieta zbiera około jednej filiżanki oleogumożywicy na własny użytek w ciągu roku. Komercjalizacja mirry namibijskiej spowodowała ograniczenie tradycyjnego użytkowania omumbiri (tj. perfumowanie ciała) przez członkinie plemienia Himba. Przeprowadzone badania sondażowe wykonane wśród kobiet zbierających oleogumożywicę wykazały, że wolą one ją sprzedać niż stosować na własne potrzeby. Dzięki temu zyski z jej sprzedaży przynoszą korzyści społecznościom lokalnym (zwiększenie budżetów domowych). Oleogumożywica omumbiri wraz z tradycyjnie stosowaną mieszanką ochry i tłuszczu maślanego są integralną częścią tradycji plemienia Himba [103]. Mirra namibijska w swoim składzie zawiera między innymi n-heptan, α -tujen, α -pinen, β -pinen, sabinen, limonen, o-cymen oraz γ -terpinen (il. 44) [104]. Oleogumożywica pozyskana z mirry namibijskiej jest od stosunkowo niedawna używana do produkcji wyrobów perfumeryjnych. Zaczęto ją stosować w 2004 roku, kiedy to otrzymano z omumbiri olejek eteryczny. Jego wytwarzaniem zajmuje się zakład przetwórczy w Opuwo (miasto w Namibii, stolica regionu Kunene. Otrzymany olejek eteryczny jest dostarczany firmom krajowym i zagranicznym [105].

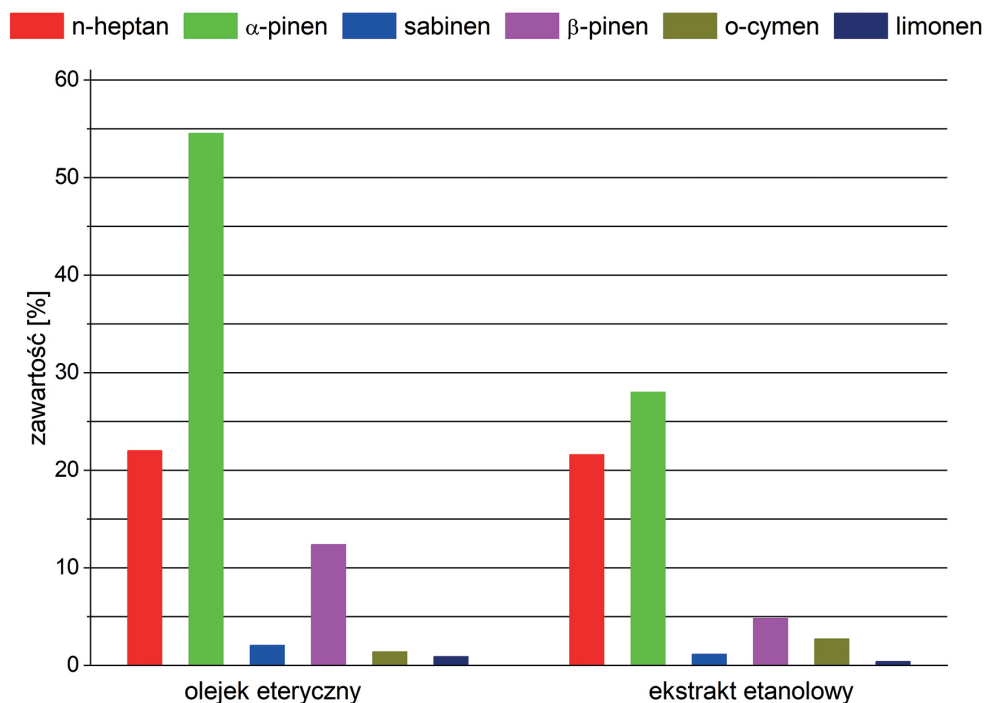
Dostępna w handlu mieszanina otrzymana w procesie destylacji z parą wodną jest lekko lepka, przezroczysta, bezbarwna cieczą. Olejek z mirry namibijskiej ma ciepły

balsamiczno-żywiczny zapach, który bardziej przypomina olibanum niż inne rodzaje mirry. Jak można zaobserwować na il. 45, głównym składnikiem handlowego olejku eterycznego jest α -pinen. Zawartość tego węglowodoru monoterpenu w analizowanej mieszaninie osiąga wartość 55%. Olejek w swoim składzie ma również n-heptan (niewiele ponad 20%), β -pinen (około 12%) oraz po kilka procent limonenu, sabinenu i o-cymenu. Dla porównania, z dostępnym w handlu olejkiem eterycznym w laboratorium pozyskano z mirry namibijskiej ekstrakt etanolowy. Otrzymana mieszanina jest przezroczystą cieczą o jasnożółtej barwie i charakterystycznym zapachu przypominającym terpentynę. Otrzymany ekstrakt etanolowy składa się głównie z substancji zapachowych, wśród których w największej ilości występuje α -pinen. Jednak jego zawartość w porównaniu z olejkiem eterycznym jest dwukrotnie niższa. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku β -pinenu (zmniejszenie wartości z około 12% do 5%). W produkcji ekstrakcji potwierdzono również obecność w niewielkich ilościach takich związków jak limonen, sabinen i o-cymen. Natomiast w obu badanych próbkach na porównywalnym poziomie jest zawartość n-heptanu (21–22%).



Il. 44. Wybrane związki zapachowe występujące w mirze namibijskiej

Jak wspomniano powyżej, historia zastosowania w perfumerii handlowego olejku eterycznego z mirry namibijskiej jest krótka. Można go znaleźć w kilku produktach przemysłu perfumeryjnego, wśród których można wymienić: Myrrh Omumbiri (Himba), Myrrh & Tonka Cologne Intense (Jo Malone London) oraz Hymba (Sigilli), Omumbiri (Frazer Parfum).



Il. 45. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym oraz w ekstrakcie etanolowym otrzymanych z mirry namibijskiej

4.15. MIRRA JEMEŃSKA

Oleogumozżywica otrzymywana jest z drzewa balsamowca mirry jemeńskiej zwanej również abisyńską (*Commiphora kua* (R.Br. ex Royle) Vollesen), gatunku rośliny z rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Drzewo to rośnie na terenie Arabii Saudyjskiej, Omanu, Jemenu, Sudanu, Sudanu Południowego, Erytrei, Etiopii, Dżibuti, Somalii, Kenii, Ugandy, Demokratycznej Republiki Konga, Rwandy, Burundi, Tanzanii, Zambii, Malawi oraz Mozambiku (il. 46) [20].

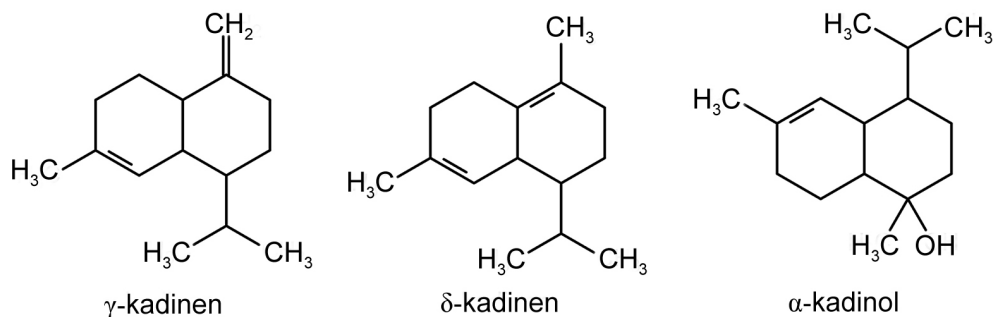
Balsamowiec mirry jemeńskiej pełni bardzo ważną rolę w gospodarce lokalnych społeczności. Z drewna tej rośliny są wytwarzane naczynia domowe (kubki i garnki), meble (stołki) oraz narzędzia (młotki) [106]. Jednak największe znaczenie ma oleogumozżywica pozyskiwana z drzewa balsamowca. Mirra jemeńska, znana również pod nazwą *kua*, jest mniej popularna w porównaniu z innymi gatunkami. Prawdopodobnie jest to spowodowane trudnościami w stałym dostępie do tego surowca. Najlepszej jakości mirra pochodzi bowiem z jemeńskiej wyspy Sokotra, znanej od średniowiecza jako ojczyzna smoczej krwi (żywicy pozyskiwanej z rośliny *Dracaena cinnabari*, zwanej drzewem smoczym), a także innych lokalnych zapachów [107].



Il. 46. Mapa występowania drzewa balsamowca mirry jemeńskiej

Niestabilna sytuacja polityczna w tamtym regionie wpływa na brak regularności dostaw. Sytuację częściowo poprawia mirra jemeńska pochodząca z Kenii. Jednak, jak wykazały przeprowadzone badania, zawiera ona więcej związków monoterpenowych [108]. Znajduje zastosowanie w medycynie naturalnej jako kadzidło oraz w perfumowaniu odzieży i ciała. Jest używana w leczeniu ukąszeń węży, rzeżączki, zwalczaniu kleszczy i chorób skóry zwierząt gospodarskich [107, 109, 110]. Preparaty z tej oleogumozowyicy zmniejszają obrzęki i napięcie mięśni, poprawiają koncentrację, pobudzają krążenie, mają silne działanie moczopędne i napotne oraz rozrzedzają flegmę. Stosowane są również do poprawy hemostazy, a także w przypadku występowania obrzęków i wrzodów [111]. Mirra jemeńska (w formie proszku) jest podawana także niemowlętom i dzieciom przy bólach brzucha – z ciepłym mlekiem lub wodą. Współcześnie przeprowadzone badania wykazały działanie przeciwzapalne i fitoochronne opisywanej oleogumozowyicy [108]. Dodatkowo mirra jemeńska nie zawiera kwasów bosweliowych. Umożliwia to odróżnienie jej od innych gatunków [107].

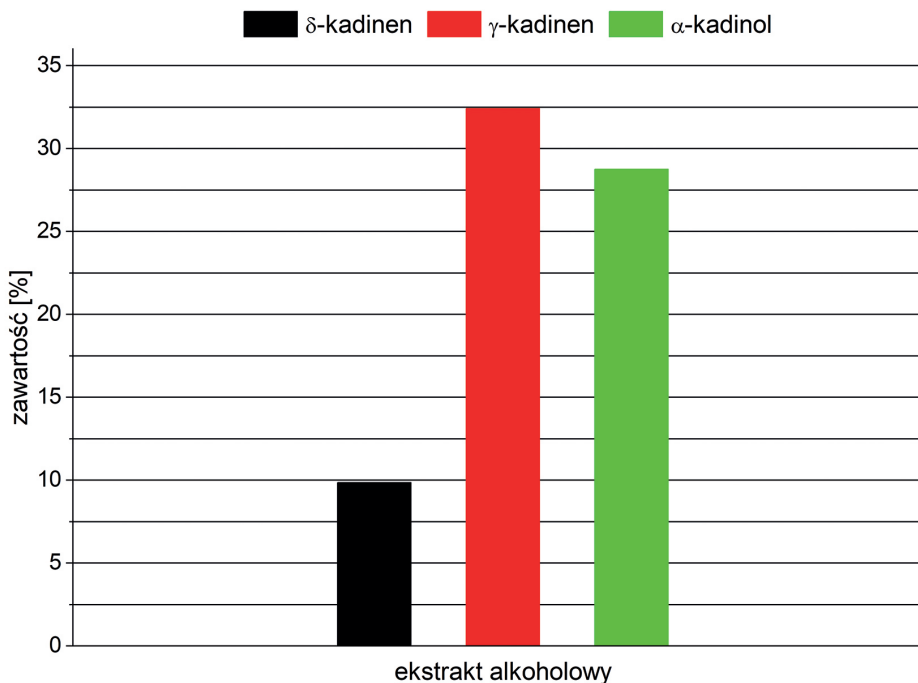
Mirra jemeńska pozyskiwana jest podobnie jak inne oleogumozowyice. Zbiory przeprowadzane są w porze suchej. Z wykonanych wcześniej nacięć wypływa brązowa wydzielina, która wysycha w gorącym klimacie panującym w regionach występowania tej odmiany balsamowca. Zbiorów nie przeprowadza się w porze deszczowej, ponieważ roślina wytwarza wtedy tylko rzadki mleczny sok. Jest on wypijany w celu zaspokojenia pragnienia [106]. Otrzymana oleogumozowyica ma bursztynowo-wisniowy kolor oraz delikatny, balsamiczny słodki zapach z nutami przypominającymi balsam peruwiański i cynamon. Głównymi składnikami mirry jemeńskiej są γ -kadinen, δ -kadinen oraz α -kadinol (il. 47) [108].



Il. 47. Wybrane związki zapachowe występujące w mirze jemeńskiej

Jak wspomniano powyżej, mirra jemeńska znajduje zastosowanie w perfumerii. Najczęściej otrzymywaną mieszaniną substancji zapachowych obecnych w tej oleogumozowyicy jest olejek eteryczny. W laboratorium pozyskano ekstrakt alkoholowy z tego gatunku mirry. Otrzymana mieszanina ma jasnoczerwony kolor i charakterystyczny balsamiczny zapach. Jak można zaobserwować na il. 48, głównym

składnikiem mieszaniny jest γ -kadinen. Zawartość tego związku w analizowanej próbce wynosi około 33%. Poza wspomnianym węglowodorem seskwiterpenowym w ekstrakcie obecny jest także α -kadinol (około 29%) oraz δ -kadinen (10%).



Il. 48. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w ekstrakcie etanolem otrzymanym z mirry jemeńskiej

4.16. OLIBANUM CARTERA

Jest naturalną oleogumozycą pozyskiwaną z kadzidłowca Cartera (*Boswellia sacra* Flueck.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Ten gatunek kadzidłowca jest rośliną występującą na terenie Omanu, Somalii oraz Jemenu (il. 49) [20].

Wydzielina pozyskana z kadzidłowca Cartera była znana już w starożytności. Pierwsze zapisane informacje pochodzą z 1500 roku p.n.e. i dotyczą egipskich statków, które transportowały olibanum wraz z mirrą. W starożytnym Egipcie tę oleogumozycę stosowano jako kadzidło. Wytwarzano z niej również perfumy. Około 450 roku p.n.e. Herodot wspominał o imporcie olibanum z Arabii do Europy. Handel ten trwał prawie tysiąc lat. Transportem zajmowały się nabatejskie karawany wielbłądów. Ich szlak rozpoczynał się w punkcie zbiorczym w Shabwa (południowa Arabia) i biegł tak zwaną

drogą kadzidła do Petry (obecnie Jordania), a stamtąd do Europy i Lewantu (państwa leżące na wschodnim azjatyckim wybrzeżu Morza Śródziemnego). W czasach Imperium Rzymskiego handel ten był uzupełniany przez import morski z Qany (południowe wybrzeże Arabii, obecnie Bahrajn) do egipskich portów morskich. Następnie wraz z przyprawami sprowadzanymi z Indii transportowano olibanum do Aleksandrii w celu sortowania i przetwarzania. Z Egiptu statkami trafiało ono do Rzymu, gdzie było używane jako kadzidło podczas uroczystości religijnych i państwowych [18].



Il. 49. Mapa występowania drzewa kadzidłowca Cartera

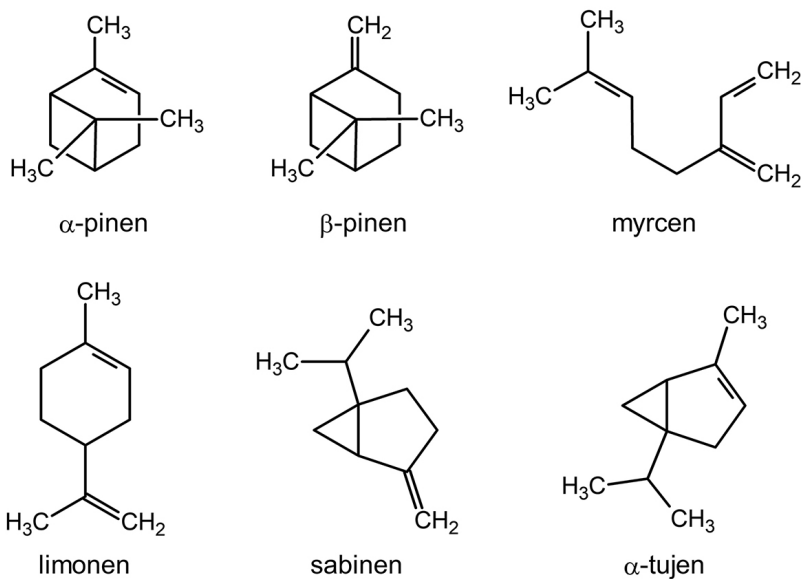
Wydzielina z kadzidłowca Cartera znalazła zastosowanie w medycynie tradycyjnej Chin, Persji oraz Indii. Oprócz zastosowania do celów leczniczych jest ona używana jako składnik wyrobów perfumeryjnych, w aromaterapii i podczas obrzędów religijnych. W wielu krajach Bliskiego Wschodu i arabsko-afrykańskich jest również żuta przez mieszkańców tych regionów. W Omanie kadzidło jest spalane, a esencja z dymu jest używana jako perfumy [112]. Wyniki przeprowadzonych współcześnie badań wykazały, że olibanum Cartera ma działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające, przeciwwirusowe, przeciwmalaryczne i przeciwnowotworowe, a także chroni wątrobę i układ nerwowy [113, 114].

Oleogumozżywica z kadzidłowca Cartera wydziela się w sposób naturalny z kory w wyniku przypadkowych uszkodzeń lub pęknięć występujących w pniach lub gałęziach

drzewa. Może być ona pozyskiwana przez cały rok, chociaż ta najwyższej jakości jest zbierana podczas najgorętszych i najsuchszych miesięcy. Okres ten to czas bardzo niskiej aktywności wegetatywnej, kiedy drzewa nie mają liści. Jednak większość wydzieliny uzyskuje się poprzez wykonanie celowych nacięć nie tylko na pniu, ale także na grubszych gałęziach. Wydzielająca się mleczna ciecz twardnieje pod wpływem powietrza, tworząc kropelki zwane również łzami. Zebrane olibanum ma barwę od białej jak mleko do głęboko ciemnoczerwonej. Jest ono pakowane do worków i przechowywane 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 późniejszej sprzedaży otrzymanej oleogumozżywicy [115, 116].

Głównymi składnikami wydzieliny pozyskiwanej z kadzidłowca Cartera są substancje żywiczne. Stanowią one około 66% całkowitej masy wydzieliny [117]. Poza wspomnianą grupą związków olibanum Cartera zawiera również sacharydy i składniki odpowiedzialne za jego zapach. Wśród substancji aromatycznych można wymienić: α -pinen, β -pinen, sabinen, α -tujen, limonen oraz myrcen (il. 50) [118].

Z żywicy olibanowej wytwarzane są olejki eteryczne (otrzymany w procesie destylacji z parą wodną klasyczny i rektyfikowany oraz pozyskany na drodze suchej destylacji), absolut, ekstrakt CO_2 oraz rezynoid.

