

PAŃSTWOWA WYŻSZA SZKOŁA ZAWODOWA  
W TARNOWIE



INSTYTUT MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZY

**Kierunek: Chemia**

Specjalność: *Chemia medyczna*

Magdalena Kosiba

PRACA LICENCJACKA

**Analiza fizykochemiczna kwiatów i owoców tarniny – krzewu,  
od którego pochodzi nazwa miasta Tarnowa**

Praca dyplomowa wykonana  
pod kierunkiem dr Małgorzaty Martowicz

Tarnów 2015

Składam serdeczne podziękowania  
Pani dr Małgorzacie Martowicz  
za cenne wskazówki oraz okazaną pomoc  
w trakcie pisania niniejszej pracy

## **Streszczenie**

W pracy podjęto próbę zbadania krzewu, od którego prawdopodobnie pochodzi nazwa miasta Tarnowa. Celem pracy była analiza fizykochemiczna śliwy tarniny. Badaniom poddano zarówno suszone kwiaty jak i owoce. Ponadto porównawczo zbadano herbatkę „Tarninówkę” otrzymaną m.in. z owoców tarniny. Oznaczono witaminę C w analizowanym materiale metodami: jodometryczną, Tillmansa oraz spektrofotometryczną. Podjęto także próbę oznaczenia jej zawartości za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni. W kolejnym etapie oznaczono w kwiatach, owocach i herbatce także antocyjany, garbniki i szczawiany. Zawartość wszystkich analizowanych czynników jest niezwykle istotna dla zdrowia konsumenta.

## **Abstract**

There is an attempt in this thesis to research the bush, from which probably the name of the city of Tarnow comes from. The aim of thesis was to analyse the physicochemical characteristics of blackthorn. There were assessed fruits and dried flowers. In addition, comparatively there were examined tea "Tarninowka" which was obtained, among others, from the fruit. There were analysed content of vitamin C in this material using methods: iodometric, Tillmans and spectrophometric. An attempt was also made indication of its contents by means of infrared absorption spectroscopy. In the next stage there were determined anthocyanins, tannins and oxalates in flowers, fruits and tea. The contents of analysed factors is extremely important for the health of the consumer.

# SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie .....	6
2. Cel pracy.....	7
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	8
3. Tarnina – krzew z rodziny różowatych .....	9
3.1. Obecność tarniny w kulturze i wierzeniach .....	12
3.2. Tarnów – miasto, którego nazwa pochodzi od krzewu tarniny .....	14
4. Morfologia śliwy tarniny .....	19
4.1. Pokrój tarniny .....	19
4.2. Liście tarniny.....	21
4.3. Kwiaty tarniny.....	23
4.4. Owoce tarniny – tarki.....	25
4.4.1. Cechy fitochemiczne owoców tarniny.....	26
4.4.2. Właściwości trujące pestek owoców tarniny .....	28
5. Zastosowanie tarniny .....	31
5.1. Roślina lecznicza – surowiec zielarski.....	31
5.1.1 Herbatka „Tarninówka” .....	33
5.1.1.1. Właściwości odżywcze i antyodżywcze herbat .....	35
5.2. Roślina jadalna .....	36
5.3. Roślina o znaczeniu krajobrazowym .....	37
5.3.1. Góra św. Marcina porośnięta tarniną.....	37
5.4. Inne zastosowania .....	40
6. Analiza chemiczna kwiatów i owoców tarniny.....	43
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	46
7. Stosowane odczynniki i aparatura .....	47
8. Metodyka pomiarowa.....	50

8.1.	Oznaczenie witaminy C .....	50
8.1.1.	Metoda jodometryczna .....	50
8.1.2.	Metoda Tillmansa .....	51
8.1.3.	Metoda spektrofotometryczna .....	52
8.1.4.	Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni.....	52
8.2.	Oznaczenie antocyjanów metodą spektrofotometryczną.....	54
8.3.	Oznaczenie szczawianów metodą manganometryczną.....	55
8.4.	Oznaczenie garbników metodą miareczkowo-wagową.....	55
9.	Wyniki badań i dyskusja .....	56
9.1.	Zawartość witaminy C w badanych próbkach .....	56
9.1.1.	Oznaczenie witaminy C metodą jodometryczną .....	56
9.1.2.	Oznaczenie witaminy C metodą Tillmansa .....	58
9.1.3.	Oznaczenie witaminy C metodą spektrofotometryczną .....	60
9.1.4.	Oznaczenie witaminy C za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni.....	64
9.2.	Zawartość antocyjanów w herbacie „Tarninówka” .....	70
9.3.	Zawartość szczawianów w badanych naparach .....	73
9.4.	Zawartość garbników w badanych naparach .....	76
10.	Wnioski.....	78
11.	Bibliografia .....	80

# 1. Wprowadzenie

Późną jesienią uwagę każdego przyciągają dojrzewające na krzewach drobne śliwki o intensywnym fioletowo-granatowym kolorze. Roślina ta jest potocznie zwana tarką, cierniakiem, czarnymi cierniami, a jej najbardziej żartobliwa i frywolna nazwa to korcipka. Lubi miejsca nasłonecznione, dlatego najczęściej jest spotykana podczas wycieczek lub spacerów na skrajach lasów i zboczach wzgórz [1,2]. To właśnie jej pięknem oczarowany Spycimir postanowił w XI wieku zbudować dwór na wzgórzu, które zdołała. Najprawdopodobniej od nazwy tego krzewu, tarniny, pochodzi obecna nazwa miasta, które ów Spycimir niegdyś założył - Tarnowa.

Łacińska nazwa krzewu *Prunus Spinosa L.* nawiązuje do jego ciernistości, gdyż z języka łacińskiego *spina* oznacza cierń, kolec. Znane są opowieści, iż z tego właśnie krzewu wykonano koronę cierniową Jezusa, dlatego wierzono w magiczne właściwości tarniny. Stosowano ją powszechnie do walki z złymi mocami, duchami, czarownicami. Towarzyszyła człowiekowi w najważniejszych momentach życia takich jak narodziny, ślub, a także śmierć. Wierzono, że z jej pomocą wszelkie zło zostanie pokonane [3].

Jej główne walory, to poza pięknym wyglądem wczesną wiosną, kiedy to pokrywa się śnieżnobiałymi kwiatami, także właściwości lecznicze, wykorzystywane już od najdawniejszych czasów. Charakteryzuje się wysoką aktywnością farmakologiczną, ze względu na bogactwo związków biologicznie czynnych. Związki te jednak, oprócz dobroczynnych właściwości powodują cierpki, gorzko-kwaśny smak. Wystarczy jednak zagotowanie bądź przemrożenie owoców tarniny, aby związki te uległy częściowemu rozpadowi, a owoce nadawały się do spożycia. Nikogo, zatem nie dziwi fakt, iż wiele osób chętnie sadi krzew tarniny w swoich ogrodach, a późną jesienią zbierają jej owoce, aby przygotować z nich pyszne i zdrowe przetwory [4,5].

Mieszkańcy Tarnowa nigdy nie zapomnieli o związku krzewu z ich miastem, dlatego na jego cześć powstała herbata „Tarninówka”, o ciekawym, owocowym smaku i wielu właściwościach zdrowotnych [6].

