

Tajemnice zapachu

Secrets of the fragrance

JULIA GIBKA, PAULINA WOJTYŁA-BUCIORA

Wydział Nauk o Zdrowiu, Akademia Kaliska im. Prezydenta Stanisława Wojciechowskiego w Kaliszu

Węch uważany jest za jeden z podstawowych zmysłów. Wrażenie zapachu powstaje w wyniku oddziaływania związku chemicznego z występującymi w nosie receptorami. Po wbudowaniu się cząsteczki związku zapachowego w receptor wytwarzany jest impuls elektryczny, który zostaje przekazany do mózgu i tu następuje identyfikacja zapachu. Pokazano, że zapach zależy od budowy związku chemicznego. Wskazano źródła naturalnych produktów zapachowych i ich wykorzystanie w perfumerii i kosmetyce.

Słowa kluczowe: *zapach, receptory, związki zapachowe, olejki eteryczne, piżmo*

Smell is considered one of the basic senses. The aroma sensation arises from the interaction of a chemical compound with nasal receptors. After the molecule of the fragrance has been incorporated into the receptor, an electrical impulse is generated, which is transmitted to the brain and here the odour is identified. It has been shown that the smell depends on the structure of the chemical compound. Sources of natural fragrance products and their use in perfumery and cosmetics were indicated.

Key words: *odour, receptors, fragrances, essential oils, musk*

© Hygeia Public Health 2020, 55(4): 154-160

www.h-ph.pl

Nadesłano: 24.08.2020

Zakwalifikowano do druku: 20.12.2020

Adres do korespondencji / Address for correspondence

dr hab. inż. Julia Gibka

Wydział Nauk o Zdrowiu, Akademia Kaliska im. Prezydenta

Stanisława Wojciechowskiego w Kaliszu

ul. Kaszubska 13, 62-800 Kalisz

tel. 62 767 95 00, e-mail: j.gibka@pwsz-kalisz.edu.pl

Wprowadzenie

Zmysł węchu jest jednym z podstawowych sposobów poznawania otoczenia. Za pomocą tego zmysłu odbieramy szereg wrażeń, które określamy jako zapach. Zapach to informacja dla człowieka równie istotna jak obraz czy słowo. Zmysł węchu jest zmysłem skojarzeniowym. Zapach jest ściśle powiązany z pamięcią emocjonalną, wpływa, najczęściej podświadomie, na wspomnienia i odczucia. Określenie zapachu jest rezultatem subiektywnego skojarzenia słowa określającego zapach z zapamiętanym źródłem tego zapachu. Pozostające w pamięci wrażenia zapachowe są ściśle związane z okolicznościami w jakich bodziec węchowy został odebrany. Rodzaj zapachu określamy najczęściej przez porównanie go ze znanymi zapachami spotykanymi w naturze. Zapach działa na psychikę, na zachowania i samopoczucie, poprawia nastroj, przywołuje wspomnienia [1].

Wrażliwość ludzi na zapachy jest zależna od wielu czynników: genetycznych, rasowych, od płci, stanu zdrowia i zawsze maleje z wiekiem [1].

Zapach jest istotnym wyróżnikiem umożliwiającym ocenę jakości żywności i rozróżnianie jej rodzajów. Właściwości smakowe produktów spożywczych są

tworzone w większym stopniu przez odczucia zapachu niż odczucia smaku. Przy wyłączeniu powonienia wrażenia smaku są odbierane jako ubogie, pozbawione smakowości, mdłe, niemające żadnych cech charakterystycznych [1].

Przemysł związków zapachowych, zanim osiągnął obecną postać potężnej gałęzi gospodarki, przeszedł w ciągu wieków szereg etapów rozwoju. Pierwszymi i przez tysiące lat jedynymi i dostępnymi substancjami zapachowymi były produkty naturalne, pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, np. żywice, balsamy, olejki eteryczne, piżmo i ambra [1].

Rozwój chemii w XIX i XX w. objął swoim zasięgiem również chemię substancji zapachowych. Z surowców naturalnych zaczęto wyodrębniać związki zapachowe, a następnie określać ich budowę. Poznanie budowy naturalnych związków zapachowych pozwoliło z kolei opracować metody ich syntezy. Z czasem poznano wiele innych substancji nie mających swych odpowiedników w naturze, a wykazujących cenne właściwości zapachowe. Obecnie syntetyczne związki chemiczne doskonale imitują zapach naturalnych surowców [2].

Jak duże znaczenie dla przemysłu perfumeryjnego ma produkcja substancji zapachowych świadczą funkcjonujące, rozwijające się, znane w świecie od lat firmy m.in. Givaudan, Robertet, Fragonard, Vigon, Symrise, a w Polsce FSZ „Pollena-Aroma®” Sp. z o.o. [2].