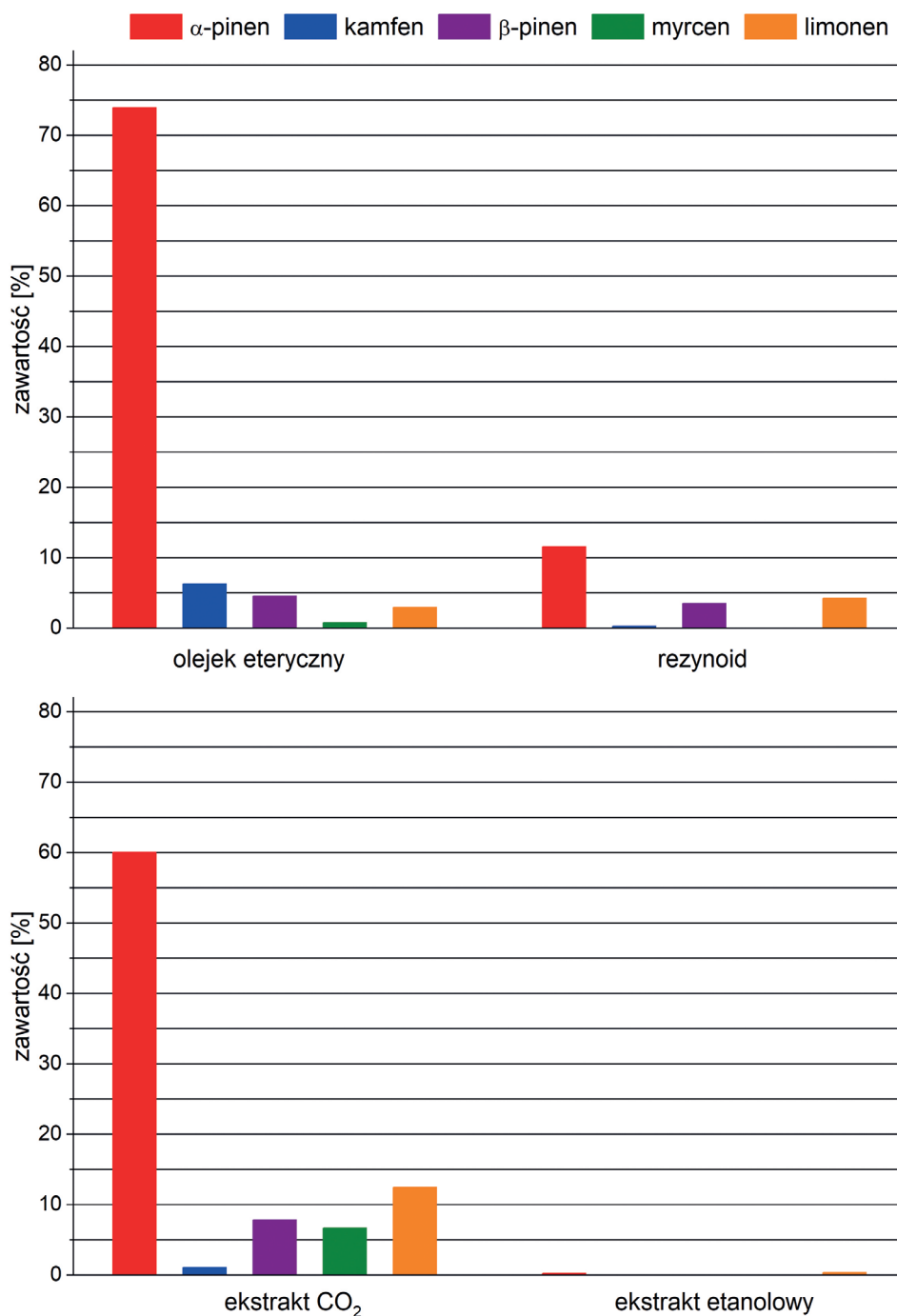


Il. 50. Wybrane związki zapachowe występujące w olibanum Cartera

Najpopularniejszym produktem handlowym pozyskiwanym z olibanum Cartera jest olejek eteryczny. Jest on bezbarwną cieczą o charakterystycznym balsamiczno-drzewnym zapachu z akcentem kwiatowo-owocowym. Znajduje on zastosowanie w kosmetyce, w przemyśle spożywczym oraz w medycynie. W medycynie olejek ten jest

stosowany w preparatach przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Znajduje również zastosowanie w łagodzeniu chorób reumatycznych i zwyrodnień stawów. Ponadto ma właściwości: przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwutleniające, antyseptyczne, przeciwskurczowe, przeciwwirusowe, wiatropędne i wykrztuśne [119]. W kosmetyce stosowany jest w preparatach polecanych do skóry dojrzałej i przesuszonej. Nawilża i napina ją, domykając rozszerzone naczynka włosowate. Ze względu na intensywny zapach jest często stosowany w wyrobach perfumeryjnych. Doskonałe efekty daje on szczególnie w cytrusowych wodach kolońskich, gdzie modyfikuje słodki zapach olejków bergamotowego i pomarańczowego. Z tego samego powodu stosowany jest również w kompozycjach perfumeryjnych zawierających olejki eteryczne z werbeną oraz innych cytrusów niż wspomniane powyżej. Olejek eteryczny z olibanum Cartera jest ważnym składnikiem wielu orientalnych perfum o wiodących nutach pudrowych, kwiatowych oraz cytrusowych. W handlu jest dostępny zarówno klasyczny opisany powyżej olejek eteryczny, jak i tak zwany odterpenowany. Pozbawiony części związków monoterpenowych produkt zwany jest olibanolem [27]. Jak można zaobserwować na il. 51, wiodącym składnikiem występującym w olejku eterycznym jest α -pinen. Jego zawartość w badanym produkcie wynosi ponad 70%. Poza wspomnianym węglowodorem terpenowym w składzie mieszaniny pozyskanej w procesie destylacji z parą wodną stwierdzono obecność kamfenu (niewiele ponad 5%), β -pinenu (prawie 5%), a także myrcenu (1%) oraz limonenu (około 2%). Rezynoid pozyskany z olibanum Cartera ma półstałą, gęstą konsystencję i barwę od ciemnopomarańczowej do czerwono-brązowej. Mieszanina ma świeży balsamiczny i żywiczny zapach z nutą owocowo-zieloną. Ze względu na konsystencję najczęściej sprzedawany jest w formie 50% roztworu w alkoholu etylowym lub DPG (glikol dipropylenowy). W wyrobach perfumeryjnych pełni rolę utrwalacza zapachu. W swoim składzie zawiera tylko około 8% olejku eterycznego. Z tego powodu rezynoid olibanum ma znacznie bardziej wszechstronne zastosowanie w perfumerii niż olejek eteryczny [27]. Analiza składu handlowego rezynoidu z olibanum Cartera wykazała, że α -pinen jest głównym składnikiem. Jednak jego zawartość w analizowanej mieszaninie jest około 7-krotnie niższa niż ma to miejsce w olejku eterycznym i wynosi tylko niewiele ponad 10%. Również w przypadku pozostałych związków monoterpenowych obecnych w rezynoidzie ich sumaryczna zawartość nie przekracza 10%. Jest to związane z bardzo niską selektywnością stosowanego do ekstrakcji rozpuszczalnika w odniesieniu do węglowodorów monoterpenowych. W składzie rezynoidu występują również związki należące do seskwiterpenów oraz kwasów bosweliowych i ich pochodnych.

Z olibanum Cartera pozyskiwany jest również ekstrakt z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Jest on jasnożółtą cieczą i 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.



Il. 51. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, rezynoidzie, ekstrakcie CO₂ oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z olibanum Cartera

Jak przedstawiono na il. 61, głównym związkiem zapachowym obecnym w analizowanym produkcie handlowym jest α -pinen. Występuje on w ekstrakcie CO₂ w ilości wynoszącej 60%. Jest to o około 15% mniej niż w olejku eterycznym, ale ponad 6-krotnie więcej w porównaniu z rezynoidem. Drugim związkiem monoterpenowym występującym w analizowanej mieszance jest limonen. Jego zawartość wynosi ponad 10% i jest 3-krotnie wyższa niż w olejku eterycznym. Podobna sytuacja ma miejsce również w przypadku β -pinenu i myrcenu, jednak różnica nie jest aż tak duża. W ekstrakcie nadkrytycznym stwierdzono również obecność niewielkich ilości kamfenu. Otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy jest jasnożółtą, gęstą i lepłą cieczą o charakterystycznym żywiczno-balsamicznym zapachu z lekką nutą cytrusową. Zastosowanie etanolu jako rozpuszczalnika w celu pozyskania mieszaniny substancji zapachowych doprowadziło do otrzymania ekstraktu, którego skład był zbliżony do handlowego rezynoidu. Jak można zaobserwować na il. 51, produkt ekstrakcji zawiera niewielkie ilości związków zaliczanych do monoterpenu. Wiodącymi składnikami są związki seskwiterpenowe oraz żywiczne (przede wszystkim kwasy bosweliowe i ich pochodne).

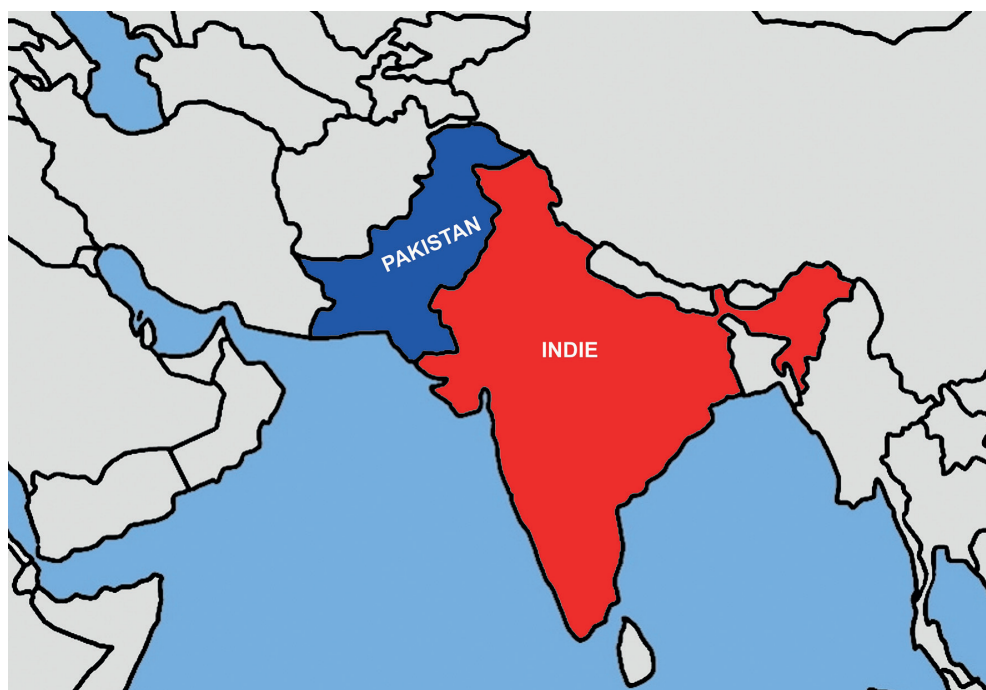
Produkty otrzymane z olibanum Cartera są często stosowane w wyrobach perfumeryjnych typu unisex, kwiatowych i orientalnych, wśród których można wymienić między innymi Boss Bottled Elixir (Hugo Boss), Intense Oud (Gucci), Hero Eau de Parfum (Burberry), Sauvage Parfum (Dior) oraz Rose Exposed (Tom Ford).

4.17. OLIBANUM INDYJSKIE

Jest to naturalna oleogumowica pozyskiwana z kadzidłowca indyjskiego (*Boswellia serrata* Roxb. ex Colebr.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Ten gatunek kadzidłowca obecnie można spotkać jedynie na obszarze Indii i Pakistanu (il. 52) [20]. Kadzidłowiec indyjski należy do jednych z najstarszych i najbardziej cenionych surowców naturalnych stosowanych w indyjskich systemach medycyny (Unani, Ajurweda oraz Sidha). Pierwsze zapiski na temat jego leczniczych właściwości pochodzą sprzed 2000 lat. Najcenniejszymi częściami drzewa tej odmiany kadzidłowca są kora oraz wydzielina pozyskiwana z niej. Są one najczęściej otrzymywane z dziko rosnących drzew i sprzedawane na rynkach lokalnych oraz międzynarodowych. Kadzidłowiec indyjski jest także stosowany w programach ponownego zalesiania terenów o glebach niskiej jakości oraz jako roślina ozdobna w ogrodach lub tworząca aleje wzdłuż dróg. Popularność drzewo kadzidłowca zawdzięcza wysokiej odporności na niekorzystne warunki atmosferyczne i uszkodzenia spowodowane pożarami [120].

Jak wspomniano powyżej, wydzielina kadzidłowca indyjskiego znalazła szerokie zastosowanie w medycynie naturalnej. Ma ona bowiem działanie napotne, ściągające, moczopędne, przeciwartretyczne, przeciwhiperlipidemiczne, przeciwbólowe,

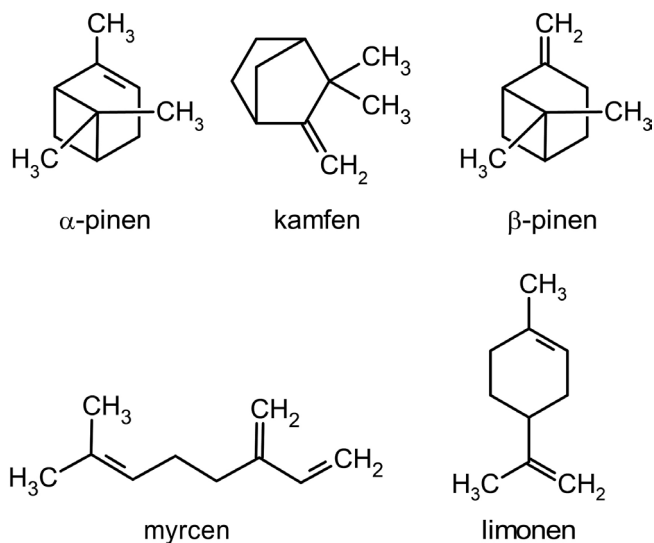
przeciwmiążdżycowe, przeciwzapalne i hepatoprotekcyjne. Olibanum indyjskie jest używane w leczeniu, między innymi zapalenia stawów, biegunki, czerwonki, grzybicy, chorób skóry i krwi, owrzodzenia jamy ustnej, bólów gardła, zapalenia oskrzeli, astmy, kaszlu, zaburzeniach układu moczowego, upławów, wypadania włosów, żółtaczki, niestrawności, reumatyzmu, hemoroidów, kiły, nieregularnej miesiączki i stymulacji wątroby [121–124]. Włókno uzyskane z kory jest stosowane do produkcji lin. Drewno kadzidłowca indyjskiego jest niskiej jakości. Używa się go do produkcji tanich mebli, pudełek na herbatę, misek oraz naczyń. Jest ono stosowane również jako paliwo i do produkcji węgla drzewnego, który jest szczególnie ceniony w hutnictwie żelaza. Drewno to zyskało ostatnio na znaczeniu jako surowiec do produkcji papieru z pulpy i papieru gazetowego. Przeprowadzone testy wykazały, że można z pulpy drzewa kadzidłowca indyjskiego otrzymać papier do pisania i drukowania o odpowiedniej wytrzymałości, dodając do niej 25–40% długowłóknistej pulpy bambusowej [120].



Il. 52. Mapa występowania drzewa kadzidłowca indyjskiego

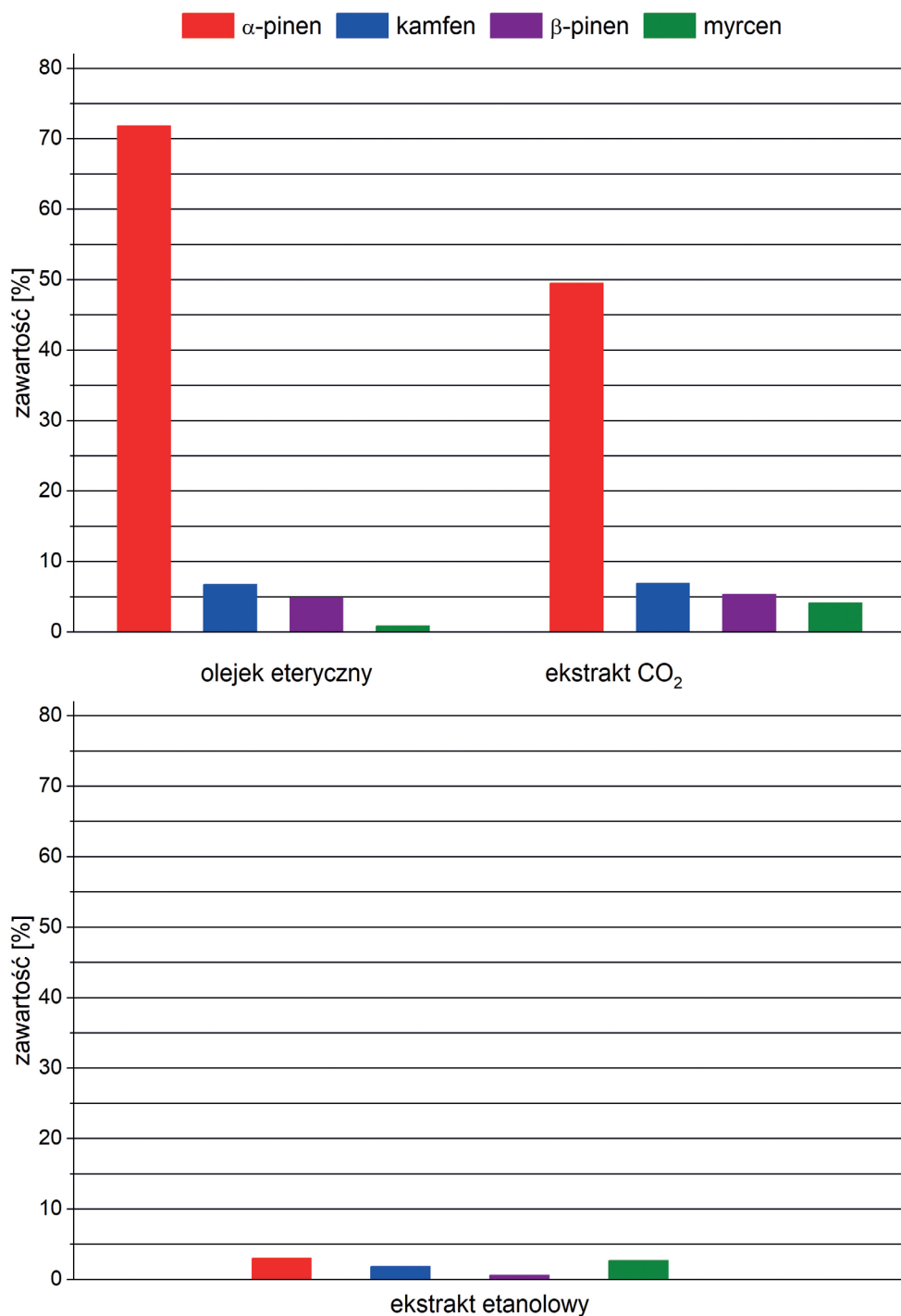
Jednak to oleogumozżywica otrzymywana z kadzidłowca indyjskiego jest najbardziej cenionym w handlu produktem z tej rośliny. Olibanum indyjskie pozyskiwane jest z nacięć wykonanych na pniu drzewa, które ma co najmniej 8 lat. Z nacięć

wypływa przezroczysta, żółcistożółta wydzielina, która jest przechowywana w specjalnie do tego celu wykonanym koszu bambusowym przez około miesiąc. W tym okresie płynna zawartość wycieka z kosza, a półstała żywica przekształca się w twardą formę stałą o charakterystycznym zapachu. Następnie olibanum jest dzielone na mniejsze kawałki, oczyszczane z ewentualnych zanieczyszczeń i selekcjonowane pod względem zapachu, koloru, kształtu i wielkości. Z jednego drzewa można pozyskać około 1–1,5 kg oleogumowicy rocznie [120, 123]. W skład olibanum indyjskiego oprócz substancji żywicznych (30–65%) wchodzi również olejek eteryczny (5–10%) i polisacharydy (20–23%). Wśród związków chemicznych odpowiedzialnych za zapach wydzieliny z kadzidłowca indyjskiego można wymienić: α -pinen, kamfen, β -pinen, limonen oraz myrcen (il. 53) [125].



