

Małgorzata Kucharska¹
Jadwiga A. Szymańska¹
Wiktor Wesołowski²
Elżbieta Bruchajzer¹
Barbara Frydrych¹

PORÓWNANIE SKŁADU CHEMICZNEGO WYBRANYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH STOSOWANYCH W CHOROBYCH UKŁADU ODDECHOWEGO

COMPARISON OF CHEMICAL COMPOSITION OF SELECTED ESSENTIAL OILS USED IN RESPIRATORY DISEASES

¹ Uniwersytet Medyczny w Łodzi / Medical University of Lodz, Łódź, Poland
Zakład Toksykologii, Międzywydziałowa Katedra Farmakologii Ogólnej, Klinicznej i Toksykologii / Department of Toxicology,
Interdepartmental Chair of General and Clinical Pharmacology and Toxicology

² Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Monitoringu Biologicznego i Środowiska / Department of Biological and Environmental Monitoring

STRESZCZENIE

Wstęp: Olejki eteryczne to substancje zapachowe otrzymywane z roślin. Cechują się najczęściej płynną konsystencją i przyjemnym zapachem. Olejki eteryczne znalazły zastosowanie w aromaterapii, kosmetyce oraz produktach spożywczych i farmaceutycznych. Celem pracy była analiza składu wybranych olejków eterycznych stosowanych w schorzeniach układu oddechowego. **Materiał i metody:** Analizę jakościową wykonano techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Do badań wybrano 6 olejków eterycznych dostępnych na polskim rynku, stosowanych w różnych schorzeniach układu oddechowego. Uzyskane wyniki skonfrontowano z informacjami zamieszczonymi przez producenta i danymi literaturowymi. **Wyniki:** Metoda, którą zastosowano w prezentowanej pracy pozwoliła na identyfikację zarówno głównych, jak i śladowych składników badanych olejków eterycznych. W analizowanych próbkach najczęściej występowały: α - i β -pinen, limonen, terpinen-4-ol i kariofyllen. Poza limonenem wykryto także obecność linalolu, eugenolu i geraniolu – substancji potencjalnie alergizujących. **Wnioski:** Skład jakościowy badanych olejków eterycznych pokrywał się z doniesieniami literaturowymi. Główne składniki badanych olejków są opisywane jako działające przeciwbakteryjnie i przeciwwirusowo, dlatego mogą być stosowane do zwalczania objawów infekcji. Należy jednak zwracać uwagę na skład produktów ze względu na występowanie w nich potencjalnych alergenów. Informacja o obecności takiej substancji w preparacie powinna być wyraźnie zaznaczona przez producenta na opakowaniu. Substancje zapachowe znajdują się również w wielu produktach powszechnie stosowanych w gospodarstwie domowym, co podnosi stężenie tych substancji w powietrzu pomieszczeń mieszkalnych, a tym samym zwiększa ryzyko wystąpienia efektów niepożądanych szczególnie u alergików lub osób wrażliwych. Med. Pr. 2018;69(2)

Słowa kluczowe: alergeny, olejki eteryczne, analiza GC-MS, skład chemiczny, substancje zapachowe, choroby układu oddechowego

ABSTRACT

Background: Essential oils are fragrances extracted from plants. They have a smooth consistency and pleasant smell. Essential oils have been applied in aromatherapy, cosmetics, food and pharmaceutical products. The aim of the study was to analyze the composition of selected essential oils used in respiratory diseases. **Material and Methods:** The qualitative analysis was performed by gas chromatography with mass spectrometry. For the study 6 essential oils available in Polish shops and used in various respiratory diseases were chosen. The results were compared with the information provided by the manufacturer and the literature. **Results:** The method used in the presented work allowed to qualitatively identify the main components in studied essential oils. In the analyzed samples generally occurred: α - i β -pinene, limonene, terpinen-4-ol and caryophyllene. In addition to limonene, the presence of linalool, eugenol and geraniol, potentially allergenic substances, were also detected. **Conclusions:** The qualitative composition of the studied essential oils comply with the existing literature data. Their main ingredients show antimicrobial and antiviral activities, therefore they are used to eradicate the symptoms of infection. However, the attention should be paid to the composition of the products because they often comprise potential allergens. Information on the presence of such a substance in the preparation should be clearly marked by the manufacturer on the packaging. Fragrances are also found in a number of household products that increase their concentration in the air of living premises, thereby increasing the risk of side effects especially in people with allergies or sensitive. Med Pr 2018;69(2)

Key words: allergens, essential oils, GC-MS analysis, chemical composition, substances of aroma, respiratory system diseases

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Małgorzata Kucharska, Zakład Toksykologii, Międzywydziałowa Katedra Farmakologii Ogólnej, Klinicznej i Toksykologii, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź, e-mail: małgorzata.kucharska@umed.lodz.pl
Nadesłano: 21 lipca 2017, zatwierdzono: 19 września 2017

WSTĘP

Olejki eteryczne w temperaturze pokojowej występują najczęściej w postaci cieczy i charakteryzują się przyjemnym zapachem. Uzyskiwane są przede wszystkim w procesie destylacji surowców roślinnych, tj. kwiatów, liści, owoców, nasion, kory, korzeni lub całego zieleń. Olejki eteryczne są mieszaninami wielu (nawet kilkuset) różnych związków chemicznych (ketonów, aldehydów, alkoholi, estrów, terpenów i innych związków organicznych), przy czym o zapachu decyduje związek występujący w najwyższym stężeniu [1–4]. Na skład chemiczny olejku eterycznego – jako produktu roślinnego – wpływają środowisko, wiek rośliny, czas zbiorów, sposób przechowywania itp. [5].

Substancje zapachowe są kojarzone przede wszystkim z kosmetykami i rzeczywiście dominującą gałęzią przemysłu wykorzystującego olejki eteryczne jest branża kosmetyczna. Należy jednak zwrócić uwagę, że obecnie związki te są także stosowane w wielu innych gałęziach przemysłu, m.in. spożywczym (np. aromatyzowanie słodczy, wyrobów tytoniowych), farmaceutycznym, chemicznym (np. odświeżacze powietrza), papierniczym i skórzanym [6,7].

Liczne badania potwierdziły, że olejki eteryczne wykazują aktywność m.in. przeciwbakteryjną, przeciwwirusową, przeciwgrzybiczą i przeciw pasożytniczą [8]. W badaniach przeprowadzonych z użyciem wzorcowych szczepów bakterii i grzybów wykazano, że najsilniejsze działanie na wszystkie szczepy wywierały: cytral, cymen, terpineol, borneol, cytronelol, linalol, geraniol, pinen oraz tujon [9]. Olejki eteryczne wykazują miejscowe lub ogólnoustrojowe, wielokierunkowe działanie farmakologiczne i mogą służyć jako środki rozgrzewające, dezynfekujące, moczopędne, uspakajające oraz wspomagające pracę układu pokarmowego. Metodami aplikacji olejków eterycznych są inhalacje, masaże, okłady lecznicze, kąpiele, natryski i płukanki. Tak szeroki zakres działania spowodował, że związki te stały się podstawą składników czynnych w wielu kosmetykach oraz bazą budującą coraz większe zainteresowanie medycyny naturalnej [10].