Percepcja zapachu

Zmysł węchu człowieka składa się z dwóch podstawowych elementów – rzęsek węchowych zlokalizowanych w górnej części komory nosowej i opuszki węchowej położonej nad kością sitową rozdzielającą komorę nosową od mózgu. Rzęski węchowe są tym elementem całego systemu węchowego, w którym następuje kontakt cząsteczek substancji zapachowych dostających się wraz z powietrzem do nosa ze strukturami białkowymi z jakich zbudowane są receptory. Takie same receptory kierują bodźce do tych samych kłębuszków, przy czym liczba kłębuszków węchowych wynosi 2000 – 2 razy więcej niż różnych receptorów. Odpowiednio posegregowane sygnały trafiają do dalszych obszarów mózgu, gdzie są odpowiednio przetwarzane i łączone, aż do świadomego, lub podświadomego rozpoznania zapachu i skojarzenia go z zarejestrowanymi w pamięci danymi [3].

Axel i Buck [4] w wyniku wieloletnich badań, wyjaśnili uwarunkowania mechanizmów percepcji węchowej. W 1991 r. opublikowali podstawowe wiadomości dotyczące czynności receptora węchowego oraz wykryli geny kodujące ten receptor, które sterują tworzeniem się podobnej liczby różnych receptorów węchowych. Opisali ponad 1000 genów (stanowiących ok. 3% ludzkiego genomu) kodujących receptory węchowe. Ich badania wykazały, że jedna komórka węchowa ma receptor jednego typu. Receptor taki może wiązać jedną lub kilka różnych cząstek zapachowych. Za badania te zostali uhonorowani w 2004 r. Nagrodą Nobla. W dalszych pracach wyjaśnili działanie układu węchowego od poziomu molekularnego do struktur komórkowych.

Odczucie zapachu powstaje w wyniku oddziaływania substancji zapachowej z receptorami występującymi w nosie. Receptory węchowe zlokalizowane są w okolicy węchowej jamy nosowej, pokrytej nabłonkiem węchowym, w komórkach węchowych, które tworzą rzęski węchowe. Warstwa śluzowa nabłonka węchowego pozwala na swobodne przenoszenie cząstek wonnych i ich kumulację w pobliżu receptora, gdzie zachodzi kontakt z substancjami zapachowymi [3].

Wszystkie receptory należą do tej samej rodziny białek, ale różnią się szczegółami, co powoduje zróżnicowanie ich reakcji na różne związki zapachowe. Każdy receptor to łańcuch aminokwasów, tworzący strukturę białka, z którą kontaktuje się substancja zapachowa. W czasie tego kontaktu ulega zmianie kształt białka receptora. To aktywuje szereg impulsów

przesyłających krótki, szybki i bezpośredni sygnał do kłębuszków węchowych, z których zbudowana jest opuszka węchowa. Każda komórka ma tylko jeden typ receptora i reaguje na obecność tylko niektórych substancji zapachowych odpowiadających jej specyficznej strukturze (z różną intensywnością dla różnych substancji). Poszczególne substancje zapachowe mogą aktywować więcej niż jeden receptor. To powoduje powstawanie wrażeń złożonych, tak jak pojedyncze kawałki ceramiki tworzą obraz mozaiki. Cytując Noblistkę: Tak jak litery alfabetu są używane w różnych kombinacjach w celu tworzenia słów, tak receptory węchowe są używane w różnych kombinacjach w celu odtworzenia zapachów i ich unikatowych cech” [5].

Dzięki temu mechanizmowi możemy rozpoznawać ponad 10 tys. różnych zapachów. Z badań Noblistów wiadomo, że każdy receptor jest kodowany przez inny gen, i że każdy wysyła impuls do systemu nerwowego w wyniku kontaktu z określoną substancją zapachową (bodziec chemiczny przekształcany w impuls elektryczny) [4].

Czynnikiem determinującym charakter tego impulsu, a więc rodzaj odczuwanego zapachu, jest przede wszystkim budowa przestrzenna cząsteczki związku zapachowego, jego aktywne podstawniki, moment dipolowy, rozkład ładunku elektrycznego [3].

Węch jest niezwykle czułym zmysłem. Niektóre związki chemiczne są wyczuwane przez człowieka nawet przy stężeniach ok. 0,0001 ppm. Na przykład próg wyczuwania zapachu pieprzowego 3-izobutylo-2-metoksypirazyny (składnika olejku pieprzowego) wynosi 0,000002 ppm, a cytrusowo-grejpfrutowy zapach prawoskrętnego notkatonu, składnika olejku grejpfrutowego, wynosi 30 ppm, zaś obecny w tym olejku α -tioterpineol charakteryzuje niezwykle niski próg wyczuwalności 0,004 ppb (1 ppm to jedna milionowa część; oznacza stężenie 1 μ l związku w 1 l rozpuszczalnika, najczęściej wody) [6, 7].

