

©Borgis

Wojciech Cisowski¹, *Izabela Fecka²

Konkret i absolut jaśminowy

¹Wyższa Szkoła Fizjoterapii we Wrocławiu

Rektor: dr hab. Andrzej Czamara, prof. nadzw.

²Katedra i Zakład Farmakognozji, Akademia Medyczna we Wrocławiu

Kierownik Katedry i Zakładu: dr hab. Zbigniew Sroka

THE CONCRETE AND THE ABSOLUTE OF JASMINE

SUMMARY

Jasminum officinale L. also known as *Jasminum officinale* subsp. *grandiflorum* from the family *Oleaceae* occurs naturally in subtropical climate and is a well-known plant used as therapeutic in the Middle East but primarily as cosmetic agent in the worldwide. Another species as *Jasminum sambac* L. take up the successive places. Jasmine flowers are natural source which provide valuable fragrant substances used in perfume industry. Because the jasmine essential oil is easily degradable to protect the odorous compounds from flowers are achieved such stable forms as jasmine concrete and then jasmine absolute. Aromatic ingredients of jasmine flowers are separated mostly by extraction of organic solvents. Other methods like enfleurage and supercritical CO₂ extraction are rarely used.

Numerous studies based on the GC-MS and other techniques revealed presence of 107 fragrant compounds in the absolute from *J. officinale* var. *grandiflorum* flowers, among them: benzyl acetate – 15.5%, benzyl benzoate – 11.4%, linalool – 4.5%, and important for odor (Z)-jasmone – 1.5% and δ-jasmine lactone – 0.4%, and others. In the absolute from *J. sambac* flowers under the same conditions were detected 123 compounds, in larger quantities were found: (2E,6E)-α-farnesene – 13.1%, benzyl alcohol – 10.7%, linalool – 8.4%, benzyl acetate – 8.0%, and a number of other ingredients. Whereas, (Z)-jasmone was absent and δ-jasmine lactone was below 0.1%. The researchers from the company Symrise performed also GC-MS analysis of the volatile constituents from superficial phase of both absolutes which were collected under reduced pressure using the cryogenic trap (VHS). The authors demonstrated that compounds detected with this method were significant for the characteristic jasmine aroma. The most scented products from jasmine flowers produce per year Egypt: 3 500.0 kg of the concrete and 1 000.0 kg of the absolute, for further positions are located other countries. Jasmine absolute is the most important component of expensive cosmetics, among others the famous perfume Chanel No. 5.

KEY WORDS: JASMINE – *JASMINUM OFFICINALE* L. – *JASMINUM OFFICINALE* SUBSP. *GRANDIFLORUM* – *JASMINUM SAMBAC* L. – ESSENTIAL OIL – ABSOLUTE – CONCRETE – COSMETICS

Jaśmin lekarski (*Jasminum officinale* L.), jak i pozostałe 200 gatunków rodzaju *Jasminum* z rodziny *Oleaceae*, występuje w stanie naturalnym w krajach strefy klimatu zwrotnikowego i podzwrotnikowego – w Iranie, Indiach, Chinach (1, 2). Na tych terenach gatunek ten jest także uprawiany. Uprawy jaśminu znajdują się również w północnej Afryce, w Egipcie, Algierii i Maroku oraz w Europie, w rejonie Riwieri we Francji i Włoszech (1, 2).

Taksonomia jaśminu lekarskiego nie jest jednoznaczna. Według naukowych baz danych IOPI (*International Organization for Plant Information*) (3) oraz IPNI (*The International Plant Names Index*) (4), istnieją trzy warianty określenia *Jasminum officinale* L. stosowane w zależności od preferencji autorów. W niniejszym opracowaniu, w oparciu o powyższe źródła oraz znaczną liczbę cytowań w piśmiennictwie, przyjęto nazwę *Jasminum officinale* subsp. *grandiflorum*. Szereg autorów uważa *Jasminum grandiflorum* L. za podgatunek lub formę *Jasminum officinale* L. Obie te nazwy są stosowane i zostały nadane przez Linneusza (3, 4). Dotychczasowe prace fitochemiczne nie dostarczają danych pozwalających na uznanie odrębności chemotaksonomicznej obu dyskusyjnych taksonów. Klasyfikacja systematyczna jaśminu lekarskiego według APG III (*Angiosperm Phylogeny Group*), oparta na danych molekularnych analizowanych metodami kladystycznymi, przedstawia się następująco: Domena – eukarionty; Królestwo – rośliny; Kład – rośliny naczyniowe; Kład – *Euphylllophyta*; Kład – rośliny nasienne; Kład – okrytonasienne; Kład – astrowe, Rząd – jasnotowce; Rodzina – oliwkowate; Rodzaj – jaśmin; Gatunek – jaśmin lekarski (*Jasminum officinale* L.) (2).

Jaśmin lekarski jest krzewem o białych kwiatach zgrupowanych w szczytowych podbaldachach,

charakteryzujących się rurkową koroną złożoną z 5-8 płatków (łatek) oraz dość silnym, charakterystycznym zapachem (2). Uprawiany natomiast w strefie klimatu umiarkowanego, także w Polsce w parkach i ogrodach, krzew zwany potocznie „krzewem jaśminu” to zupełnie odmienna roślina – jaśminowiec wonny (*Philadelphus coronarius* L.) z rodziny hortensjowatych (*Hydrangeaceae*) (1). Jaśminowiec wonny nie ma jednak tak wartościowych właściwości zapachowych jak jaśmin lekarski.