## 2. Cel pracy

Kwiaty i owoce tarniny znane są od lat z właściwości leczniczych. Napary, wywary i herbatki stosowane były od dawna w celu złagodzenia wielu dolegliwości. Zatem jako główny cel pracy przyjęto analizę fizykochemiczną zarówno kwiatów jak i owoców tarniny pod kątem zawartości składników istotnych dla zdrowia człowieka. Analizie poddano równolegle herbatę Tarninówkę, złożoną głównie z owoców krzewu Tarniny.

Z uwagi na fakt rozpoczęcia pracy doświadczalnej w sezonie zimowym jedyną dostępną formą zarówno kwiatów jak i owoców tarniny był ich susz. Udało się pozyskać także kilka sztuk świeżych owoców, które znaleziono już przemrożone na krzewach tarniny.

Celem szczegółowym pracy było zbadanie zawartości witaminy C i porównanie jej ilości w naparze z suszonych kwiatów tarniny, „kompcie” z suszonych terek, w mrożonych owocach oraz herbacie „Tarninówka”. Z uwagi na fakt możliwych problemów podczas oznaczeń (m.in. kolor wywaru) założono zastosowanie kilka metod oznaczania tej witaminy celem uzyskania najbardziej dokładnych, wiarygodnych wyników.

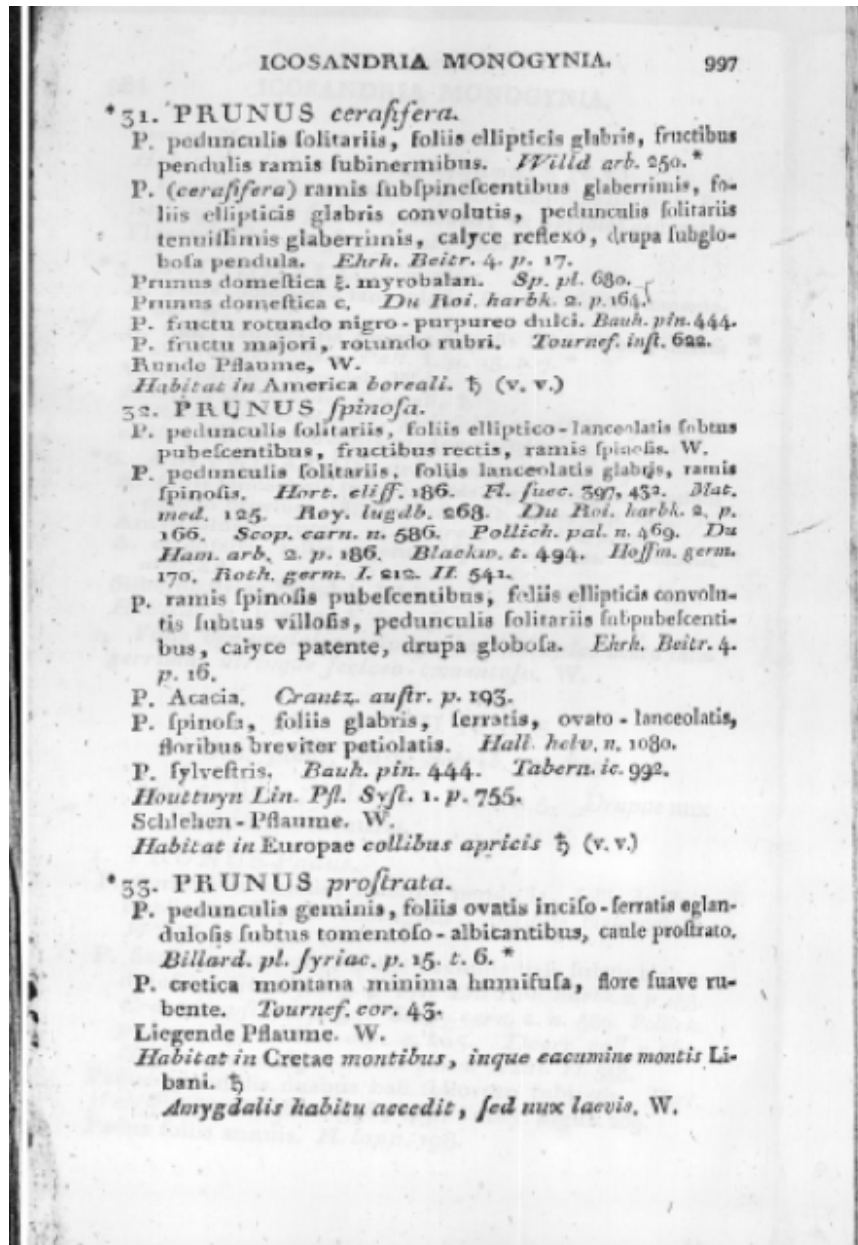
Ponadto zaplanowano oznaczenie ilości antocyjanów oraz garbników, ze względu na ich prozdrowotne właściwości. Natomiast antyodżywcze właściwości naparów postanowiono sprawdzić oznaczając zawartość szczawianów i sprawdzając, czy czas parzenia może mieć wpływ na ostateczną ich zawartość w spożywanym napoju.

# **I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA**



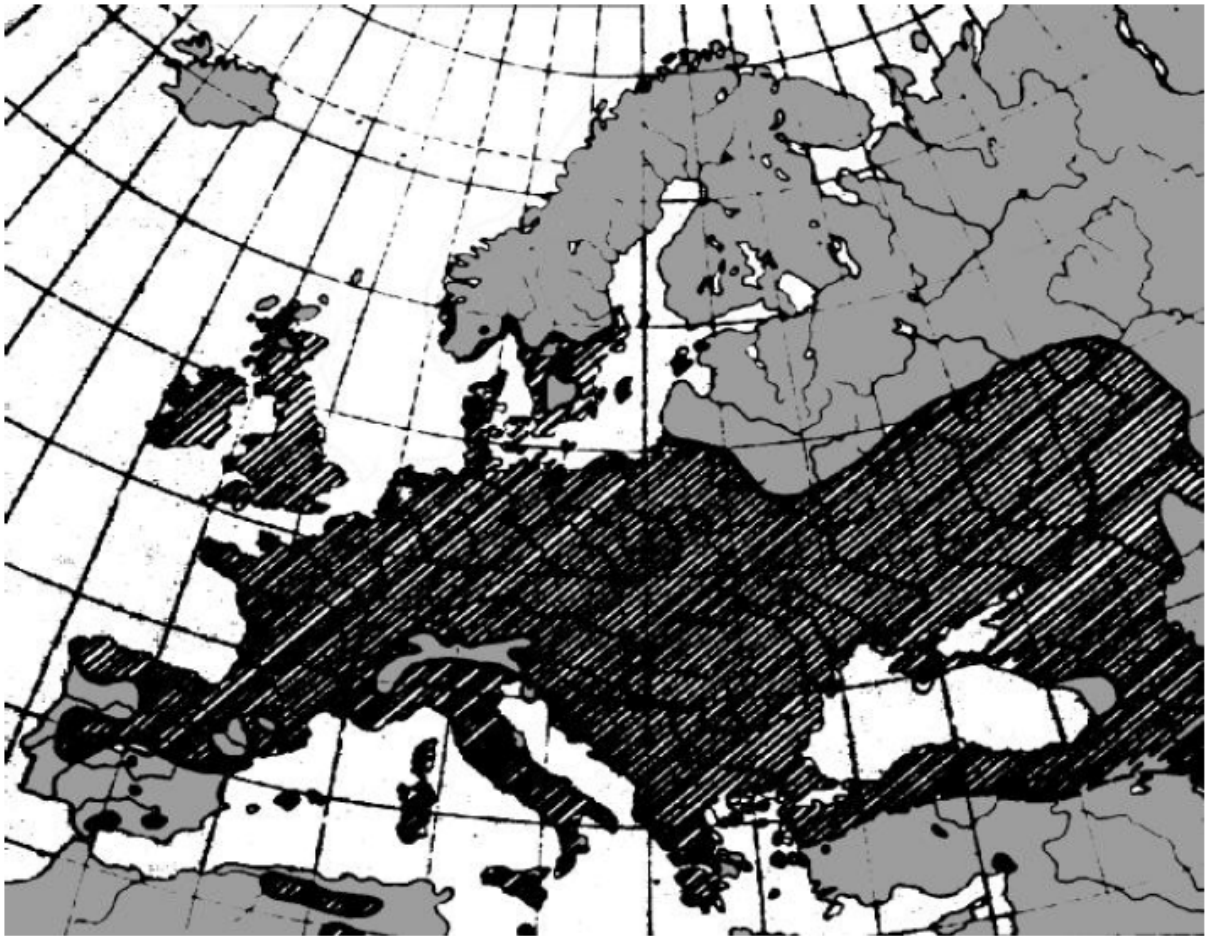
### 3. Tarnina – krzew z rodziny różowatych

