

Wstępna ocena możliwości zafałszowania olejków eterycznych

Marek Chyc*

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

Historia artykułu

Zgłoszony: 17 grudnia 2020
Poprawiony: 15 stycznia 2021
Zaakceptowany: 29 stycznia 2021
Opublikowany online:
31 stycznia 2021

Abstrakt

W artykule przedstawiono wyniki badań nad oceną możliwości zafałszowania olejków eterycznych dostępnych na polskim rynku. Badania przeprowadzono za pomocą analizy z zakresu podczerwieni (FTIR) na próbkach olejków: drzewa herbacianego, eukaliptusowego, ylang-ylang i paczulowego. Otrzymane widma FTIR porównano z widmem oleju (tłuszczu) roślinnego. Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, że olejek paczulowy zostały zafałszowany, natomiast w przypadku olejku ylang-ylang zastosowana metoda analityczna nie daje możliwości jednoznacznej informacji dotyczącej zafałszowania olejku.

Słowa kluczowe: ATR-FTIR, ylang-ylang, olej paczulowy, olejek drzewa herbacianego, olejek eukaliptusowy

Wstęp

Olejki eteryczne to cenne surowce stosowane od zarania dziejów jako składnik różnych kompozycji kosmetycznych. Olejki eteryczne mają szereg zalet, m.in. mogą być stosowane w aromaterapii [1] i mają zastosowanie w medycynie naturalnej [2]. Niestety częstym problemem jest niska jakość olejków [3]. Niektóre olejki ze względu na swoje cenne właściwości i niewielką skalę, w jakiej są otrzymywane osiągają wysokie ceny, co zachęca nieuczciwych producentów i dystrybutorów do ich fałszowania. Podstawowymi sposobami zafałszowywania olejków jest rozcieńczenie ich tłuszczem roślinnym lub tańszymi olejkami eterycznymi [4]. O ile w pierwszym przypadku nie zmienia się naturalny bukiet zapachowy, to w przypadku wprowadzenia innych związków terpenowych wrażenie zapachowe ulega znacznej modyfikacji. Pomimo że zastosowana technika analityczna posiada pewne ograniczenia, to jednak jej liczne zalety pozwalają na ocenę jakości produktów, a nawet ocenę ich świeżości [5].

Celem pracy jest analiza możliwości zafałszowania olejków eterycznych olejami roślinnymi (tłuszczami roślinnymi). Dla osiągnięcia zamierzonego celu posłużono się techniką spektroskopii w podczerwieni. Badaniu poddano cztery olejki eteryczne zakupione w Polsce w 2020 roku. Analiza informacji zawartych na opakowaniach wskazuje, że zakupiono olejki o naturalnym

składzie. Pod pojęciem naturalnego składu należy rozumieć nie tylko to, że składniki tam zawarte są pochodzenia naturalnego, ale również, że proporcje pomiędzy poszczególnymi składnikami wynikają z naturalnych uwarunkowań. Badanie obejmowało następujące olejki:

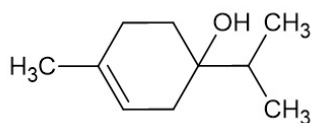
- olejek z drzewa herbacianego;
- olejek eukaliptusowy;
- olejek ylang-ylang;
- olejek paczulowy.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę każdego z analizowanych rodzajów olejków, olejki te otrzymywane są przez destylację z parą wodną surowca roślinnego [6].

Olejek z drzewa herbacianego

Olejek z drzewa herbacianego (*Melaleuca alternifolia*) to olejek eteryczny, który ma wiele zastosowań, w tym do pielęgnacji zdrowej skóry, włosów i paznokci. Oprócz korzyści partych naukowo, olejek z drzewa herbacianego jest niedrogi i bezpieczny, gdy jest stosowany zgodnie z przeznaczeniem. Obecnie olejek z drzewa herbacianego jest szeroko dostępny jako 100% nierozcieńczony olej. Oferowane są również formy rozcieńczone, o stężeniu od 5% do 50%, w produktach przeznaczonych do pielęgnacji skóry. Głównym składnikiem tego olejku jest terpinen-4-ol (rys. 1), który stanowi około 40% składu olejku [7]. Cena tego olejku na polskim rynku wynosi 10–15 PLN/10 ml.