Jaśmin lekarski i jego podgatunek należą do ważnych roślin olejkowych, cenionych i stosowanych przede wszystkim w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym. Surowcem dostarczającym substancji zapachowych są kwiaty pozyskiwane głównie z *J. officinale* subsp. *grandiflorum*. Na dalszym miejscu znajdują się kwiaty jaśminu wielkolistnego – *J. sambac*. Inne gatunki jaśminów nie mają praktycznego zastosowania w przemyśle perfumeryjnym. Jak sama nazwa wskazuje, jaśmin lekarski znajduje także zastosowanie jako roślina lecznicza, głównie w rejonie południowo-wschodniej Azji. Uważa się, że zapach jaśminu działa przeciwstresowo i wzmacniająco na organizm człowieka (5). Kwiaty jaśminu wielkolistnego wchodzi w skład bardzo popularnej w Chinach herbaty jaśminowej, która zawiera ponadto odpowiednie ilości liści herbaty z gatunku *Camellia sinensis* L. (*Theaceae*) (6, 7). Herbata jaśminowa uznawana jest za środek uspokajający i wzmacniający, podkreśla się także jej przyjemny zapach (6, 7).

Wysoko ceniony olejek eteryczny wytwarzany jest i występuje jedynie w żywych kwiatach jaśminu. Po zbiorze kwiatów i ich zwiędnięciu jego unikalny zapach dość szybko ulega niekorzystnym zmianom i zanika, a po wysuszeniu kwiatów lub poddaniu ich wpływowi wysokich temperatur zanika całkowicie (8). Dlatego też destylacja z parą wodną lub wodą, nazwana skrótowo hydrodestylacją, uznawana za najbardziej powszechny sposób otrzymywania olejków eterycznych z materiału roślinnego, ze względu na stosowanie podwyższonych temperatur, nie znajduje praktycznego zastosowania w uzyskiwaniu olejku jaśminowego (9, 10). W dążeniu do otrzymania jak najmniej zmienionego naturalnego zapachu jaśminowego prowadzi się zbiór kwiatów w możliwie niskich temperaturach. Najkorzystniejsze walory zapachowe jaśminu udaje się zachować przeprowadzając zbiór kwiatów w okresie zaraz po wschodzie słońca do godziny 10 rano. Do zbiorów, np. w Egipcie, angażuje się najchętniej dzieci w wieku 10-12 lat ze względu na szybkość, staranność oraz delikatność zbioru. Oczywiście, warunkiem koniecznym utrzymania wartościowego zapachu, jest szybkie i zachowawcze

wydobycie składników aromatycznych z zebranego surowca.

Podstawowym sposobem otrzymywania substancji zapachowych z kwiatów jaśminu, jak i z niektórych innych roślin, m.in. z liści fiołka, jest ich szybka, przeprowadzona tuż po zbiorze, ekstrakcja niepolarnymi rozpuszczalnikami organicznymi – *n*-heksanem, eterem dietylowym, eterem naftowym, freonami, itp. (10-12). Najczęściej w ekstrakcji olejków eterycznych stosowany jest *n*-heksan, używany też bywa etanol; jednak ze względu na jego polarny charakter ekstrahuje on inne związki i obniża selektywność ekstrakcji. Najbardziej wskazana jest ekstrakcja rozpuszczalnikiem organicznym o możliwie niskiej temperaturze wrzenia. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostaje mazista lub stała masa, która nosi nazwę konkretu (10-12).

Konkret jaśminowy jest pozyskiwany z wydajnością około 0,3-0,4%. Zawiera związki obecne w olejku eterycznym, w tym substancje zapachowe, ale także woski, kwasy tłuszczowe i ich estry metylowe oraz fitosterole i ich pochodne (10-12). Wśród nielotnych składników konkretu dominują woski (50-70%) pochodzące z kutikuli pokrywającej powierzchnię kwiatów. Bogaty w związki lipofilne konkret zabezpiecza wartościowy zapach jaśminowy, adsorbując składniki, które go warunkują (10). Obecność wosków znacznie ogranicza zakres rozpuszczalności konkretu i praktyczne jego zastosowanie. Niekiedy bywa używany w przetworach kosmetycznych stosowanych do poprawy zapachu w pomieszczeniach, a także w przetworach perfumeryjnych (11).

Jednak w zasadniczym procencie konkret traktowany jest jako produkt przejściowy służący do wytwarzania absolutu. W przypadku konkretu jaśminowego, pachnącej woskowej substancji, proces ten odbywa się przez ekstrakcję eterem naftowym. Po oddestylowaniu eteru i rozpuszczeniu podczyszczanego konkretu w nadmiarze etanolu, poddaje się go chłodzeniu, a następnie odfiltrowaniu od lipofilnych wosków i innych tego typu substancji (wysokość stosowanej temperatury zależy od charakteru konkretu) (12). Z etanolowego przesączu, po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem etanolu, uzyskuje się pomarańczowo-brązową, mazistą, gęstą ciecz – absolut jaśminowy, który w odróżnieniu od konkretu, jest rozpuszczalny w alkoholu etylowym. Wydajność uzyskiwania absolutu jaśminowego wynosi zwykle od 0,1 do 0,2% (11, 12).