Zapach odgrywa też znaczącą rolę w życiu zwierząt. Pozwala im znaleźć pożywienie, chroni ostrzegając przed nadchodzącym niebezpieczeństwem. Zmysł węchu zwierząt np. psa jest bardziej czuły, jest bowiem bardziej rozbudowany. Pies ma kilkadziesiąt razy większą powierzchnię nabłonka węchowego niż człowiek. Za pomocą prawie 300 mln receptorów węchowych jest w stanie zidentyfikować nie tylko substancję chemiczną, ale też wyodrębnić bukiet zapachowy. Poniżej porównano niektóre elementy zmysłu węchu człowieka i psa [7]:

Element	Człowiek	Pies
masa opuszki węchowej	1,5-2,0 g	5-7 g
powierzchnia nabłonek węchowy	6-9 cm ²	200-400 cm ²
receptory węchowe	4-5 mln	100-300 mln

Chociaż neurony węchowe jako jedyne w systemie nerwowym człowieka mogą się regenerować, zmysł węchu może ulec uszkodzeniu lub osłabieniu np. z powodu choroby, stosowanych leków, urazu [7].

Również zakłócenia psychiatryczne u osób starszych mogą być związane z osłabieniem zmysłu węchu i brakiem wrażeń stymulujących reakcje, żywość i jasność umysłu. Wrażliwość zapachowa zmienia się wraz z wiekiem. Jako dysfunkcje zmysłu powonienie wymienia się następująco:

- dysosmia – zaburzenia w odczuwaniu zapachu;
- parosmia – niewyczuwanie jakiegoś zapachu, np. piżma;
- fantosmia – postrzeganie zapachu (zwykle przykrego) bez obecności bodźca zewnętrznego;
- troposmia – postrzeganie zapachów przyjemnych jako nieprzyjemne;
- anosmia – całkowita niezdolność wyczuwania zapachów;
- hiposmia – częściowa utrata węchu (obniżona wrażliwość);
- hiperosmia – nadwrażliwość na zapachy [7].

Zależność zapachu od budowy związku chemicznego

Właściwości zapachowe cząsteczki zależą przede wszystkim od budowy przestrzennej związku zapachowego, czyli ustawienia atomów w przestrzeni i charakteru polarnej grupy funkcyjnej (tzw. osmoformu). Często istotny wpływ ma też odległość między grupami funkcyjnymi oraz dostępność grup i sposób wiązania w czasie oddziaływania z receptorem. Dopiero połączenie tych wszystkich warunków decyduje o ostatecznym efekcie [6].

Aby związek chemiczny wykazywał zapach musi być lotny, zatem musi mieć niską masę molową, praktycznie 60-300 g/mol, co jest równoznaczne z obecnością od 4 do 18 atomów węgla w cząsteczce, związek powinien zawierać grupę funkcyjną tzw. osmoformową – OH (alkoholowa, obecna w alkoholach), CHO (aldehydowa, obecna w aldehydach), C=O (ketonowa, obecna w ketonach), COOC (estrowa, obecna w estrach), C(COR)₂ (acetalowa, obecna w acetalach), niektóre węglowodory również wykazują zapach [7].

Nie udało się ustalić jednoznacznie zależności między zapachem a budową chemiczną i przestrzenną związków chemicznych. Zapachu nie można dokładnie przewidzieć. Wiele substancji o bardzo różnej budowie może mieć podobny zapach, ale też odwrotnie, substancje o zbliżonej budowie mogą wykazywać różne zapachy. Niekiedy bardzo mała zmiana w strukturze powoduje istotne zmiany właściwości zapachowych. Badania relacji pomiędzy strukturą związku a jego zapachem fascynują chemików od lat. Zaowocowały określeniem modeli olfaktoforów dla

niektórych rodzajów zapachów. Szczególnie duże zasługi w tej dziedzinie położyli Bajgrowicz, Fráter, Kraft [8]. Z dużym prawdopodobieństwem można przewidzieć *a priori* strukturę związków obdarzonych niektórymi zapachami, np. sandałowym, piżmowym, określono bowiem jakie cechy strukturalne cząsteczki są niezbędne do wystąpienia tych zapachów.

W związkach optycznie czynnych konfiguracja centrów chiralnych jest decydującym czynnikiem struktury związku, wpływającym na jego aktywność biologiczną w tym również zapachową. Stereochemia związków zapachowych lub ujmując zagadnienie szerzej, związków biologicznie czynnych, była od dawna przedmiotem badań. Stereoselektywność działania związków zapachowych mogących występować w formach optycznych, była wielokrotnie udowodniona [9].

Cząsteczki enancjomerów różnią się od siebie jedynie tym, że jedna jest lustrzanym odbiciem drugiej, a ich wymiary, kształty i odległości międzatomowe są identyczne. Wykazują, więc, takie same właściwości fizyczne i chemiczne w środowisku symetrycznym, czyli achiralnym. Właściwości fizyczne, np. temperatura topnienia, wrzenia, refrakcja i spektroskopowe jak widmo IR, UV, NMR, MS enancjomerów są identyczne, różnią się kierunkiem, ale nie wartością skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Natomiast oddziaływanie chiralnych cząsteczek z chiralnym otoczeniem zależy od ich konfiguracji. Dotyczy to także sytuacji, gdy substancją optycznie czynną jest związek zapachowy, a środowiskiem receptory zapachowe człowieka, zbudowane z chiralnych białek [9].