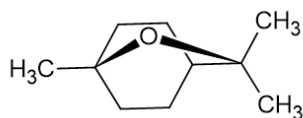
* Autor korespondencyjny: m_chyc@pwsztar.edu.pl



Rysunek 1. Wzór półstrukturalny terpinen-4-olu

Olejek eukaliptusowy

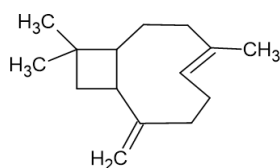
Drzewa eukaliptusowe to wysokie, wiecznie zielone drzewa, które mogą osiągać nawet 100 m wysokości. Najważniejszym składnikiem olejku eukaliptusowego jest eukaliptol (rys. 2), inaczej 1,8-cyneol, monoterenoid o przyjemnym odświeżającym zapachu [8]. Zawartość tego związku sprawia, że olejek eukaliptusowy jest idealny do tworzenia preparatów poprawiających świeżość oddechu, olejków używanych do masażu ciała czy maści rozgrzewających; stosowany jest także jako składnik płynów do e-papierosów. Znanych jest wiele podgatunków drzew eukaliptusowych, dlatego skład ich olejków może być bardzo zróżnicowany. Olejek eukaliptusowy można znaleźć w płynach do płukania ust, pastach do zębów i innych wyrobach kosmetycznych [9]. Cena tego olejku na polskim rynku wynosi 5–16 PLN/10 ml.



Rysunek 2. Wzór półstrukturalny eukaliptolu

Olejek ylang-ylang

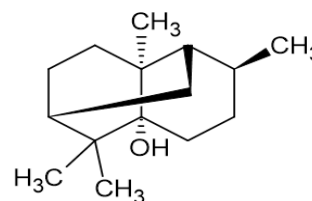
Surowcem do otrzymywania olejku ylang-ylang są tropikalne kwiaty w kształcie gwiazdy, które zbiera się z drzewa o nazwie *Cananga odorata*. Gatunek ten pochodzi z krajów, takich jak: Indie, Filipiny, Malesja, Indonezja i części Australii. Olejek ylang-ylang charakteryzuje się mocnym aromatem o nucie owocowo-kwiatowej. Światowa produkcja tego olejku wynosi około 100 Mg/rok. Olejek ten jest często używany jako nuta zapachowa w perfumach, takich jak np. Chanel No 5. Najważniejszym składnikiem tego olejku jest β -kariofilen, którego udział w tym oleju to około 30% (rys. 3) [10]. Cena tego olejku na polskim rynku wynosi 14–19 PLN/10 ml.