Absolut jaśminowy, podobnie jak inne absoluty, stanowi podstawowy produkt stosowany w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym do otrzymywania luksusowych perfum oraz innych wyrobów

kosmetycznych. Zawiera cały zespół substancji wonnych olejku jaśminowego, a jego zapach zbliżony jest bardzo do zapachu świeżych kwiatów jaśminu. Pomimo znacznego oczyszczenia, absolut jaśminowy zawiera pewne niewielkie ilości wosków i estrów metylowych kwasów tłuszczowych, które jednak nie wpływają na jego jakość. Absolut jaśminowy produkowany jest z importowanych konkretów jaśminowych, głównie we Francji i USA. Konkret jaśminowy otrzymywany jest tuż po zbiorze kwiatów, jak najbliższej plantacji czy stanowiska naturalnego, dla zachowania unikalnego zapachu. Wytwarzanie konkretu jest procedurą prostą, prowadzoną bez stosowania analitycznej kontroli jakości i składu produktu. Konkrety wytwarzane w różnych miejscach i warunkach nierzadko różnią się jakością, dlatego skupujący je producenci dążą do utrzymania składu i parametrów jakościowych wytwarzanych absolutów na jednakowym poziomie. W ofertach handlowych możemy znaleźć także „olejek jaśminowy”, który jest przeważnie roztworem absolutu w rozpuszczalniku organicznym, np. glikolu dipropylenowym (11). Pozyskiwanie substancji zapachowych w postaci konkretów i absolutów ma również miejsce w przypadku innych surowców roślinnych, z których olejek eteryczny otrzymuje się za pomocą hydrodestylacji. Przykładem mogą być płatki róży stulistnej (*Rosa centifolia* L., *Rosaceae*), z których otrzymany absolut wykazuje intensywniejszy i bardziej pełny zapach niż różany olejek eteryczny (11).

Stosowanie hydrodestylacji, jak już wspomniano, nie daje dobrych efektów w pozyskiwaniu olejku jaśminowego, choć sposób ten bardzo dobrze się sprawdza w przypadku olejków eterycznych z większości roślinnych surowców olejkowych. Metoda hydrodestylacji ze względu na stosowanie wysokich temperatur działa destruktywnie na skład i zapach jaśminowego olejku eterycznego oraz jest obciążona niską wydajnością; ok. 0,04%. Otrzymany tą metodą olejek eteryczny pozbawiony jest szeregu cennych składników, być może z powodu ich ulotnienia się lub rozkładu następującego w trakcie tego procesu. Wyjątkowo niekorzystnie zmieniony jest również zapach olejku otrzymanego przez hydrodestylację w porównaniu do zapachu świeżych kwiatów, czy zapachu absolutu uzyskanego przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym, a także wobec olejku otrzymanego metodą enfleurage (nawanniania) (9). Otrzymywanie olejku jaśminowego za pomocą hydrodestylacji, przy zastosowaniu specjalnych procedur, możliwych do przeprowadzenia w skali laboratoryjnej, nie znajduje zastosowania ani w badaniach, ani w praktyce przemysłowej.

W produkcji olejków eterycznych lub absolutów z kwiatów, w tym z kwiatów jaśminu, można wykorzystać

dawną metodę enfleurage, opracowaną i stosowaną na Riwierze Francuskiej (8, 11). Obecnie nie jest ona wykorzystywana w praktyce przemysłowej, a jedynie w opracowaniach w skali laboratoryjnej. Doniesienia literaturowe zalecają enfleurage jako sposób pozyskiwania najmniej zmienionych pod względem jakościowym, ilościowym i zapachowym olejków eterycznych z kwiatów olejkodajnych (8, 9, 11). Metoda enfleurage polega na powolnym wytrawianiu olejku eterycznego ze świeżo zerwanych, żywych kwiatów przez warstwę tłuszczu. Praktycznie (są możliwe różne rozwiązania techniczne) polega ona na stosowaniu płyt szklanych o powierzchni 1 m² pokrytych z obu stron warstwą oczyszczonego i odwodnionego tłuszczu grubości ok. 1 cm, w którym wykonuje się rowki dla zwiększenia powierzchni. Dawniej stosowano łój i smalec wieprzowy w stosunku 1:2. Na tak przygotowaną powierzchnię nakłada się warstwę świeżo zerwanych kwiatów, a na nie kolejną płytę szklaną powleczoną obustronnie tłuszczem. Na górnej stronie nowej płyty umieszcza się następną porcję kwiatów, a na tej warstwie kolejną płytę również obustronnie powleczoną tłuszczem, itd. Świeże kwiaty znajdują się pomiędzy dwoma warstwami lipofilnego tłuszczu, który adsorbuje (pochłania) składniki olejku eterycznego bez konieczności podwyższania temperatury (8, 9). Proces nawanniania warstwy tłuszczowej trwa od 12 do 24 godzin, po czym zwiędłe kwiaty usuwa się, a na ich miejscu umieszcza nowe – świeże.

Nawannianie tych samych warstw tłuszczu według autorów tajskich zajmuje 10 kolejnych dni, u innych dłużej (8, 9). Paibon i wsp. (9) przy otrzymywaniu tą metodą olejku (absolutu) jaśminowego, jako warstwę lipidową stosowali mieszaninę tłuszczu wieloryba i oleju palmowego w proporcji 1:1. Po zakończeniu procesu nasycony olejek tłuszczem zdejmuje się z powierzchni i można go stopić w możliwie najniższej temperaturze oraz odfiltrować od zanieczyszczeń. Uzyskany produkt nosi nazwę pomady (8, 11). Pomadę poddaje się wytrawianiu 95% etanolem w temperaturze pokojowej, a następnie wyciąg alkoholowy wymraża się i sący. Po oddestylowaniu etanolu otrzymywany jest absolut jaśminowy.