Aromaterapia jest dziedziną medycyny niekonwencjonalnej, której początki sięgają starożytności i która wykorzystuje lecznicze działanie olejków eterycznych [11,12]. Jako rodzaj terapii naturalnej jest stosowana wspomagająco w leczeniu wielu jednostek chorobowych. Przykładem

powszechnego używania leków roślinnych, w tym także olejków eterycznych, jest wykorzystywanie ich w terapii różnych chorób układu oddechowego [13–15]. Inhalacje z dodatkiem niektórych olejków eterycznych działają wspomagająco i uzupełniająco (w odniesieniu do tradycyjnej farmakoterapii) zarówno w chorobach o przebiegu ostrym, jak i przewlekłym, jednak leczenie to ma przede wszystkim charakter objawowy. Dzięki inhalacji składniki olejków eterycznych mogą działać bezpośrednio na drogi oddechowe lub – po wchłonięciu przez błony śluzowe do krwiobiegu – docierać do innych narządów.

Z licznych badań rynków europejskich, amerykańskich i azjatyckich wynika, że konsumenci traktują produkty oparte na naturalnych surowcach jako lepsze, a przede wszystkim bezpieczniejsze. Trendy rynkowe, polegające na promocji substancji pochodzenia naturalnego, nie zawsze są zgodne z wynikami badań klinicznych. Współczesna wiedza w wielu przypadkach opiera się na tradycji. Znanie i stosowanie od lat substancje co pewien czas są poddawane badaniom mającym na celu potwierdzenie ich właściwości. Niestety coraz częściej okazuje się, że wiele tych substancji może wykazywać działanie drażniące lub alergizujące, co prowadzi do ograniczenia ich stosowania [16,17]. Problemem jest również samo określenie „kosmetyk naturalny” – jego powszechne stosowanie wynika z braku jednoznacznej definicji w systemie prawnym.

Olejki eteryczne jako mieszaniny substancji zapachowych podlegają normom, które określają właściwości fizykochemiczne, profil jakościowy oraz odnoszą się do sposobu opisywania składu na opakowaniach i dołączanych ulotkach. Najważniejsze, z punktu widzenia bezpieczeństwa, są wytyczne IFRA (International Fragrance Association – Międzynarodowe Stowarzyszenie Substancji Zapachowych), które określają m.in. metody badań substancji zapachowych pod kątem ich bezpieczeństwa [18,19]. Celem organizacji jest promowanie bezpiecznego korzystania z tych substancji na całym świecie. Stowarzyszenie opracowuje zalecenia zwane „standardami IFRA”, które wynikają z analizy wszystkich dostępnych informacji o substancji zapachowej. Stowarzyszenie stworzyło listę 26 substancji zapachowych określanych, w oparciu o badania dermatologiczne, jako potencjalne alergeny (związki mogące wywoływać odczyny alergiczne u osób wrażliwych) [19]. Komisja Europejska swoje dyrektywy ogłasza w oparciu

o standardy IFRA. Według załącznika III Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (Wspólnoty Europejskiej – WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie produktów kosmetycznych [20] substancje sklasyfikowane jako potencjalne alergeny muszą być wymienione w spisie składników danego preparatu kosmetycznego (również olejku eterycznego), jeżeli ich stężenia przekraczają 0,01% lub 0,001%, w zależności od zastosowania produktu. Oznacza to konieczność dostosowania metod analitycznych, umożliwiających oznaczenie tak niskich stężeń składników preparatów kosmetycznych. Jedną z preferowanych technik oznaczania składników lotnych jest chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (gas chromatography – mass spectrometry – GC-MS), która pozwala na jednoczesne oznaczenie zarówno głównych, jak i śladowych składników badanego preparatu.

W niniejszej pracy skupiono uwagę na olejkach eterycznych zalecanych do stosowania w różnych schorzeniach układu oddechowego. Celem pracy była analiza składu wybranych olejków eterycznych dostępnych na polskim rynku o ww. właściwościach, tj. eukaliptusowego, sosnowego, lawendowego, rozmarynowego, goździkowego i z drzewa herbacianego. W trakcie analizy zwrócono uwagę na obecność substancji potencjalnie alergizujących, mogących wpływać niekorzystnie na zdrowie osób stosujących ww. olejki do celów leczniczych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań

Przebadano 6 olejków eterycznych dostępnych na polskim rynku. Do analiz wybrano olejki: eukaliptusowy (OL-EU), sosnowy (OL-SO), lawendowy (OL-LA), rozmarynowy (OL-RO), z drzewa herbacianego (OL-DH) i goździkowy (OL-GO). Były to preparaty, które według producenta mogą być stosowane do zwalczania objawów infekcji, przeziębienia i podobnych dolegliwości. Dodatkowo przebadano skład preparatu złożonego przeznaczonego do inhalacji w celu łagodzenia dolegliwości górnych dróg oddechowych, który według producenta był mieszaniną 4 różnych olejków (sosnowego, tymiankowego, miętowego i terpenowego). Ze względu na lepkość badanych próbek i stężenie substancji czynnych do analizy użyto rozcieńczonych roztworów ww. olejków w dichlorometanie (prod. POCH S.A., Gliwice; czystość 99,8%) w stosunku 1:100 (10 µl olejku do 1 ml dichlorometanu).

Aparatura analityczna

Do badań wykorzystywano chromatograf gazowy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 (Mass

Selective Detector – MSD) i komorą nastrzykową typu split/splitless. W badaniu stosowano polarną kolumnę chromatograficzną typu HP-INNOWAX. Warunki rozdziału chromatograficznego dobierano tak, żeby uzyskać jak najlepsze rozdzielanie pików analizowanych substancji od dichlorometanu (tab. 1). Zasada oznaczenia polega na porównaniu widma mas zarejestrowanego pików chromatograficznego z widmem mas znajdującym się

Tabela 1. Warunki pracy chromatografu gazowego i detektora mas (GC-MS) w analizie jakościowej 6 olejków eterycznych i preparatu złożonego stosowanych w schorzeniach układu oddechowego

Table 1. Gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) working conditions in the qualitative analysis of 6 essential oils and complex product used in respiratory diseases