Organizmy żywe potrafią selektywnie różnicować poszczególne stereoisomery za pomocą zmysłów, np. dla człowieka zmysłu węchu i smaku. Wiadomo, że organizm człowieka zbudowany jest z aminokwasów tylko szeregu L, oraz cukrów tylko szeregu D. Biotętność, dzięki którym istnieje życie (białka, cukry, lipidy, kwasy nukleinowe) są chiralne. Z tego powodu zachodzące w organizmie człowieka reakcje biochemiczne są bardzo czułe na różnice w przestrzennej budowie aktywnych biologicznie substancji. Mechanizm ich działania opiera się na dopasowaniu do odpowiedniej struktury na zasadzie zamka i klucza. Struktura przestrzenna związku chemicznego decyduje o jego aktywności biologicznej, selektywności i działaniu. Niewielka różnica w budowie przestrzennej może powodować, iż dwa izomery optyczne będą wykazywały diametralnie różne działanie. Bioaktywność dotyczy różnorodnych efektów powodowanych przez oddziaływanie cząsteczki z żywym organizmem takich, jak działanie farmakologiczne, właściwości sensoryczne (smak i zapach), działanie na owady i rośliny. Szczególnie istotne są różnice działania substancji czynnych farmakologicznie, których enancjomery mogą

wykazywać działanie przeciwstawne. O tym jak różne i niebezpieczne działanie mogą mieć poszczególne enancjomery tego samego związku, przekonano się na początku lat 60. XX w. na przykładzie thalidomidu. Lek ten był powszechnie stosowany jako bezpieczny, uspokajający u kobiet w ciąży. *Post factum* okazało się, że działał silnie teratogennie. Dokładniejsze badania wykazały, że to *R*-enancjomer działa uspokajająco, a *S*-enancjomer wykazuje działanie teratogenne [10].

Kilka przykładów zróżnicowania aktywności biologicznej takiej, jak zapach enancjomerów w zależności od budowy przestrzennej – konfiguracji centrum stereogenicznego [11, 12]:

Lp.	Związek	Zapach
1	(<i>S</i>)-(+)-undekan-2-ol	tłuszczowy z delikatną nutą mleczną
	(<i>R</i>)-(-)-undekan-2-ol	cytrusowy z nutą skórki grapefruita
2	(<i>S</i>)-(+)-undekan-3-ol	intensywny kwiatowy
	(<i>R</i>)-(-)-undekan-3-ol	bardzo słaby prawie bezwonny
3	(<i>S</i>)-(+)-octan undec-2-ylu	intensywny, korzenny z delikatną nutą tłuszczową
	(<i>R</i>)-(-)-octan undec-2-ylu	owocowy z delikatną nutą tłuszczową
	(<i>R</i>)-(+)-octan undec-3-ylu	dość intensywny, przyjemny, z nutą kwiatową
4	(<i>S</i>)-(-)-octan undec-3-ylu	słaby z delikatną nutą kwiatową i tłuszczową
5	(<i>S</i>)-(+)-heptan-2-ol	tłuszczowy z nutą grzybową i ziemistą
	(<i>R</i>)-(-)-heptan-2-ol	słodki, owocowo-tłuszczowy
6	(<i>S</i>)-(+)-octan hept-2-ylu	grzybowo- ziemisty z nutą jagody
	(<i>R</i>)-(-)-octan hept-2-ylu	zielono-tłuszczowy z nutą banana
7	(<i>R</i>)-(+)-limonen	przyjemny cytrusowo- pomarańczowy
	(<i>S</i>)-(-)-limonen	cytryny z nutą terpentynową
8	(<i>S</i>)-(+)-linalol	lawendy z nutą zieloną
	(<i>R</i>)-(-)-linalol	lawendy z nutą drzewną
9	(<i>R</i>)-(+)- α -terpineol	delikatny kwiatowy z nutą kwiatu bzu
	(<i>S</i>)-(-)- α -terpineol	sosnowy z nutą smolistą
10	(1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-(+)-mentol	miętowy z nutą fenolową i medyczną
	(1 <i>R</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-(-)-mentol	świeży, silnie miętowy z efektem chłodzącym
11	(<i>S</i>)-(+)-karwon	kminku
	(<i>R</i>)-(-)-karwon	mięty kędzierzawej
12	(2 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-(+)-tlenek różany	słodki różany
	(2 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-(-)-tlenek różany	owocowy
13	(<i>R</i>)-(+)- δ -dekalakton	słodki, owocowy z nutą mleczną,
	(<i>S</i>)-(-)- δ -dekalakton	słodki, owocowy z nutą maślaną
14	(+)-notkaton	silny grapefruitowy.
	(-)-notkaton	słaby drzewny
15	(<i>S</i>)-(+)-muskon	słaby piżmowy
	(<i>R</i>)-(-)-muskon	silny piżmowy
16	(<i>R</i>)-(+)- α -tioterpineol	przyjemny grapefruitowy
	(<i>S</i>)-(-)- α -tioterpineol	nieprzyjemny z nutą siarki