Rysunek 3. Wzór półstrukturalny β -kariofilenu

Olejek paczulowy

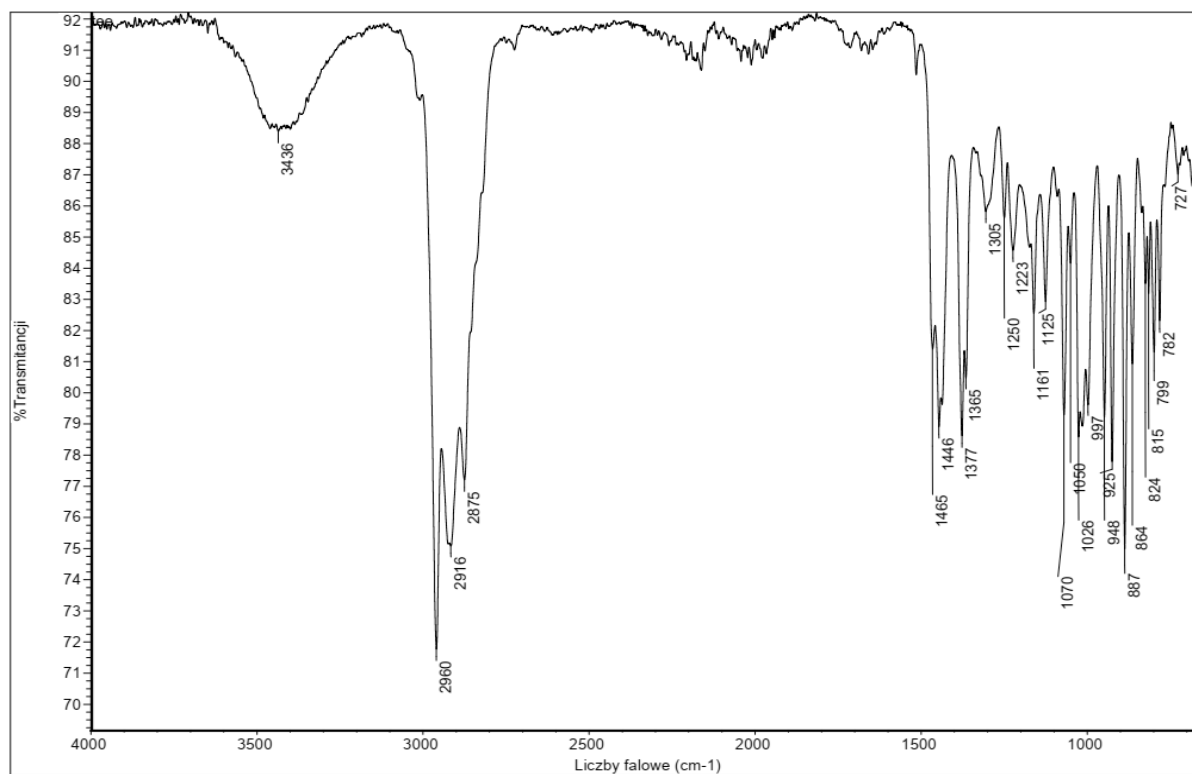
Paczula wonna (*Pogostemon cablin*) to roślina z rodziny miętywowych dorastająca do 75 cm wysokości i posiadających małe, różowo-białe kwiaty. Roślina łatwa do rozpoznania ze względu na bogaty, słodko-piżmowy zapach liści. Olejek paczulowy pozyskiwany z tej rośliny jest szeroko stosowany w przemyśle perfumeryjnym, a także w produktach zapachowych, takich jak detergenty do prania i odświeżacze powietrza. Olejek eteryczny z paczuli jest stosowany miejscowo, w kosmetykach do zmniejszania widoczności zmarszczek, przebarwień i drobnych niedoskonałości skóry oraz utrzymywania gładkiej, promiennej cery. Głównym składnikiem olejku paczulowego jest alkohol paczulowy (42%) (rys. 4) [11], jednak ze względu na duży obszar występowania tej rośliny znane są olejki o znacznie niższej zawartości alkoholu paczulowego. Głównym producentem olejku paczulowego jest Indonezja, z której pochodzi około 90% światowej produkcji [12]. Cena tego olejku na polskim rynku wynosi 15–22 PLN/10 ml.



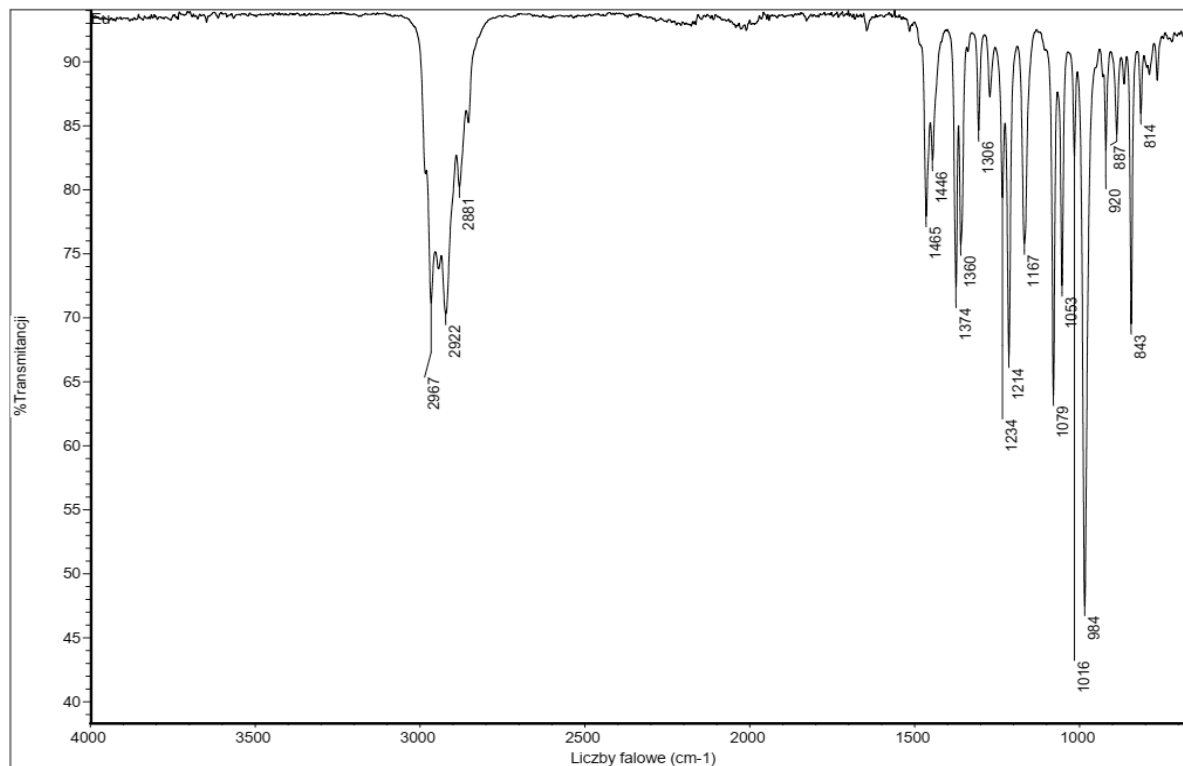
Rysunek 4. Wzór półstrukturalny alkoholu paczulowego