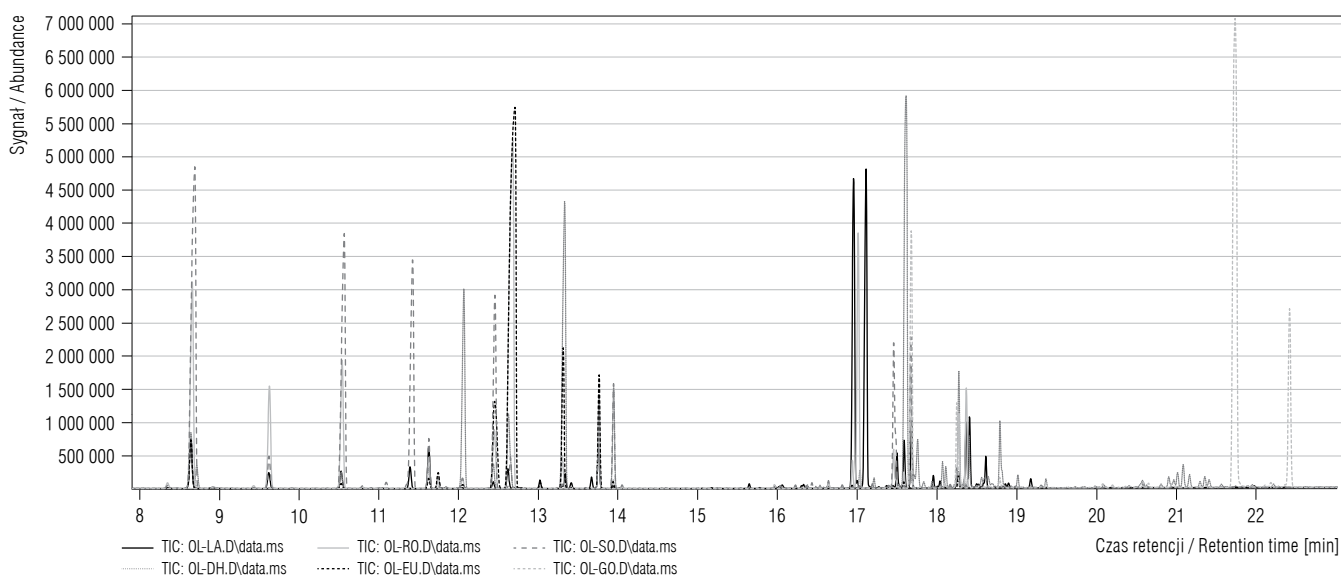
Warunki pracy Working conditions	Wartości Values
Kolumna / Column	polarna / polar HP-INNOWAX
długość / length	60 m
średnica wew. / inner diameter	0,25 mm
grubość filmu fazy stacjonarnej / the thickness of the film of stationary phases	0,5 µm
Chromatograf gazowy / Gas chromatography	
komora nastrzykowa (podział / bez podziału) / injection port (split/splitless)	podział / split 20:1
objętość próbki / injection volume	1 µl
temperatura dozownika / inlet temperature	250°C
temperatura pieca / oven temperature	programowana / programmed
izoterma początkowa / initial temperature	50°C (2 min)
narost temperatury / ramp rate	5°C/min → 80°C (0 min) 20°C/min → 240°C (17 min)
ciśnienie gazu nośnego / the pressure of carrier gas (He)	regulowane automatycznie w trybie stałego przepływu / adjusted automatically in the constant flow mode – 25 cm/s
całkowity czas analizy / total analysis time	35 min
Spektrometr mas / Mass spectrometer	
temperatura linii transferowej / transfer line temperature	240°C
temperatura źródła jonów / source temperature	230°C
rodzaj jonizacji / ionization mode	jonizacja elektronami / electron ionization (EI)
energia jonizacji / ionization energy	70 eV
rejestrowane jony / registered ions	dodatnie / positive
tryb pracy detektora / acquisition mode	scan
rejestrowane masy / registered mass	10–350 Da
napięcie powielacza jonów / ion multiplier voltage	„autotune” 1309 V

we wzorcowej bibliotece widm NIST MS Search 2.0., będących integralną częścią oprogramowania chromatografu.

WYNIKI

Chromatogramy analizowanych próbek przedstawiono na rycinach 1–3., przy czym na rycinach 2. i 3. poka-

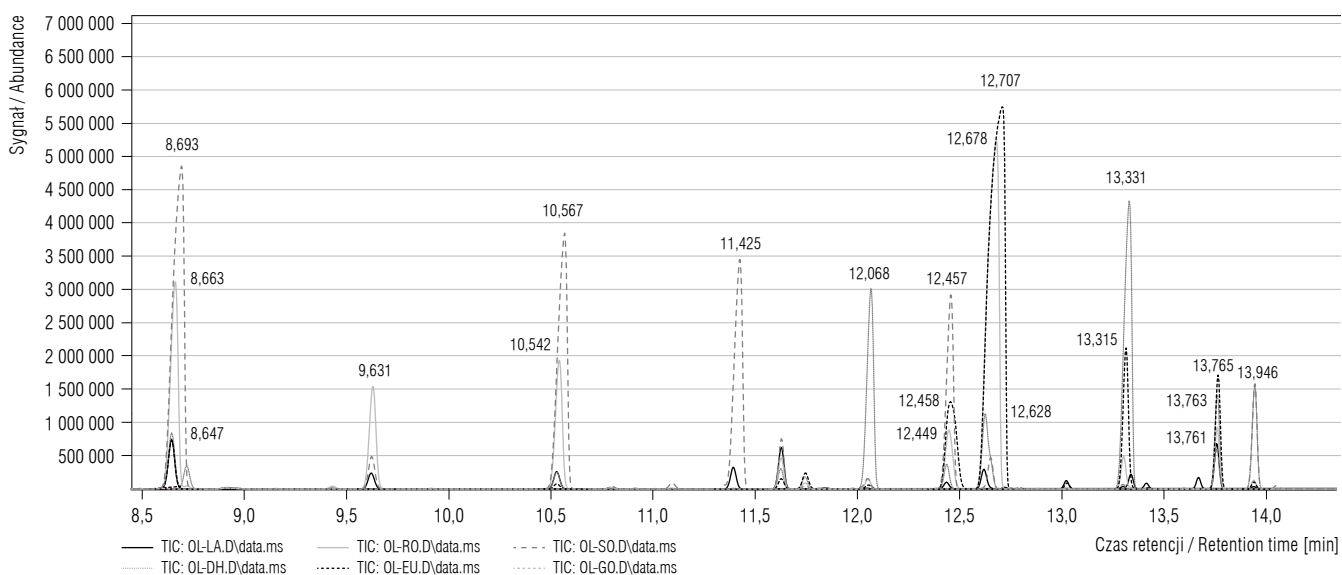
zano fragmenty nałożonych chromatogramów wszystkich próbek w czasie 8,5–14,5 min (ryc. 2) i 17–22,5 min (ryc. 3). Chromatogramy badanych olejków składają się z kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu pików chromatograficznych o różnej intensywności. Identyfikacja poszczególnych pików polega na porównaniu ich widm mas z widmami zawartymi we wzorcowej biblio-



OL-LA – olejek lawendowy / lavender oil, OL-SO – olejek sosnowy / pine oil, OL-GO – olejek goździkowy / clove oil, OL-DH – olejek z drzewa herbacianego / tea tree oil, OL-RO – olejek rozmarynowy / rosemary oil, OL-EU – olejek eukaliptusowy / eucalyptus oil.

Ryc. 1. Chromatogramy 6 olejków aromatycznych stosowanych w schorzeniach układu oddechowego

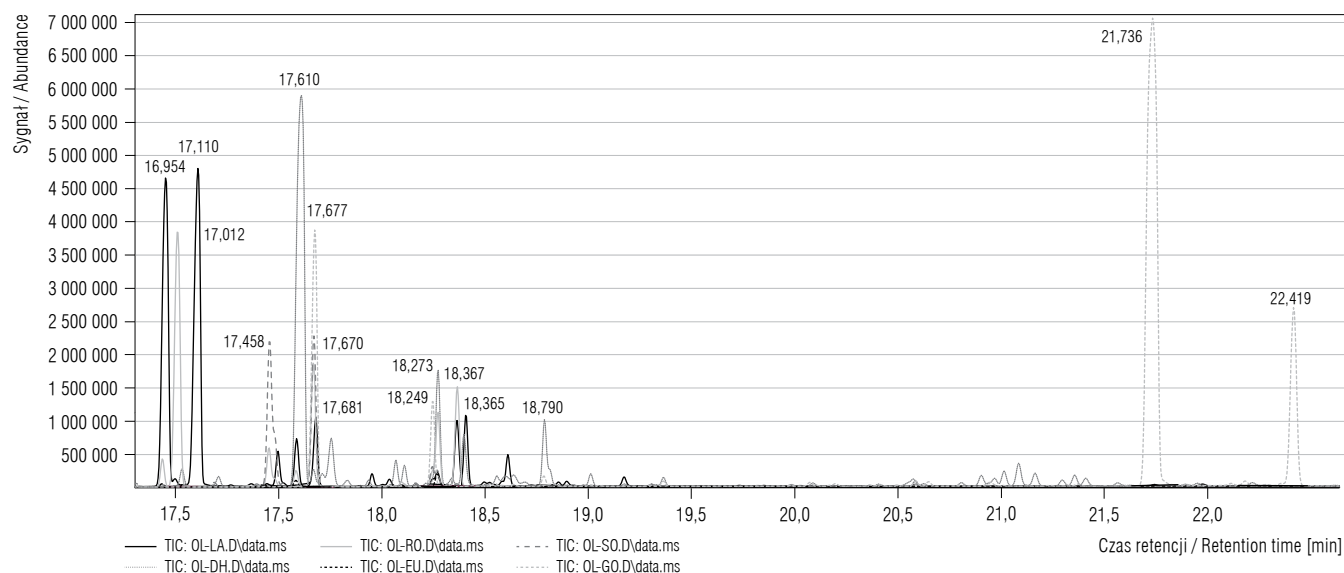
Fig. 1. Chromatograms of 6 essential oils used in respiratory diseases