Il. 53. Wybrane związki zapachowe występujące w olibanum indyjskim

Do najpopularniejszych produktów pozyskanych z olibanum indyjskiego należy olejek eteryczny. W handlu dostępny jest również ekstrakt otrzymany z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Olejek eteryczny jest przezroczystą cieczą o barwie od jasnożółtej do żółcistej. Ma on charakterystyczny balsamiczny, lekko korzenny, słodki i drzewny aromat z nutami ziemistymi. Jak przedstawiono na il. 54, głównym składnikiem handlowego produktu otrzymanego z zastosowaniem destylacji z parą wodną jest α -pinen. Zawartość tego węglowodoru monoterpeneowego w analizowanej próbce przekracza 70%. Olejek eteryczny w swoim składzie zawiera również kamfen (około 5%), β -pinen (5%) oraz myrcen (około 1%). W badanej próbce nie stwierdzono natomiast obecności limonenu, który jest charakterystycznym składnikiem olejku z olibanum Cartera.



Il. 54. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym oleju eterycznym, ekstrakcie CO₂ oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z olibanum indyjskiego

Handlowy ekstrakt otrzymany z wydzieliny kadzidłowca indyjskiego z zastosowaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych jest jasnożółtą cieczą o charakterystycznym kadzidłowym zapachu. Należy on do zapachów z grupy żywicznych i zaliczany jest do nuty podstawy. Zapach ten jest intensywniejszy w porównaniu z ekstraktem nadkrytycznym uzyskanym z tego kadzidłowca. W składzie omawianego produktu dostępnego w handlu stwierdzono obecność między innymi α -pinenu, β -pinenu, kamfenu oraz myrcenu (il. 54). Jak można zaobserwować głównym składnikiem analizowanego ekstraktu CO_2 , podobnie jak ma to miejsce w przypadku olejku eterycznego, jest α -pinen. Jednak jego zawartość w ekstrakcie nadkrytycznym jest o około 20% niższa w porównaniu z mieszaniną otrzymaną z zastosowaniem procesu destylacji z parą wodną. Poza wspomnianym związkiem ważnymi składnikami handlowego ekstraktu są kamfen, β -pinen oraz myrcen. Jednak ich sumaryczna zawartość wynosi tylko 15% i jest nieznacznie wyższa od tej zaobserwowanej w olejku eterycznym. Natomiast w przypadku otrzymanego w laboratorium ekstraktu etanolowego mamy do czynienia z podobną sytuacją do tej występującej w mieszaninie pozyskanej w analogiczny sposób z olibanum Cartera. Mianowicie, produkt ekstrakcji zawierający niewielkie ilości monoterpenowych związków zapachowych (kilka procent) i wysoką zawartość substancji aktywnych jest idealnym preparatem, który może znaleźć zastosowanie w medycynie.

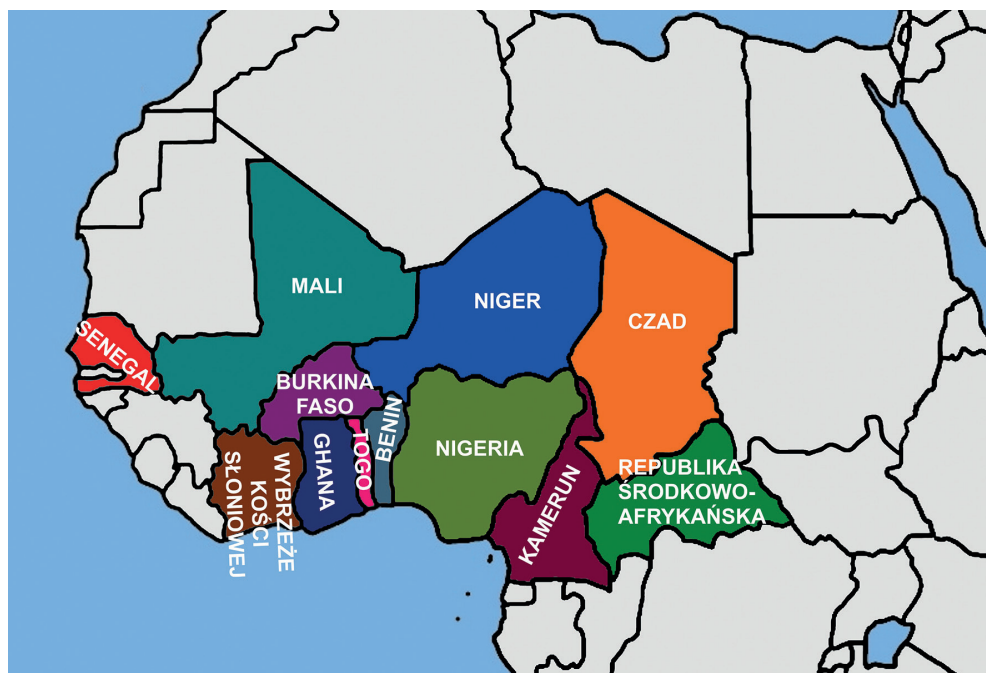
Produkty otrzymane z olibanum indyjskiego (głównie olejek eteryczny) są rzadziej spotykane jako składniki stosowane w perfumerii w porównaniu z tymi pozyskiwanymi z wydzieliny żywicznej kadzidłowca Cartera. Można je znaleźć w niewielkiej liczbie tak zwanych niszowych wyrobów perfumeryjnych. Spośród produktów handlowych zaliczanych do tej grupy można wymienić na przykład: Noir Okoume (Pierre Guillaume Paris), Far NWest (Phoenicia Perfumes) oraz Qubrus (Al Shareef Oudh).

4.18. OLIBANUM SENEGALSKIE

Jest to oleogumozżywica pozyskiwana z drzewa kadzidłowca senegalskiego zwanego również kameruńskim (*Boswellia dalzielii* Hutch.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Kadzidłowiec ten występuje na terenie Senegalu, Kamerunu, Beninu, Republiki Środkowoafrykańskiej, Czadu, Ghany, Wybrzeża Kości Słoniowej, Togo, Nigerii, Mali, Burkina Faso oraz Nigru (il. 55) [20].

Różne części kadzidłowca senegalskiego są szeroko stosowane w medycynie tradycyjnej przede wszystkim krajów afrykańskich [126]. Stwierdzono, że liście, kora pnia i korzeń mają właściwości przeciwutleniające, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwmalaryczne, przy czym składniki występujące w korze pnia wykazują najwyższą aktywność [127]. Wywar z niej stosuje się w przypadku wielu schorzeń zarówno u ludzi, jak i bydła. Znajduje ona zastosowanie w leczeniu malarii, bólu zębów, owrzodzeń, ropni, zaburzeń psychicznych, żółtej febry, astmy, ran, czerwoni

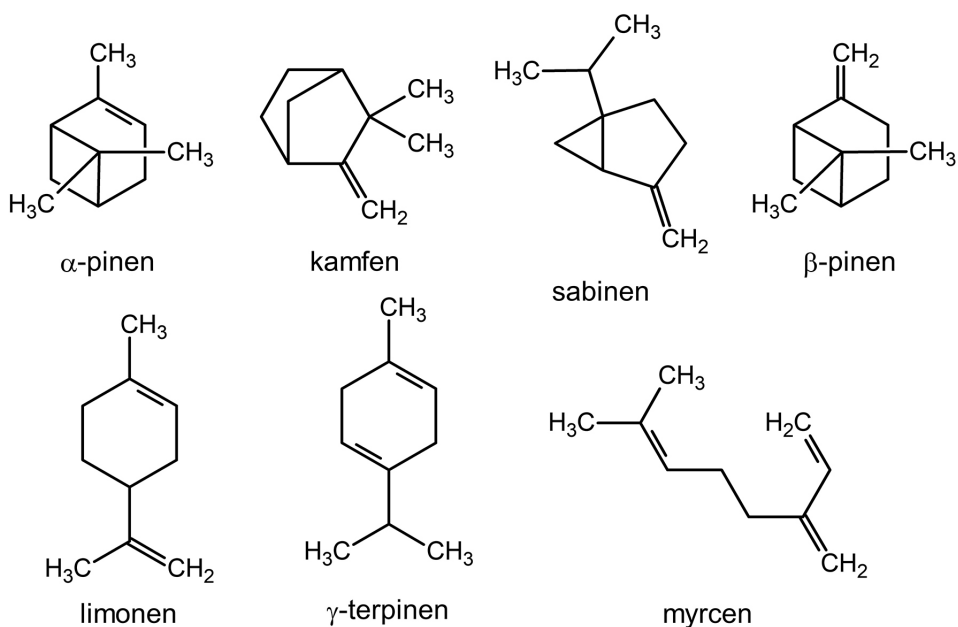
oraz anginy [128]. Wywar z kory stosuje się również jako środek antyseptyczny do przemywania ran. Jest on także składnikiem skomplikowanej receptury leku przeciw trądowi. Zarówno korzeń, jak i kora są uważane za antidotum na truciznę zawartą w strzałach. W tym celu korzeń kadzidłowca senegalskiego łączy się z korzeniem afrykańskiego drzewa balsamowego kopaiba (*Daniellia oliveri* (Rolfe) Hutch. & Dalziel), aby uzyskać wywar, który pije osoba zraniona. Natomiast wywar z korzenia gotowany wraz z ketmią szczawiową (*Hibiscus sabdariffa* L.) jest spożywany w dużych ilościach jako lekarstwo na kiłę [129]. W Kamerunie liście są używane do ochrony zapasów żywności przed atakami owadów, a oleogumożywica służy do zabezpieczania drewna przed termitami [128, 130]. Oleogumożywicę pozyskaną z tego drzewa od bardzo dawna używano również jako środka pobudzającego trawienie. Leczą nią objawy reumatyczne, skurcze, stany zapalne, nadciśnienie, malarię, choroby psychiczne, wrzody, ból oraz gorączkę [127]. Wydzielina z kadzidłowca senegalskiego znalazła zastosowanie również w tradycyjnym indyjskim systemie medycznym. Ajurweda zaleca używanie tej oleogumożywicy w stanach zapalnych i artretycznych, zaburzeniach żołądkowych, chorobach płuc i dolegliwościach skórnych [131, 132].



Il. 55. Mapa występowania drzewa kadzidłowca senegalskiego

Wyciek z kory kadzidłowca senegalskiego jest oleogumożywicą. Podobnie jak ma to miejsce w przypadku opisanych wcześniej wydzielin kadzidłowców, wydzielina pozyskiwana jest poprzez wykonanie nacięć w korze. Uwalniana biała ciecz szybko

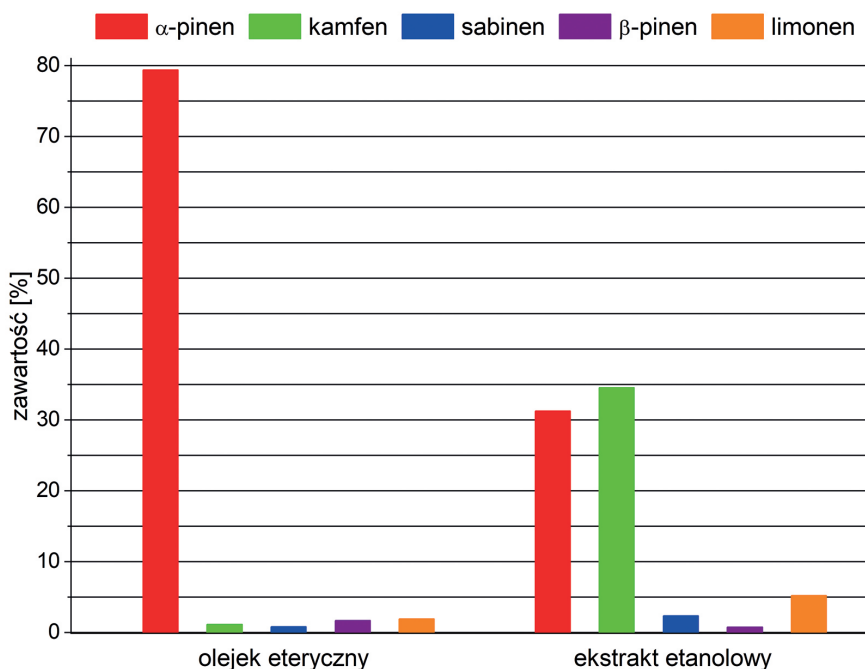
wysycha, zmieniając kolor na jasnożółty. Jest również krucha. Jest ona używana przez misje katolickie jako substytut prawdziwego kadzidła. Można ją dodawać do soku z jagód akacji używanego w rytualnych mumifikacjach praktykowanych przez różne plemiona w północnej Nigerii. Wraz z ekstraktem z kory rośliny zwanej czarną śliwką (*Vitex doniana* Sweet) jest składnikiem atramentu *malam* [129]. Głównymi związkami chemicznymi odpowiedzialnymi za zapach olibanum senegalskiego są: α -pinen, kamfen, sabinen, β -pinen, myrcen, γ -terpinen oraz limonen (il. 56) [127]. W literaturze nie ma opisanych żadnych wyników badań dotyczących potencjału kosmetycznego oleogumożywicy lub jej składników [133]. Olibanum senegalskie, w odróżnieniu od odmiany Cartera i indyjskiej, nie jest stosowane jako składnik wyrobów perfumeryjnych.



Il. 56. Wybrane związki zapachowe występujące w olibanum senegalskim

W celu sprawdzenia potencjalnej przydatności omawianej oleogumożywicy do wspomnianych produktów przemysłu kosmetycznego otrzymano z niej ekstrakt etanolowy. Jednocześnie porównano go ze stosowanymi obecnie w perfumerii wydzielinami z innych kadzidłowców. Otrzymana mieszanina substancji zapachowych jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym żywicznym zapachu z nutą cytrusową. Jak można zaobserwować na il. 57, głównymi składnikami pozyskanego ekstraktu są α -pinen oraz kamfen. Ich zawartości wynoszą odpowiednio około 31% i prawie 35%. W porównaniu do ilości w ekstraktach otrzymanych z olibanum Cartera oraz indyjskiego są one prawie 10-krotnie wyższe. Poza wspomnianymi węglowodorami

monoterpenowymi mieszanina pozyskana z olibanum senegalskiego zawiera około 5% limonenu, który odpowiada za jego cytrusowy zapach. W składzie obecne są w niewielkich ilościach również sabinen oraz β -pinen.

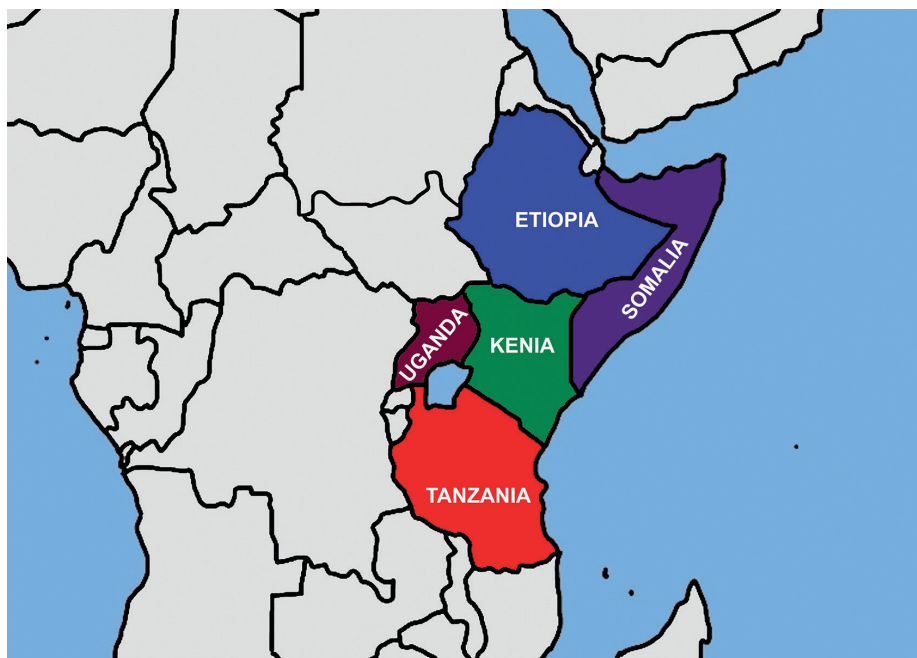


Il. 57. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym i ekstrakcie etanolowym otrzymanych z olibanum senegalskiego

4.19. CZARNE OLIBANUM

Jest to oleogumowywica pozyskiwana z drzewa kadzidłowca kenijskiego (*Boswellia neglecta* S.Moore), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Kadzidłowiec ten rośnie na terenie Kenii, Etiopii, Ugandy, Somalii oraz Tanzanii (il. 58) [20]. Kadzidłowiec kenijski znany jest w Afryce pod wieloma nazwami. Najbardziej popularną jest *borena*. Nazwa ta pochodzi od nazwy południowej części regionu Oromia znajdującego się w Etiopii przy granicy z Kenią [134]. Ten gatunek kadzidłowca jest sadzony w celu ochrony zasobów wodnych (zatrzymuje wodę) i gleby przed erozją, sekwestracji ditlenku węgla oraz stworzenia terenów zacienionych. Miejscowa ludność używa drewna pozyskanego z kadzidłowca kenijskiego w celach opałowych, do wytwarzania narzędzi rolniczych i materiałów budowlanych. Jednak najbardziej popularnym produktem o największym zastosowaniu jest

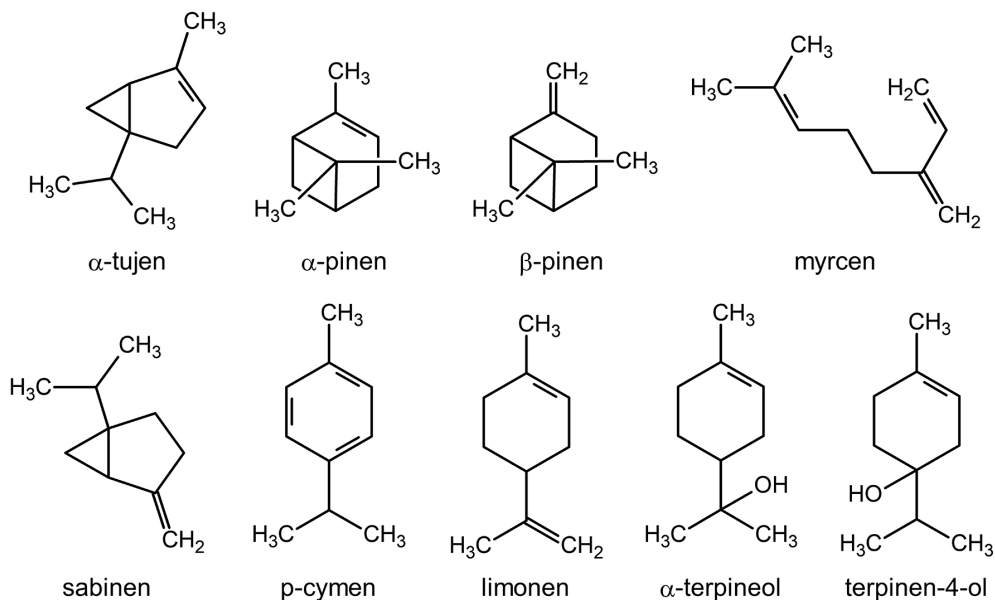
oleogumożywica pozyskiwana z tej rośliny. Jest ona, podobnie jak wydzieliny innych gatunków kadzidłowców, stosowana przez lokalnych mieszkańców w leczeniu różnych dolegliwości [135].