Tarnina jest ciernistym krzewem wywodzącym się z rodziny różowatych. Pierwsze wzmianki o *Prunus spinosa* L. pojawiły się w XVIII wieku w pracach Linneusza, jednego z najwybitniejszych przyrodników. Na rys. 1 przedstawiono opis śliwy tarniny w jego dziele „Species plantarum” [7].



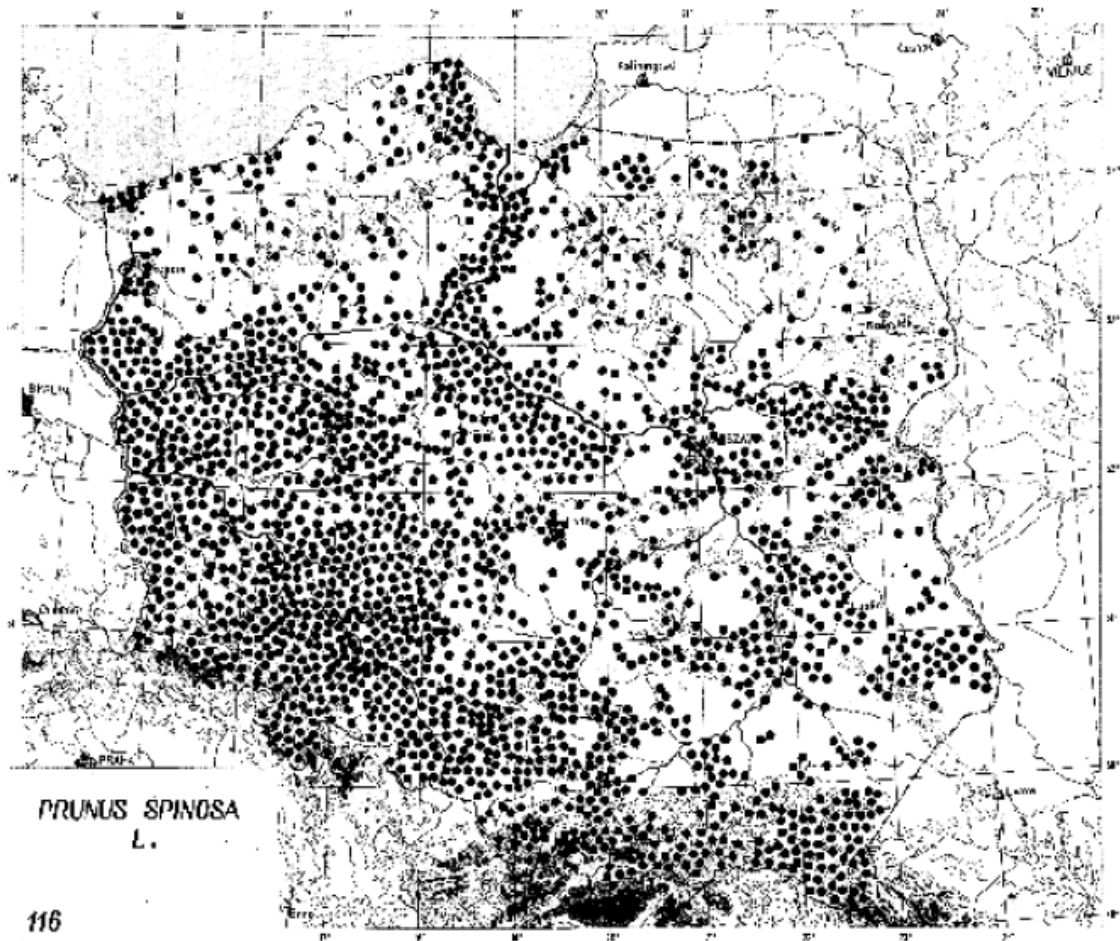
Rys. 1. Strona pracy Linneusza pt. "Species plantarum" (tom drugi, wydanie czwarte) zawierająca opis *Prunus spinosa* L. [7]

*Prunus Spinosa L.* rośnie bardzo powszechnie w całej Europie, północnej Afryce oraz Azji mniejszej. Rozmieszczenie tarniny przedstawiono na rys. 2 (obszar pokryty szrafem przedstawia miejsca występowania śliwy) [7].



Rys. 2. Rozmieszczenie *Prunus spinosa L.* w Europie i Azji (obszar pokryty szrafem) [7]

W Polsce tarnina występuje pospolicie, jedynie w północno-wschodniej części kraju występuje rzadko. Na rys. 3 przedstawiono jej rozmieszczenie w Polsce. Rośnie głównie na nizinach i w obszarach górskich do wysokości ok. 900 m.n.p.m. W Tarnowie krzewy tarniny można spotkać głównie w okolicach góry św. Marcina oraz na obrzeżach miasta, a także na placu przed Urzędem Miejskim przy ulicy Mickiewicza [1,8].



Rys. 3. Rozmieszczenie śliwy tarniny w Polsce (czarne kropki) [7]

### 3.1. Obecność tarniny w kulturze i wierzeniach

Śliwa tarnina od dawna znajduje miejsce w kulturze ludowej. W Europie, szczególnie zachodniej, używano ją w wielu obrzędach i gusłach ludowych. Przykładowo mitologia celtycka traktowała tarninę, jako święte drzewo, a w Irlandii jest ona do dzisiaj ważnym symbolem walki. Znane są ludowe powiedzenia związane z tarniną: „Tarnina kwitnie – będzie zimno” lub „Jak tarnina kwitnie, to i śniegiem sypnie”. Ma to związek z okresowymi spadkami temperatury w kwietniu, a nawet maju, czyli w okresie, w którym śliwa kwitnie. Twierdzi się również, że krzewy *Prunus spinosa* L. były natchnieniem dla artystów. Stan duchowego ożywienia twórczego spowodowany był kontrastem czarnych cierni z delikatnymi, białymi kwiatami przypominającymi zwiewny welon [9,10].