Objaśnienia jak w rycinie 1 / Abbreviations as in Figure 1.

Ryc. 2. Fragmenty chromatogramów 6 olejków aromatycznych stosowanych w schorzeniach układu oddechowego – czas retencji: 8,5–14,5 min

Fig. 2. Parts of chromatograms of 6 essential oils used in respiratory diseases – retention time: 8.5–14.5 min



Objaśnienia jak w rycinie 1 / Abbreviations as in Figure 1.

Ryc. 3. Fragmenty chromatogramów 6 olejków aromatycznych stosowanych w schorzeniach układu oddechowego – czas retencji: 17–22,5 min
Fig. 3. Parts of chromatograms of 6 essential oils used in respiratory diseases – retention time: 17–22.5 min

tece NIST MS Search 2.0. Na tej podstawie można zidentyfikować poszczególne substancje z prawdopodobieństwem w granicach 80–99%.

Jak widać na przedstawionych rycinach, w początkowym etapie (8–14,5 min) pojawiły się piki substancji zidentyfikowane jako mono- i bicykliczne terpeny (α - i β -pinen, izomery karenu, limonen). W dalszej części chromatogramów widać ich pochodne, takie jak estry, alkohole, epoksydy czy ketony, i seskwiterpeny bicykliczne.

W tabeli 2. zestawiono substancje występujące w największych ilościach w badanych próbkach.

Zidentyfikowane substancje stanowiły od 88% do ponad 99% udziału w chromatogramie próbki. W olejku lawendowym głównymi składnikami były linalol i jego ester (octan linalolu), które stanowiły ponad 50% składu olejku. Pozostałe składniki zidentyfikowane w tej próbce to: α - i β -pinen, 3-karen, eukaliptol, terpinol i kariofylen.

Kolejna badana próbka olejku sosnowego jako główne składniki zawierała α - i β -pinen, 3-karen i D-limonen, które stanowiły ponad 70% w całym chromatogramie. Ponadto zidentyfikowano eukaliptol i kariofylen.

Głównymi składnikami olejku z drzewa herbacianego były terpinol, γ -terpinen i 2-karen, które stanowiły ponad 50% składu olejku. Występowały w nim także α - i β -pinen, eukaliptol i D-limonen.

Zbliżony skład jakościowy miały olejki rozmarynowy i eukaliptusowy. Ich głównym składnikiem był

eukaliptol stanowiący, odpowiednio, 34% i 67% całego składu. Ponadto występowały w nich α - i β -pinen, D-limonen, γ -terpinen, choć tak jak w przypadku głównego składnika różne były ich zawartości procentowe w badanych próbkach. Dodatkowo w oleju rozmarynowym zidentyfikowano takie substancje jak kamfora i kariofylen, które nie występowały w olejku eukaliptusowym.

Odmienny skład od wcześniej omówionych miał olejek goździkowy. Dominującą substancją był eugenol stanowiący prawie 60% udziału w chromatogramie, pozostałe to octan eugenolu i kariofylen. W sumie udział tych 3 substancji odpowiadał za ponad 90% wszystkich zarejestrowanych pików chromatograficznych.

W badanych olejkach występowały substancje uznawane za potencjalne alergeny według IFRA [19]. Spośród wymienionych w tym zestawieniu substancji najczęściej w badanych próbkach stwierdzano D-limonen (nr CAS: 5989-27-5 (Chemical Abstracts Service number – oznaczenie numeryczne przypisane substancji chemicznej przez amerykańską organizację)). Stanowił on ok. 10% udziału wszystkich zidentyfikowanych substancji w olejkach sosnowym i eukaliptusowym. Występował również w innych badanych olejkach w ilości 0,5–3,8%. Tylko w olejku goździkowym nie odnotowano tej substancji.

Kolejnym potencjalnym alergenem zidentyfikowanym w analizowanych próbkach był linalol (CAS: 78-70-6). Jego zawartość w olejku lawendowym wyniosła 26,5%,

Tabela 2. Główne składniki 6 olejków eterycznych stosowanych w schorzeniach układu oddechowego
Table 2. Main compounds in the 6 essential oils used in respiratory diseases

Lp. No.	RT [min]	Udział pików w chromatogramie Peak share in the chromatogram [%]						Nazwa zwyczajowa substancji Ordinary substance name	Nazwa systematyczna substancji Systematic substance name	CAS
		OL-LA	OL-SO	OL-GO	OL-DH	OL-RO	OL-EU			
1	8,65	4,60	28,20	3,06	13,67	3,64	α -pinen / α -pinene	2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-en / 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	7785-70-8 / 7785-26-4	
2	8,72			1,18			3-tujen / 3-thujene	2-metylo-5-(1-metyloetylo)-bicyklo[3.1.0]heks-2-en / 2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene	2867-05-2	
3	9,62	1,45	1,67		5,96		kamfen / camphene	2,2-dimetylo-3-metylenobicyklo[2.2.1]heptan / 2,2-dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane	79-92-5	
4	10,53	1,53	18,40	0,85	7,53	0,36	β -pinen / β -pinene	6,6-dimetylo-2-metylenobicyklo[3.1.1]heptan / 6,6-dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane	127-91-3	
5	11,39	1,78	14,82				3-karen / 3-carene	3,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-3-en / 3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene	13466-78-9	
6	11,63	3,31	2,16	0,92	1,50	0,67	β -felandren / β -phellandrene	3-izopropyl-6-metylenocykloheks-1-en / 3-isopropyl-6-methylenecyclohex-1-ene	555-10-2	
7	11,74		0,15	0,59	0,31	1,10	α -felandren / α -phellandrene	5-izopropyl-2-metylocykloheksa-1,3-dien / 5-isopropyl-2-methylcyclohexa-1,3-diene	99-83-2	
8	12,05		0,53	11,06	0,50	0,28	2-karen / 2-carene	3,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-2-en / 3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-ene	554-61-0	
9	12,44	0,52	10,43	1,12	3,78	10,39	D-limonen / D-limonene	4-izopropenyl-1-metylocykloheks-1-en / 4-isopropenyl-1-methylcyclohex-1-ene	5989-27-5	
10	12,62	1,59	1,32	4,52	34,22	66,53	eukaliptol / eucalyptol	1,3,3-trimetylo-2-oksabicyklo[2.2.2]oktan / 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octane	470-82-6	
11	13,30		0,20	18,15	1,43	8,60	γ -terpinen / γ -terpinen	1-metylo-4-(1-metyloetylo)cykloheksa-1,4-dien / 1-methyl-4-(1-methylethyl)cyclohexa-1,4-diene	99-85-4	
12	13,34	1,16					<i>cis</i> -ocymen / <i>cis</i> -ocimene	<i>cis</i> -3,7-dimetylo-1,3,6-oktatrien / <i>cis</i> -3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	3338-55-4	
13	13,76	3,14	1,53	3,88	2,57	6,41	<i>o</i> -cymen / <i>o</i> -cymene	1-metylo-2-(1-metyloetylo)benzen / 1-methyl-2-(1-methylethyl)benzene	527-84-4	
14	13,94	0,17	4,16	4,23	0,36	0,36	α -terpinolen / α -terpinolen	1-metylo-4-(1-metyloetylideno)cykloheks-1-en / 1-methyl-4-(1-methylethylidene)cyclohex-1-ene	586-62-9	
15	16,94	26,47		0,12	0,94	0,14	linalol / linalool	2,6-dimetylo-2,7-oktadien-6-ol / 2,6-dimethyl-2,7-octadien-6-ol	78-70-6	
16	17,01			12,17			(-)-kamfora / (-)-camphor	1,7,7-trimetylobicyklo[2.2.1]heptan-2-on / 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one	464-48-2	
17	17,11	27,47					octan linalilu (bergamol) / linalool acetate (bergamol)	octan 3,7-dimetylo-1,6-oktadienylo / 3,7-dimethyl-1,6-octadienyl acetate	115-95-7	
18	17,46	6,78		1,73			octan bornylo / bornyl acetate	octan 1,7,7-trimetylobicyklo[2.2.1]heptan-2-olu / 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol acetate	76-49-3	