Il. 58. Mapa występowania drzewa kadzidłowca kenijskiego

Oleogumożywica z kadzidłowca kenijskiego występuje w dwóch odmianach, białej i czarnej. Obie wydzielają się z pnia drzewa podczas pory suchej. Zarówno biała, jak i czarna odmiana są bardzo aromatyczne i najczęściej sprzedawane jako kadzidło. Biała oleogumożywica wydziela się z powierzchni kory w postaci przezroczystych kropelek. Natomiast czarna jest wytwarzana przez drzewo w odpowiedzi na obecność larw chrząszczy drążących drewno. Wydostaje się ona z wnętrza pnia, często zmieszana z odchodami owadów. Czarna odmiana jest produkowana w większej ilości niż biała. Jednak to biała wydzielina z kadzidłowca kenijskiego jest najbardziej aromatyczna. Jest ona również bardzo czysta. W związku z czym jest używana jako guma do żucia. Czarne olibanum jest używane przez miejscową ludność jako kadzidło, do perfumowania domów oraz w trakcie ceremonii religijnych, ślubnych i porodowych. Stosuje się go również w leczeniu chorób skóry i jako środek odstraszający owady, węże i szczury [136, 137]. Przed sprzedażą na rynkach lokalnych i międzynarodowych oleogumożywica pozyskiwana z kadzidłowca kenijskiego jest bardzo często mieszana z łatwiej dostępnymi (tańszymi) wydzielinami innych kadzidłowców. Najczęściej jest to oleogumożywica pozyskana z kadzidłowca *Boswellia ogadensis*

(Vollesen) [138]. Głównymi związkami chemicznymi odpowiedzialnymi za zapach czarnego olibanum są: α -tujen, α -pinen, β -pinen, sabinen, myrcen, p-cymen, limonen, α -terpineol oraz terpinen-4-ol (il. 59) [134].

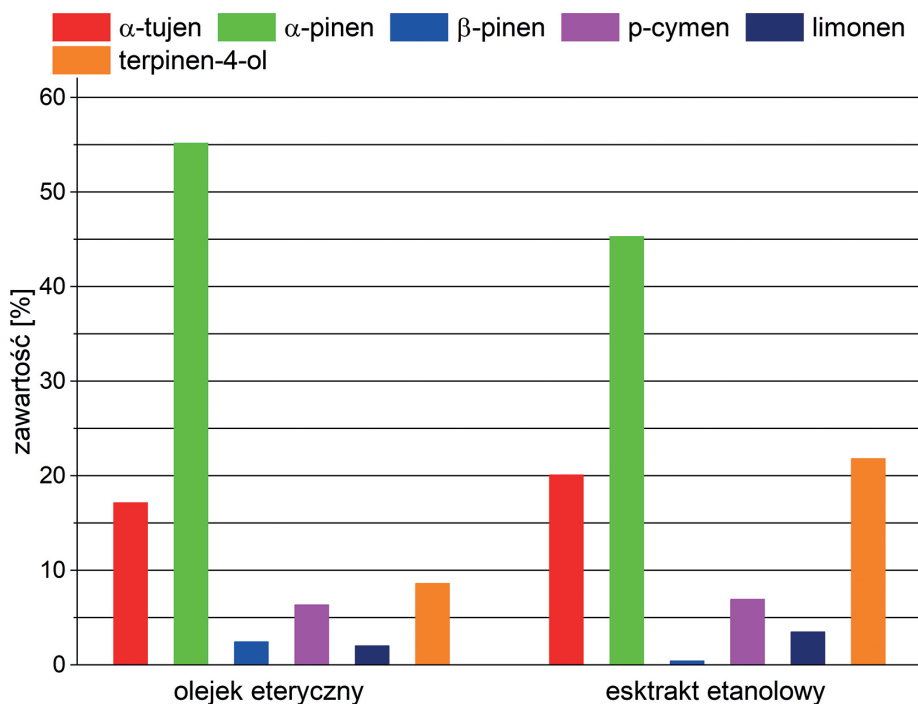


Il. 59. Wybrane związki zapachowe występujące w czarnym olibanum

Produktem pozyskanym z czarnego olibanum dostępnym w handlu jest olejek eteryczny. Produkt ten jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym ciepłym, żywicznym-korzennym zapachu. Znajduje on głównie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym w produktach do pielęgnacji skóry, a także w wyrobach perfumeryjnych. Jak wspomniano powyżej, do czarnego olibanum domieszkowane są inne rodzaje olibanum. W związku z tym możliwa jest sytuacja, że próbki olejku eterycznego dostępne na rynku są w efekcie mieszaniną olejków o różnym pochodzeniu botanicznym [138]. Jak można zaobserwować na il. 60, wiodącym składnikiem olejku jest α -pinen, którego zawartość w analizowanej mieszaninie wynosi 55%. Poza wspomnianym związkiem w składzie badanej próbki występują również α -tujen (około 17%), terpinen-4-ol (poniżej 9%), p-cymen (około 6%) oraz limonen i β -pinen (oba po około 2%).

W porównaniu z olejkim eterycznym ekstrakt etanolowy jest jasnożółtą cieczą o żywicznym zapachu z nutami korzennymi. Podobnie jak w przypadku mieszaniny otrzymanej w procesie destylacji z parą wodną, głównym składnikiem ekstraktu jest α -pinen. Jak można zaobserwować na il. 60, jego zawartość jest o 10% niższa niż w handlowym produkcie opisanym powyżej. To, co odróżnia badaną mieszaninę od olejku eterycznego, to wyższe zawartości α -tujenu oraz terpinen-4-olu. W przypadku pierwszego związku różnica ta jest kilkuprocentowa, natomiast dla alkoholu monoterpenowego

jest to już około kilkunastu procent. W przypadku pozostałych porównywanych składników, a mianowicie p-cymenu, limonenu oraz β -pinenu ich zawartości w ekstrakcie niewiele odbiegają od tych prezentowanych w handlowym produkcie pozyskanym w procesie destylacji prowadzonej w obecności pary wodnej.



Il. 60. Porównanie zawartości wybranych związków zapachowych występujących w handlowym oleju eterycznym oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z czarnego olibanum

4.20. OLIBANUM ETIOPSKIE

Oleogumożywica pozyskiwana jest z drzewa kadzidłowca etiopskiego (*Boswellia pirottae* Chiov.), rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Kadzidłowiec ten rośnie obecnie tylko na terenie Etiopii, głównie w północno-zachodniej i zachodnio-środkowej części kraju (il. 61) [20, 139].

Temu gatunkowi kadzidłowca i pozyskiwanej z niego oleogumożywicy poświęcono niewiele miejsca w literaturze przedmiotu. Wiadomo tylko, że kadzidłowiec etiopski znany jest z produkcji gumy i żywicy [139]. Ze względu na degradację siedlisk związaną z działalnością człowieka i wzrostem zaludnienia regionów występowania tego gatunku kadzidłowca jego populacja została zauważalnie zmniejszona [140]. Jak wspomniano powyżej, kadzidłowiec etiopski jest wysoko ceniony ze

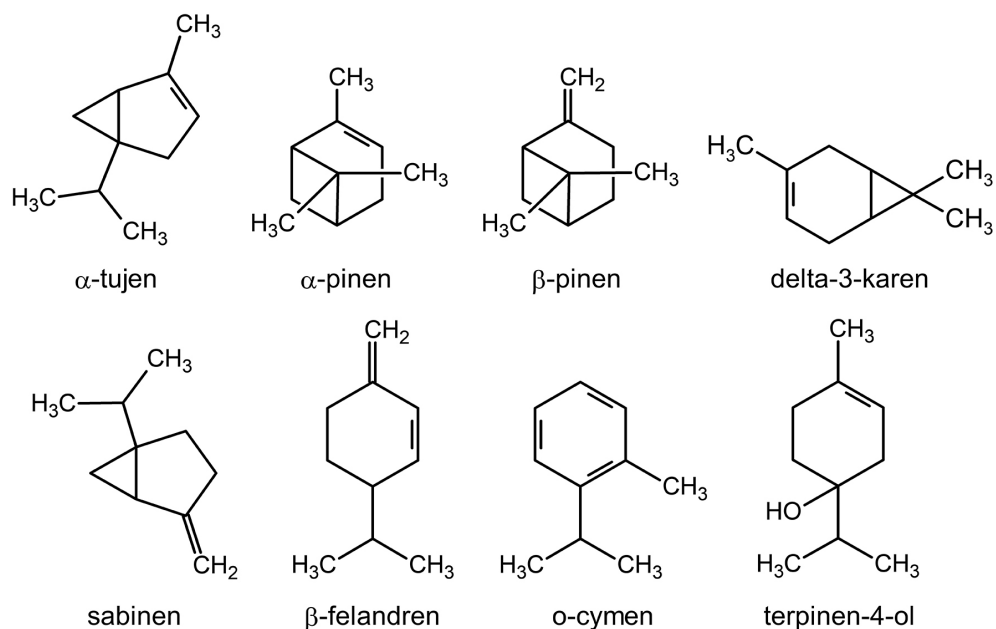
względu na pozyskiwaną z niego oleogumowicę. Olibanum etiopskie stosowane jest w różnych praktykach kulturowych, w tym w medycynie naturalnej, ceremonii parzenia kawy, kosmetyce i farmakologii [141]. Społeczności wiejskie w Etiopii są zależne od zbiorów kadzidła z tego gatunku. Wynika to z jego zastosowania w medycynie naturalnej, jak również sprzedaży na rynkach lokalnych i międzynarodowych (zwiększenie budżetów domowych) [142].



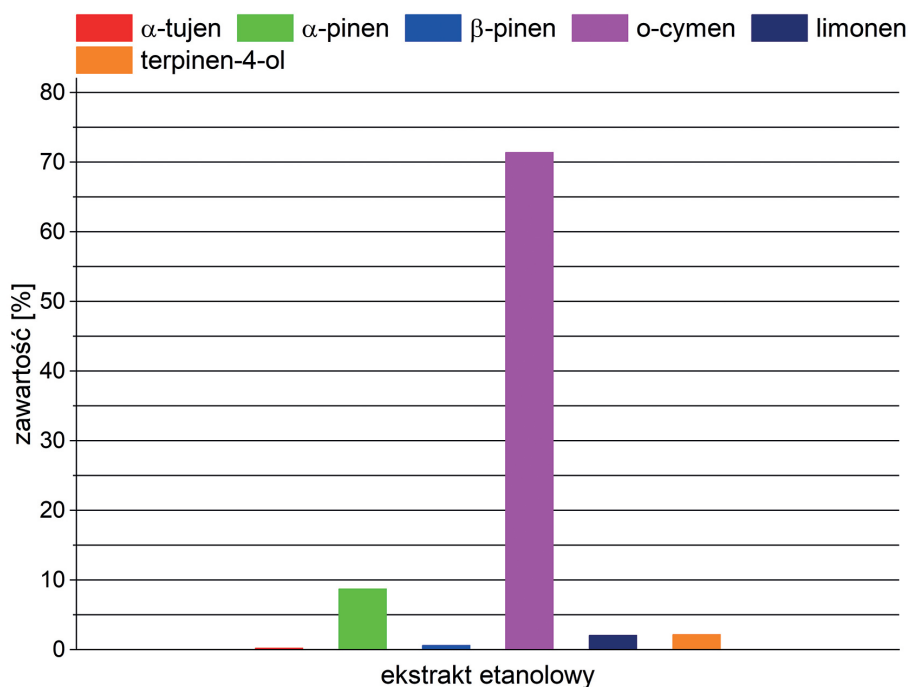
Il. 61. Mapa występowania drzewa kadzidłowca etiopskiego

Olibanum etiopskie pozyskiwane jest w identyczny sposób jak w przypadku opisanych w poprzednich rozdziałach oleogumowic z różnych gatunków kadzidłowców. Zebranie wydzielin poprzedza wykonanie kontrolowanych nacięć w korze drzewa. Uwolniona oleogumowica pozostawiona jest do wyschnięcia. Otrzymane olibanum etiopskie ma szary kolor oraz balsamiczny, kwiatowy i słodki aromat. Głównymi związkami chemicznymi odpowiedzialnymi za ten charakterystyczny zapach są: α -tujen, α -pinen, sabinen, β -pinen, delta-3-karen, o-cymen, β -felandren oraz terpinen-4-ol (il. 62) [143].

Olibanum etiopskie, podobnie jak senegalskie, nie jest używane jako składnik w handlowych wyrobach perfumeryjnych. Niemniej sprawdzono potencjalne zastosowanie ekstraktu etanolowego pozyskanego z tego gatunku kadzidłowca w perfumerii. Otrzymana w laboratorium mieszanina substancji zapachowych jest jasnożółtą cieczą o charakterystycznym cytrusowo-drzewnym zapachu.



Il. 62. Wybrane związki zapachowe występujące w oliibanum etiopskim



Il. 63. Zawartość wybranych związków zapachowych występujących w ekstrakcie etanolowym otrzymanym z oliibanum etiopskiego

Jak można zauważyć na il. 63, jej wiodącym składnikiem jest o-cymen. Zawartość tego węglowodoru w badanej próbce wynosi około 70%. Ekstrakt etanolowy zawiera ponadto niecałe 10% α -pinenu oraz po kilka procent α -tujenu, β -pinenu, limonenu oraz terpinen-4-olu. Biorąc pod uwagę powyższe dane dotyczące składu, można założyć, że olibanum etiopskie może być ciekawym składnikiem wyrobów perfumeryjnych. Przemawia za tym przede wszystkim niska zawartość α -pinenu (w dużych ilościach występuje on w wielu produktach żywicopochodnych) i obecność o-cymenu wnoszącego do charakterystycznego balsamicznego zapachu dodatkowy komponent kwiatowo-owocowy.

4.21. MASTYKS

Oleogumożywica pozyskiwana jest z drzew pistacji klejącej (*Pistacia lentiscus* L.), rośliny należącej do rodziny nanerczowatych (*Anacardiaceae* R. Br.). Roślina ta występuje na obszarze Maroka, Algierii, Tunezji, Libii, Egiptu, Syrii, Cypru, Turcji, Grecji, Albanii, Włoch, Francji, Hiszpanii oraz Portugalii [il. 64] [20]. Drzewo mastyksowe jest wiecznie zielone. Pochodzi ono z greckiej wyspy Chios. Rodowód ten potwierdziły odkryte w południowej części tej wyspy skamieniałości liści drzewa mastyksowego. Ich wiek szacowany jest na około sześć tysięcy lat [144]. W 1346 roku, w okresie zawirowań politycznych w basenie Morza Śródziemnego, Genuenńczycy podbili wyspę Chios i stworzyli podstawy do systematycznego wykorzystywania jej zasobów. Rok później powstała Maona di Chio e di Focea, pierwsza spółka zajmująca się wyłącznie handlem mastyksem. W celu ochrony swoich interesów finansowych Genuenńczycy nałożyli surowe ograniczenia na mieszkańców wyspy zajmujących się pozyskiwaniem i handlem mastyksem.[145]. Kolejny wzrost zainteresowania wydzielił z drzewa mastyksowego przypada na okres panowania nad tymi terenami Imperium Osmańskiego. Ta oleogumożywica była bardzo ceniona w haremie sułtana. Z Chios pistacja kleista rozprzestrzeniła się na inne wspomniane powyżej tereny w basenie Morza Śródziemnego. Zniszczenie Chios przez wojska osmańskie w 1822 roku w odwecie za trwającą rewolucję grecką doprowadziło do zahamowania produkcji i handlu mastyksem. Odrodzenie upraw nastąpiło dopiero w 1912 roku, kiedy to wyspa została ostatecznie wyzwolona spod rządów Imperium Osmańskiego [146].

Wyspa Chios nadal słynie z produkcji wonnej oleogumożywicy mastyks, którą z racji pochodzenia nazywa się „łzami Chios”. Na tej greckiej wyspie mastyks pozyskiwany jest w dwudziestu małych wioskach zwanych *mastichochoria*. W 1997 roku mastyks z Chios trafił do Rejestru Produktów Chronionych Oznaczeniem Geograficznym, a w 2014 roku sposób uprawy i zbioru tej oleogumożywicy na wyspie Chios został wpisany przez UNESCO na Listę Niematerialnego Dziedzictwa Kulturowego Ludzkości [145]. W celu pielęgnowania wielowiekowej historii produkcji tej oleogumożywicy na Chios znajduje się utworzone w 2016 roku Muzeum Mastyksu.



Il. 64. Mapa występowania drzewa pistacji kleistej

Od ponad 2500 lat oleogumozżywica pozyskiwana z pistacji kleistej jest stosowana w medycynie ludowej krajów śródziemnomorskich. Wzmianki o terapeutycznych właściwościach wydzieliny drzewa mastyksowego można znaleźć między innymi w pracach Herodota (V wiek p.n.e.), Hipokratesa (V wiek p.n.e.), Galena (II wiek n.e.) oraz Dioskurydesa (I wiek n.e.) [147]. Drzewo mastyksowe uprawiane było już w starożytności ze względu na nie tylko aromatyczną wydzielinę, ale także liście oraz nasiona. Mastyks był używany w tradycyjnych medykamentach do leczenia wrzodów, egzemy, nadciśnienia, bólu gardła, kaszlu i kamieni nerkowych [148]. Natomiast z oleju z nasion pistacji kleistej korzystano w przypadku oparzeń lub bólu pleców. We Włoszech liście rośliny są tradycyjnie stosowane w leczeniu bólów zębów, grzybicy, opryszczki, bólu brzucha i jelit oraz reumatyzmu. Natomiast w Tunezji owoce używano w przypadku dolegliwości takich jak świerzb, reumatyzm i biegunka [147].

W literaturze można znaleźć wzmianki o zastosowaniu mastyksu w kilku preparatach leczniczych używanych kilkaset lat temu. Najbardziej znana jest receptura tak zwanego balsamu jerozolimskiego, która została opracowana i opublikowana przez franciszkanina ojca Antonia Menzaniego da Cuny w 1719 roku. Specyfik ten służył jako panaceum i był uwzględniony w kilku europejskich farmakopeach aż do XX wieku [149].

We współczesnej literaturze naukowej opisano właściwości terapeutyczne mastyksu. Potwierdzono, że ta oleogumozżywica ma działanie przeciwzapalne, które

prawdopodobnie polega na hamowaniu produkcji substancji prozapalnych. Ponadto wspomniano o jej właściwościach przeciwutleniających, przeciwbakteryjnych, przeciwmiażdżycowych oraz przeciwnowotworowych [150, 151].