Tarnina według pierwotnych wierzeń posiadała właściwości magiczne, gdyż przeganiała złe duchy i przeszkadzała czarownicom w krzywdzącym działaniu. Przykładowo w Bułgarii panował zwyczaj wkładania tej rośliny do kominów w święta Bożego Narodzenia, aby zabezpieczyć dom przed wtargnięciem złośliwych wiedźm. Powodem przypisywania tej roślinie właściwości apotropiecznych była obecność kolców oraz wierzenia, że cierniowa korona Jezusa została wykonana właśnie z jej gałązek. Czyniło to ją wyjątkową rośliną, chroniącą przed złymi mocami. Jednak legenda poznańska głosi, że tarnina niesłusznie jest posądzana o bycie materiałem tworzącym koronę. Dlatego Bóg obsypał ją licznymi, śnieżnobiałymi kwiatami, aby ukazać jej „niewinność” [3,9,11].

Na Bałkanach, ze względu na niezwykłą siłę tarniny, ludzie zaszywali jej ciernie w różnych częściach odzieży, najczęściej osobistych, tak, aby mieć je zawsze przy sobie. W ten sposób przez cały czas byli chronieni przed demonami i czarami. Przed złymi mocami i urokami strzeżono przede wszystkim małe dzieci. Dlatego nad drzwiami i w oknach wieszano gałązki *Prunus spinosa* L., a Słowianie wszywali jej kolce w czapeczki ich pociech. W okolicach Chorwacji i Serbii domy, w których mieszkali ludzie opętani przez demony, maskowano gałęziami tarniny. Miało to zapobiec wydostaniu się złym mocom na zewnątrz. Tymczasem w Anglii w XVI i XVII wieku, czyli w czasach, kiedy polowano na czarownice, uważano, że tarnina jest ich narzędziem obrzędowym, dlatego ją tępiono lub wykorzystywano jako surowiec na stosy. Kroniki podają także, że Europejczycy w okresach panowania morowego powietrza czy zarazy barykadowali tarniną wejście do domu. Dodatkowym sposobem

na obronę przed złymi mocami były wykonane z niej płoty, spotykane w domostwach Słowian [3].

Dawniej wierzono, że złe moce najczęściej atakują w najważniejszych, przełomowych momentach w życiu człowieka. Takim momentem z pewnością jest ślub, dlatego w wschodnich krajach słowiańskich podczas nocy poślubnej, przy łóżku nowożeńców umieszczano gałązki tarniny. Miało to uchronić młode małżeństwo przed złym losem. W tym samym celu na Huculszczyźnie, młode dziewczyny w dzień świętego Jurija paliły ogniska i wkładały gałązki tarniny we wrota do zagrody. Z kolei młodzieńcy chodząc od jednego ogniska do drugiego, wybierali sobie pannę na przyszłą żonę. Od tego dnia dziewczęta spały nie w domu, lecz w stogu siana lub oborze czekając na przyście mężczyzny, któremu wpadły w oko [3].

Tarninę stosowano również w oczyszczających obrzędach, ponieważ uważano, że jej ciernie zatrzymują wszelakie zło, grzechy i nieczystości. Wierzono, że spalone z wierzchu gałązki lub żarzące się kawałki węgla były nadzwyczajnym apotropiejonem ze względu na ich doskonałą „czystość”. Dlatego panował zwyczaj palenia koło kościoła wielkosobotnich ognisk z tarniny. Powstałe węgielki wrzucano do wody, która została potem poświęcona przez kapłana. Taka woda chroniła przed złymi demonami, dlatego kropiono nią domy, zwierzęta a także ludzi. Natomiast gałązki, które się nie spaliły w Wielką Sobotę, należało włożyć pod dach w chacie. Miało to na celu uchronić dom przed pożarem. Z kolei w Limanowej, nie palono gałązek, lecz usiłowano ogrzać je w poświęconym, wielkosobotnim ognisku. Następnie wbijano je z palmą wielkanocną w pole, aby zabezpieczyć obsianą ziemię i dom przed burzami [3].

W rejonie Sanoka poświęcone gałązki tarniny wbijano w pole, na których zasiano zboże, gdyż wierzono, że wtedy będzie ono twarde oraz niewrażliwe na wiatr i nawałnice. Magiczną moc tarniny wykorzystywano również w celu ochrony przed gradem. W obszarach Zakliczyna i Dukli wierzono, że kij z tej rośliny nabiera wyjątkowej mocy, kiedy zostanie użyty do spłoszenia węża, który właśnie upolował żabę i wyssał z niej krew. Co więcej, wierzono, że takim kijem można sprowadzić burzę z gradem na sąsiada. Polski krajoznawca i przyrodnik, Bronisław Gustawicz pisał: *„Z patyczków tarniny robią krzyżyki, w Wielki Piątek gospodarz lub najstarszy w domu zatyka je przed wchodem słońca do ozimin, pokropionych poprzednio wodą święconą, aby burze gradowe nie niszczyły pól”* [3].

Słowianie sadzili cierniste krzewy tarniny na grobach osób, które popełniły samobójstwo. Miało to na celu powstrzymanie ich od straszenia ludzi żyjących.

Z Bułgarii natomiast wywodzi się przesąd, że podczas pogrzebu, należy wziąć do ust tarkę, co uchroni przed wypadaniem zębów [9,12].

Z tych właśnie powodów tarnina nie była niszczone przez ludzi. Wręcz przeciwnie, chętnie zostawiano ją w pobliżu zagród domowych oraz pól ze względu na jej magiczne właściwości, gdyż ludzie zawsze starali się chronić przed demonami, czarownicami i innymi złych mocami [3].

### **3.2. Tarnów – miasto, którego nazwa pochodzi od krzewu tarniny**

Pierwsza wzmianka o Tarnowie pojawia się w spisie dóbr Benedyktów Tynieckich z 1124 roku, sporządzonym przez Idziego, papieskiego legata. Te zapiski mówią, że końcem XI wieku w okolicach góry św. Marcina powstała wieś zwana Tarnowem. Założycielem miasta był prawdopodobnie Spycimir Leliwita, oddany rycerz króla Władysława Łokietka, wojewoda krakowski, protoplasta rodu Tarnowskich, pierwszy świecki dostojnik w Królestwie Polskim. Brał udział w bitwie pod Płowcami przeciwko Krzyżakom. Był także opiekunem syna Łokietka, Kazimierza Wielkiego. Na jego cześć jedna z tarnowskich ulic została nazwana imieniem Spytki z Melsztyna. Na rys. 4 pokazano najstarszą pieczęć Tarnowa, która przedstawia wizerunek założyciela miasta [13,14].