19	17,50	2,10					octan geraniolu / geraniol acetate	octan (2e)-3,7-dimetylo-2,6-oktadienyli / (2e)-3,7-dimetyl-2,6-oktadienyl acetate	16409-44-2	
20	17,61	2,77	0,09	24,88	0,57	0,31	(-)-terpinen-4-ol / (-)-terpinen-4-ol	(r)-4-metylo-1-(1-metyloetylo)-3-cykloheksen-1-ol / (r)-4-metyl-1-(1-metylethyl)-3-cyclohexen-1-ol	20126-76-5	
21	17,67	4,08	5,19	16,96	4,62	0,63	kariofilylen / caryophyllene	4,11,11-trimetylo-8-metylenobicyklo[7.2.0]undek-4-en / 4,11,11-trimetyl-8-methylenebicyclo[7.2.0]undec-4-ene	87-44-5	
22	17,76			2,62			10s,11s-himachala-3(12),4-dien / 10s,11s-himachala-3(12),4-diene	5,5,9-trimetylo-3-metyleno-2,3,5,6,7,8,9,9a-oktahydro-1h-benzo[a]-cyklohepten / 5,5,9-trimethyl-3-methylene-2,3,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1h-benzo[a]cycloheptene	60909-28-6	
23	18,25	1,17	4,60				α -kariofilylen / α -caryophyllene	2,6,6,9-tetrametylo-1,4,8-cykloundekatrien / 2,6,6,9-tetramethyl-1,4,8-cycloundecatriene	6753-98-6	
24	18,27	1,32	0,57	4,46	3,21	0,57	α -terpinol / α -terpinol	2-(4-metylo-3-cykloheksen-1-yl)-2-propanol / 2-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol	98-55-5	
25	18,37	4,06	0,09	3,81	3,81		borneol / borneol	1,7,7-trimetylobicyklo[2.2.1]heptan-2-ol / 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol	507-70-0 / 464-45-9	
26	18,40			1,94			(+)-leden (varidifloren) / (+)-ledene (varidiflorene)	[1,1,4,7-tetrametylo-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-oktahydro-1h-cyklopropa[e]-azulen / [1,1,4,7-tetramethyl-1a,2,3,5,6,7,7a,7b-octahydro-1h-cyclopropa[e]azulene	21747-46-6	
27	18,41	3,98					octan nerylu / neryl acetate	octan (2z)-3,7-dimetylo-2,6-oktadienyli / (2z)-3,7-dimetyl-2,6-oktadienyl acetate	141-12-8	
28	18,59			1,15			trans-piperitol / trans-piperitol	6-izopropyl-3-metylo-2-cykloheksen-1-ol / 6-isopropyl-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol	16721-39-4	
29	18,61	2,00					propionian nerylu / neryl propionate	propionian (2z)-3,7-dimetylo-2,6-oktadienyli / (2z)-3,7-dimethyl-2,6-oktadienyl propionate	105-91-9	
30	18,79		0,60	2,81			(-)- β -kadinen / (-)- β -cadimene	1-izopropyl-4,7-dimetylo-1,2,4a,5,8,8a-heksahydronaftalen / 1-isopropyl-4,7-dimethyl-1,2,4a,5,8,8a-hexahydronaphthalene	523-47-7	
31	21,73		59,93				eugenol / eugenol	2-metoksy-4-allylofenol / 2-methoxy-4-allylphenol	97-53-0	
32	22,42		14,28				octan eugenolu / eugenol acetate	octan 4-allylo-2-metoksyfenolu / 4-allyl-2-methoxyphenol acetate	93-28-7	
Razem / Total				93,50	96,90	96,40	88,20	98,90	99,40	

RT – czas retencji piklu chromatograficznego / retention time of a chromatographic peak.

OL-LA – olejek lawendowy / lavender oil, OL-SO – olejek sosnowy / pine oil, OL-GO – olejek goździkowy / clove oil, OL-DH – olejek z drzewa herbacianego / tea tree oil, OL-RO – olejek rozmarynowy / rosemary oil,

OL-EU – olejek eukaliptusowy / eucalyptus oil.

CAS – oznaczenie numeryczne przypisane substancji chemicznej przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service / Chemical Abstracts Service number.

a w olejkach z drzewa herbacianego, rozmarynowym i eukaliptusowym jego udział wynosił poniżej 1%.

Eugenol (CAS: 97-53-0) występował tylko w jednym olejku – goździkowym, za to stanowił prawie 60% składu tej próbki.

W niektórych badanych próbkach stwierdzono ponadto niewielkie ilości geraniolu (CAS: 106-24-1). W olejku lawendowym stanowił on 0,5% składu, a w olejku z drzewa herbacianego – 0,1%. Ze względu na niewielki udział substancja ta nie znalazła się w zestawieniu przedstawionym w tabeli 2.

Na zakończenie badań porównano skład olejku przeznaczanego zgodnie z zaleceniami producenta do inhalacji w celu łagodzenia dolegliwości górnych dróg oddechowych (tabela 3).

W tym przypadku głównym składnikiem w badanej próbce był α -pinen, który stanowił ponad 30%. Występowały w niej ponadto substancje zidentyfikowane także we wcześniej badanych olejkach, takie jak kariofyllen, β -felandren, *o*-cymen, D-limonen, 2-karen, kamfen, eukaliptol, terpinol i octan bornyłu. W składzie badanej próbki olejku do inhalacji wykryto również substancje, których obecności nie stwierdzono we wcześniejszych (pojedynczych) olejkach. Największy udział wśród nich stanowiły: menton (suma izomerów) – 8,26%, tymol (izomery orto- i para-) – 7,47%, a także mentol – 4,27%.