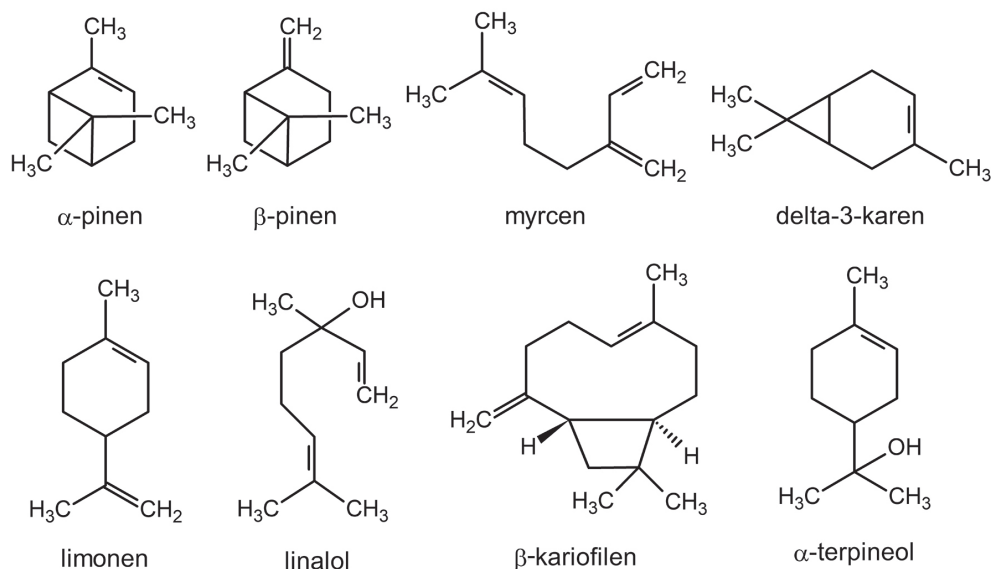
Mastyks zbiera się od czerwca do września. Wydzielinę pozyskuje się z drzew, które mają co najmniej 10 lat. W pierwszych trzech sezonach można otrzymać z każdego drzewa około 30 g oleogumowicy rocznie. Wielkość zbiorów zwiększa się stopniowo do około 300–400 g, gdy roślina osiągnie wiek 50–60 lat. W sprzyjających warunkach klimatycznych z pojedynczego drzewa można otrzymać rocznie nawet 1 kg żywicy. Mastyks pozyskuje się, robiąc nacięcia w korze głównych gałęzi drzew i zbierając wyciekające krople cieczy na specjalnie przygotowane podłoże. Otrzymane grudki mastyksu są przezroczyste i połyskujące. Mają one kolor bladożółty lub są bezbarwne. Następnie oleogumowica jest suszona w cieniu, a potem ręcznie myta i sortowana [51]. Na przestrzeni lat próbowano wdrażać inne techniki pozyskiwania mastyksu. Jednak większość z nich nie pozwala otrzymać produktu wysokiej jakości, jaki uzyskuje się przy użyciu tradycyjnej metody zbierania [145].

Oleogumowica mastyks znajduje szerokie zastosowanie ze względu na swoje właściwości lecznicze i aromatyczne. W 2015 roku wydzielina z pistacji kleistej została uznana przez Europejską Agencję Leków (EMA) za tradycyjny ziołowy produkt leczniczy. Zatwierdzono ją do użycia w celu leczenia łagodnych zaburzeń trawienych, stanów zapalnych skóry oraz jako środek wspomagający gojenie się niewielkich ran [152]. Znajduje ona zastosowanie jako przyprawa w przemyśle spożywczym oraz składnik żywności (głównie naturalnej gumy do żucia). Jest ona używana także w produkcji kosmetyków i wyrobów perfumeryjnych [145].

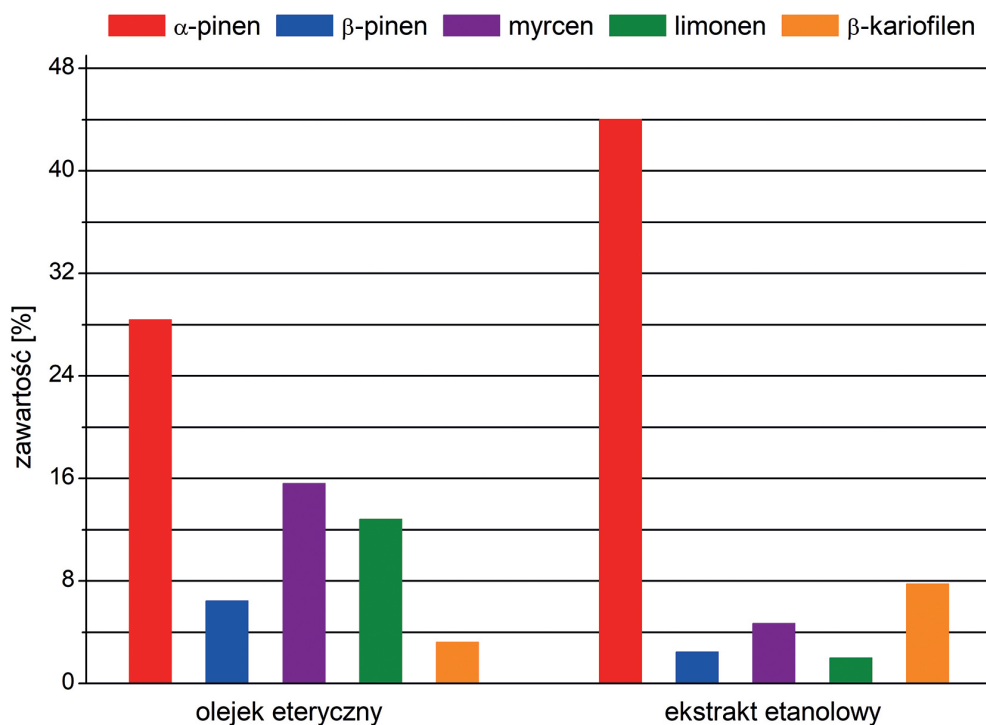
W składzie mastyksu dominują związki monoterpenoidowe. Są to głównie α -pinen, β -pinen, myrcen, delta-3-karen, limonen, linalol oraz α -terpineol. Wydzielina z drzewa mastyksowego zawiera również β -kariofilen zaliczany do seskwiterpenów (il. 65) [153].

Z mastyksu wytwarzane są olejek eteryczny, absolut oraz rezynoid. W wyrobach perfumeryjnych pełnią one rolę zapachową oraz konsystencjonującą, czyli wpływają na trwałość zapachu i jego stabilność na skórze. Handlowy olejek eteryczny z mastyksu jest lepłą cieczą koloru jasnożółtego o świeżym balsamiczno-sosnowym zapachu. Zapach ten zaliczany jest do nuty dolnej. Jak można zaobserwować na il. 66, głównym składnikiem handlowego olejku eterycznego jest α -pinen. Jego zawartość w analizowanym produkcie wynosi około 28%. W olejku występuje również po kilkanaście procent myrcenu oraz limonenu (odpowiednio 16 i 12%). W składzie dostępnego w handlu produktu pozyskanego w procesie destylacji z parą wodną potwierdzono również obecność β -pinenu (około 6%) oraz β -kariofilenu (niecałe 4%).

Natomiast otrzymany w laboratorium ekstrakt etanolowy z żywicy mastyks, podobnie jak olejek eteryczny, jest lepłą cieczą o żółtym kolorze i charakterystycznym balsamiczno-żywicznym zapachu. Głównym jego składnikiem jest α -pinen, którego zawartość wynosi 44%. Mieszanina ta zawiera również β -kariofilen (około 8%), myrcen (niewiele ponad 4%) oraz zbliżone ilości β -pinenu oraz limonenu (poniżej 4%).



Il. 65. Wybrane związki zapachowe występujące w mastyksie

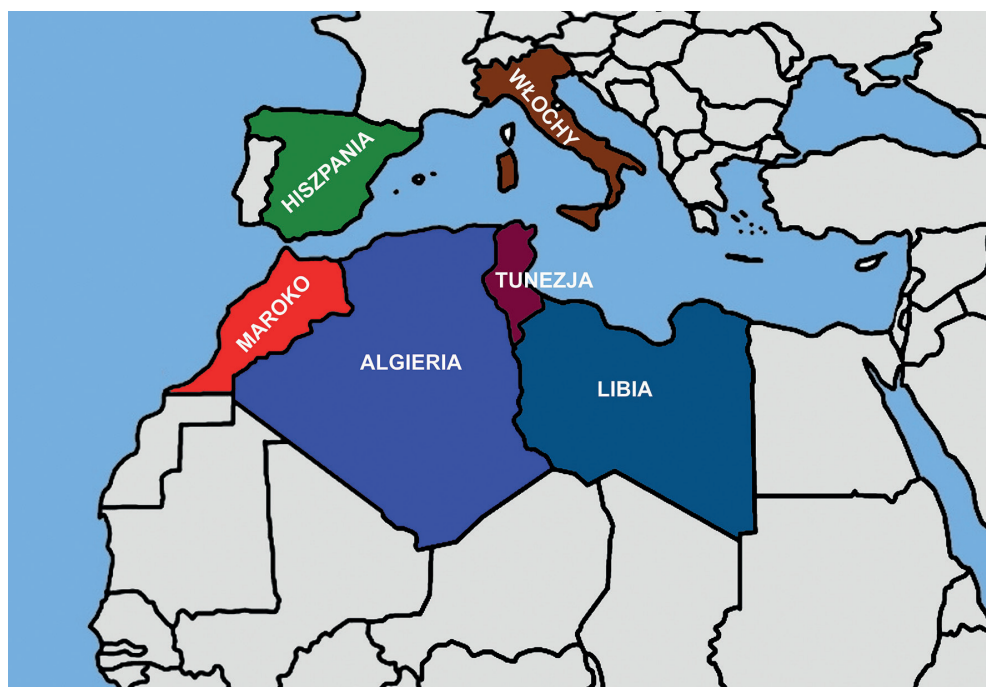


Il. 66. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w handlowym olejku eterycznym oraz ekstrakcie etanolowym otrzymanych z mastyksu

Jak wspomniano powyżej, jednym z zastosowań produktów pozyskanych z żywicy mastyks jest ich użycie w produkcji wyrobów perfumeryjnych. Wśród produktów należących do tej grupy kosmetyków można wymienić: Acqua di Giò Profondo Lights (Giorgio Armani), Costa Azzurra (Tom Ford) oraz Spicebomb Night Vision Eau de Parfum (Viktor&Rolf).

4.22. SANDARAK

Jest to oleożywica pozyskiwana z drzewa cypryka czteroklapowego (*Tetraclinis articulata* (Vahl) Mast.), rośliny należącej do rodziny cyprysowatych (*Cupressaceae* Rich. ex Bartl.). Drzewo to można spotkać w Algierii, Maroku, Libii, Tunezji, Hiszpanii oraz we Włoszech (głównie na Sycylii) (il. 67) [20].



Il. 67. Mapa występowania drzewa cypryka czteroklapowego

Roślina ta jest szeroko stosowana w celach leczniczych, artystycznych i rytualnych od czasów starożytnych [154]. Pierwsza odnotowana informacja o użyciu żywicy sandarak pochodzi z 1800 roku p.n.e. [155]. Była ona popularnym środkiem leczniczym w medycynie islamskiej. Stosowano ją w przypadku zaburzeń widzenia, rozszerzania oskrzeli, bólu zębów, otyłości, hemoroidów, krwistej biegunki oraz szumów usznych [156]. Kawałek oleożywicy sandarak zwilżony wodą różaną nakłada się na

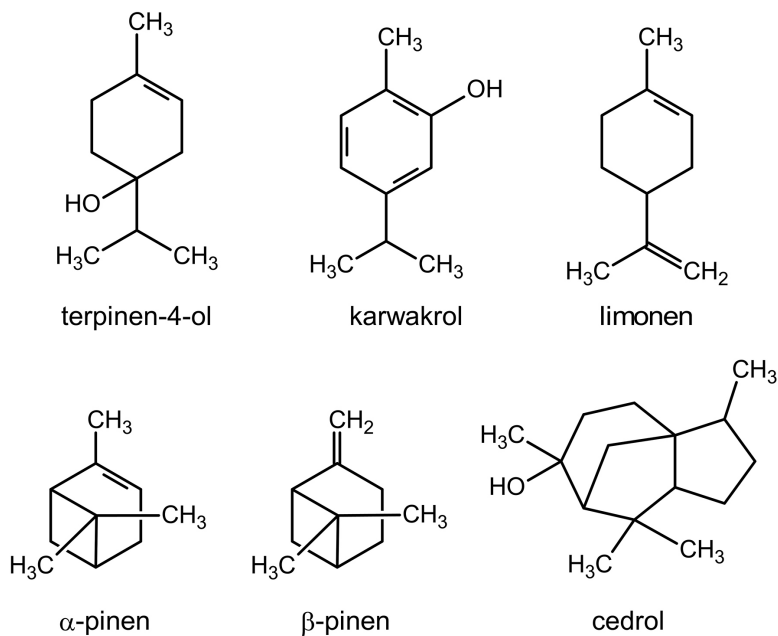
powiekę w celu złagodzenia stanu zapalnego oczu. Wydzielinę z cypryka spala się, a dym wdycha się w celu leczenia przeziębienia. Z sandaraka sporządza się również nalewkę, która jest wcierana w skronie w przypadku złego samopoczucia [157].

Sandarak był bardzo popularny w lakiernictwie w czasach średniowiecznych, zwłaszcza we Włoszech. W swoim zbiorze pism zatytułowanym *Traktat o malarstwie* Leonardo da Vinci proponuje przepis na doskonały lakier ochronny na bazie żywicy cyprysowej (tak nazywano wtedy sandarak). Oleożywicę sandarak używano do celów artystycznych nie tylko, jak wspomniano powyżej, w lakierze ochronnym, ale także jako dodatek do modulowania sztywności warstw malarskich oraz utrwalacz do rysunków [158]. Lakiery zawierające sandarak były sporządzane na bazie różnych rozpuszczalników (oleju, spirytusu terpentynowego lub alkoholu) [157]. Stosowano je do lakierowania cennych mebli, obrazów oraz instrumentów muzycznych. Z czasem jego miejsce zastąpiły nieco tańsze kopale. W XIX wieku ta oleożywica była również używana przez fotografów do pokrywania klisz [1, 158]. W tym okresie najpopularniejszą odmianą sandaraku była odmiana afrykańska. To właśnie ona była używana przez ludy śródziemnomorskie od czasów starożytnych aż do średniowiecza do celów leczniczych. Oleożywica sandarak była eksportowana głównie z portu Mogador (obecnie Essaouira w Maroku), stąd często nazywano ją sandakiem mogadorskim [1].

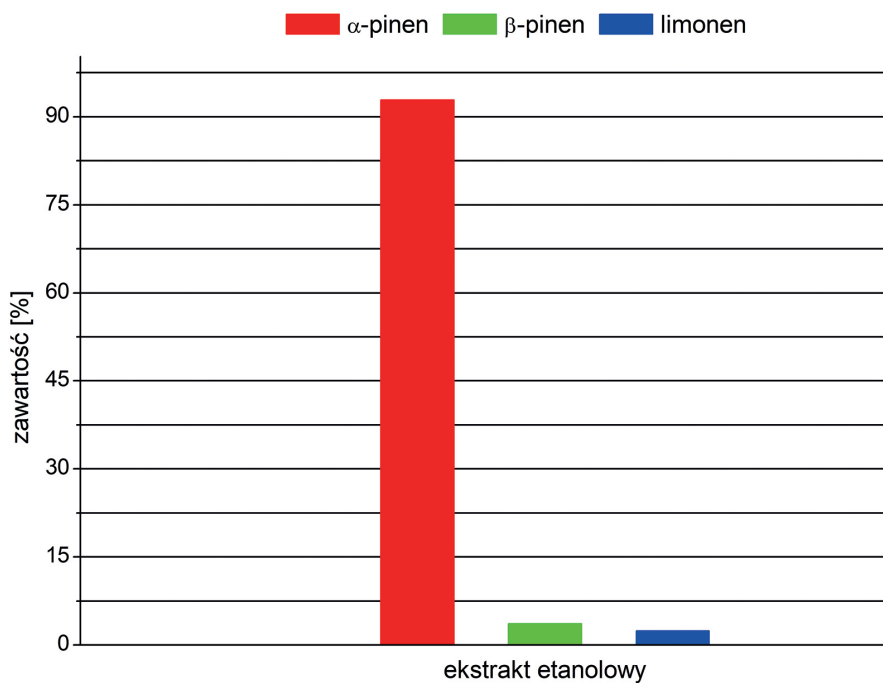
Oleożywica wydobywa się samoistnie z pnia i gałęzi. Jednak, aby przyspieszyć ten proces, wykonuje się nacięcia na korze pnia drzewa. Wypływająca wydzielina szybko krzepnie pod wpływem powietrza. Utwardzona oleożywica jest zeszkrobana z pnia [157]. Ma ona świeży drzewno-balsamiczny aromat przypominający zapachem cyprys. Obecnie oleożywica sandarak jest używana jako kadzidło. Jej balsamiczny zapach ma działanie relaksujące i uspokajające. Działa ona również korzystnie w przypadku bezsenności spowodowanej napięciem lub stresem [155]. Jest również stosowana w produkcji wysokiej jakości preparatów do konserwacji obrazów i lakierów, a także w powlekanii papieru i metalu, w introligatorstwie oraz w cementach dentystycznych. Uważa się, że najlepszej jakości lakiery powstają poprzez rozpuszczenie oleożywicy sandarakowej w terpentynie [157].

Sandarak w swoim składzie zawiera między innymi związki monoterpenowe, takie jak α -pinen, β -pinen, limonen, a także karwakrol, terpinen-4-ol i cedrol (il. 68) [159].

W celu sprawdzenia przydatności oleożywicy sandarak do celów perfumeryjnych, podobnie jak w przypadku pozostałych balsamów i żywic, otrzymano w laboratorium ekstrakt etanolowy. Jest on bezbarwną, przezroczystą cieczą o żywicznym zapachu. Jak można zaobserwować na il. 69, głównym składnikiem mieszaniny jest α -pinen. Zawartość tego węglowodoru monoterpenowego w pozyskanym ekstrakcie wynosi ponad 90%. Poza wspomnianym związkiem w żywicy sandarak potwierdzono obecność β -pinenu i limonenu (poniżej 5%). Biorąc pod uwagę skład otrzymanego w laboratorium ekstraktu etanolowego, można wykluczyć zastosowanie go jako komponentu kompozycji perfumeryjnej. Podobny efekt, jaki otrzymano w tym przypadku, można uzyskać, stosując chociażby tani olejek terpentynowy.



Il. 68. Wybrane związki zapachowe występujące w oleożywicy sandarak



Il. 69. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w ekstrakcie etanolowym otrzymanym z oleożywicy sandarak

4.23. PALO SANTO

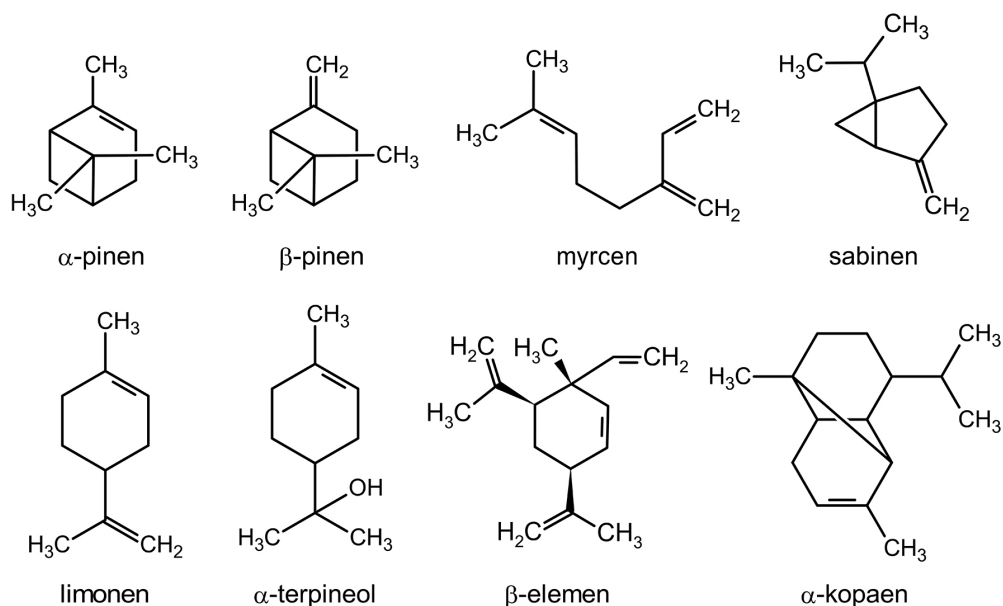
Oleożywica pozyskiwana jest z drzewa palo santo (*Bursera graveolens* (Kunth) Triana & Planch.), zwanego inaczej świętym drzewem, rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Drzewo to jest rośliną występującą na obszarze Kolumbii, Kostaryki, Salwadoru, Ekwadoru, Gwatemali, Hondurasu, Meksyku, Nikaragui, Peru, Wenezueli oraz Kuby (il. 70) [20]. Palo santo należy do tej samej rodziny botanicznej co olibanum i mirra.