Rys. 4. Najstarsza pieczęć Tarnowa z wizerunkiem Spycimira [15]

Jan Długosz pisał o Spycimirze „był to mąż prawy, obrotnym wielki i doświadczony kraju miłośnik, pod którego sterem wszystkie sprawy królestwa szły szczęśliwie i za którego przezornym staraniem zebrane zostały wielkie bogactwa i napelniony skarb”. Spycimir w latach 1329-1331 wybudował na górze św. Marcina zwaną potocznie „Marcinka”, duży zamek w celach obronnych, a 7 marca 1330 roku otrzymał od króla „akt lokacyjny dla miasta Tarnów” przedstawiony na rys. 5. Jego kluczowy fragment brzmi: „na założenie i fundowanie miasta Tarnów od Władysława Łokietka króla polskiego Spycimirowi w roku Pańskim 1330 przyzwolony i dany” [16,17].



Rys. 5. Dokument lokacyjny miasta Tarnowa, 1330 rok [18]

Jan Curyło pisał o tym wydarzeniu w swoim dziele „Ballada herbowa”:

*„Spycimir w ogrodzie zastynał  
gdzie tarnina rosta  
Cierpki owoc jej granatowy  
zamieniony w „przednią piwnicę”  
zauroczył stół Łokietkowy  
i gród miastem wpisał w Metrycę”[15]*

Z tego względu tarnowianie w 2009 r. wybudowali Łokietkowi pomnik ku Jego czci, który przedstawiono na rys. 6 [19].



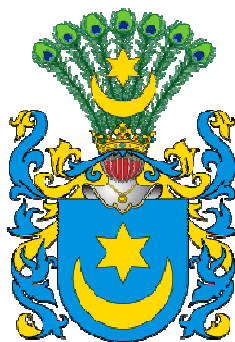
Rys. 6. Pomnik Władysława Łokietka na ul. Wałowej [20]

Tarnów jest miastem niezwykle urokliwym. O jego wdzięku decyduje osobliwy krajobraz, liczne zabytki oraz innowacyjna architektura. Unikalnym znakiem Tarnowa jest Starówka wraz z Katedrą i Ratuszem. Miasto szczyli się wybitnymi tarnowianami, do których należy Wielki Hetman Koronny - Jan Tarnowski, niezwykle wódz oraz teoretyk wojskowości, Józef Bem – wybitny generał znany ze swojego bohaterstwa podczas powstania listopadowego. Ponadto niezwykle ceniony jest Tadeusz Tertil – burmistrz miasta, który wpłynął na wiele ważnych inwestycji takich jak elektrownia, elektryczny tramwaj, wodociąg, nowy dworzec kolejowy, a dzięki uchwale Rady Miejskiej, której przewodniczył, Tarnów, jako pierwsze miasto w Polsce uwolniło się od obcych władz i wojsk po I Wojnie Światowej. Miasto jest również dumne z Jana Szczepanika zwanego polskim „Edisonem”, Romana Brandstaettera, który był wybitnym pisarzem i dramaturgiem oraz z księdza Michała Hellera – profesora nauk filozoficznych [21,22].



Skąd wzięła się nazwa miasta? Odpowiedź na to pytanie znajduje się w pracy pt. „Liber beneficiorum dioecesis cracoviensis” autorstwa Jana Długosza, który twierdzi, że nazwa Tarnowa ma związek z krzewami tarniny gęsto porastających znajdujące się w okolicy wzgórza. Znana jest też inna wersja, która mówi, że nazwa miasta łączy się rycerzem Tarnem, pierwszym właścicielem osady na terenie miasta. Jednakże pierwsza wersja znajduje więcej zwolenników. Potwierdza ją Stanisław Rospond, profesor Uniwersytetu Warszawskiego, a także Aleksander Brücker i Stanisław Szober, autorzy słowników etymologicznych. O pochodzeniu nazwy Tarnowa od krzewów tarniny wspomina również Stanisław Orzechowski w dziele „Żywot i śmierć Jana Tarnowskiego kasztelana krakowskiego, hetmana wielkiego koronnego” oraz Bartosz Paprocki w utworze „Gniazdo cnoty”. Dodatkowo o początkach Tarnowa, jego powstaniu i nazwie znane jest wiele legend i podań ludowych, przekazywanych ustnie, z pokolenia na pokolenie. Wiele z nich spisano, a część wciąż żyje w pamięci starszych mieszkańców Tarnowa [14,15,23].

Przykładowo legenda „Góra Świętego Marcina” opowiada o młodym rycerzu zwanym Spytko. Młodzieniec pewnego dnia wraz z całą gromadą myśliwych udał się na polowanie. Za cel obrano dorodnego łosia, który zaciekle uciekał przed pościgiem. Kiedy zwierze przepłynęło przez Dunajec, najstarszy sługa Derśław zachęcał Pana, aby zawrócić, gdyż robiło się coraz później, a po drugiej stronie rzeki teren był pełen zdradliwych bagien. Jednak narwany Spytko wyśmiał swojego sługę i ruszył sam w dalszy pościg. Derśław ruszył za rycerzem, a reszta drużyny została po drugiej stronie. Młody rycerz był bardzo porywczy, ale posiadał złote serce, dlatego był niezwykle szanowany. Jego ojciec był zaufanym współpracownikiem Władysława Łokietka, od którego za liczne zasługi otrzymał herb szlachecki, przedstawiony na rys. 7, zwany Leliwą, który przedstawiał gwiazdę umieszczoną nad złotym księżycem [24].



Rys. 7. Herb szlachecki Leliwa [25]

Mężczyźni ruszyli w dalszą gonitwę za łosiem, jednak powoli zapadał zmrok, więc Derśław coraz usilniej przekonywał rycerza do odwrotu. Zacięty Spytko nie miał zamiaru się poddawać. Nagle młodzieniec poczuł, że jego koń zapada się w grzęzawisko, Spytko był przerażony, ale na szczęście doświadczony Derśław pomógł mu wydostać się z bagna. Młodzieniec spuścił głowę i już nie sprzeciwiał się swojemu słudze. Derśław zaprowadził Pana na wzgórze, gdzie rozpalili ognisko i spędzili noc. Rano młodego rycerza obudziły odgłosy psów oraz koni. To była jego drużyna, która poprzedniego dnia została po drugiej stronie Dunajca. Zaniepokojeni, szukali od rana swoich towarzyszy. Spytko tymczasem rozglądał się po okolicy. Okazało się, że góra jest niezwykle urokliwa, ze względu na porastające jej zbocza zarośla tarniny obsypane śnieżnobiałymi kwiatami. Młody rycerz był oczarowany tym miejscem, a w jego głowie od razu zrodził się pomysł wybudowania dworu i kościoła. Derśław starał się jednak ochłodzić jego zapał. Wtedy stał się cud. Gromada ujrzała na rzece płynący kościół, który zatrzymał się właśnie przy wzgórzu. Spytko uznał, że to znak od samego Boga. W niedługim czasie, postawił ów kościół na górze, nadając mu imię świętego Marcina, a w jego sąsiedztwie wybudował okazały dwór. *„Miejsce to, ze względu na krzaki tarniny, tak pięknie zdobiące zbocza, nazwano Tarnowem, a ród Spytko zyskał miano Tarnowskich”* [24].