Inny sposób polega na wyekstrahowaniu zdjętego tłuszczu 95% etanolem bez podgrzewania, odwirowaniu ekstraktu etanolowego i odsączeniu oraz oddestylowaniu etanolu pod zmniejszonym ciśnieniem. Powstały produkt stanowi gęsty żółty płyn, nazywany przez autorów olekiem eterycznym. Wydajność tego procesu wynosi 0,37%, a zapach olejku, uzyskanego metodą enfleurage jest bardzo zbliżony do zapachu świeżych kwiatów jaśminu, nawet bardziej niż zapach absolutu uzyskanego przez ekstrakcję rozpuszczalnikami

organicznymi. Jak wynika z opisu, jako wzorzec zapachu wykorzystano świeże kwiaty jaśminu (9). W powyższych badaniach brali udział specjaliści od oceny zapachów, którzy analizowali opracowywany materiał, stosując test trójkątowy (analiza sensoryczna) (9). W rezultacie stwierdzono, że różnica zapachów nie była aż tak znacząca, by wykluczyć z zastosowania w przemyśle perfumeryjnym absoluty jaśminowe otrzymane przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym. Być może ze względu na dość skomplikowany i pracochłonny przebieg oraz wyniki niezbyt odbiegające od metody ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, metoda enfleurage nie znajduje zastosowania w praktyce przemysłowej.

Innym sposobem ekstrakcji olejku jaśminowego, jest ekstrakcja świeżych kwiatów w warunkach nadkrytycznych ditlenkiem węgla. Proces przebiega pod zmniejszonym ciśnieniem i w niskiej temperaturze, w odpowiednich ekstraktorach, przy użyciu CO₂ w stanie ciekłym, który jest bardzo wybiórczym rozpuszczalnikiem (13). W badaniach wykazano, że ekstrakcja wyłącznie ciekłym CO₂ przebiega z wydajnością 0,4% olejku jaśminowego (10). Zastosowanie dodatku współrozpuszczalnika, w tym wypadku acetonu, podniosło wydajność procesu do 0,68% olejku (10). Próby frakcjonowania konkretnego jaśminowego w warunkach nadkrytycznych CO₂ pod ciśnieniem 100 barów i w temperaturze 20°C wykazały przechodzenie do ekstraktu dużej ilości estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz wosków, których ilość w miarę ekstrakcji rosła (10). Jak wynika z piśmiennictwa, stosowane są liczne rozwiązania tego procesu z uwzględnieniem różnej gęstości CO₂ oraz ciśnienia i temperatury (10). Ekstrakcja świeżych kwiatów w warunkach nadkrytycznych, przebiegająca bez stosowania podwyższonych temperatur, daje produkt najbardziej zbliżony do olejku naturalnego obecnego w kwiatach. Proces ten jednak jest dość kosztowny, ponadto wiąże się z koniecznością dostarczenia świeżych kwiatów, zwykle do odległych ośrodków przemysłowych czy badawczych, dysponujących odpowiednią aparaturą, co w praktyce znacząco ogranicza zastosowanie do tego celu ekstrakcji CO₂ w warunkach nadkrytycznych.

Badania nad olejkiem jaśminowym, a potem konkretnie i absolutem oraz ich składnikami, rozpoczęły się w końcu XIX wieku. Wcześniej, około 1850 roku, krzewy jaśminu zostały wprowadzone do uprawy we Francji w okolicy Grasse. Pierwszą pracę dotyczącą olejku jaśminowego i jego składu opublikował badacz francuski (14), następne publikacje należą do Hesse i Müllera (14, 15). Pomimo znacznie trudniejszych warunków badawczych niż obecnie, już w tych pierwszych opracowaniach opisano najważniejsze ilościowo

składniki olejku jaśminowego, takie jak octan benzylu, benzoesan benzylu i linalol (ryc. 1). Od tego czasu kontynuowano badania nieprzerwanie, wykrywając dalsze składniki olejku czy absolutu, popełniając również, co oczywiste, błędy i pomyłki.

Istotnym postępowaniem w badaniach substancji lotnych, w tym także olejków eterycznych, było wprowadzenie jako metody analitycznej chromatografii gazowej – GC. W 1952 roku została ogłoszona pierwsza praca z tej dziedziny, dotycząca badania kwasów tłuszczowych za pomocą metody GC (13). Od tego czasu datuje się jej szybki rozwój i powszechne zastosowanie jako podstawowego narzędzia w analizie substancji lotnych (13). Wykorzystanie GC w analizie olejku jaśminowego ułatwiło prowadzenie badań i podniosło poziom opracowań. Po pierwszych pracach, kontynuowano dalsze, w sumie do 1980 roku opublikowano na temat składu olejku i absolutu jaśminowego 61 prac zestawionych przez Verzele i wsp. (14, 16). Wśród autorów tychże prac znajdują się nazwiska wybitnych chemików, takie jak Ruzick, Werner, Pfeiffer. Ważną pracą dotyczącą absolutu jaśminowego, pozyskiwanego z *J. grandiflorum*, jest wyżej wspomniana publikacja Verzele i wsp. (14) z 1981 roku. Pozycja ta, oprócz istotnych danych, wnosi uwagi porządkujące dotychczasowe wyniki i badane przetwory z kwiatów jaśminu. Verzele i wsp. (14) porównują m.in. absoluty jaśminowe pochodzące z Francji, Maroka i Włoch, a w ich badaniach brali udział specjaliści określający jakość zapachu badanych przetworów (14).