Il. 70. Mapa występowania drzewa palo santo

Roślina ta jest szeroko stosowana w medycynie ludowej [160]. Oleożywica używana jest jako środek przeciwbólowy, a gotowana kora jako środek napotny [161]. Ponadto drewno i łodygi są stosowane w celu zapobiegania ukąszeniom komarów

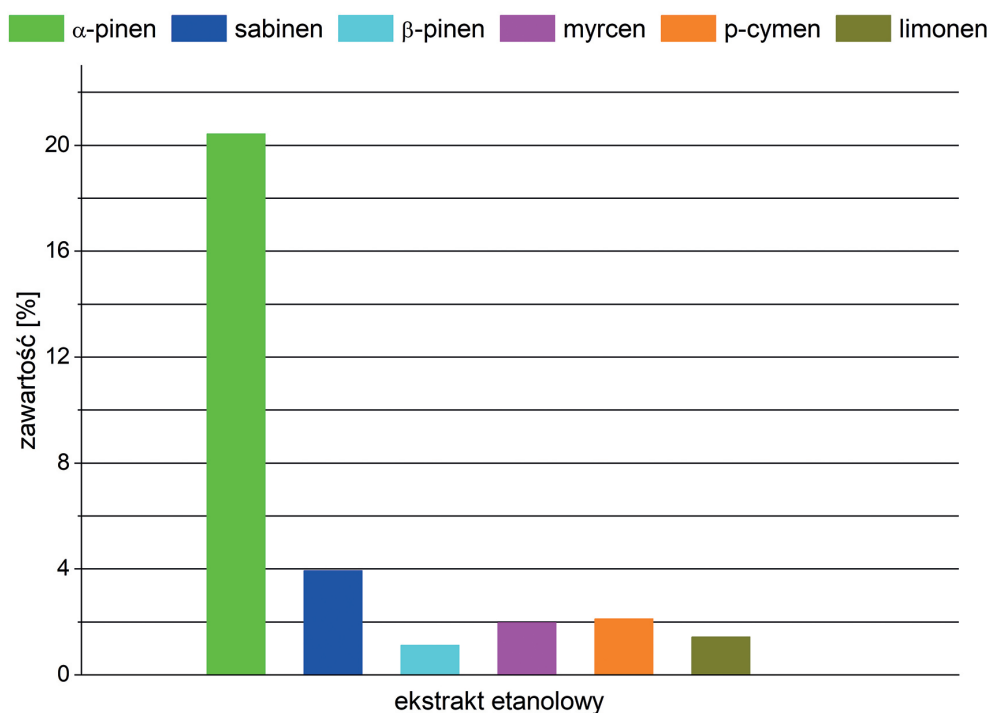
oraz leczenia bólu i dolegliwości różnego pochodzenia, takich jak włóknakiomęsak, miażdżyca i zapalenie stawów [162]. Uważa się, że dym wytwarzany przez spalanie żywicy palo santo ma właściwości lecznicze. Jest ona często używana podczas ćwiczeń relaksacyjnych oraz medytacji. Drewno z drzewa palo santo ma silny, charakterystyczny, korzenny, słodki i balsamiczny zapach i jest używane jako kadzidło w kościołach [161].



Il. 71. Wybrane związki zapachowe występujące w oleożywicy palo santo

Aby zebrać żywicę palo santo, dojrzałe drzewa są starannie selekcjonowane, a twardziel jest zbierana przy użyciu zrównoważonych i etycznych praktyk. Zazwyczaj do tego celu używane są tylko powalone lub naturalnie obumarłe drzewa, które muszą leżeć na ziemi od 3 do 6 lat [161]. Pozyskiwanie żywicy z twardzieli obejmuje cięcie, rozdrabnianie lub mielenie drewna. Ten sposób zbierania palo santo nadzorowany przez lokalne władze ma minimalny wpływ na otaczający ekosystem, jednak przekłada się na wysoką cenę żywicy [162]. W wyniku obróbki drewna otrzymuje się mieszaninę grudek żywicy i drobnych kawałków drewna o kolorze szarym, czasem żółtym. Żywica ma słodki, drzewny i lekko korzenny zapach z nutami cytrusów, mięty i przypraw. Oleożywica palo santo jest stosowana głównie jako kadzidło. Głównymi składnikami omawianej mieszaniny są związki należące do terpenoidów, wśród których można wymienić: α-pinen, kamfen, sabinen, β-pinen, myrcen, limonen, α-kopaen oraz β-elemen (il. 71) [160]. Oprócz kadzideł jedynym handlowym produktem otrzymanym z palo santo jest olejek eteryczny. Jednak jest on najczęściej pozyskiwany z drewna, chociaż dostępny

w handlu (rzadziej) jest również ten uzyskiwany z owoców. W tym miejscu należy wspomnieć, że produkcja olejku eterycznego z drzewa palo santo znacząco zwiększyła się w ciągu ostatnich kilku dekad. Spowodowane jest to wzrostem globalnego popytu, za który odpowiadają głównie przemysł kosmetyczny i farmaceutyczny [163]. Natomiast nie ma informacji o zastosowaniu oleożywicy palo santo w przemyśle perfumeryjnym. W celu sprawdzenia jej potencjalnej przydatności do celów perfumeryjnych, podobnie jak w przypadku pozostałych balsamów i żywic, otrzymano w laboratorium ekstrakt etanolowy. Jest on bezbarwną, przezroczystą cieczą o żywiczno-balsamowym zapachu z nutą cytrusową. Jak można zaobserwować na il. 72, głównym składnikiem poddanej analizie mieszaniny jest α -pinen. Zawartość tego związku w pozyskanym ekstrakcie wynosi około 20%. Poza wspomnianym związkiem monoterpenu potwierdzono obecność sabinenu (4%), myrcenu oraz p-cymenu (po około 2%), a także β -pinenu i limonenu (obu po niewiele ponad 1%). Przeprowadzona analiza chromatograficzna potwierdza, że ekstrakt etanolowy z oleożywicy palo santo może być obiecującym składnikiem kompozycji zapachowej. Biorąc pod uwagę tę informację, zasadnym byłoby otrzymanie olejku eterycznego z tej oleożywicy.



Il. 72. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w ekstrakcie etanolowym otrzymanym z oleożywicy palo santo

4.24. BIAŁY KOPAL

Żywica pozyskiwana jest z drzewa osoczynu kopalnego (*Bursera copallifera* (Moc. & Sessé ex DC.) Bullock), nazywanego również drzewem kopal, rośliny należącej do rodziny osoczynowatych (*Burseraceae* Kunth). Drzewo kopal występuje na terenie Meksyku (il. 73) [20].



Il. 73. Mapa występowania drzewa z osoczynu kopalnego

Nazwa kopal pochodzi od słowa *copalli*, które w języku nahuatl (posługiwali się nim Aztekowie) oznacza żywicę [164]. Zatem nie ma ona nic wspólnego z obiegową opinią, jakoby nazwa ta wywodziła się od tego, że jest to żywica kopalna (jak na przykład bursztyn). Termin ten pojawił się w XVI wieku, kiedy Hiszpanie przybyli do Nowego Świata. [165].

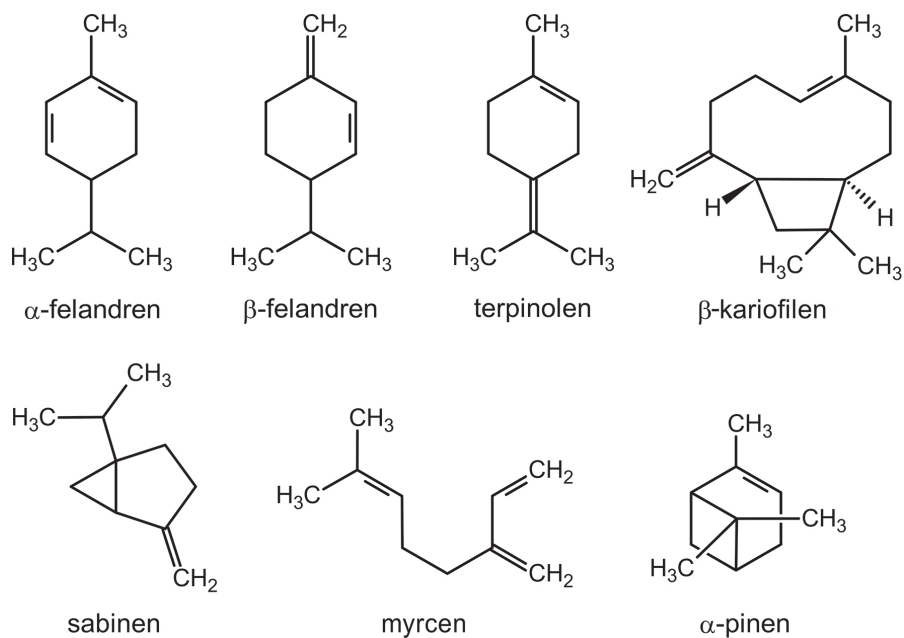
Kopal był stosowany w obrzędach religijnych przez Majów, Azteków oraz Inków. Używano go także jako spoiwo zmieszane z pigmentami do dekoracji murali. W złotnictwie pełnił podobną rolę jak obecnie воск (tak zwana technika wosku traconego). W czasach prekolumbijskich kobiety używały kopalu jako kosmetyku do makijażu twarzy i jako farby do malowania stóp. Był on także częścią preparatów stosowanych do klejenia masek lub osadzania na powierzchni małych kamieni. W stomatologii używano go w mieszaniu z fosforanem wapnia do mocowania kamieni szlachetnych [164].

Drewno osoczynu kopalnego jest używane do produkcji wyrobów rękodzielniczych, drewnianych łyżek i rustykalnych mebli. Łodyga służy do budowy domów i ogrodzeń oraz produkcji narzędzi. Znajduje zastosowanie również jako drewno opałowe i surowiec do wytwarzania węgla drzewnego. Z całych roślin tworzy się drzewka w typie bonsai. Żywica jest używana w różnych ceremoniach religijnych [166, 167]. Największym zainteresowaniem cieszy się żywica pozyskiwana z osoczynu kopalnego. Jest ona stosowana w medycynie tradycyjnej w leczeniu stłuczeń i schorzeń układu oddechowego oraz chorób macicy. Wdychanie dymu powstałego ze spalania białego kopalu łagodzi ból głowy [168].

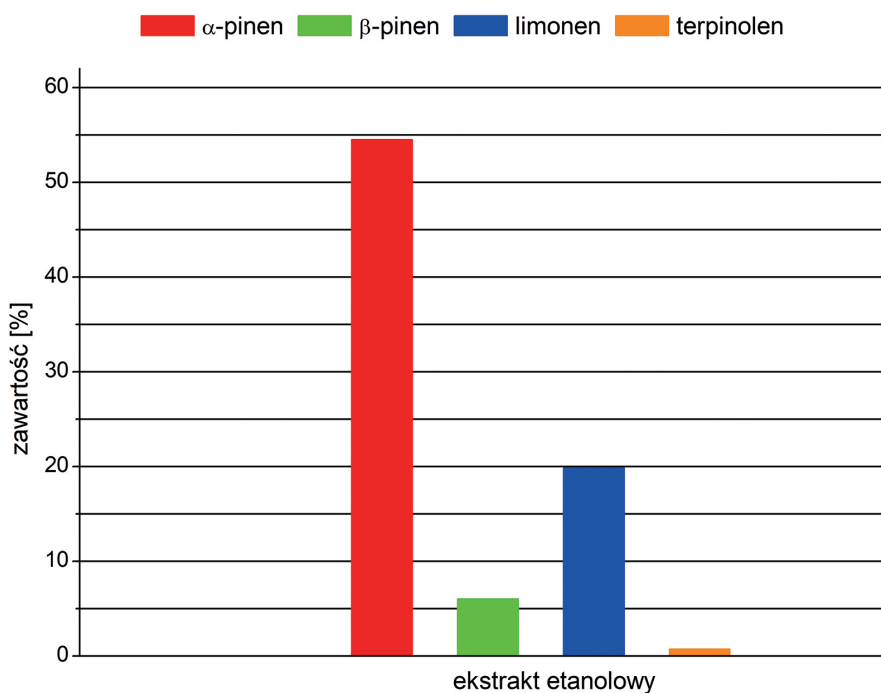
Żywica biały kopal jest pozyskiwana z dziko rosnących drzew. Zbiory poprzedzone są wykonaniem maczetą nacięć w korze drzewa. Pracę tę wykonują tylko mężczyźni. Z nacięć tych wypływa ciecz koloru mlecznego. Jest ona zbierana do przytwierdzonych do pnia drzewa łódeczek wykonanych z liści różnych gatunków agawy. Z czasem sok zestala się, tworząc grudki. Otrzymana stała żywica jest krucha [169]. Czasami nie w pełni zastygnięta wydzielina osoczynu jest rozpuszczana w terpentynie. Powstaje w ten sposób przezroczysty i bardzo błyszczący lakier [168]. Biały kopal nadal jest bardzo popularną żywicą w Meksyku, gdzie stanowi istotny element ceremonii religijnych [169]. Duży popyt na omawianą żywicę odpowiada za nadmierną eksploatację drzew osoczynu kopalnego. Drzewa te zwykle rosną na terenach wspólnotowych, gdzie pracuje wielu zbieraczy. Nie istnieje żadna formalna organizacja kontrolująca wielkość produkcji żywicy. Dodatkowo nie ma badań, które określają, ile żywicy można pozyskać z drzewa na podstawie jego cech morfologicznych i fizjologicznych. Ich nadmierna eksploatacja może skutkować poważną degradacją środowiska naturalnego, śmiercią drzew, wyginięciem gatunków i utratą biologicznej różnorodności [166]. Omawiana żywica ma głęboki, słodki, sosnowy zapach. Wśród składników lotnych zawartych w białym kopalu można znaleźć: α -pinen, α -felandren, β -felandren, terpinolen, β -kariofilen, sabinen oraz myrcen (il. 74) [170].

Podobnie jak to miało miejsce w przypadku wszystkich opisanych powyżej balsamów i żywic naturalnych, otrzymano ekstrakt etanolowy z żywicy biały kopal. Na il. 75 zaprezentowano zawartości wybranych związków zapachowych obecnych w uzyskanej mieszaninie. Jak można zaobserwować, głównym składnikiem analizowanego ekstraktu jest α -pinen. Jego zawartość w badanej próbce wynosi około 65%. Poza wspomnianym węglowodorem monoterpenu w produkcie ekstrakcji potwierdzono obecność między innymi limonenu (20%), β -pinenu (około 5%) oraz terpinolenu (poniżej 1%).

Żywica kopal znajduje zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Można ją znaleźć w składzie produktów, wśród których dominują marki niszowe. Są to między innymi Amazonian Rose (Carolina Herrera), Become the Shaman (DSH Perfumes), Pure Incense (Sultan Pasha Attars), Anubis (Redwood Alchemy) oraz Sacre Noir (House of Matriarch).



Il. 74. Wybrane związki zapachowe występujące w żywicy biały kopal



Il. 75. Zawartość wybranych związków zapachowych obecnych w ekstrakcie etanolemym otrzymanym z żywicy biały kopal

5. PODSUMOWANIE

Balsamy i różnego rodzaju żywice naturalne cieszą się niesłabnącą popularnością nieprzerwanie od kilku tysięcy lat. Stosowane są one w celach medycznych, w produktach spożywczych i kosmetycznych. Ważną częścią przemysłu kosmetycznego jest gałąź zajmująca się wyrobami perfumeryjnymi. Również na tym polu balsamy i żywice naturalne są ważnymi składnikami różnego rodzaju kompozycji zapachowych. Jak przedstawiono w niniejszej monografii, są to znane od setek lat wydzieliny, takie jak mirra, opoponaks, olibanum (Cartera oraz indyjskie), balsamy (Tolu oraz Peru) czy też styraks i storaks. Mają one ugruntowaną pozycję jako komponenty wyrobów perfumeryjnych. Ich popularność nie zmniejsza się, o czym świadczy liczba różnego rodzaju produktów, które pojawiają się każdego roku na rynku. O zainteresowaniu wspomnianymi powyżej składnikami świadczy również fakt dostępności w handlu rozmaitych mieszanin zapachowych pozyskanych z balsamów i żywic naturalnych (olejki eteryczne, rezynoidy, ekstrakty nadkrytyczne, absoluty). Rynek surowców naturalnych używanych do tworzenia produktów perfumeryjnych rozwija się. Jest to spowodowane obserwowanym trendem w przemyśle perfumeryjnym, gdzie wzrasta zainteresowanie tego typu mieszaninami związków zapachowych. Producenci nie ograniczają się tylko do znanych balsamów i żywic. Zaczynają się pojawiać również nowe. W tym miejscu można jako przykład podać mirrę namibijską (zwaną omumbiri), mirrę jemeńską (znaną jako perfumowa mirra) oraz czarne olibanum. Można je spotkać w coraz większej liczbie wyrobów perfumeryjnych dostępnych na rynku. Otrzymane dla porównania w laboratorium ekstrakty etanolowe stosowanych obecnie w przemyśle perfumeryjnym balsamów i żywic naturalnych w większości przypadków mogą być alternatywnym źródłem mieszanin związków zapachowych. Wyjątek stanowią tylko produkty otrzymane w procesie ekstrakcji, w którym jako surowiec użyto olibanum Cartera oraz indyjskie. Mieszaniny te zawierały bowiem niewielką ilość związków zapachowych, które obserwowano w produktach handlowych pozyskanych z tych wydzielin w dużo większym stężeniu. Jak wykazały przeprowadzone wstępne badania, obiecującymi wydzielinami naturalnymi, które mogą znaleźć zastosowanie w perfumerii, są na przykład olibanum etiopskie oraz oleożywica z drzewa palo santo. Jednak, aby to potwierdzić, należy otrzymać inne znane mieszaniny substancji zapachowych, takie jak: olejki eteryczne, rezynoidy czy też absoluty.

LITERATURA

- [1] Langenheim J.H., *Plant Resins. Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, Timber Press, Portland–Cambridge 2003.
- [2] Żywiec naturalne, <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/zywiec-naturalne;4003375.html> [dostęp: 30.10.2024].
- [3] Aguiar A.T.C., Barcellos-Silva I.G.C., de Oliveira Habib-Pereira N.R., Antonio A.S., da Veiga-Junior V.F., Chemistry, Biological Activities, and Uses of Balsams, [w:] Murthy H.N. (red.), *Gums, Resins and Latexes of Plant Origin. Reference Series in Phytochemistry*, Springer, Cham 2021.
- [4] ISO 9235:2013. Aromatic natural raw materials. Vocabulary.
- [5] Impact assessment study on fragrance labelling on cosmetic products, Publications Office of the EU 2020, <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/71005243-433b-11eb-b27b-01aa75ed71a1/language-en> [dostęp: 25.02.2025].
- [6] Dyrektywa 2003/15/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 lutego 2003 r. zmieniająca dyrektywę Rady 76/768/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do produktów kosmetycznych.
- [7] Scientific Committee on Consumer Safety, Opinion on Fragrance Allergens in Cosmetic Products, http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_102.pdf [dostęp: 06.03.2025].
- [8] Rachwalik R., *Absoluty. Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2021.
- [9] Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/1410 z dnia 2 sierpnia 2017 r. zmieniające załączniki II i III do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 dotyczącego produktów kosmetycznych.
- [10] Opinion on the safety of Butylphenyl methylpropional (p-BMHCA) in cosmetic products, Scientific Committee on Consumer Safety 2019, https://health.ec.europa.eu/system/files/2021-08/sccs_o_213_0.pdf [dostęp: 06.03.2024].
- [11] Rozporządzenie Komisji (UE) 2021/1902 z dnia 29 października 2021 r. zmieniające załączniki II, III i V do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 w odniesieniu do stosowania w produktach kosmetycznych niektórych substancji sklasyfikowanych jako rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość.