## 4. Morfologia śliwy tarniny

Morfologię śliwy tarniny przedstawia opis pokroju rośliny oraz budowy i ukształtowania jej organów roślinnych takich jak liście, kwiaty i owoce [26].

### 4.1. Pokrój tarniny

Tarnina jest ciernistym krzewem o wysokości 1–3 m. Tworzy gęste zarośla, które przedstawiono na rys. 8, często trudne do przebycia, z licznymi odrostami korzeniowymi. Zdarza się też, że występuje, jako małe drzewko do sześciu metrów wysokości [8,27].



Rys. 8. Krzewy tarniny w lecie [28]

Krótkopędy *prunus spinosa* L. osadzają się prostopadle do długopędu oraz posiadają liczne, drobne (do 2 mm) pąki kwiatowe. Młode pędy charakteryzują się filcowatym owłosieniem. Cecha ta zanika jednak z czasem, roczne pędy są już gładkie, o barwie od oliwkowozielonej lub brązowej. Natomiast jeszcze starsze są ciemnobrązowe i wyróżniają się obecnością delikatnych jasnych punktów. Na rys. 9 przedstawiono cierniste gałęzie tarniny, z których jest znana. Pąki kwiatowe ustawione są nad blizną liściową skrętolegle, po kilka obok siebie. Ich czerwonobrązowe łuski są zazwyczaj orzęsione lub owłosione. Korzenie tarniny rozrastają się płytko, zaraz pod powierzchnią ziemi na znaczne odległości [1,27,29,30,31].



Rys. 9. Cierniste gałęzie tarniny [32]

## 4.2. Liście tarniny

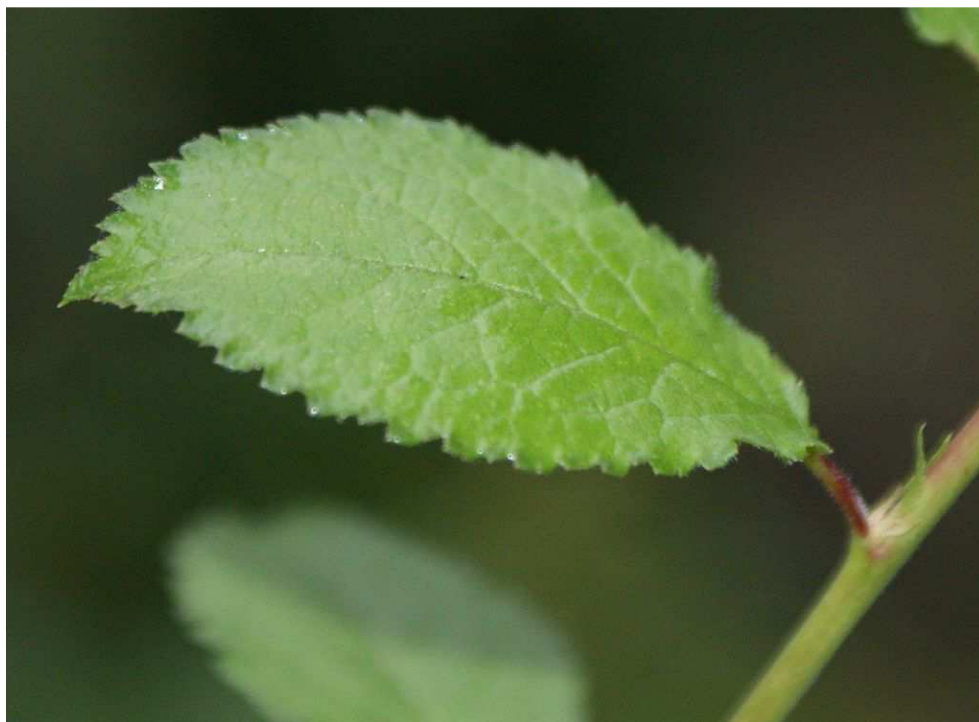
Liście tarniny z wierzchu są matowo ciemnozielone, natomiast ich spodnia część jest jasnozielona. Kształt blaszki najczęściej jest podłużnie eliptyczny, czasami odwrotnie jajowaty lub szeroko lancetowaty. Na rys. 10 przedstawiono liście śliwy o kształcie eliptycznym. Ukształtowanie jej brzegu wyróżnia się tym, że jego wycięcia są ostre, a wypukłości skośne. Takie liście określa się jako piłkowane lub delikatnie karbowane, a u nasady klinowate. Liście *prunus spinosa L.* są miękkie i tępo zakończone, osadzone skrętoległe. Długość blaszki liściowej waha się w granicach od 4 do 5 cm a szerokość od 1 do 2,8 cm [27,33].



Rys. 10. Liście tarniny - eliptyczne [32]

Liście tarniny we wczesnym okresie rozwoju są owłosione. Po pewnym czasie jednak tracą tę własność, ale ogonki i spód liści, głównie w okolicach nerwów, pozostają stale delikatnie omszone. Dodatkowo młodociane liście są lekko okrągłe, dopiero po pewnym czasie stają się spiczaste. Liścienie tarniny są natomiast łukowato wygięte [27,33].

Ogonki są bardzo krótkie, zwykle 0,1–0,2 cm długości, z wierzchu często są lekko zabarwione na czerwono. Dla rodziny różowatych (Rosaceae), do której należy tarnina, charakterystyczne jest występowanie tak zwanych przylistków. Oznacza to, że główna część liścia posiada wyrostki, które mogą być listkowate lub błoniaste. Na rys. 11 przedstawiono przylistki u *prunus spinosa L.* Są one wąskie i owłosione a na brzegach posiadają 5-cio milimetrowe gruczołowe ząbki [1,9,27].



Rys. 11. Liść tarniny z przylistkami [34]

Liście tarniny wykazują bardzo dużą zmienność, nawet dla tej samej rośliny. Inaczej wyglądają liście rosnące na długopędach i krótkopędach niż na cierniach [7].

### 4.3. Kwiaty tarniny

Kwiaty tarniny, które pokazano na rys. 12, są bardzo drobne (średnica do 1,5 cm) i śnieżno białe, co jest spowodowane brakiem jakiegokolwiek barwnika w komórkach płatków oraz obecnością licznych przestworów międzykomórkowych w bezbarwnym mezofilu. Pięknie pachną, są obupłciowe, owadopylne i miododajne. Na dnie kwiatowia można znaleźć tkankę wydzielniczą miodnika [27,32,35].



Rys. 12. Kwiaty tarniny [32]

Kwiaty tarniny wyrastają pojedynczo, ale bardzo gęsto. Czasami zdarza się, że na krótkopędach są osadzone po dwa, trzy do pięciu. Ich kielich dzieli się na 5 żółtawozielonych działek o długości 2-4 mm. Działki te są nagie oraz nieregularnie ząbkowane. Okwiat *prunus spinosa* jest podwójny i wolnopłatowy. W koronie znajduje się 5 płatków o długości 5-8 mm. Ich kształt określa się jako odwrotnie jajowaty z krótkim paznokciem. Posiadają do 20 pręcików zakończonych żółtymi lub czerwonymi pylnikami, osadzonych w 10-członowych okółkach. Mają 1 dolny słupek, w którym szyjka i zalążnia są nagie. Szypułka również jest naga. Jej długość to 4-6 mm, dlatego kwiaty określa się jako krótkoszypułkowe [32,36,37].