Jak wynika z zestawienia powyżej, właściwości zapachowe par enancjomerów mogą różnić się:

- nieznacznie intensywnością i jakością zapachu np. (*S*)-(-)- δ -dekalakton o zapachu słodkim, owocowym z nutą maślaną a (*R*)-(+)- δ -dekalakton

o zapachu słodkim, owocowym z nutą mleczną (poz. 13);

- mają identyczny zapach, ale różnią się intensywnością np. (*R*)-(-)-muskon o zapachu silnym piżmowym, a (*S*)-(+)-muskon ma słaby zapach piżmowy (poz. 15);
- zapach obu enancjomerów różni się intensywnością i jakością np. (-)-notkaton ma zapach słaby drzewny a (+)-notkaton ma zapach silny grapefruitowy (tab. 2, poz. 14). Przykładem jest też 4-metylo-dec-3-en-5-ol, (Undecavertol®) handlowy produkt firmy Givaudan, obdarzony intensywnym zielono-kwiatowym zapachem, z piękną, delikatną nutą owoców i liści konwalii oraz nutą kwiatów lipy. Racemat ten rozdzielono na enancjomery metodą acetylowania alkoholu octanem winylu wobec lipazy PS (*Burkholderia cepacia*) jako biokatalizatora. Okazało się, że różnią się one jakością i intensywnością zapachu. (*R*)-(+)-enancjomer ma korzystniejszy i bardziej intensywny zapach, może być zatem użyty w mniejszej ilości dla osiągnięcia oczekiwanego efektu, co ma znaczenie nie tylko ekonomiczne [13].

Zainteresowanie aktywnością zapachową związków optycznie czynnych jest tak duże, że Leffingwell [14] utworzył bazę chiralnych związków zapachowych.

Rozwój enancjoselektywnych technik analitycznych pozwolił na pogłębienie badań nad różnicami w działaniu biologicznym poszczególnych enancjomerów. Dotyczy to przede wszystkim leków, ale również związków zapachowych [15]. Najłatwiej w syntezie chemicznej uzyskuje się racemat, jednak obecnie, uważa się, że izomery optyczne powinno się traktować jako dwie oddzielne substancje. Wynika to z możliwości odmiennych działań obu enancjomerów.

Dawniej substancje enancjomerycznie czyste wyodrębniano wyłącznie ze źródeł naturalnych. Jednak pozyskiwanie substancji czynnych biologicznie z zasobów naturalnych jest zwykle kosztowne, gdyż ich zawartość jest na ogół niska, a proces wyodrębniania i oczyszczania skomplikowany. Toteż stale prowadzone są badania zmierzające do opracowywania metod syntezy zarówno produktów naturalnych, jak i ich analogów o pożądanym właściwościach biologicznych w postaci pojedynczych stereoizomerów. Obecnie coraz częściej do rozdziału racematów wykorzystuje się enancjoselektywne reakcje enzymatyczne [16]. Dla enzymu, który jest cząsteczką chiralną jeden z enancjomerów jest substratem, drugi zaś nie. W wyniku transformacji otrzymuje się mieszaninę dwu różnych związków: niereagujący substrat, o konfiguracji przestrzennej, która „nie pasuje” do centrum aktywnego enzymu i produkt, powstały z substratu o konfiguracji „pasującej”. W nowoczesnej syntezie asymetrycznej

enzymy pełnią rolę biokatalizatorów. Biotransformacje mają tę przewagę nad klasyczną syntezą chemiczną, że przebiegają w łagodnych warunkach.

Alergia na zapachy

Systematycznie prowadzone są badania nad bezpieczeństwem stosowania związków zapachowych. Od pewnego czasu zwraca się uwagę na ich alergenność działanie na organizm człowieka. Międzynarodowe Stowarzyszenie Badania Substancji Zapachowych (*International Fragrance Association – IFRA*) ciągle prowadzi badania nad bezpieczeństwem stosowania substancji zapachowych naturalnych i syntetycznych. Listy substancji zabronionych i ograniczonych do stosowania są na bieżąco aktualizowane. *European Commission, The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products* uznała 26 substancji zapachowych za mogące wywoływać reakcje alergiczne. Okazało się, że 16 spośród nich to związki powszechnie obecne w surowcach roślinnych, m.in. cytral, linalol, eugenol i dotychczas cenione surowce zapachowe [17].

Alergia jest nieświadomą reakcją organizmu na zwykle nieszkodliwe substancje i warunki. W jej wyniku pojawia się swędzenie, kichanie, świszczący oddech, obrzęk, pokrzywka, duszność, a czasami omdlenie i zapaść. Alergenami nazywane substancje wywołujące alergię. Mogą dostawać się do organizmu na kilka sposobów: drogą wziewną, przez skórę, z pokarmem. Alergia kontaktowa jest najczęstszą formą niepożądanych reakcji na kosmetyki [18]. Na powstanie uczulenia kontaktowego składa się wiele czynników: właściwości uczulające danej substancji (tzw. siła uczulająca), powszechność jej stosowania, stężenie, miejsce i częstotliwość aplikacji, stan skóry, na którą jest stosowany kosmetyk, czas kontaktu, występowanie dodatkowych czynników umożliwiających lepszą penetrację alergenu. Kosmetyki wywołują wszystkie typy reakcji kontaktowych:

- wyprysk z podrażnieniem;
- wyprysk fototoksyczny i fotoalergiczny;
- pokrzywka kontaktowa [18].