-
- [12] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych.
- [13] Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/1545 z dnia 26 lipca 2023 r. zmieniające rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 w odniesieniu do oznakowania alergenów zapachowych w produktach kosmetycznych.
- [14] About IFRA, <https://ifrafragrance.org/about-ifra> [dostęp: 06.03.2025].
- [15] The complete IFRA Standards, <https://d3t14p1xronwr0.cloudfront.net/docs/Standards-Documentation/ifra-standards-51st-amendment.pdf> [dostęp: 06.03.2025].
- [16] Perfume 101: Your Ultimate Perfume Guide, https://perfumepower.co.za/wp-content/uploads/2018/06/Perfume_Power-Ebook.pdf [dostęp: 20.11.2024].
- [17] Herz R.S., Perfume, [w:] Gottfried J.A., *Neurobiology of Sensation and Reward*, Wydanie I, CRC Press, Boca Raton 2011, s. 371–390.
- [18] Groom N., *The Perfume Handbook*, Wydanie I, Springer, Edmunds 1992.
- [19] Brud W.S., Konopacka-Brud I., *Podstawy perfumerii*, Oficyna Wydawnicza MA, Łódź 2009.
- [20] Plants of the World Online, <https://powo.science.kew.org/> [dostęp: 30.10.2024].
- [21] Orwa C., Mutua A., Kindt R., Jamnadass R., Simons A., Agroforestry Database: a tree reference and selection guide version 4.0. World Agroforestry Centre, Kenya 2009, <https://www.worldagroforestry.org/output/agroforestry-database> [dostęp: 20.10.2024].
- [22] Custódio D.L., Veiga-Junior V.F., True and common balsams, *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 22 (2012) 1372–1383.
- [23] Heinrich M., Barnes J., Gibbons S., Williamson E.M., Phillipson J.D., Kinghorn D., *Fundamentals of Pharmacognosy and Phytotherapy*, Elsevier, London 2012.
- [24] Baume de Tolu, <https://aromatherapybible.com/baume-de-tolu/> [dostęp: 11.02.2025].
- [25] Boelens H.M., de Rijke D., Haring H.G., Studies of some balsamics in perfumery, *Perfumer & Flavorist* 6 (1982) 7–14.
- [26] Wahlberg I., Hjelte M.-B., Karlsson K., Enzell C.R., Constituents of Commercial Tolu Balsam, *Acta Chemica Scandinavica* 25 (1971) 3285–3295.
- [27] Arctander S., *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois 1994.
- [28] Tolu balsam, <https://www.thegoodscentscopy.com/data/rs1011391.html> [dostęp: 15.01.2025].
- [29] Assessment report on *Myroxylon balsamum* (L.) Harms var. *pereirae* (Royle) Harms, balsamum, European Medicines Agency, 2016. https://www.ema.europa.eu/en/documents/herbal-report/draft-assessment-report-myroxylon-balsamum-l-harms-var-pereirae-royle-harms-balsamum_en.pdf [dostęp: 22.06.2025].
- [30] Schottenhammer A., “Peruvian balsam”: an example of transoceanic transfer of medicinal knowledge, *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine* 16 (2020) 69–88.

-
- [31] Marín W.A., Flores E.M., *Myroxylon balsamum* (L.) Harms, [w:] *Tropical Tree Seed Manual*, Vozzo J.A. (red.), United States Department of Agriculture Forest Service 2002, s. 582–584.
 - [32] Hausen B.M., Simatupang T., Bruhn G., Evers P., Koenig W.A., Identification of new allergenic constituents and proof of evidence for coniferyl benzoate in Balsam of Peru, *American Journal of Contact Dermatitis* 6 (1995) 199–208.
 - [33] Hausen B.M., Contact allergy to Balsam of Peru. II. Patch test results in 102 patients with selected balsam of Peru constituents, *American Journal of Contact Dermatitis* 12(2001) 93–102.
 - [34] Jacob S.E., *Myroxylon Pereirae* (Balsam of Peru), *The Dermatologist* (2014) 20–22.
 - [35] de Groot A.C., *Myroxylon pereirae* resin (balsam of Peru) – A critical review of the literature and assessment of the significance of positive patch test reactions and the usefulness of restrictive diets, *Contact Dermatitis* 80(2019) 335–353.
 - [36] Kavak, S., Wilson, B., *Liquidambar orientalis*. The IUCN Red List of Threatened Species (2018) e.T62556A42326468, <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2018-1.RLTS.T62556A42326468.en> [dostęp: 30.10.2024].
 - [37] Ketenođu O., Kurt L., Anatolian Sweet Gum Tree (*Liquidambar Orientalis* Miller), Environmental Protection Agency for Special Areas, https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/icerikler/s-gla_k-tab-_ing-l-zce-20191128075857.pdf [dostęp: 30.01.2025].
 - [38] Özbek A.G., Bilek S.E., Properties and usage of *Liquidambar orientalis*, *Clinical Nutrition and Metabolism* 5 (2018) 1–3.
 - [39] Honda G., Yeşilada E., Tabata M., Sezik E., Fujita T., Takeda Y., Takaishi Y., Tanaka T., Traditional medicine in Turkey VI. Folk medicine in West Anatolia: Afyon, Kütahya, Denizli, Muğla, Aydın provinces, *Journal of Ethnopharmacology* 53 (1996) 75–87.
 - [40] Yeşilada E., Honda G., Sezik E., Tabata M., Goto K., Ikeshiro Y., Traditional medicine in Turkey. IV. Folk medicine in the Mediterranean subdivision, *Journal of Ethnopharmacology* 39 (1993) 31–38.
 - [41] Durak K., The Story of Storax in the Byzantine World: A Fragrant Resin of International Fame from Southern Anatolia, [w:] *Adalya. Annual of the Koç University Suna & İnan Kiraç Research Center for Mediterranean Civilizations*, Kahya T., Yac A. (red.), 2022, s. 179–207.
 - [42] Lingbeck J.M., O'Bryan C.A., Martin E.M., Adams J.P., Crandall P.G., Sweetgum: An ancient source of beneficial compounds with modern benefits, *Pharmacognosy Reviews* 9 (2015) 1–11.
 - [43] *Styrax officinalis*, Useful Temperate Plants, <https://temperate.theferns.info/plant/Styrax+officinalis> [dostęp: 20.03.2025].
 - [44] Jaradat N., Phytochemistry, traditional uses and biological effects of the desert plant *Styrax officinalis* L, *Journal of Arid Environments* 182 (2020) 104253.

-
- [45] Paşa C., The use of *Styrax officinalis* L. in folk medicine and chemical composition, *GSC Advanced Research and Reviews* 17 (2023) 086–089.
- [46] Faizan M., Afzal S., Maqbool Ahmed S., Faraz A., Chen C., Yu F., Hayat S., *Styrax: A Review on its Past and Traditional Uses*, *Acta Scientific Agriculture* 6 (2022) 41–44.
- [47] *Plants and People*, <https://aub.edu.lb/natureconservation/Documents/Plant%20%26%20People%20Book.pdf> [dostęp: 31.08.2024].
- [48] Hovaneissian M., Archier P., Mathe C., Culioli G., Vieillescazes C., Analytical investigation of styrax and benzoin balsams by HPLC-PAD-fluorimetry and GC-MS, *Phytochemical Analysis* 19 (2008) 301–310.
- [49] *Styrax tonkinensis*, *Useful Tropical Plants*, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Styrax+tonkinensis> [dostęp: 10.01.2025].
- [50] Pinyopusarerk K., *Styrax tonkinensis: Taxonomy, ecology, silviculture and uses*, Australian Centre for International Agricultural Research Technical Reports, Canberra 1994.
- [51] 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.
- [52] Coppen J.J.W., *Benzoin: Production, Uses and International Trade*, *Perfumer & Flavorist* 24 (1999) 1–7.
- [53] Hai L.H., Xuan Truc L.M., Nam Anh B.N., Quoc Trung N., Using the Natural Fixative from Benzoin Resin of Vietnam, *American Journal of Sciences and Engineering Research* 4 (2021) 62–67.
- [54] Hai L.H., Xuan Truc L.M., Quoc Trung N., Same useful fixative from resin in Vietnam, *World Journal of Advanced Research and Reviews* 10 (2021) 088–094.
- [55] Fernandez X., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau A.M., Périchet C., Delbecque C., Volatile constituents of benzoin gums: Siam and Sumatra. Part 1, *Flavour and Fragrance Journal* 18 (2003) 328–333.
- [56] Ali M.K., Anas M., Kumari R.R., Bano S., Loban (*Styrax Benzoin* Dryand): A Potential Resinous Drug in Unani System Of Medicine, *International Journal of Creative Research Thoughts* 12 (2024) 353–357.
- [57] *Styrax benzoin*, *Useful Tropical Plants*, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Styrax+benzoin> [dostęp: 10.01.2025].
- [58] Katz E., García C., Goloubinoff M., Sumatra benzoin (*Styrax* spp.), [w:] *Tapping the Green Market: Certification and Management of Non-Timber Forest Products*, Shanley P., Pierce A.R., Laird S.A., Guillén A. (red.), Earthscan Publications Ltd, London (UK) 2002, s. 247–256.

- [59] Garcia-Fernandez C., Benzoin, a resin produced by *Styrax* trees in North Sumatra Province, Indonesia, [w:] *Forest Products, Livelihoods and Conservation. Case Studies of Non-Timber Forest Product Systems*, Volume 1 – Asia, Kusters K., Belcher B. (red.), Center for International Forestry Research, Jakarta (Indonesia), 2004, s. 148–165.
- [60] Oliveira de Albuquerque K.C., do Socorro Silva da Veiga A., da Silva e Silva J.V., Cordovil Brigido H.P., dos Reis Ferreira E.P., Souza Costa E.V., Moacir do Rosário Marinho A., Percário S., Dolabela M.F., Brazilian Amazon Traditional Medicine and the Treatment of Difficult to Heal Leishmaniasis Wounds with *Copaifera*, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine (2017) 1–9.
- [61] Arruda C., Aldana Mejía J.A., Victor Pena Ribeiro, Gambeta Borges C.H., Gomes Martins C.H., Cássio Sola Veneziani R., Ambrósio S.R., Kenupp Bastos J., Occurrence, chemical composition, biological activities and analytical methods on *Copaifera* genus – A review, Biomedicine & Pharmacotherapy 109 (2019) 1–20.
- [62] Braga W.F., Rezende C.M., Antunes O.A.C., Pinto A.C., Terpenoids from *Copaiba cearensis*, Phytochemistry 49 (1998) 263–264.
- [63] de Sousa Falcão H., Lima I.O., dos Santos V.L., Dantas H.F., Diniz M.F.F.M., Barbosa-Filho J.M., Batista L.M., Review of the plants with anti-inflammatory activity studied in Brazil, Brazilian Journal of Pharmacognosy 15 (2005) 381–391.
- [64] Veiga-Junior V.F., Zunino L., Calixto J.B., Patitucci M.L., Pinto A.C., Phytochemical and antioedematogenic studies of commercial copaiba oils available in Brazil, Phytotherapy Research 15 (2001) 476–480.
- [65] Pinto A.C., Braga W.F., Rezende C.M., Garrido F.M.S., Veiga Jr. V.F., Bergter L., Patitucci M.L., Antunes O.A.C., Separation of Acid Diterpenes of *Copaifera cearensis* Huber ex Ducke by Flash Chromatography Using Potassium Hydroxide Impregnated Silica Gel, Journal of the Brazilian Chemical Society 11 (2000) 355–360.
- [66] Aguiar Guimarães A.L., Alves Cunha E., Oliveira Matias F., Guedes Garcia P., Danopoulos P., Swikidisa R., Alves Pinheiro V., Lupatini Nogueira R.J., Antimicrobial Activity of Copaiba (*Copaifera officinalis*) and Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) Oils against *Staphylococcus Aureus*: Importance in Compounding for Wound Care, International Journal of Pharmaceutical Compounding 20 (2016) 58–62.
- [67] Oliveira dos Santos A., Ueda-Nakamura T., Prado Dias Filho B., Veiga Junior V.F., Pinto A.C., Vataru Nakamura C., Antimicrobial activity of Brazilian copaiba oils obtained from different species of the *Copaifera* genus, Memórias do Instituto Oswaldo Cruz 103 (2008) 277–281.

- [68] de Oliveira Machado L., Silva dos Santos A.C., da Costa H.J., Silva Favacho H.A., Ralide Fonseca Gomes M., Pacheco de Oliveira E.C., Comparative study of the oil repellent activity of *Copaifera officinalis* Linnaeus and *Copaifera reticulata* Ducke front nymphs of *Periplaneta americana* Linnaeus, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences 59 (2023) e21683.
- [69] *Copaifera officinalis*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Copaifera+officinalis> [dostęp: 10.02.2025].
- [70] de Oliveira Monteschio J., Miranda de Vargas Junior F., Lais Alves da Silva A., Alves das Chagas R., Fernandes T., Leonardo A.P., Kaneko I.N., de Moraes Pinto L.A., Guerrero A., Alves de Melo Filho A., Ferraz V.P., Fagundes G.M., Muir J.P., Effect of copaiba essential oil (*Copaifera officinalis* L.) as a natural preservative on the oxidation and shelf life of sheep burgers, PLoS ONE 16 (2021) e0248499.
- [71] Hanuš L.O., Janeček J., Terent'ev A.O., Dembitsky V.M., The Copaiba Balsam from Guatemala is a Producer of Bioactive Terpenes, Biomedical Journal of Scientific & Technical Research 62 (2025) 54361–54369.
- [72] Duc N.M., Hoang N.H., Giang T.T.H., Huong N.T.T., Duy V.D., Hong N.P.L., Minh T.N., Tam N.M., Genetic Variation and Evolutionary History of the Threatened *Dipterocarpus turbinatus* C.F.Gaertn. Detected Using Microsatellites, Diversity 15 (2023) 894.
- [73] Appanah S., Turnbull J.M., A Review of Dipterocarps: Taxonomy, ecology and silviculture, Center for International Forestry Research, Bogor, Indonesia 2018.
- [74] Han Y.Y., Maung K.W., Khine K.K., Soe Myint U., A study on morphology and anatomy of two Myanmar Timber species of the genus *Dipterocarpus*, *D. tuberculatus* Roxb. And *D. turbinatus* Gaertn. f., Ministry of Forestry, Forest Department Forest, Research Institute 2009.
- [75] *Dipterocarpus turbinatus*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Dipterocarpus+turbinatus> [dostęp: 30.03.2025].
- [76] 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.
- [77] Abbaszadegan, A., Gholami, A., Mirhadi, H., Saliminasab, M., Kazemi, A., Moein, M.R., Antimicrobial and cytotoxic activity of *Ferula gummosa* plant essential oil compared to NaOCl and CHX: a preliminary *in vitro* study, Restorative Dentistry & Endodontics 40 (2015) 50–57.
- [78] 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.
- [79] Mortazaienezhad F., Sadeghian M.M., Investigation of Compounds from Galbanum (*Ferula gummosa*) Boiss, Asian Journal of Plant Sciences 5 (2006) 905–906.

-
- [80] Jalali H.T., Ebrahimian Z.J., Evtuguin D.V., Neto C.P., Chemical composition of oleo-gum-resin from *Ferula gummosa*, *Industrial Crops and Products* 33 (2011) 549–553.
- [81] 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.
- [82] Mogana R., Wiart C., *Canarium* L., A Phytochemical and Pharmacological Review, *Journal of Pharmacy Research* 4 (2011) 2482–2489.
- [83] Villanueva M.A., Torres R.C., Başer K.H.C., Özek A.T., Kürkcüoglu M., The Composition of Manila Elemi Oil, *Flavour and Fragrance Journal* 8 (1993) 35–37.
- [84] *Canarium luzonicum*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Canarium+luzonicum> [dostęp: 12.12.2024].
- [85] 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.
- [86] Garba A.I., Agomuo J.K., Sulaiman F.A., Zubairu I.K., Adam A.K., Muhammad A.I., Garba M., Salisu M.M., Nutraceutical and Functional Food Potentials of African Black Elimi (*Canarium schweinfurthii*): A Review, *UMYU Scientifica* 3 (2024) 297–312.
- [87] *Canarium schweinfurthii*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=canarium+schweinfurthii> [dostęp: 30.06.2025].
- [88] Edou Engonga P., Abdoul-Latif F.M., Obame L.C., Mewono L., Agnani H., Volatile constituents of *Canarium schweinfurthii* Engl. essential oil from Gabon, *International Journal of AgriScience* 2 (2012) 200–203.
- [89] Tcheghebe O.T., Seukep A.J., Tatong F.N., A Review on Traditional Uses, Phytochemical Composition and Pharmacological Profile of *Canarium Schweinfurthii* Eng, *Nature and Science* 14 (2016) 17–22.
- [90] Kuete V., *Canarium schweinfurthii*, [w:] *Medicinal Spices and Vegetables from Africa*, Kuete V. (red.), Academic Press, London 2017, s. 379–384.
- [91] Maduelosi N.J., Angaye S.S., Characterization of African Elemi (*Canarium Schweinfurthii*), *International Journal of Advanced Research in Chemical Science* 2 (2015) 34–36.
- [92] Bonnard M., Martin E., Parrot I., Wound Healing Potential of an Oleoresin Essential Oil Chemotype from *Canarium schweinfurthii* Engl., *Molecules* 27 (2022) 7966.
- [93] Engels G., Brinckmann J., Myrrh *Commiphora myrrha* Family: Burseraceae, *HerbalGram. The Journal of the American Botanical Council* 93 (2012) 1–4.
- [94] Hanuš L.O., Řezanka T., Dembitsky V.M., Moussaief A., Myrrh – *Commiphora* chemistry, *Biomedical Papers* 149 (2005) 3–28.