OMÓWIENIE

W wyniku przeprowadzonych analiz w składzie 6 olejków eterycznych i 1 preparatu złożonego, zalecanych do stosowania w chorobach układu oddechowego, zidentyfikowano 5–19 substancji. W tabeli 4. podano wskazania do stosowania proponowane przez producentów wybranych olejków. Preparat złożony (mieszanina olejków eterycznych o zbliżonym działaniu farmakologicznym) może być stosowany w celu łagodzenia dolegliwości górnych dróg oddechowych, takich jak katar i trudności w odkrztuszaniu gęstej wydzieliny.

Wielu wykrytym związkom przypisuje się działanie przeciwdrobnoustrojowe. Z opublikowanych danych wynika, że najszerszy zakres działania przeciwbakteryjnego wykazują m.in. tymol, karwakrol, myrcen, α -terpineol, eugenol, α - i γ -terpiny, terpinen-4-ol, octan linalilu, α - i β -piny oraz limonen. Stwierdzono, że aktywność terapeutyczna mieszaniny limonenu, α -pinenu i 1,8-cyneolu jest zbliżona do powszechnie stosowanych antybiotyków oraz leków mukolitycznych w terapii ostrego zapalenia oskrzeli [8]. Natomiast mieszanina związków

występujących w olejku z drzewa herbacianego, tj. α -terpineol, terpinen-4-ol, 1,8-cyneol i linalol, jest uważana za skuteczny inhibitor rozwoju wirusów grypy [8].

Olejki eteryczne są mieszaniną związków wykazujących aktywność biologiczną. W wielu pracach zwraca się uwagę na skład zarówno jakościowy, jak i ilościowy olejków. Często działanie terapeutyczne olejku jest zbliżone do wpływu pojedynczej substancji występującej w nim w największej ilości, ocenionej metodą chromatografii gazowej [4]. Nie można jednak wykluczyć wpływu synergistycznego poszczególnych składników. Przyjmuje się, że oddziaływanie przeciwdrobnoustrojowe olejków eterycznych jest wynikiem łącznego działania związków zarówno aktywnych, jak i nieaktywnych biologicznie. Związki nieaktywne mogą wpływać na wchłanianie, szybkość reakcji i biodostępność substancji czynnych [21].

W badaniach prezentowanych w niniejszej pracy wykorzystano analizę jakościową, której podstawę stanowiła identyfikacja w oparciu o wzorcową bibliotekę mas. W tabelach 2. i 3. przedstawiono substancje, których udział w chromatogramie przynajmniej w jednej z próbek wynosił lub przekraczał 1%.

W olejku lawendowym analizowanym w niniejszej pracy, otrzymanym z *Lavandula officinalis*, w największej ilości występowały octan linalolu (27,47%) i linalol (26,47%) (tab. 2). Lutomski i Kędzia [22] zawartość linalolu w *Ol. Lavandulae* ocenili na 30,8%, natomiast drugim związkiem występującym w analizowanym przez nich preparacie był octan linalolu (45,6%).

Olejek sosnowy analizowany w niniejszej pracy otrzymany z *Pinus silvestris* charakteryzował się dużą zawartością pinenów (28,2% α -pinenu i 18,4% β -pinenu), a także 3-karenu (14,82%) i limonenu (10,43%) (tab. 2). Nurzyńska-Wierdak [21] podaje, że w olejku sosnowym dominują węglowodory monoterpene (75%) – α -pinen (14–65%), 3-karen (0–61%), β -pinen (1–40%), limonen (0–34%), kamfen (0–8%) i β -felandren (0–29%).

W badanym w niniejszej pracy olejku z drzewa herbacianego z *Malaleuca alternifolia* w największej ilości stwierdzono terpinen-4-ol (24,88%), γ -terpinen (18,15%) i 2-karen (11,06%) (tab. 2). Inni badacze (Hołderna-Kędzia i wsp. [23]) podają, że w składzie olejku z drzewa herbacianego z *Melaleuca alternifolia* występowały: terpinen-4-ol (36,7%), γ -terpinen (19,3%), α -terpinen (9,2%) i 1,8-cyneol (7,8%). Z kolei Carson i wsp. [24] podają skład olejku z *Melaleuca alternifolia* według standardów IOS 4730 [25]. Jego najważniejsze składniki to terpinen-4-ol (30% lub więcej), γ -terpinen (10–28%), α -terpinen (5–13%) i 1,8-cyneol (15% lub mniej).

Tabela 3. Główne składniki preparatu złożonego (mieszankiny olejku sosnowego, tymiankowego, mięętowego i terpenowego) do inhalacji w schorzeniach układu oddechowego
Table 3. Main compounds of a complex product (pine, thyme, mint and terpene oil) for inhalation in respiratory diseases

Lp. No.	RT [min]	Udział pików chromatogramie Peak share in the chromatogram [%]	Nazwa zwyczajowa substancji Ordinary substance name	Nazwa systematyczna substancji Systematic substance name	CAS
1	8,65	33,64	α -pinen / α -pinene	2,6,6-trimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-en / 2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	7785-70-8 / 7785-26-4
2	9,62	2,37	kamfen / camphene	2,2-dimetylo-3-metylenobicyklo[2.2.1]heptan / 2,2-dimethyl-3-methylenobicyclo[2.2.1]heptane	79-92-5
3	11,63	7,24	β -felandren / β -phellandrene	3-izopropyl-6-metyleno-1-cykloheksen / 3-isopropyl-6-methylene-1-cyclohexene	555-10-2
4	12,05	3,33	2-karen / 2-carene	3,7,7-trimetylobicyklo[4.1.0]hept-2-en / 3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-ene	554-61-0
5	12,44	3,57	D-limonen / D-limonene	4-izopropenyl-1-metylo-1-cykloheksen / 4-isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexene	5989-27-5
6	12,62	2,33	eukaliptol / eucalyptol	1,3,3-trimetylo-2-oksabicyklo[2.2.2]oktan / 1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]octane	470-82-6
7	13,76	5,05	<i>o</i> -cymen / <i>o</i> -cymene	1-metylo-2-(1-metyloetylo)benzen / 1-methyl-2-(1-methylethyl)benzene	527-84-4
8	13,94	1,05	α -terpinolen / α -terpinolen	1-metylo-4-(1-metyloetylo)cykloheks-1-en / 1-methyl-4-(1-methylethylidene)cyclohex-1-ene	586-62-9
9	16,29	5,89	<i>trans</i> -menton / <i>trans</i> -menthone	2-izopropyl-5-metylocykloheksanon / 2-isopropyl-5-methylcyclohexanone	89-80-5
10	16,60	2,37	L-izomenton / L-isomenthone	2-izopropyl-5-metylocykloheksanon / 2-isopropyl-5-methylcyclohexanone	18309-28-9
11	17,01	1,77	octan neomentylu / neomenthyl acetate	octan 2-izopropyl-5-metylocykloheksylu / 2-isopropyl-5-methylcyclohexyl acetate	2230-87-7
12	17,26	2,69	(\pm)-mentol / (\pm)-menthol	2-izopropyl-5-metylocykloheksanol / 2-isopropyl-5-methylcyclohexanol	15356-70-4
13	17,46	1,16	octan bornylu / bornyl acetate	octan 1,7,7-trimetylobicyklo[2.2.1]hept-2-ylu / 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl-acetate	76-49-3
14	17,65	1,65	longifolen / longifolen	dekahydro-4,8,8-trimetylo-9-metyleno-1,4-metanoazulen / decahydro-4,8,8-trimethyl-9-methylene-1,4-methanoazulene	475-20-7
15	17,67	11,22	mentol / menthol	2-izopropyl-5-metylocykloheksanol / 2-isopropyl-5-methylcyclohexanol	89-78-1 / 1490-04-6
16	17,77	1,58	kariofjlen / caryophyllene	4,11,11-trimetylo-8-metylenobicyklo[7.2.0]undek-4-en / 4,11,11-trimethyl-8-methylenobicyclo[7.2.0]undec-4-ene	87-44-5
17	18,27	1,90	α -terpinol / α -terpinol	2-(4-metylo-3-cykloheksen-1-yl)-2-propanol / 2-(4-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol	98-55-5
18	24,53	6,57	<i>o</i> -tymol / <i>o</i> -thymol	5-izopropyl-2-metylofenol / 5-isopropyl-2-methylphenol	499-75-2
19	25,29	0,90	<i>p</i> -tymol / <i>p</i> -thymol	4-izopropyl-3-metylofenol / 4-isopropyl-3-methylphenol	3228-02-2
Razem / Total		96,28			