Problem alergii na kosmetyki wynika głównie z ich dużego stosowania, uczulenie na kosmetyki dotyczy ok. 10% całej populacji. Identyfikacja uczulającego składnika jest pracochłonna, wymaga bowiem kontaktu z producentem [18].

Naturalne zapachy

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie naturalnymi surowcami dla przemysłu kosmetycznego. Można powiedzieć, że naturalna kosmetyka przeżywa renesans. Najszerzej eksploatowane źródło naturalnych substancji zapachowych stanowią rośliny z całym bogactwem różnorodnych metabolitów. Człowiek wykorzystywał rośliny od zarania swoich dziejów. Były

one pierwszym pożywieniem, z czasem poznawano różne dodatkowe właściwości roślin: jedne poprawiały smak i aromat potraw, inne poprawiały nastrój, jeszcze inne leczyły różne dolegliwości, odkryto i takie, które truły. Wiele roślin wykazywało działanie po spożyciu lub np. przyłożeniu na ranę. Inne zaś wystarczyło wachać, by dostarczyły doznań – nie tylko estetycznych [18].

Ludzie zanim zaczęli upiększać siebie i swe otoczenie zaczęli używać perfum. Na początku stosowali zioła, kwiaty i wydzieliny roślin (żywice) lub zwierząt. Szybko zauważyli, że intensywność zapachu zwiększa się po ogrzaniu, skąd nazwa perfumy (łac. *per fumum* oznacza przez dym, przez ogrzanie). Opracowywano nowe sposoby otrzymywania ówczesnych perfum: wyciskanie, maceracja tłuszczami, prosta destylacja znane już były w starożytności, a przygotowanie perfum, które często były również lekami było sztuką, której tajniki były dostępne tylko wybranym. Zapachy służyły nie tyle do perfumowania siebie i otoczenia, ile do oddawania czci bogom, np. palenie kadzidła. Równie wcześnie jak perfumy pojawiły się naczynia do ich przechowywania – tak drogocenne jak ich zawartość; najstarsze odkopane liczą 5 tys. lat. Początkowo w wielu kulturach perfumy stosowano zamiast mycia do zabicia przykrych zapachów [19].

Naturalne produkty zapachowe pozyskuje się z całych roślin (np. ziela mięty, lawendy), ale też surowcami są poszczególne części roślin, jak pąki kwiatowe (np. goździki z pąków drzewa *Eugenia caryophyllata* Thumb, syn. *E. Aromatica* Bill.), drewno drzew sandałowych *Santalum album* L., płatki kwiatów (np. róży damasceńskiej *Rosa damascena* Miller), korzenie (np. trawy wetiwerowej *Vetiveria zizanoides* Stapf), liście (np. fiołka *viola odorata* L., liście drzewa pomarańczy gorzkiej *Citrus aurantium* L. ssp. *amara* Engler), również kwiaty i skórki owoców tego drzewa, żywice (np. *Citrus ladaniferus* L.) [20].

Jako naturalne produkty zapachowe najczęściej wykorzystywane są olejki eteryczne i absoluty. Olejki eteryczne otrzymywane są na drodze destylacji surowca roślinnego z parą wodną. W procesie tym obok olejku eterycznego tworzy się hydrolat, który obecnie jest często wykorzystywany jako zamiennik wody w recepturach preparatów kosmetycznych. Z naowocni cytrusów olejki mogą być też pozyskiwane w procesie wyciskania. Olejek eteryczny stanowi mieszaninę kilku, niekiedy kilkudziesięciu, a nawet kilkuset związków chemicznych lotnych z parą wodną, jak: węglowodory, alkohole, aldehydy, ketony, estry, laktony, również związków zawierających atomy azotu i siarki. Większość stanowią związki należące do monoterpenu i sekwieterpenów. Zawartość składników jest bardzo zróżnicowana od ppm do 90% olejku [21, 22].

Absoluty otrzymywane są w wyniku 2-krotnej ekstrakcji surowca roślinnego. Pierwszy proces prowadzi się z użyciem niepolarnego rozpuszczalnika, np. heksanu, eteru naftowego otrzymując konkretny stanowiący mieszaninę związków zapachowych (alkohole, aldehydy, ketony, estry, laktony) i związków pozbawionych zapachu, jak tłuszcze, woski, barwniki, sterole. Celem drugiej ekstrakcji jest pozbycie się bezwonnych związków balastowych. W tym procesie konkretnie ekstrahuje się etanolem, po usunięciu związków balastowych i oddestylowaniu etanolu, pozostałość stanowi cenny zapachowo produkt nazywany absolutem [23].