Tarnina należy do roślin, która bardzo obficie kwitnie, zanim na pędach pojawią się liście (rys. 13). Okres kwitnienia przypada na miesiące marzec – maj [37].



Rys. 13. Kwitnąca tarnina wczesną wiosną [32]



#### 4.4. Owoce tarniny – tarki

Owoce tarniny [rys. 14] należą to pestkowców, czyli owoców mięsistych, u których wyróżnia się trzy warstwy: zewnętrzna - skórka (egzokarp), środkowa – miąższ (mezokarp) i wewnętrzna – pestka (endokarp). Charakteryzują się kulistym lub jajowatym kształtem. Są nagie i oszronione. Ich kolor przejawia się od niebieskawoczarne do ciemnofioletowego. Owoce *prunus spinosa L.* są niewielkie, ich wymiary to 1–1,5 cm długości i 0,8–1,2 cm szerokości. Rosną na krótkich ogonach i są ustawione sztywno ku górze. W ich wnętrzu znajduje się jedna kulista pestka, na której powierzchni znajdują się liczne brodawki i podłużne żebra. Miąższ nie odchodzi od pestki, jest cierpki i kwaśny z powodu dużej zawartości garbników. Dlatego owoce tarniny są jadalne dopiero po pierwszych przymrozkach. Okres ich dojrzewania przypada na sierpień, ale wiszą one bardzo długo na krzewie, aż do zimy [1,8,9,27,33].



Rys. 14. Owoce tarniny – tarki [38]

#### 4.4.1. Cechy fitochemiczne owoców tarniny

Owoce tarniny charakteryzują się dużą zawartością wody, są bogate w węglowodany, głównie monosacharydy, a w szczególności glukozę, a także pektyny. Z tego względu ich wartość energetyczna jest duża. W tab. 1 zamieszczono dokładne wartości składników odżywczych owoców. W 100 g świeżych terek znajduje się ok. 61% wody. Zawartość białka i tłuszczów jest niewielka i wynosi odpowiednio około 3g i 2g w 100 g suszonych owoców. W tłuszczach terek przeważa kwas oleinowy, występuje także mniejsza ilość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie kwas linolowy. Tarki zawierają również dość dużo soli mineralnych (około 6,6%). Wartość energetyczna 100g suszonych terek wynosi ok. 380 kcal [39].

Tab. 1. Zawartość wody (g/100 g świeżych owoców) i składników odżywczych (g/100 g suchej masy) w owocach tarniny [39]

<b>SKŁADNIK</b>	<b>ZAWARTOŚĆ [g/100 g owoców]</b>
<b>woda</b>	60,86 ± 1,69
<b>węglowodany</b>	88,51 ± 2,24
<b>białka</b>	2,86 ± 0,03
<b>tłuszcze</b>	1,98 ± 0,32
<b>sole mineralne</b>	6,65 ± 2,03

Owoce tarniny mimo tego, że charakteryzują się cierpkim i kwaśnym posmakiem, zawierają najwięcej cukrów spośród owoców leśnych. Szczegółową zawartość polisacharydów zamieszczono w tab. 2. Powodem gorzkiego smaku są duże ilości garbników (1,7%) oraz kwasów organicznych (2,5–2,6%). W ich składzie znajdziemy również błonnik (2,4%), sterole oraz flawonoidy, głównie antocyjany i kamferol [5,45,46,47,48,49].

Tab. 2. Zestawienie zawartości cukrów (g/100 g suchej masy) w składzie owoców tarniny [39]

<b>SKŁADNIK</b>	<b>ZAWARTOŚĆ</b>
<b>Fruktoza</b>	6,95 ± 0,46
<b>Głukoza</b>	29,84 ± 1,49
<b>Sacharoza</b>	0,27 ± 0,03
<b>Wszystkie cukry</b>	37,06 ± 1,92

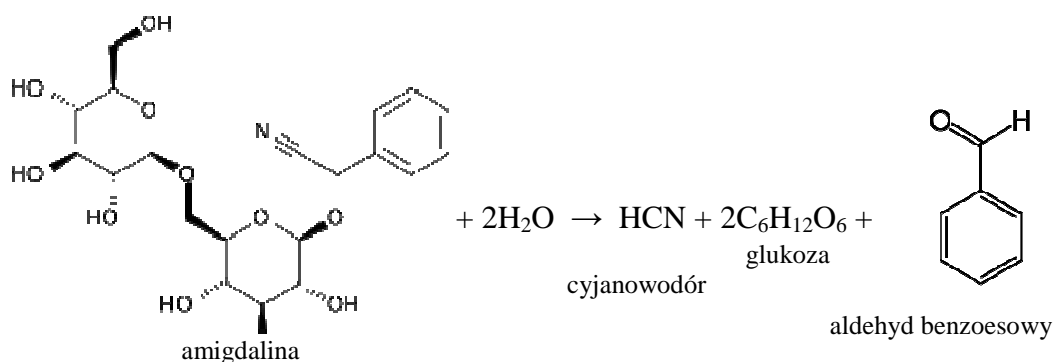
Tarki są ponadto bogate w witaminę C oraz E (tokoferole) oraz w bardzo małych ilościach w  $\beta$ -karoten. Dokładne ich zawartości zestawiono w tab. 3 [39].

Tab. 3. Zestawienie zawartości tokoferoli, kwasu askorbinowego i karotenoidów (mg/100 g suchej masy) owoców tarniny [39]

<b>SKŁADNIK</b>	<b>ZAWARTOŚĆ</b>
<b><math>\alpha</math>-Tokoferol</b>	7,18 ± 0,34
<b><math>\beta</math>-Tokoferol</b>	0,06 ± 0,01
<b><math>\gamma</math>-Tokoferol</b>	1,91 ± 0,28
<b><math>\delta</math>-Tokoferol</b>	0,10 ± 0,01
<b>Wszystkie tokoferole (witamina E)</b>	9,25 ± 0,64
<b>Kwas askorbinowy (witamina C)</b>	15,69 ± 0,53
<b><math>\beta</math>-Karoten</b>	0,78 ± 0,01

#### 4.4.2. Właściwości trujące pestek owoców tarniny

Nasiona tarniny zawierają duże ilości glikozydów cyjanogennych, głównie amigdalinę i prunazynę oraz występującą w znacznie mniejszej dawce sambunigrinę. Związki te są prekursorem cyjanowodoru oraz aldehydu benzoowego. Cyjanoglikozydy ulegają hydrolizie pod wpływem enzymu  $\beta$ -glukozydazy do cukru i cyjanohydrynu. Następnie inny biokatalizator, konkretnie nitrylaza, rozkłada cyjanohydryny do toksycznego cyjanowodoru i związków karbonylowych. Uwalnianie kwasu pruskiego w wyniku hydrolizy amigdaliny przedstawiono na rys. 15 [50,51,52].