Objaśnienia jak w tabeli 2 / Abbreviations as in Table 2.

Tabela 4. Olejki eteryczne – stosowanie w schorzeniach układu oddechowego proponowane przez producentów
Table 4. Essential oils – usage in respiratory diseases proposed by manufacturers

Olejek Oil	Główne składniki Main components		Aktywność aromatyczna Aromatherapy activity
	badanie własne author's own research	według producenta manufacturer data	
Eukaliptusowy / Eucalyptus	eukaliptol / eucalyptol limonen / limonene	eukaliptol / eucalyptol limonen / limonene pineny / pinenes	przeciwbakteryjna / antimicrobial przeciwwirusowa / antiviral łagodząca objawy przeziębienia / relieve the symptoms of cold przeciwbólowa / analgesic wykrztuśna / expectorant
Sosnowy / Pine	pineny / pinenes limonen / limonene karen / carene	pineny / pinenes karen / carene limonen / limonene	infekcje górnych dróg oddechowych / upper respiratory tract infections problemy z zatokami / problems with sinuses wykrztuśna / expectorant
Lawendowy / Lavender	linalol / linalool octan linalilu / linalyl acetate	octan linalilu / linalyl acetate linalol / linalool borneol / borneol	antyseptyczna / antiseptic przeciwgrzybicza / antifungal przeciwbólowa / analgesic
Rozmarynowy / Rosemary	eukaliptol / eucalyptol pineny / pinenes kamfora / camphene	eukaliptol / eucalyptol pineny / pinenes kamfora / camphene	infekcje górnych dróg oddechowych (katar, przeziębienie, grypa, alergja) / upper respiratory tract infection (runny nose, cold, flu, allergy)
Goździkowy / Clove	eugenol / eugenol octan eugenolu / / eugenol acetate kariofilen / / caryophyllene	eugenol / eugenol octan eugenolu / / eugenol acetate kariofilen / / caryophyllene	przeciwbakteryjna / antimicrobial przeciwwirusowa / antiviral przeciwgrzybicza / antifungal przeciwpierwotniakowa / antiprotozoa
Z drzewa herbacianego / / Tea tree	terpinenol / terpinenol terpinen / terpinen karen / carene	terpinenol / terpinenol terpinen / terpinen karen / carene	przeciwbakteryjna / antimicrobial przeciwwirusowa / antiviral przeciwgrzybicza / antifungal

Analizowany w niniejszej pracy olejek rozmarynowy z *Rosmarinus officinalis* zawierał w dużej ilości eukaliptol (34,22%), α -pinen (13,67%) i kamforę (12,17%). Z kolei Lutomski i Kędzia [22] do najważniejszych składników *Ol. Rosmarini* zaliczają 1,8-cyneol (eukaliptol, 34,4%), kamforę (15%), p-cymen (10,3%) i limonen (5,1%).

W składzie badanego w niniejszej pracy olejku eukaliptusowego otrzymanego z *Eucalyptus globulus* dominował eukaliptol (66,53%) (tab. 2). Według danych literaturowych [22,26] eukaliptol (1,8-cyneol) w *Ol. Eucalypti* może stanowić nawet prawie 95%.

Część związków wykrytych w analizowanych preparatach jest wymieniona w wykazie potencjalnych alergenów przygotowanym przez IFRA [19]. Zgodnie z wynikami podanymi w tabeli 2. eugenol wykryto w 1 olejku, linalol – w 4 olejkach, a limonen – w 5 z 6 analizowanych próbek. Limonen (jako jedy-

ny potencjalny alergen) wykryto także w preparacie złożonym.

Spośród związków wykrytych w analizowanych olejkach zharmonizowaną klasyfikację – zgodną z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin [27] – mają limonen i mentol. Wykazują one działanie drażniące na oczy, skórę i drogi oddechowe. Limonen zaliczany jest również do substancji o działaniu uczulającym na skórę. W związku z powyższym opakowanie zawierające olejki eteryczne z limonenem powinno być oznakowane piktogramem określającym rodzaj zagrożenia.

WNIOSKI

Skład jakościowy badanych w niniejszej pracy olejków eterycznych pokrywał się z doniesieniami literaturo-

wymi. Podawany przez autorów niniejszej publikacji skład procentowy odnosi się do udziału danego piku w chromatogramie próbki. Nie dokonano oceny ilościowej wykrytych substancji w oparciu o ich wzorce i pełną kalibrację, ponieważ nie było to celem niniejszej pracy. Na podstawie przeprowadzonych badań można jednak wnioskować o udziale poszczególnych substancji w badanych próbkach. Jeśli np. w chromatogramie olejku goździkowego 60% udziału stanowił eugenol, to na pewno jest on jego głównym składnikiem (tab. 2).

Wszystkie badane olejki były przez producentów zalecane do stosowania przy zwalczaniu objawów infekcji, przeziębienia i podobnych dolegliwości. Główne składniki w nich zawarte są opisywane jako działające przeciwbakteryjnie, przeciwwirusowo itp. Ważne jest jednak oddziaływanie synergistyczne składników olejku, na co wskazują dane literaturowe [22]. Według Lutomskiego i Kędzi [22] limonen w czystej postaci nie wykazywał działania immunostymulującego, w przeciwieństwie do olejku cytrynowego (*Ol. Citri*) zawierającego ponad 90% limonenu. Wydaje się, że zmieszanie różnych olejków, nawet o podobnym działaniu, może skuteczniej zwalczać objawy infekcji w wyniku wzajemnego wspomaganie. Przykładem takiego zastosowania jest gotowy preparat złożony, badany w niniejszej pracy. Oprócz 4 różnych olejków (sosnowego, tymiankowego, mięętowego i terpenowego) zawiera on także dodatkowe substancje, niestwierdzone w pojedynczych olejkach, które mogą wzmacniać jego działanie przeciwinfekcyjne.

Należy zwracać uwagę na skład dostępnych produktów, choćby ze względu na występowanie w nich potencjalnych alergenów. Jeśli pojawiają się one w ilościach powyżej 0,01% lub 0,001%, w zależności od sposobu stosowania, informacja o nich powinna znajdować się na opakowaniu – zgodnie z załącznikiem III Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie produktów kosmetycznych [20]. Ponadto – zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin [27] – każdy produkt wprowadzany na rynek powinien zawierać informacje o zagrożeniu związanym z jego stosowaniem w postaci piktogramu i odpowiedniego zwrotu wskazującego rodzaj zagrożenia.