Pozyskiwanie olejków eterycznych i absolutów jest kosztowne, wymaga dużej ilości surowców naturalnych i nasuwa pytanie, czy mogą być zastąpione związkami syntetycznymi, aby uzyskać taki sam efekt zapachowy – niestety natury nie da się w pełni zastąpić.

Nieliczną grupę naturalnych produktów zapachowych stanowią też wydzieliny zwierząt, należą do nich ambra, cybet, kastoreum i piżmo.

Ambra jest wydzieliną z przewodu pokarmowego kaszalota *Physeter cathodon* lub *Physeter macrocephalus*, pozyskiwana z nieżywych zwierząt lub jest znajdująca na wybrzeżach Oceanu Atlantyckiego, w okolicach Irlandii, Madagaskaru, Japonii. Zapach ambry określany jest jako balsamiczny, orientalny z nutą tytoniu i drewna sandałowego. Cybet to wydzielina przyssawki analnej kota afrykańskiego *Civettictis civetta* i kota azjatyckiego *Viverra zibetha*. Kastoreum, inaczej ‘strój bobrowy’, to wydzielina uzyskiwana z gruczołu analnego bobra syberyjskiego *Castor fiber* lub kanadyjskiego *Castor canadensis*. Piżmo pozyskiwane jest z przyrodbytniczego gruczołu jelenia piżmowego *Moschus moschiferus*. Są to bardzo cenne produkty stosowane tylko do produkcji luksusowych wyrobów perfumeryjnych. Ze względu na wysoką cenę i trudności z pozyskiwaniem surowców, stosuje się ich substytuty pochodzenia roślinnego lub syntetycznego, które pod względem chemicznym są identyczne ze składnikami produktów zwierzęcych. Na szczególną uwagę zasługują etanolowe roztwory kastoreum, cybetu i piżma. Poza specyficznym piżmowym zapachem i zwierzęcą nieco fekalną nutą doskonale utrwalają, wzmacniają i ‘bukietują’ zapach perfum [24].

Kompozycja perfumeryjna

Z naturalnych i syntetycznych produktów zapachowych, kompozytor perfumeryjny (perfumiarz), kreuje kompozycje perfumeryjne (przy jej tworzeniu ma miejsce komponowanie), która będzie wykorzystana do wytworzenia produktów perfumeryjnych, jak: perfumy, wody toaletowe, wody kolońskie, wody po goleniu, ale również do nadawania zapachu kosmetykom codziennego użytku takim, jak: kremy, mydła, szampony, środkom chemii gospodarczej i wielu innym

produktom. Kompozycje perfumeryjne maskują niezbyt przyjemny zapach niektórych, szczególnie tłuszczowych składników kosmetyków i nadając zapach czynią kosmetyki atrakcyjnymi. Perfumiarz tworząc kompozycję zapachową korzysta z trzech nut, które wzajemnie się uzupełniają i opiera się na zależnościach między nimi. Nuty dolnej nazywanej bazą, nuty środkowej nazywanej nutą serca i nuty górnej nazywanej nutą głowy [25].

Nutę górną tworzą składniki najbardziej lotne, nadające lekkość i świeżość, np. zapachy owocowe. Jest ona odbierana jako pierwsze wrażenie zapachowe i wyczuwana jest bezpośrednio po otwarciu opakowania. Nuta środkowa decyduje o zapachu, ‘bukiecie’ kompozycji, np. zapachy kwiatowe, zielone, korzenne. Pojawia się później i pozostaje dłużej, stanowi główny motyw zapachowy, jest cieplejsza i cięższa od nuty górnej. Baza jest podstawową częścią kompozycji, tworzą ją substancje zapachowe o niskiej lotności, długo utrzymującym się zapachu oraz utrwalacze zapachu (fiksator), np. zapachy piżma, drzewne. Jest najtrwalsza, ona decyduje o trwałości i ostatecznym zapachu kompozycji [25]. Korzystając z tej zależności, w oparciu o jedną bazę, poprzez modyfikacje, dodając składniki nuty serca i nuty górnej, perfumiarz może stworzyć wiele kompozycji zapachowych.

Aby uzyskać ten sam efekt zapachu w produkcie perfumeryjnym i kosmetycznym musi zmieniać proporcje pomiędzy nutami. W produktach perfumeryjnych, które muszą pachnieć długo powinna dominować nuta serca. W produktach mających pachnieć tylko w czasie stosowania, np. w płynach do kąpieli powinna przeważać nuta głowy. Perfumiarz musi dokonać modyfikacji receptury kompozycji perfumeryjnej na wersję kosmetyczną. W zależności od przeznaczenia wyróżnia się kompozycje perfumeryjne, kosmetyczne, mydlarskie, techniczne [25].

Współczesna, wysokiej klasy kompozycja może zawierać nawet ponad sto składników. Wszechobecne, nieprzemijające zapachy w perfumerii to ciepłe, słodkie nuty drzewne, korzenne z dodatkiem przypraw.