Materiały i metody

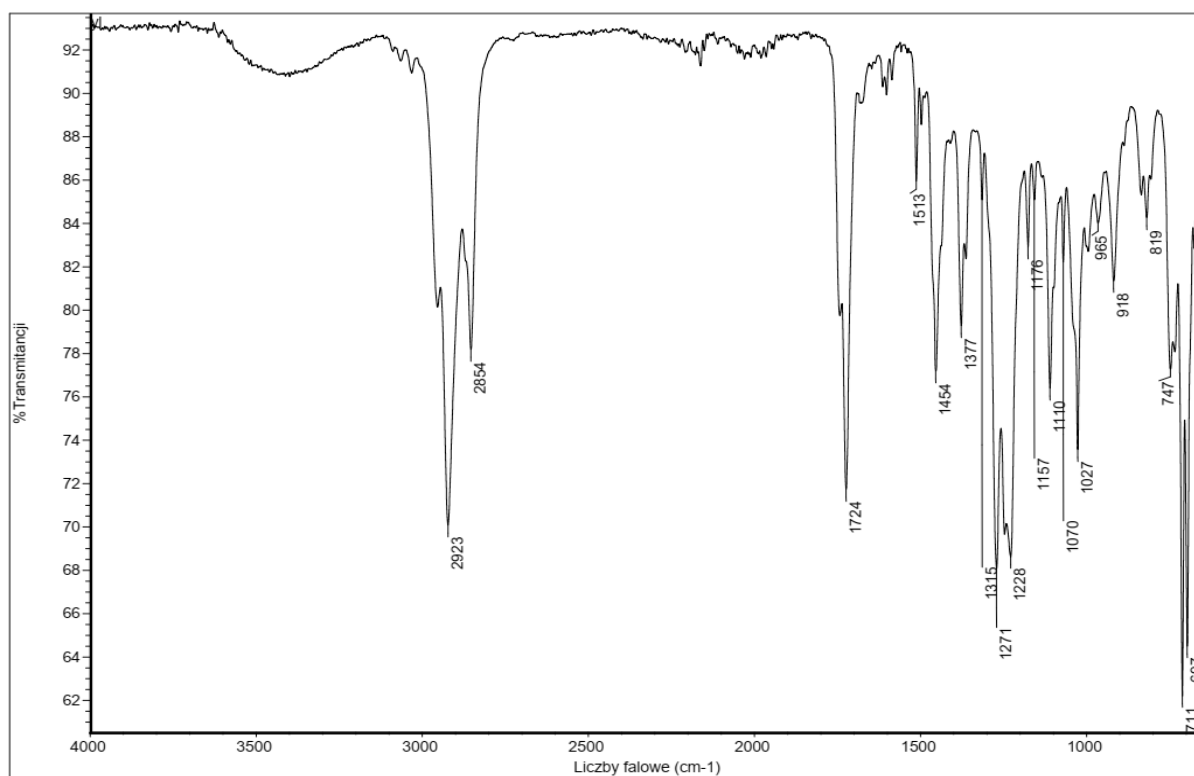
Najbardziej precyzyjną metodą oceny zafałszowania olejków eterycznych jest chromatografia gazowa, szczególnie w połączeniu ze spektrometrią mas [13], jednak z uwagi na czas analizy i prostotę wykonania przeprowadzono analizę spektralną olejków w zakresie średniej podczerwieni. Metoda ta jest szybka i precyzyjna w odniesieniu do badania produktów kosmetycznych [14]. Aby ocenić czy zakupiony olejek paczulowy nie został zafałszowany tłuszczem roślinnym wykonano analizę ATR-FTIR. Widmo badanej próbki zarejestrowano przy użyciu spektrometru firmy Thermo Scientific Nicolet iS5 w zakresie 600–4000 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} . Do obróbki danych spektralnych wykorzystano oprogramowanie OMNIC Spectra Software. Badano następujące olejki eteryczne: olejek z drzewa herbacianego, olejek eukaliptusowy, olejek ylang-ylang i olejek paczulowy. Dodatkowo wykonano widmo próbki oleju roślinnego (olej arachidowy) dla identyfikacji ewentualnych zafałszowań olejków eterycznych tłuszczami roślinnymi.