Równie szczegółowe dane odnośnie absolutu pochodzącego z *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, uzyskane za pomocą chromatografii gazowej i cienkowarstwowej, przytacza Lawrence (17). Omawia on pochodzące z Egiptu, Maroka oraz Francji i Włoch absoluty jaśminowe i ich skład (17). Cytowani już wcześniej badacze włoscy przedstawili dane dotyczące składu konkretnego otrzymanego z *J. grandiflorum* i uzyskanych z niego frakcji za pomocą ekstrakcji CO₂ w warunkach nadkrytycznych (10). Ukazały się również dwie prace autorów polskich omawiających substancje zapachowe jaśminu (18, 19). W pierwszej z nich omówiono związki naturalne i syntetyczne odpowiedzialne za zapach olejku jaśminowego, a także uwarunkowanie zapachu od struktury związków. Obszernie scharakteryzowano powyższe składniki, a także ich syntetyczne analogi i pochodne stosowane w przemyśle perfumeryjnym (18). W drugiej pracy przeprowadzono, w oparciu o dane piśmiennictwa, porównanie składu absolutów otrzymanych z pięciu gatunków jaśminu (19). Ważnych danych odnośnie składu chemicznego absolutu uzyskanego z kwiatów *J. officinale* subsp. *grandiflorum* i *J. sambac*, dostarczy-

ły dalsze publikacje autorów hinduskich (20) i praca zespołu Brauna (12).

Dzięki powyższym publikacjom, a w szczególności w oparciu o ostatnie doniesienia, został dokładnie scharakteryzowany skład absolutów otrzymanych z kwiatów *J. officinale* subsp. *grandiflorum* oraz *J. sambac*. Opracowanie Brauna i wsp. (12) przytacza, między innymi skład absolutu uzyskanego z *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, oznaczony za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) i detektorem masowym (GC-MS) oraz analizy fazy nadpowierzchniowej przeprowadzonej z zastosowaniem obniżonego ciśnienia i pułapki kriogenicznej (VHS). W badaniach uczestniczyli testerzy zapachów z firmy Symrise określający woń opracowywanych surowców roślinnych i uzyskanych z nich przetworów (12). Autorzy opracowania stwierdzają, że rezultaty ich badań w głównych punktach zgadzają się z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi.

W wyniku powyższych badań w absolicie uzyskanym z kwiatów *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, pochodzącym z Indii stwierdzono w sumie 107 składników (GC-FID, GC-MS), część z nich w ilościach śladowych (12). W większej liczbie występowało 30 połączeń, stanowiących 90,8% wszystkich wykrytych związków (powierzchnia sygnałów w GC > 1%), co przedstawia praca zacytowana za zespołem Brauna (12) (tab. 1). Główne składniki (powyżej 5%) absolutu stanowią: octan benzylu – 15,5%; 2,3-epoksykwalen – 11,7%; benzoesan benzylu – 11,4%; fitol – 10,9%; izofitol – 8,0% i octan (E)-fitylu – 6,0%. Podano także zawartość innych składników ważnych dla zapachu olejku jaśminowego, tj. linalolu – 4,5%, indolu – 2,6%, (Z)-jasmonu – 1,5%, (Z)-jasmonianu metylu – 0,5% oraz (Z)-epijasmonianu metylu i δ -laktonu jaśminu – po 0,4% (ryc. 1).

W wyniku analizy GC-MS fazy nadpowierzchniowej pod zmniejszonym ciśnieniem i po zastosowaniu pułapki kriogenicznej (VHS) w absolicie z *J. officinale* subsp. *grandiflorum* wykryto 117 składników. Wśród nich w większej ilości (powyżej 1% powierzchni sygnału) występują 23 połączenia, które przedstawia tabela 1 (12). Powyższe 23 związki stanowią 82,7% połączeń wykrytych w fazie nadpowierzchniowej. Wśród nich w największych ilościach występują: octan benzylu – 52,5%, linalol – 17,3%, alkohol benzylowy – 3,2%, (3Z)-heksenol – 1,4% i indol – 1,2%. W ilościach znacznie niższych wykryto (Z)-jasmon – 0,5%, natomiast w ilościach śladowych (Z)-jasmonian metylu, (Z)-epijasmonian metylu i δ -laktonu jaśminu (tab. 1) (ryc. 1) (12).

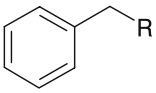
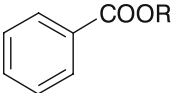
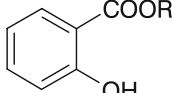
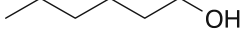
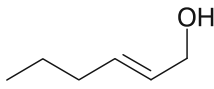
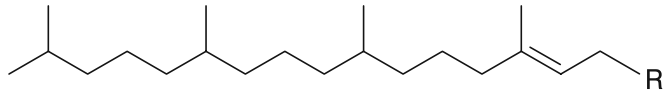
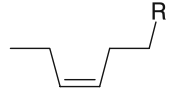
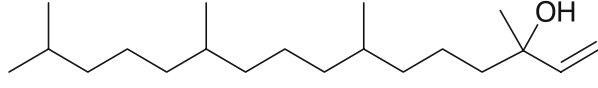
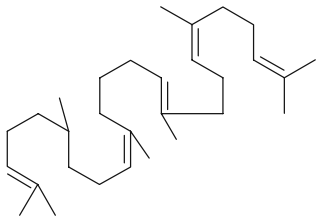
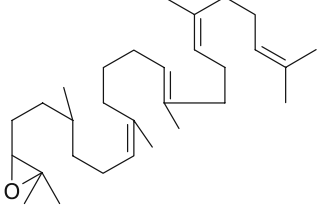
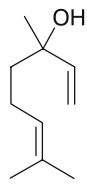
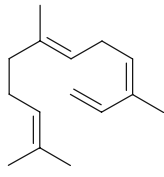
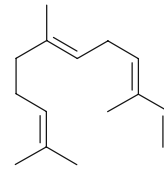
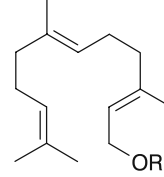
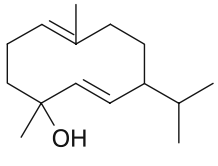
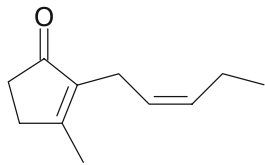
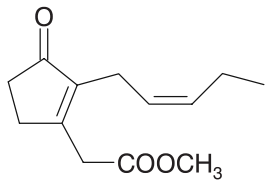
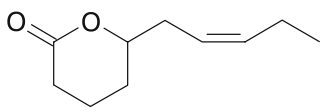
W absolicie uzyskanym z kwiatów drugiego obecnie stosowanego w praktyce gatunku – *J. sambac*