Opakowania olejków badanych w ramach niniejszej pracy najczęściej zawierały informację o ich składnikach, jednak nie zawsze pokrywającą się z ich rzeczywistym składem. Brakowało też informacji, że wy-

mienione substancje mogą działać alergizująco. Na żadnym z opakowań nie zamieszczono natomiast informacji o zagrożeniu, np. wynikającym z występowania limonenu – substancji klasyfikowanej jako działającej drażniąco.

Jak w każdym działaniu (leczeniu), także w stosowaniu olejków eterycznych ważny jest umiar. Substancje w nich zawarte są obecne również w innych środkach powszechnie stosowanych, np. w pomieszczeniach mieszkalnych. Substancje zapachowe – np. α - i β -pinen, limonen i linalol – znajdują się w odświeżaczach powietrza, środkach do czyszczenia mebli, podłóg itp. W licznych badaniach udowodniono, że częste stosowanie tych produktów wyraźnie podnosi stężenie substancji zapachowych w powietrzu pomieszczeń mieszkalnych [6,28]. Reaktywność chemiczna terpenów powoduje, że łatwo ulegają one utlenianiu do toksycznych produktów, nawet takich jak formaldehyd [29,30]. Połączenie wielu źródeł narażenia na działanie substancji toksycznych (drażniących, uczulających) może doprowadzić do wystąpienia efektów niepożądanych, zwłaszcza u osób uczulonych lub szczególnie podatnych.

PIŚMIENNICTWO

1. Jerzmanowska Z.: Substancje roślinne – metody wyodrębnienia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1970
2. Kohlmünzer S.: Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji. Wydawnictwo PZWL, Warszawa 2003
3. Góra J., Lis A.: Najcenniejsze olejki eteryczne. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2007
4. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M.: Biological effects of essential oils – A review. *Food Chem. Toxicol.* 2008;46:446–475, <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.09.106>
5. Masotti V., Juteau F., Bessiere J.M., Viano J.: Seasonal and phenological variations of the essential oil from the narrow endemic species *Artemisia molinieri* and its biological activities. *J. Agric. Food Chem.* 2003;51:7115–7121, <https://doi.org/10.1021/jf034621y>
6. Sarigiannis D.A., Karakitsios S.P., Gotti A., Liakos I.L., Katsoyiannis A.: Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environ. Int.* 2011;37:743–765, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.005>
7. Kaniewski R., Pniewska I., Świejkowski M.: Możliwość wykorzystania olejków eterycznych, ze szczególnym uwzględnieniem olejku konopnego, jako substancji aktywnych i środków konserwujących kosmetyki. *Postępy Fitoter.* 2016; 17(2):125–129

8. Król S.K., Skalicka-Woźniak K., Kandefer-Szerszeń M., Stepulak A.: Aktywność biologiczna i farmakologiczna olejków eterycznych w leczeniu i profilaktyce chorób infekcyjnych. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2013;67:1000–1007, <https://doi.org/10.5604/17322693.1067687>
9. Adaszyńska M., Swarczewicz M.: Olejki eteryczne jako substancje aktywne lub konserwanty w kosmetykach. *Wiad. Chem.* 2012;66:139–158
10. Brud W., Konopacka-Brud I.: Podstawy perfumerii. Historia, pochodzenie i zastosowanie substancji zapachowych. Oficyna Wydawnicza MA, Łódź 2009
11. Brud W.S., Konopacka I.: Pachnąca apteka. Tajemnice aromaterapii. Oficyna Wydawnicza MA, Łódź 2008
12. Romer M.: Aromaterapia dla całej rodziny. *MedPharm Polska*, Wrocław 2010
13. Szumny D., Szypuła E., Szydłowski M., Chlebda E., Skrzypiec-Spring M., Szumny A.: Leki roślinne stosowane w chorobach układu oddechowego. *Dent. Med. Probl.* 2007;44(4):507–515
14. Nowak G., Nawrot J.: Surowce roślinne i związki naturalne stosowane w chorobach układu oddechowego. *Herba Polonica* 2009;55(4):178–213
15. Zdrojewicz Z., Minczakowska K., Klepacki K.: Rola aromaterapii w medycynie. *Fam. Med. Prim. Care Rev.* 2014(4):387–391
16. Miksa K., Nowak A., Klimowicz A., Popko M.: Obecność alergenów zapachowych w wybranych kosmetykach. *Probl. Hig. Epidemiol.* 2016;97(2):161–165
17. Bojarowicz H., Ziółkowska A., Krysiński J.: Wyjątkowość zapachu. *Hygeia Public Health* 2016;51(2):154–160
18. International Fragrance Association: Annex I to the IFRA standards – 48th amendment [Internet]: Association, Brussels 2015 [cytowany 20 lipca 2017]. Adres: [http://ifraorg.org/Upload/DownloadButtonDocuments/5267954b-8f1e-412b-b2e8-a5e500727e91/Annex%20I%20to%20the%20IFRA%20Standards%20\(48th%20Amendment,%20June%202015\).xlsx](http://ifraorg.org/Upload/DownloadButtonDocuments/5267954b-8f1e-412b-b2e8-a5e500727e91/Annex%20I%20to%20the%20IFRA%20Standards%20(48th%20Amendment,%20June%202015).xlsx)
19. Chaintreau A., Joulain D., Marin Ch., Schmidt C-O., Vey M.: GC-MS quantitation of fragrance compounds suspected to cause skin reactions. I. *J. Agric. Food Chem.* 2003;51:6398–6403, <https://doi.org/10.1021/jf030363t>
20. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych. *DzU UE* z 2009 r., L 342/59 z późn. zm.
21. Nurzyńska-Wierdak R.: Aktywność biologiczna olejków eterycznych roślin z rodziny Pinaceae. *Ann. UMCS.* 2015;25:19–31
22. Lutomski J., Kędzia B.: Ocena aktywności biologicznej roślin o działaniu adaptogennym. *Postępy Fitoter.* 2000;1(2):31–35
23. Hołderna-Kędzia E., Kędzia B., Ostrowski-Meissner H.: Australijskie olejki eteryczne o działaniu przeciwbakteryjnym i przeciwgrzybiczym. *Postępy Fitoterapii* 2006;4:188–194
24. Carson C.F., Hammer K.A., Riley T.V.: *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil: A review of antimicrobial and other medicinal properties. *Clin. Microbiol. Rev.* 2006;19(1):50–62, <https://doi.org/10.1128/CMR.19.1.50-62.2006>
25. ISO 4730:2004. Oil of *Melaleuca*, terpinen-4-ol type (tea tree oil). International Organization for Standardisation, Geneva 2004
26. Barbosa L.C.A., Folomeno C.A., Teixeira R.R.: Chemical variability and biological activities of *Eucalyptus* spp. essential oil. *Molecules* 2016;21(12):1671–1704, <https://doi.org/10.3390/molecules21121671>
27. Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. *DzU UE* z 2008 r., L353 z późn. zm.
28. Uhde E., Schulz N.: Impact of room fragrance products on indoor air quality. *Atmos. Environ.* 2015;106:492–502, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.020>
29. Uhde E., Salthammer T.: Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality – A review of recent advances in indoor chemistry. *Atmos. Environ.* 2007;41:3111–3118, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.082>
30. Coleman B.K., Lunden M.M., Destailats H., Nazaroff W.W.: Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products. *Atmos. Environ.* 2008;42:8234–8245, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.031>