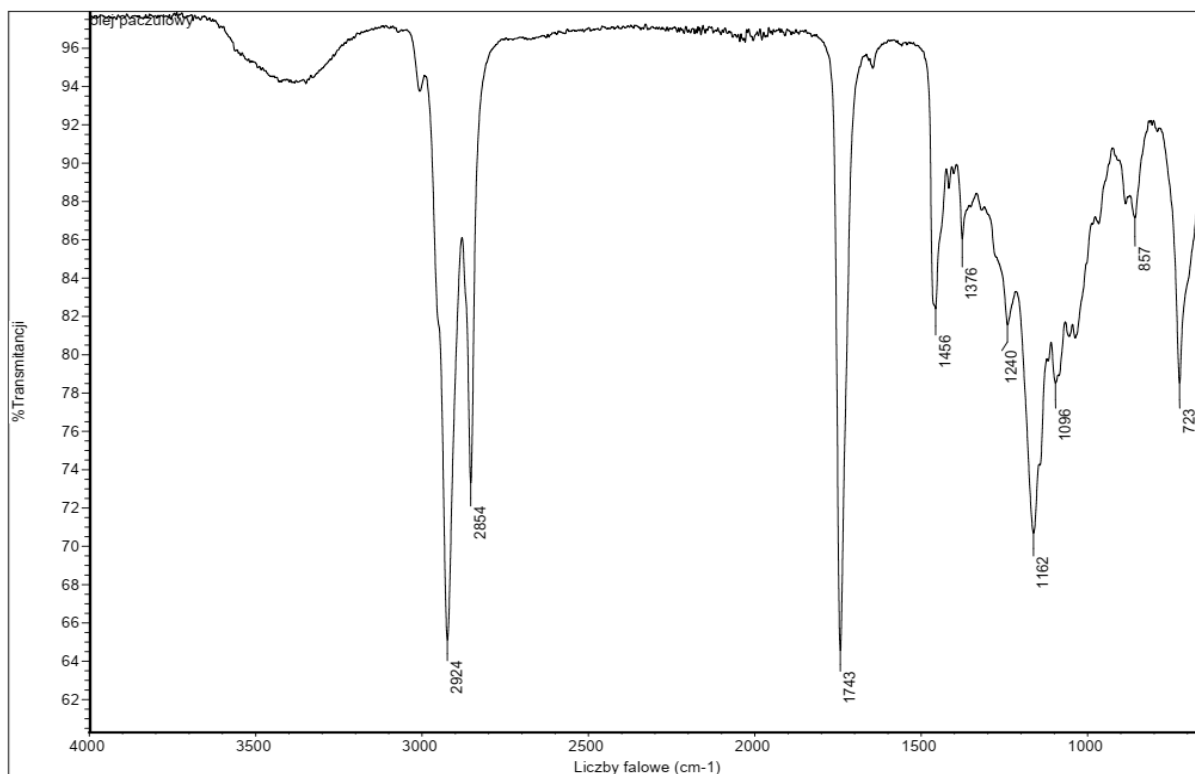
Rysunek 5. Widmo ATR-FTIR olejku z drzewa herbacianego