(jaśmin wielkolistny), również pochodzącego z Indii, stwierdzono 123 związki (GC-FID, GC-MS). Podobnie jak uprzednio, część tych połączeń występowała w ilościach śladowych (12). Większe zawartości oznaczono dla 31 związków, zamieszczonych w tabeli 1 (12). Głównymi składnikami absolutu jaśminu wielkolistnego (powyżej 5%) okazały się: (2E,6E)- α -farnezen – 13,1%, alkohol benzylowy – 10,7%, linalol – 8,4%, octan benzylu – 8,0%, ester metylowy kwasu antranilowego – 7,6% i 1(10),5-germakradien-4-ol – 5,7%. W niewielkiej ilości oznaczono benzoesan benzylu – 0,5%. W absolicie tym nie stwierdzono (Z)-jasmonu i (Z)-epijasmonianu metylu, a (Z)-jasmonian metylu i δ -laktonu jaśminu występowały w ilości poniżej 0,1%. Nieobecne były również (E)-fitol, octan fitylu i izofitol (tab. 1) (ryc. 1) (12).

Analiza VHS-GC-MS absolutu otrzymanego z *J. sambac* także wykazała obecność 123 związków. Wśród nich w większej ilości (powyżej 1% powierzchni sygnału) oznaczono 24 składniki (tab. 1), które stanowią 86,1% połączeń wykrytych w fazie nadpowierzchniowej. W największych ilościach występowały: alkohol benzylowy – 20,3%, linalol – 15,3%, octan benzylu – 13,6%, octan (3Z)-heksenylu – 10,6%, (3Z)-heksenol – 7,6%, (3E,6E)- α -farnezen – 4,2%, antranilan metylu – 3,3%, benzoesan metylu – 2,3%, cyjanek benzylu – 2,1% i (2E)-heksenol – 1,6%. Nie stwierdzono obecności (Z)-jasmonianu metylu, (Z)-epijasmonianu metylu i δ -laktonu jaśminu (12). W odróżnieniu od *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, absolut z *J. sambac* zawiera więcej pochodnych azotowych, takich jak cyjanek benzylu, antranilan metylu, czy N-acetyloantranilan metylu (ryc. 1) (12). Braun i wsp. (12) skłaniają się ku stwierdzeniu, że zapach badanych absolutów w zasadniczym stopniu warunkują składniki stwierdzone w fazach nadpowierzchniowych (analiza VHS).

Wcześniejsze badania olejku jaśminowego – określenie autorów pracy – pozyskanego z kwiatów *J. grandiflorum* w latach 1968 i 1972 w Egipcie, Maroku i Francji, wykazały pewne różnice w ich składzie (14). Stwierdzono większe podobieństwa pod względem składu i zapachu olejków z Egiptu i Maroka, podczas gdy olejek francuski wykazywał wyższą zawartość alkoholi i mniejszą estrów niż dwa pozostałe (14).

W oparciu o powyższe długoletnie badania, aktualnie można przyjąć, że unikalny zapach jaśminu jest powodowany przez cały zespół występujących w olejku eterycznym połączeń, szczególnie przez związki estrowe. Jego praktycznie użyteczną postacią jest obecnie absolut jaśminowy, przy czym niektóre składniki traktuje się jako szczególnie odpowiedzialne za

 <p>Alkohol benzylowy Octan benzylu</p> <p>R OH O(CO)CH₃</p>	 <p>Benzoesan metylu Benzoesan (3Z)-heksenylu Benzoesan benzylu</p> <p>R CH₃ C₆H₁₁ benzyl</p>	 <p>Salicylan metylu Salicylan benzylu</p> <p>R CH₃ benzyl</p>	
 <p>Heksanol</p>  <p>(2E)-Heksenol</p>	 <p>Fitol Octan fitylu</p> <p>R OH OC(O)CH₃</p>		
 <p>(3Z)-Heksenol Octan (3Z)-heksenylu Maślan (3Z)-heksenylu</p> <p>R OH OC(O)CH₃ OC(O)C₃H₇</p>	 <p>Izofitol</p>		
 <p>Skwalen</p>	 <p>2,3-Epoksyskwalen</p>	 <p>Linalol</p>	
 <p>(3Z,6E)-Farnezen</p>	 <p>(3E,6E)-Farnezen</p>	 <p>(2E,6E)-Farnezol</p>	 <p>1(10),5-Germakradien-4-ol</p>
 <p>(Z)-Jasmon</p>	 <p>(Z)-Jasmonian metylu/ (Z)-Epijasmonian metylu</p>	 <p>δ-Lakton jaśminu = Jasmolakron</p>	

Ryc. 1. Wzory strukturalne wybranych składników konkretów i absolutów jaśminowych.

Tabela 1. Procentowa zawartość wybranych składników absolutów otrzymanych z kwiatów *J. officinale* subsp. *grandiflorum* i *J. sambac* oznaczonych metodą GC-MS oraz VHS-GC-MS (12).