Podsumowanie

Zmysł węchu, jego znaczenie, proces percepcji zapachu są niezwykle złożone, a ich niecałkowite jeszcze wyjaśnienie jest wyzwaniem dla naukowców z wielu dziedzin. Początek XXI w. to okres rosnącej świadomości prozdrowotnej, szczególnej dbałości o zdrowie człowieka. Wzrost tej świadomości stymuluje badania naukowe do poszukiwania bezpiecznych substancji obdarzonych uzupełniającymi się właściwościami biologicznymi.

Dynamiczny rozwój przemysłu kosmetycznego, zmieniające się upodobania konsumentów i moda

w perfumerii, stawiają wyzwania do poszukiwania nowych oryginalnych nut zapachowych, których dostarczają syntetyczne związki chemiczne, jak i naturalne produkty zapachowe. Konsumenci w obecnych czasach stają się coraz bardziej świadomi swoich potrzeb i tego, co powinny oferować im produkty – więc przed kreatorami kompozycji zapachowych stoją wyzwania – nowości, innowacyjności, również ekologiczne rozwiązania [26].

Świat roślin jest największym, nie do końca poznanym i nie w pełni wykorzystywanym źródłem

surowców zapachowych. Poszukiwanie zatem nowych, bezpiecznych produktów zapachowych, zarówno syntetycznych, jak i naturalnych jest więc tematem ciągle aktualnym.

Źródło finansowania: Praca nie jest finansowana z żadnego źródła.

Konflikt interesów: Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

Piśmiennictwo / References

1. Hunter M. The myths and realities of odour psychology. *Personal Care* 2011; 22-26..
2. Fráter G, Bajgrowicz J, Kraft P. *Fragrans chemistry. Tetrahedron* 1998, 54: 7633-7703.
3. Obrębowski A. Uwagi do mechanizmu percepcji węchowej. *Otolaryngol Pol* 2002, 56: 141-145.
4. Buck LB, Axel R. A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. *Cell* 1991, 65(1): 175-187.
5. Buck LB. The search for odorant receptors. *Cell* 2004, 116(suppl 2): 117-119.
6. Góra J, Lis A. Najcenniejsze olejki eteryczne. cz. 1. PŁ, Łódź 2012: 70.
7. Brud WS, Konopacka-Brud I. *Podstawy perfumerii*. MA, Łódź 2009.
8. Kraft P, Bajgrowicz JA, Denis C, Fráter G. Odds and trends: recent developments in the chemistry of odorants. *Angew Chem Int Ed Engl* 2000, 39(17): 2980-3010.
9. Brenna E, Fuganti C, Serra S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron Asymmetry* 2003, 14(1): 1-42.
10. Stańczak A, Baranczewski P, Lewgowski W. *Leki chiralne. Farm Pol* 2005, 61: 418-426.
11. Góra J. Właściwości sensoryczne izomerów optycznych. *Pollena TŚPK* 1994, 38: 254-261.
12. Gibka J, Gliński M. Olfactory properties of enantiomers of undecan-x-ols (x=2, 3) and their acetates. *Biotechnol Food Sci* 2014, 78(2): 121-128.
13. Abate A, Brenna E, Fregosi G. Bio-catalysed synthesis of active Undecavertol® enantiomers. *Tetrahedron Asymmetry* 2005, 16(11): 1997-1999.
14. Leffingwell JC. Chirality & odour perception. www.leffingwell.com/chirality/chirality2.htm (15.02.2020).
15. Modnicki D, Klimek B. Izomeria a aktywność biologiczna i farmakologiczna związków pochodzenia naturalnego. *Farm Pol* 2001, 57: 620-627.
16. Faber K. *Biotransformations in organic chemistry*. Springer, Berlin 2000.
17. Allergens in cosmetic products: What are the requirements for the European Market? www.ecomundo.eu/en/blog/cosmetics-allergens-europe-compliance (15.02.2020).
18. Kieć-Świerczyńska M, Kręcisz B, Świerczyńska-Machura D. Uczulenie na kosmetyki. I. Środki zapachowe. *Med Pr* 2004, 55(22): 203-206.
19. Jabłońska-Trypuć A, Farbiszewski R. *Sensoryka i podstawy perfumerii*. MedPharm, Wrocław 2008.
20. Romer M. *Aromaterapia. Leksykon roślin leczniczych*. MedPharm, Wrocław 2009.
21. Kołodziejczyk A. *Naturalne związki organiczne*. PWN, Warszawa 2006: 490-521.
22. Brud WS. Olejki eteryczne w przemyśle. *Świat Przem Kosmet* 2018, 1(33): 60-62.
23. Kacprzak K, Gawrońska K. *Chemia kosmetyczna. Ćwiczenia laboratoryjne*. UAM, Poznań 2009.
24. Molski M. *Chemia piękna*. PWN, Warszawa 2010.
25. Newman C. *Perfumy*. G+J RBA, Warszawa 1998.
26. Buczyński M. Trend ekologiczny w branży perfumeryjnej. *Świat Przem Kosmet* 2019, 37: 22-24.