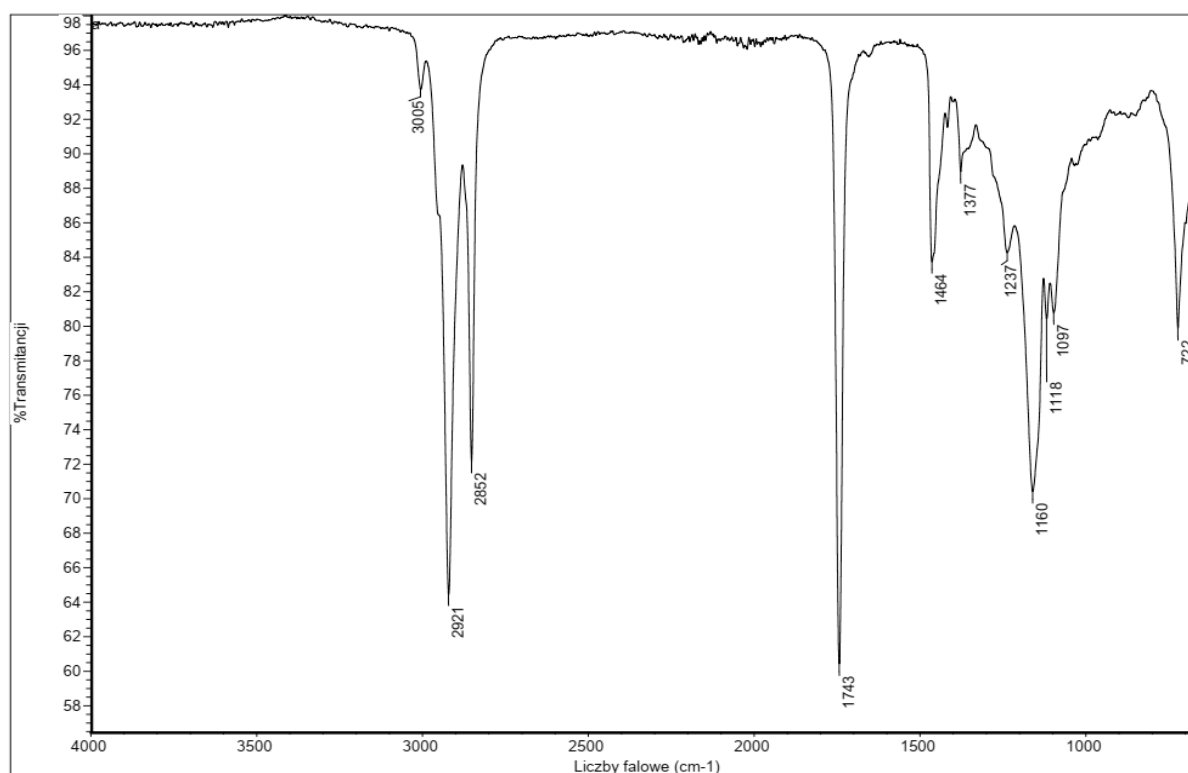
Rysunek 6. Widmo ATR-FTIR olejku eukaliptusowego



Rysunek 7. Widmo ATR-FTIR olejku ylang-ylang



Rysunek 8. Widmo ATR-FTIR olejku paczulowego



Rysunek 9. Widmo ATR-FTIR tłuszczu roślinnego

Wyniki i dyskusja

Na rysunkach 5–8 przedstawiono widma ATR-FTIR badanych olejków eterycznych. Rysunek 9 przedstawia widmo tłuszczu roślinnego, który posłużył do oceny możliwości zafałszowania olejków tłuszczami roślinnymi. Dzięki porównaniu charakterystycznych pasm poszczególnych widm podjęto próbę określenia, czy dany produkt nie powstał przez rozcieńczenie znacznie tańszym niż olejek eteryczny tłuszczem roślinnym. Problem zafałszowania składu olejków eterycznych dotyczy szczególnie drogich olejków, w tym przypadku olejku ylang-ylang i paczulanowego. W przypadku wymienionych olejków ich ceny na polskim rynku są bardzo zbliżone do innych olejków eterycznych, co może rodzić pewne podejrzenia dotyczące możliwości ich zafałszowania.