L.p.	Składnik	<i>J. officinale</i> subsp. <i>grandiflorum</i>		<i>J. sambac</i>	
		GC-MS	VHS-GC-MS	GC-MS	VHS-GC-MS
Alkohole, fenole, estry, laktony, jasmonoidy, terpenoidy (%)					
1	Alkohol benzylowy	0,7	3,2	10,7	20,3
2	Benzoesan benzylu	11,4	0,2	0,5	ś
3	Benzoesan (3Z)-heksenyłu	0,9	0,1	5,3	0,9
4	Benzoesan metylu	0,1	0,7	0,6	2,3
5	(Z)-Epijasmonian metylu	0,4	ś	–	–
6	2,3-Epoksyskwalen	11,7	–	0,6	–
7	Eugenol	1,3	0,5	< 0,1	ś
8	(2E,6E)-Farnesol	–	–	0,1	–
9	(3E,6E)- α -Farnezen	1,1	0,3	13,1	4,2
10	(3Z,6E)- α -Farnezen	0,1	ś	0,1	0,1
11	2-Fenylloetanol	–	0,5	1,5	1,3
12	(E)-Fitol	10,9	ś	–	ś
13	Geranylolinalol	3,6	–	1,4	ś
14	1(10),5-Germakradien-4-ol	–	–	5,7	0,6
15	Germakren D	–	–	0,6	0,4
16	Heksadekanian metylu	1,6	–	0,4	ś
17	Heksanol	ś	0,2	0,1	1,0
18	(2E)-Heksenol	ś	1,0	0,2	1,6
19	(3Z)-Heksenol	< 0,1	1,4	0,9	7,6
20	Izofitol	8,0	–	–	–
21	(Z)-Jasmon	1,5	0,5	–	ś
22	(Z)-Jasmonian metylu	0,5	ś	< 0,1	–
23	p-Krezol	0,5	0,7	–	–
24	δ -Lakton jaśminu (jasmolakton)	0,4	ś	< 0,1	–
25	Linalol	4,5	17,3	8,4	15,3
25	Linolan metylu	0,2	–	0,1	–
27	Linolenian benzylu	0,2	–	1,1	–
28	Linolenian metylu	2,3	–	1,9	–
29	Maślan (3Z)-heksenyłu	ś	0,1	< 0,1	0,2
30	6-Metylo-5-hepten-2-on	ś	0,5	–	0,1
31	2-Metylopropanol	< 0,1	1,4	–	ś
32	(E)-Nerolidol	0,1	ś	0,2	< 0,1
33	Octan (2E,6E)-farnesylu	–	–	0,1	–

Tabela 1. Cd.

L.p.	Składnik	<i>J. officinale</i> subsp. <i>grandiflorum</i>		<i>J. sambac</i>	
		GC-MS	VHS-GC-MS	GC-MS	VHS-GC-MS
34	Octan 2-feniloetylu	< 0,1	0,1	0,3	0,3
35	Octan (E)-fitylu	6,0	–	–	–
36	Octan (3Z)-heksenylu	ś	0,5	1,6	10,6
37	Octan benzylu	15,5	52,5	8,0	13,6
38	Oleinian metylu	0,9	–	0,2	–
39	Palmitynian benzylu	0,1	–	0,2	–
40	Salicylan benzylu	0,2	–	0,1	–
41	Salicylan metylu	0,1	0,4	0,2	0,6
42	Skwalen	4,6	ś	1,2	ś
43	Stearynian metylu	0,3	–	0,3	–
44	Tyglinian (3Z)-heksenylu	–	ś	ś	–
Związki azotowe (%)					
45	Cyjanek benzylu	< 0,1	0,1	1,2	2,1
46	Indol	2,6	1,2	1,0	0,5
47	Antranilan metylu	ś	ś	7,6	3,3
48	1-Nitro-2-feniloetan	ś	ś	0,1	0,1
49	Oksym (E)- i (Z)-fenyloacetaldehydu	–	–	0,2	0,1
Wartości wytłuszczone powyżej 5%; „–” – nie wykryto; ś – wartości śladowe					

wysoką jakość zapachu jaśminowego. Wśród nich wymieniany jest jeden z czterech stereozomerów jasmonianu metylu, tj. (+)-(Z)-epijasmonian metylu o bardzo intensywnym zapachu jaśminowym. Jego lewoskrętny enancjomer wykazuje słaby zapach, a dwa pozostałe stereozomery w ogóle nie są wonne (5, 18). Do ważnych składników zapachowych jaśminu zaliczane są także δ -laktony jaśminowe, wykazujące trwałą, bardzo atrakcyjny zapach. Podobnie istotnymi dla oryginalnego zapachu jaśminowego są takie połączenia, jak (Z)-jasmon i octan benzylu.

Oprócz cenionych naturalnych związków zapachowych, istnieje również szereg syntetycznych połączeń wzorowanych na naturalnych składnikach warunkujących zapach jaśminowy. Połączenia te zostały opisane w sposób interesujący w pracy Kurek i Zaprutko (18). Aktualnie w produktach kosmetycznych stosowanych jest bardzo wiele związków syntetycznych o wartościowych walorach zapachowych. Nierzadko w drogeriach, np. Kairu, kupuje się wytworne perfumy w pięknych flakonach o orientalnej formie, zawierające wewnątrz produkt, który jest kompozycją składników otrzy-

many syntetycznie. Naturalny absolut jaśminowy utrzymuje jednak priorytetową pozycję w przemyśle kosmetycznym, a w szczególności w przemyśle perfumeryjnym.