- [95] Commiphora myrrha, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Commiphora+myrrha> [dostęp: 21.05.2025].
- [96] Lemenih M., Teketay D., Frankincense and Myrrh Resources of Ethiopia: II. Medicinal And Industrial Uses, Ethiopian Journal of Science 26 (2003) 161–172.
- [97] Koriem K.M.M., Focus on Phytochemical Screening, Chemical Constituents, Pharmacological Effects and Medical Uses of *Gummi myrrha*, Biointerface Research in Applied Chemistry 12 (2022) 5510–5522.
- [98] Marcotullio M.C., Santi C., Oball-Mond Mwankie G.N., Curini M., Chemical composition of the essential oil of *Commiphora erythraea*, Natural Product Communications 4 (2009) 1751–1754.
- [99] Santoro S., Superchi S., Messina F., Santoro E., Rosati O., Santi C., Marcotullio M.C., Agarsenone, a Cadinane Sesquiterpenoid from *Commiphora erythraea*, Journal of Natural Products 76 (2013) 1254–1259.
- [100] Manguro L.O.A., Opiyo S.A., Herdtweck E., Lemmen P., Triterpenes of *Commiphora holtziana* oleo-gum resin, Canadian Journal of Chemistry 87 (2009) 1173–1179.
- [101] Fraternale D., Sosa S., Ricci D., Genovese S., Messina F., Tomasini S., Montanari F., Marcotullio M.C., Anti-inflammatory, antioxidant and antifungal furanosesquiterpenoids isolated from *Commiphora erythraea* (Ehrenb.) Engl. Resin, Fitoterapia 82 (2011) 654–661.
- [102] Sheehama J.T., Mukakalisa C., Amakali T., Uusiku L.N., Hans R.H., Nott K., Nott A., Louw S., Chemical characterization and in vitro antioxidant and antimicrobial activities of essential oil from *Commiphora wildii* Merxm. (omumbiri) resin, Flavour and Fragrance Journal 34 (2019) 241–251.
- [103] Galloway F.B., Wynberg R.P., Nott K., Commercialising a perfume plant, *Commiphora wildii*: livelihood implications for indigenous Himba in North-West Namibia, International Forestry Review 18 (2016) 429–443.
- [104] Mansouri D., Landreau A., Michel T., De Saint Jores C., Razafimandimby B., Kempf M., Azoulay S., Papaiconomou N., Fernandez X., *Commiphora wildii* Merxm. Essential Oil: Natural Heptane Source and Co-Product Valorization, Molecules 28 (2023) 891.
- [105] Fact Sheet: Commiphora. *Commiphora wildii* <https://nanci.biz/wp-content/uploads/2020/03/NANCI-Fact-Sheets-Commiphora-Web.pdf> [dostęp: 25.06.2025].
- [106] Dekebo A., Dagne E., Hansen L.K., Gautun O.R., Aasen A.J., Two octanordammarane triterpenes from *Commiphora kua*, Phytochemistry 59 (2002) 399–403.
- [107] Ulrich J., Stiltz S., St-Gelais A., El Gaafary M., Simmet T., Syrovets T., Schmiech M., Phytochemical Composition of *Commiphora* Oleogum Resins and Their Cytotoxicity against Skin Cancer Cells, Molecules 27 (2022) 3903.

- [108] Awadh Ali N.A., Wurster M., Arnold N., Lindequist U., Wessjohann L., Essential Oil Composition from Oleogum Resin of *Soqutraen Commiphora kua*, *Records of Natural Products* 2 (2008) 70–75.
- [109] Manguro L.O.A., Mukonyi K.M., Githiomi J.K., Bisabolenes and Furanoses-quiterpenoids of Kenyan *Commiphora kua* Resin, *Planta Medica* 62 (1996) 84–85.
- [110] *Commiphora kua*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Commiphora+kua&redir=Commiphora+habessinica> [dostęp: 30.07.2025].
- [111] Yang Y., Sun X., Peng C., Wei J., Yang X., The Genus *Commiphora*: An Overview of Its Traditional Uses, Phytochemistry, Pharmacology, and Quality Control, *Pharmaceuticals* 17 (2024) 1524.
- [112] 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.
- [113] 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.
- [114] Hamidpour R., Hamidpour S., Hamidpour M., Hamidpour R., Frankincense (*Boswellia* Species): The Novel Phytotherapy for Drug Targeting in Cancer, *Archives in Cancer Research* 4 (2016) 1–5.
- [115] *Boswellia sacra*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Boswellia+sacra> [dostęp: 12.04.2025].
- [116] Frankincense and Myrrh, IFEAT/IFRA Socio Economic Impact Study Of The “Naturals”, Proceedings of IFEAT Dubai Conference 25th to 29th September 2016, “The Middle East: Challenges at the Historical Crossroads of the F&F Trade, s. 9–12.
- [117] Lautenschläger H., Frankincense – the resin with healing power, *Medical Beauty Forum* 4 (2015) 12–16.
- [118] Rameshkumar K.B., Frankincense, *Science India* 17 (2014) 44–47.
- [119] Rachwalik R., Kurowski G., Vogt E., Vogt O., *Technologies of essential oils* [monografia], Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2020.
- [120] *Boswellia serrata*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Boswellia+serrata> [dostęp: 12.04.2025].
- [121] 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.
- [122] 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.

- [123] Siddiqui M.Z., Boswellia Serrata, A Potential Antiinflammatory Agent: An Overview, Indian Journal of Pharmaceutical Sciences 73 (2011) 255–261.
- [124] Upaganlawar A., Ghule B., Pharmacological Activities of *Boswellia serrata* Roxb. – Mini Review, Ethnobotanical Leaflets 13 (2009) 766–774.
- [125] Orhan N., Temiz B., Ağalar H.G., İşcan G., *Boswellia serrata* Oleogum Resins and Extracts Laboratory Guidance Document, www.botanicaladulterants.org [dostęp: 20.03.2024].
- [126] Nwinyi F.C., Binda L., Ajoku G.A., Aniagu S.O., Enwerem N.M., Orisadipe A., Kubmarawe D., Gamaniel K.S., Evaluation of the aqueous extract of *Boswellia dalzielii* stem barks for antimicrobial activities and gastrointestinal effect, African Journal of Biotechnology 3 (2004) 284–288.
- [127] Dogara A.M., Lema A.A., Hama H.A., Hamad S.W., Mahmod N.H., Khandaker M.M., Amlabu W.E., Ethnopharmacology, Biological evaluation and Chemical composition of *Boswellia dalzielii* Hutch: A Review, Indonesian Journal of Pharmacy 33 (2022) 515–539.
- [128] DeCarlo A., Johnson S., Ouédraogo A., Dosoky N.S., Setzer W.N., Chemical Composition of the Oleogum Resin Essential Oils of *Boswellia dalzielii* from Burkina Faso, Plants 8 (2019) 223.
- [129] *Boswellia dalzielii*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Boswellia+dalzielii> [dostęp: 20.03.2024].
- [130] Uzama D., Gbubele J.D., Bwai M.D., Kabir M.G., Phytochemical, nutritional and antimicrobial screening of hexane, ethyl acetate and ethanolic extracts of *Boswellia dalzielii* Leaves and Bar, American Journal of Bioscience and Bioengineering 3 (2015) 76–79.
- [131] Jeweldai V., Sokeng S.D., Koubé J., Kamtchouing P., Effects of ethanol extract of the resin exudate of *boswellia dalzielii* hutch on pain in mice, Pharmaceutical and Biomedical Research 5 (2019) 32–37.
- [132] Jeweldai V., Sokeng S.D., Hamidou A., Kalmobé J., Zouheira D., Kamtchouing P., Investigation of antioxidant activity of the ethanol extract of the resin exudates of trunk bark of *Boswellia dalzielii* Hutch (*Burseraceae*), Journal of Materials and Environmental Sciences 10 (2019) 1413–1419.
- [133] Massei K., Michel T., Obersat G.I., Al-Harrasi A., Baldovini N., Phytochemical study of *Boswellia dalzielii* oleo-gum resin and evaluation of its biological properties, Phytochemistry 213 (2023) 113751.
- [134] Asfawa N., Sommerlatte H., Demissew S., Uncommon Frankincense, Perfumer & Flavorist 44 (2019) 46–55.
- [135] Hido A., Tolera M., Lemma B., Evangelista P.H., Population Status and Resin Quality of Frankincense *Boswellia neglecta* (*Burseraceae*) Growing in South Omo, Southwestern Ethiopia, Journal of Sustainable Forestry 39 (2020) 620–634.
- [136] Dekebo A., Dagne E., Gautun O.R., Aasen A.J., Triterpenes from the resin of *Boswellia Neglecta*, Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia 16 (2002) 87–90.

- [137] Manguro L.O.A., Wagai S.O., Onyango J.O., Terpenoids of *Boswellia neglecta* oleo-gum resin, Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia 30 (2016) 317–323.
- [138] Niebler J., Eslamieh J., Buettner A., Frankincense Revisited, Part II: Volatiles in Rare *Boswellia* Species and Hybrids, Chemistry & Biodiversity 13 (2016) 630–643.
- [139] Thulin M., *The Genus Boswellia (Burseraceae): The Frankincense Trees*, Symbolae Botanicae Upsalienses 39, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala 2020.
- [140] Alem S., Karas L., Habrová H., Effects of Seed Colour and Regulated Temperature on the Germination of *Boswellia pirottae* Chiov.: An Endemic Gum- and Resin-Bearing Species, Plants 13 (2024) 3581.
- [141] Miller A.G., Morris M., *Ethnoflora of the Soqatra Archipelago*, Royal Botanic Garden, Edinburgh 2004.
- [142] Tadesse W., Dejene T., Zeleke G., Desalegn G., Underutilized Natural Gum and Resin Resources in Ethiopia for Future Directions and Commercial Utilization, World Journal of Agricultural Research 8 (2020) 32–38.
- [143] Awoke S., Dagne E., Kumar Joshi R., Analysis of major components of essential oils of *Boswellia* species by GC-MS, American Journal of Essential Oils and Natural Products 9 (2021) 48–54.
- [144] Chadzopulu A., Koukouliata A., Theodosopoulou E., Adraniotis J., Unique Mastic Resin from Chios, Progress in Health Sciences 1 (2011) 131–136.
- [145] Pachi V.K., Mikropoulou E.V., Gkiouvetidis P., Siafakas K., Argyropoulou A., Angelis A., Mitakou S., Halabalaki M., Traditional uses, phytochemistry and pharmacology of Chios mastic gum (*Pistacia lentiscus* var. Chia, *Anacardiaceae*): A review, Journal of Ethnopharmacology 254 (2020) 112485.
- [146] Ierapetritis, D.G., The Geography of the Chios Mastic Trade from the 17th through to the 19th Century, Ethnobotany Research and Applications 8 (2010) 153–167.
- [147] Moeini R., Memariani Z., Asadi F., Bozorgi M., Gorji N., *Pistacia* Genus as a Potential Source of Neuroprotective Natural Products, Planta Medica 85 (2019) 1326–1350.
- [148] Gardeli C., Papageorgiou V., Mallouchos A., Theodosis K., Komaitis M., Essential oil composition of *Pistacia lentiscus* L. and *Myrtus communis* L.: Evaluation of antioxidant capacity of methanolic extracts, Food Chemistry 107 (2008) 1120–1130.
- [149] Moussaieff, A., Fride, E., Amar, Z., Lev, E., Steinberg, D., Gallily, R., Mechoulam, R., The Jerusalem Balsam: from the Franciscan Monastery in the old city of Jerusalem to Martindale 33, Journal of Ethnopharmacology 101 (2005) 16–26.
- [150] Soulaïdopoulos S., Tsiogka A., Chrysohoou C., Lazarou E., Aznaouridis K., Doundoulakis I., Tyrovola D., Tousoulis D., Tsioufis K., Vlachopoulos C., Lazaros G., Overview of Chios Mastic Gum (*Pistacia lentiscus*) Effects on Human Health, Nutrients 14 (2022) 590.

- [151] Floris S., Di Petrillo A., Pintus F., Delogu G.L., *Pistacia lentiscus*: Phytochemistry and Antidiabetic Properties, *Nutrients* 16 (2024) 1638.
- [152] European Medicines Agency, Assessment report on *Pistacia lentiscus* L., resin (mastix) 2015, https://www.ema.europa.eu/en/documents/herbal-report/draft-assessment-report-pistacia-lentiscus-l-resin-mastic_en.pdf [dostęp: 21.04.2025].
- [153] Fahmy S.A., Sedky N.K., Ramzy A., Abdelhady M.M.M., Alabrahim O.A.A., Shamma S.N., El-Said Azzazy H.M., Green extraction of essential oils from *Pistacia lentiscus* resins: Encapsulation into Niosomes showed improved preferential cytotoxic and apoptotic effects against breast and ovarian cancer cells, *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 87 (2023) 104820.
- [154] El Hachlafi N., Fikri-Benbrahim K., Al-Mijalli S.H., Elbouzidi A., Jeddi M., Abdallah E.M., Assaggaf H., Bouyahya A., Alnasser S.M., Attar A., Goh K.W., Ming L.C., Ong S.K., Mrabti H.N., Chahdi F.O., *Tetraclinis articulata* (Vahl) Mast. essential oil as a promising source of bioactive compounds with antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory and dermatoprotective properties: In vitro and in silico evidence, *Heliyon* 10 (2024) e23084.
- [155] Khatib S., Sobeh M., Bouissane L., *Tetraclinis articulata* (Vahl) masters: An insight into its ethnobotany, phytochemistry, toxicity, biocide and therapeutic merits, *Frontiers in Pharmacology* 13 (2022) 977726.
- [156] Nemati Babaylou A., Azadi Bouyaghchi M., Najafi F., Recognition of Sandarac Resin Nature in Old Scientific Texts, *Journal of Islamic and Iranian Traditional Medicine* 7 (2016) 73–84.
- [157] *Tetraclinis articulata*, Useful Tropical Plants, <https://temperate.theferns.info/plant/Tetraclinis+articulata> [dostęp: 12.04.2025].
- [158] Kononenko I., de Viguierie L., Rochut S., Walter P., Qualitative and quantitative studies of chemical composition of sandarac resin by GC-MS, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 2160–2165.
- [159] Saber M., Harhar H., Bouyahya A., Ouchbani T., Tabyaoui M., Chemical Composition and Antioxidant Activity of Essential Oil of Sawdust from Moroccan Thuya (*Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters, *Biointerface Research in Applied Chemistry* 11 (2021) 7912–7920.
- [160] Monzote L., Hill G.M., Cuellar A., Scull R., Setzer W.N., Chemical Composition and Anti-proliferative Properties of *Bursera graveolens* Essential Oil, *Natural Product Communications* 7 (2012) 1531–1534.
- [161] Yukawa C., Imayoshi Y., Iwabuchi H., Komemushi S., Sawabe A., Chemical composition of three extracts of *Bursera graveolens*, *Flavour and Fragrance Journal* 21 (2006) 234–238.
- [162] Carrión-Paladines V., Fries A., Caballero R.E., Pérez Daniëls P., García-Ruiz R., Biodegradation of Residues from the Palo Santo (*Bursera graveolens*) Essential Oil Extraction and Their Potential for Enzyme Production Using Native Xylaria Fungi from Southern Ecuador, *Fermentation* 5 (2019) 76.

- [163] Alonso-Castro A.J., Villarreal M.L., Salazar-Olivo L.A., Gomez-Sanchez M., Dominguez F., Garcia-Carranca A., Mexican medicinal plants used for cancer treatment: Pharmacological, phytochemical and ethnobotanical studies, *Journal of Ethnopharmacology* 133 (2011) 945–972.
- [164] Lucero-Gómez P., Mathe C., Vieillescazes C., Bucio L., Belio I., Vega R., Analysis of Mexican reference standards for *Bursera* spp. resins by Gas Chromatography–Mass Spectrometry and application to archaeological objects, *Journal of Archaeological Science* 41 (2014) 679–690.
- [165] Case R.J., Tucker A.O., Maciarello M.J., Wheeler K.A., Chemistry and Ethnobotany of Commercial Incense Copals, Copal Blanco, Copal Oro, and Copal Negro, of North America, *Economic Botany* 57 (2003) 189–202.
- [166] García-Núñez R.M., Buendía-Espinoza J.C., del Carmen Arrazate-Jiménez S., del Carmen Martínez-Ochoa E., Effects of copal resin extraction on the diversity and composition of species in tropical deciduous forests, *Scientific Reports* 13 (2023) 4199.
- [167] Blancas Vázquez J.J., Abad-Fitz I., Beltrán-Rodríguez L., Casas A., Maldonado-Almanza B., Sierra-Huelsz J.A., García-Lara F., Cortés-Zárraga L., Mena F., Ayala-Enríquez M.I., *Bursera bipinnata* (Moc. y Sessé ex DC.) Engl. *Bursera copallifera* (Sessé & Moc. Ex DC.) Bullock *Bursera fagaroides* (Kunth) Engl. *Bursera glabrifolia* (Kunth) Engl. *Bursera linanoe* (La Llave) Rzed., Calderón, and Medina *Bursera morelensis* Ramírez *Bursera simaruba* (L.) Sarg. *Burseraceae*, [w:] *Ethnobotany of the Mountain Regions of Mexico, Ethnobotany of Mountain Regions*, Casas A., Blancas Vázquez J.J. (red.), Springer Nature Switzerland AG, 2023, s. 1155–1177.
- [168] *Bursera copallifera*, Useful Tropical Plants, <https://tropical.theferns.info/viewtropical.php?id=Bursera+copallifera> [dostęp: 25.05.2025].
- [169] Buendía-Espinoza J.C., del Carmen Martínez-Ochoa E., García-Núñez R.M., del Carmen Arrazate-Jiménez S., Sánchez-Vélez A., Prediction of Resin Production in Copal Trees (*Bursera* spp.) Using a Random Forest Model, *Sustainability* 14 (2022) 8047.
- [170] Blancas J., Abad-Fitz I., Beltrán-Rodríguez L., Cristians S., Rangel-Landa S., Casas A., Torres-García I., Sierra-Huelsz J.A., Chemistry, Biological Activities, and Uses of Copal Resin (*Bursera* spp.) in Mexico, [w:] *Gums, Resins and Latexes of Plant Origin*, H.N. Murthy (red.), Springer Nature Switzerland AG, 2022, s. 1–14.

STRESZCZENIE

W monografii przedstawiono wybrane balsamy i żywice naturalne pozyskiwane z rozmaitych drzew i krzewów. Zaprezentowano krótką charakterystykę każdej z wydziałin naturalnych, jej metodę pozyskiwania i zastosowanie, kładąc nacisk na wyroby przemysłu perfumeryjnego. Wśród opisanych balsamów i żywic są te dobrze znane z różnych zastosowań (nie tylko perfumeryjnych), jak i te mniej popularne. W pierwszej grupie znalazły się między innymi balsamy Tolu oraz Peru, czarny storaks, kopaiba, olibanum Cartera oraz indyjskie, mirra tradycyjna i słodka, mastyks czy też biały kopal. Natomiast drugą grupę stanowią te mniej znane lub takie, które ostatnio zyskują na popularności. Są to na przykład: mirra namibijska i jemeńska, czarne olibanum, olibanum senegalskie czy też oleożywica z drzewa palo santo (obecnie jako surowiec stosowane jest tylko drewno z drzewa o tej nazwie). Zaprezentowano i scharakteryzowano przykładowe handlowe produkty (olejki, rezynoidy, ekstrakty) oraz laboratoryjne ekstrakty etanolowe pozyskiwane z omawianych wydziałin naturalnych. Dodatkowo wykonano również ilościowe analizy chromatograficzne dla powyższych mieszanin. Monografia kierowana jest do studentów studiów chemicznych oraz z dziedzin pokrewnych, pracowników naukowych i wszystkich, którzy pragną dowiedzieć się czegoś więcej na temat różnych naturalnych balsamów i żywic pozyskiwanych z rozmaitych drzew i krzewów.

Słowa kluczowe: balsamy, żywice, destylacja, ekstrakcja, wyroby perfumeryjne

SUMMARY

The monograph presents selected natural balsams and resins obtained from various trees and shrubs. A brief description of each of the natural secretions, its method of extraction and application is presented, with an emphasis on products of the perfume industry. Among the balsams and resins described are those well known for various uses (not only in perfumery) as well as those less popular. The first group includes, among others: Tolu and Peru balsams, black storax, copaiba, Carter and Indian olibanum, traditional and sweet myrrh, mastic and white copal. The second group consists of those that are less well known or those that have recently gained in popularity. These include, for example: Namibian and Yemeni myrrh, black olibanum, Senegalese olibanum and oleoresin from the palo santo tree (currently, only wood from trees of this name is used as raw material). Examples of commercial products (oils, resinoids, extracts) and laboratory ethanol extracts obtained from the natural secretions discussed were presented and characterised. In addition, quantitative chromatographic analyses were also performed for the above mixtures. The monograph is intended for students of chemistry and related fields, researchers and anyone who wants to learn more about various natural balsams and resins obtained from various trees and shrubs.

Keywords: balsams, resins, distillation, extraction, perfumery products