Widma olejków drzewa herbacianego i eukaliptusowego nie posiadają intensywnych pasm przypisywanych drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{O})$. W przypadku widma olejku ylang-ylang widoczne są dwa nierozdzielone pasma $\nu(\text{C}=\text{O})$. Prawdopodobnie pasma karbonylowe widoczne na widmie (rys. 7) nie pochodzą jednak od tłuszczu roślinnego, gdyż brak intensywnego pasma przy około 1160 cm^{-1} . W naturalnym składzie olejku ylang-ylang występują pewne ilości estrów, takich jak: octany i benzoesy, jednak znane są również przypadki zafałszowania

olejków toksycznymi ftalanami, które w mieszaninie z octanami i benzoesanami mogą być trudne do rozróżnienia. W literaturze opisany jest przypadek, gdzie zakupiony w Indiach olejek ylang-ylang zawierał aż 69% ftalanu dietylu [15]. Związek ten używany jest jako plastyfikator w przetwórstwie tworzyw i ze względu na szkodliwe właściwości jego zawartość w tworzywach podlega ograniczeniu [16]. Istnieje duża różnorodność ftalanów stosowanych na skalę przemysłową (najpopularniejsze to: ftalan dietylu, ftalan dibutyłu, ftalan diizobutyłu, ftalan benzylu-butyłu, ftalan di[2-etoksyheksylu]). Z tej przyczyny znalezienie ftalanu, którym może być zafałszowany olejek, wyłącznie na podstawie analizy FTIR, jest bardzo trudne. Aby odpowiedzieć na pytania: czy takie zafałszowanie miało miejsce? jaki ftalan i w jakiej ilości był użyty? konieczne jest zastosowanie bardziej precyzyjnej metody analitycznej niż FTIR. Stosunkowo niska cena olejku (około 9 PLN/10 ml) może rodzić pewne wątpliwości co do jego składu, gdyż oryginalny olejek kosztuje około 10 euro/10 ml. Skład olejku ylang-ylang może być w naturalny sposób bardzo zróżnicowany. Zmiennosc zależy od frakcji destylatu, z której pochodzi olejek, jakości surowca i jego pochodzenia. Z tej przyczyny zawartość naturalnie występujących w nim estrów może być zróżnicowana i widma IR dostępne w literaturze naukowej mogą znacznie się różnić od uzyskanych przez autora. Bardzo niepokojąca jest informacja

o dostępności olejku zafałszowanego toksycznymi ftalanami, zakupionego w Indiach, gdyż olejek ten może być stosowany zarówno w perfumiarstwie, jak i do aromatyzowania żywności. Na podstawie otrzymanych wyników nie można stwierdzić autentyczności badanego olejku ylang-ylang. W przypadku oleju paczulowego, widmo z zakresu podczerwieni (w szczególności pasma: 1743, 1162, 723 cm^{-1}) jednoznacznie wskazuje na zafałszowanie produktu.

Wnioski

Problem jakości olejków eterycznych oferowanych w sprzedaży jest kwestią globalną, gdyż do zafałszowań składów może dochodzić zarówno w kraju wytworzenia olejku, jak i u pośredników i dystrybutorów. Bardzo często informacje zamieszczane na opakowaniach takich wyrobów mogą być mylnie interpretowane przez potencjalnych klientów, np. informacja, że produkt jest w 100% naturalny, nawet w przypadku zafałszowania olejku tłuszczem, jest wciąż prawdziwa – produkt jest w 100% naturalny, jednak zawartość olejku eterycznego jest mniejsza.