Na rynku międzynarodowym produkcja konkretnego i absolutu jaśminowego (z *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, jeżeli nie zaznaczono inaczej) w skali rocznej przedstawia się następująco: na pierwszym miejscu znajduje się Egipt, który produkuje 3500 kg konkretnego i 1000 kg absolutu. Drugie miejsce zajmują Indie wytwarzające 3500 kg konkretnego oraz 1200 kg absolutu z *J. sambac* (21). Indie, mają największe zasoby jaśminów występujących w stanie naturalnym, także najszerzej stosowanego w kosmetyce *J. officinale* subsp. *grandiflorum*, jednak w znacznej części kwiaty jaśminu przeznaczają na cele dekoracyjne – girlandy, wieńce, bukiety sporządzane z okazji różnych uroczystości, a w minimalnej części na przetwory kosmetyczne (12). Trzecim po Indiach wytwórcą przetworów jaśminowych są Chiny – z 500 kg konkretnego, czwarte Maroko – wytwarzające 400 kg konkretnego; Francja natomiast produkuje 25 kg absolutu rocznie (21, 22).

Absolut jaśminowy wykazuje intensywny zapach i jest dość drogi, z tego powodu używa się go w produktach kosmetycznych w niskich stężeniach. Charakteryzuje się trwałą nutą środkową i jest traktowany jako wzorzec zapachu kwiatowego, w którym można odczuć zapach owocowy, delikatny zapach zielony, subtelny zapach zwierzęcy. Jest ważnym składnikiem słynnych perfum Chanel No 5 (1921 r.) oraz szeregu innych, jak Arpege (Lanvin, 1927 r.), Rive Gauche (Y.St. Laurent, 1971 r.) i Eden (Cacharel, 1994 r.) (11).

Piśmiennictwo

1. Podbielkowski Z, Sudnik-Wójcikowska B. Słownik roślin użytkowych. PWRiL, Warszawa 2003; 161-2.
2. Stevens PF. (2001 onwards). Angiosperm phylogeny website. Version 9, June 2008 <http://www.mobot.org/MOBOT/research/APweb/www.bqbm.org/IOPI/PPC/default.asp>. 3.02.2012.
3. plantnet.rbgsyd.nsw.gov.au/iopi/iopihome.htm, 3.02.2012.
4. www.ipni.org/index.html, 3.02.2012.
5. Kurek A, Zaprutko L. Substancje o zapachu jaśminu. Pol J Cosmetol 2004; 3:140-53.
6. Kyoko K, Naohiko I, Yuriko I i wsp. Sedative effects of the jasmine tea odor and (R)-(-)-linalool, on of its major odor components, on autonomic nerve activity and mood states. Eur J Appl Physiol 2005; 95:107-14.
7. Ito Y, Sugimoto A, Kakude T i wsp. Identification of potent odorants in Chinese Jasmine green tea scented with flowers of *Jasminum sambac*. J Agric Food Chem 2002; 50(17):4878-84.
8. Muszyński J. Farmakognozja. PZWL, Warszawa, 1957; 243.
9. Paibon W, Yimnoi CA, Tembap N i wsp. Comparison and evaluation of volatile oils from three different extraction methods for some Thai fragrant flowers. Int J Cosmet Sci 2011; 33: 150-6.
10. Reverchon E, Delle Porta G. Supercritical CO₂ fractionation of Jasmine concrete. J Supercrit Fluids 1995; 8:60-5.
11. Brud WS, Konopacka-Brud I. Podstawy perfumerii. Ofic Wyd MA, Łódź 2009.
12. Braun NA, Kahlenberg B, Sim S i wsp. *Jasminum flexile* flower absolute from India – a detailed comparison with three other Jasmin absolute. Nat Prod Comm 2009; 4(9):1239-50.
13. Witkiewicz Z. Podstawy chromatografii. Wyd Nauk-Techn, Warszawa 2005.
14. Verzele M, Maes G, Vuye A i wsp. Chromatographic investigation of jasmine absolutes. J Chromatogr A 1980; 205:367-86.
15. Gildemeister E, Hoffmann F. Die ätherischen Öle. Akad Verlag, Berlin 1961; 6:557-75.
16. Hegnauer R. Chemotaxonomie der Pflanzen. Basel und Stuttgart: Birkhäuser Verlag 1969; 5.
17. Lawrence BM. Progress in essential oils – Jasmine extracts. Perfumer Flavorist 1988; 13:69-76.
18. Kurek A, Zaprutko L. Substancje o zapachu jaśminu. Pol J Cosmetol 2004; 3:140-53.
19. Pawełczyk A, Zaprutko L. Jasmine and their varieties in perfumery. Pol J Cosmetol 2011; 14(2):82-7.
20. Elumalai S, Murugesan R, Chinnsamy N i wsp. Essentials oil analysis of FT-IR and GC-MS studiem of *Jasminum grandiflorum*, *Jasminum sambac* and *Polianthus tuberosa* flowers. Biomed Pharmacol J 2010; 3(1):63-72.
21. Lawrence BM. A preliminary report on the world production of some selected essential oils and countries. Perfum Flavorist 2009; 34:38-44.
22. Lubbe A, Verpoorte R. Cultivation of medicinal and aromatic plants for speciality industrial materials. Ind Crops Prod 2011; 34:785-801.

otrzymano/received: 05.07.2012

zaakceptowano/accepted: 28.07.2012

Adres/address:

*dr hab. Izabela Fecka

Katedra i Zakład Farmakognozji

Akademia Medyczna

Pl. Nankiera 1, 50-140 Wrocław

tel.: +48 (71) 784-02-24, +48 (71) 784-02-17

e-mail: izabela.fecka@am.wroc.pl