Przypisy

1. Ali B, Al-Wabel N, Shams S. Essential oils used in aromatherapy, a systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2015;5(8):589–598. doi: <http://doi.org/10.1016/j.apjtb.2015.05.007>.
2. Shach YR, Sen DJ, Petel RN, Petel AD, Prajapati PM. Aromatherapy: the doctor of natural harmony of body & mind. *International Journal of Drug Development and Research*. 2011;3(1):286–294.
3. Do TKT, Minaglou FH, Antoniotti S, Fernandez X. Authenticity of essential oils. *Trends in Analytical Chemistry*. 2015;66:146–157. doi: <http://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.007>.
4. Jentsch PV, Ramos LA, Ciobota V. Detection of essential oils adulteration: a quick overview and current challenges. *American Journal of Biomedical Science and Research*. 2019;4(1):15:10–11. doi: <http://doi.org/10.34297/AJBSR.2019.04.000746>.
5. Moleczyk E, Kurczab R. Assessment of poultry eggs freshness using FTIR spectroscopy combined with HCA and PCA methods. *Science, Technology and Innovations*. 2018;2(1):7–12. doi: <http://doi.org/10.5604/01.3001.0012.1414>.
6. Agdak A, Ozturk E. Distillation methods of essential oils. *Nisan*. 2019;45 (1):22–31.
7. Carson CF, Hammer KA, Riley TV. *Melaleuca alternifolia* (Tea Tree) oil: a review of antimicrobial and other medicinal properties. *Clinical Microbiology Reviews*. 2006;19(1):50–62. doi: <http://doi.org/10.1128/CMR.19.1.50-62.2006>.
8. Maciel MV, Morais MS, Bevilaqua CML, Silva RA, Barros RS, Sousa RN, Sousa LC, Brito ES, Souzo-Neto MA. Chemical composition of *Eucalyptus* spp. essential oils and their insecticidal effects on *Lutzomyia longipalpis*. *Veterinary Parasitology*. 2010;167(1):1–7. doi: <http://doi.org/10.1016/j.vetpar.2009.09.053>.
9. Agarwal R. Eucalyptus oil in dentistry: a mini review. *International Journal of Drug Development and Research*. 2013;5(4):58–61.
10. Giang PH, Son PT. GC and GC-MS analysis of the fresh flower essential oil of *Cananga odorata* (Lam.) Hook. f. et Th. var. *fruticosa* (Craib) J. Sincl. *American Journal of Essential Oils and Natural Products*. 2016;4(4):9–11.
11. Fahmi Z, Mudasir M, Rohman A. Attenuated total reflectance-FTIR spectra combined with multivariate calibration and discrimination analysis for analysis of patchouli oil adulteration. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2020;20(1):1–8. doi: <http://doi.org/10.22146/ijc.36955>.
12. Ermaya D, Sari SP, Patria A, Hidayat F, Razi F. Identification of patchouli oil chemical components as the results on distillation using GC-MS. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2019;365:012039. doi: <http://doi.org/10.1088/1755-1315/365/1/012039>.
13. Dubnicka M, Cromwell B, Lewine M. Investigation of the adulteration of essential oils by GC-MS. *Current Analytical Chemistry*. 2020;16:1–5. doi: <http://doi.org/10.2174/1573411015666191127093710>.
14. Chyc M, Pradel Ž. Kosmetyki do paznokci źródłem toksycznych substancji. *Polish Journal of Cosmetology*. 2020;23(1):41–46.
15. Tambe E, Gotmare S. FTIR & GC-MS analysis of Ylang Ylang oil, comparative study of its chemical composition and concern regarding diethyl phthalate. *International Research Journal of Science Engineering and Technology*. 2020;10(2):35–48. doi: <https://doi.org/10.32804/RJSET>.
16. Czarnecka-Komorowska D, Wiszumirska K. Zrównoważone projektowanie opakowań z tworzyw sztucznych w gospodarce cyrkularnej. *Polimery*. 2020;65(1):8–17. doi: <http://doi.org/10.14314/polimery.2020.1.2>.

Pre-assessment of the essential oils adulteration

Abstract

The paper presents the results of investigation on the assessment of the possibility of adulteration of essential oils available on the Polish market. The research was carried out by means of an infrared (FTIR) analysis on samples of the following oils: tea tree, eucalyptus, ylang-ylang and patchouli. The obtained FTIR spectra were compared with that of vegetable oil (fat). Based on the analysis, it was found that the patchouli oil was adulterated. ATR-FTIR is not very useful method sufficiently reliable method to confirm adulteration of ylang-ylang oil.

Keywords: ATR-FTIR, ylang-ylang, patchouli oil, tee tree oil, eucalyptus oil