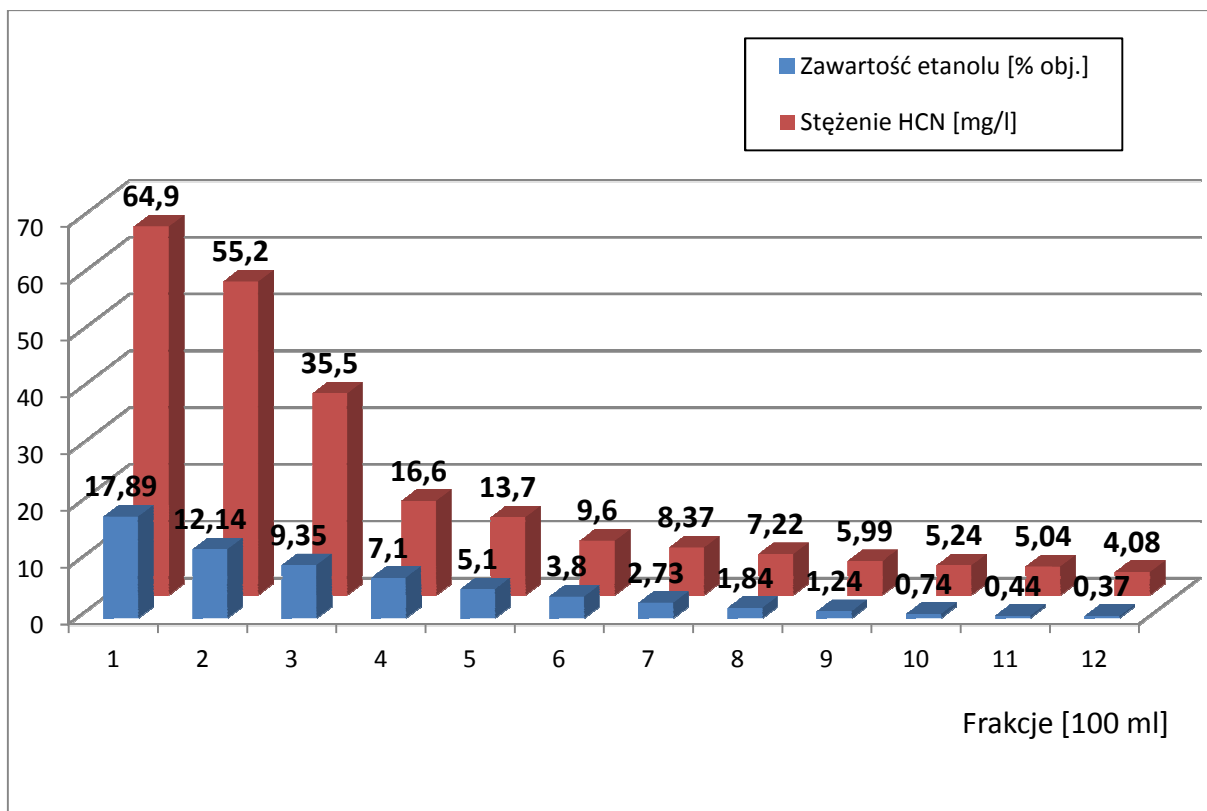


Rys. 15. Rozkład amigdaliny z wydzieleniem cyjanowodoru [52]

Kwas pruski jest silną trucizną, ponieważ zakłóca proces oddychania poprzez blokowanie oksydazy cytochromowej. Na szczęście HCN blokuje enzym odwracalnie, dzięki czemu można uratować zatrutych tym związkiem. Na początku zatrucia cyjanowodorem występuje spore niedotlenienie tkanek, po czym pojawiają się zmiany zwyrodnieniowe w układzie nerwowym. Z powodu niewykorzystywania przez komórki dostarczanego im tlenu, krew żylna staje się jasnoczerwona. Jest to najbardziej widoczny symptom zatrucia. Związek ten wiąże się również z hemoglobina i mathemoglobina, co jest wykorzystywane w leczeniu zatrucia. Uważa się także, że HCN działa mutagennie i teratogennie powodując przykładowo niską wagę u nowonarodzonych dzieci [53].

Dodatkowo cyjanowódór jest prekursorem karbaminianu etylu, który jest podejrzewany o właściwości rakotwórcze. Związek ten dostaje się do organizmu zarówno przez przewód pokarmowy, jak i przez skórę, wchłania się niezwykle szybko i praktycznie całkowicie. Może wywołać uszkodzenia nerek i wątroby, spowodować krwotoki, wymioty a nawet śpiączkę i zaburzenie potencji u mężczyzn [50,54].

Dawka śmiertelna kwasu pruskiego dla człowieka wynosi 50 – 60 mg. Z tego powodu jego zawartość w produktach konsumenckich jest ściśle normowana. Polska dopuszcza maksymalnie 3 mg HCN w wódkach, natomiast Unia Europejska w swoich przepisach podaje, że dopuszczalna ilość cyjanowodoru w wyrobach alkoholowych produkowanych z owoców wynosi 10 mg na litr spirytusu. Dlatego stosuje się różne sposoby, aby ograniczyć ilość tego toksycznego związku w wyrobach z tarniny. Zaleca się wykorzystywanie owoców nie za bardzo dojrzałych, bez zanieczyszczeń i jakichkolwiek uszkodzeń. Największy wpływ na powstawanie cyjanowodoru mają pestki, ich ilość oraz postać, dlatego podczas obróbki terek należy zapobiegać ich uszkodzeniom. Dodatkowym sposobem ograniczającym ilość powstającego kwasu pruskiego jest dodawanie do zacieru owocowego kwasu fosforowego(V) lub siarkowego(VI), jest to tak zwana „kwaśna ochrona”. Stosowanie lepszych drożdży gorzelnicznych również ma wpływ na zredukowanie ilości cyjanków w produktach alkoholowych. Nie bez znaczenie jest także sposób prowadzenia destylacji. Zauważono, bowiem, że alkohole po dwukrotnej destylacji w swoim składzie gromadzą więcej szkodliwego cyjanowodoru niż po jednokrotnej prowadzonej w kolumnach z odpowiednim wypełnieniem. Powodem jest przechodzenie kwasu pruskiego do każdej frakcji, mimo jego niskiej temperatury wrzenia. Dokładne wartości HCN w poszczególnych frakcjach przedstawiono na rys. 16 [54 ].



Rys. 16. Zawartość HCN w etanolu we frakcjach odbieranych podczas destylacji zacieru taminowego[55]

Należy wspomnieć również, że glikozydy cyjanogenne mogą być uznawane jako pozytywny składnik terek, ale tylko i wyłącznie w ściśle sprecyzowanych ilościach. Rozkład amigdaliny wywołuje bowiem przyjemny zapach migdałów, który pochodzi od powstającego aldehydu benzoowego, co korzystnie wpływa na cechy sensoryczne napoi alkoholowych i innych wyrobów [54].

## 5. Zastosowanie tarniny

Tarnina jest szeroko wykorzystywana w różnorodnych gałęziach gospodarki. Stosuje się ją do obsadzania stoków i nasypów. Słowianie sadzili ją wokół swoich grodów, chroniąc je przed napaścią, bo świetnie nadaje się również na żywopłoty. Ze względu na jej pięknie kwitnienie w okresie wczesnowiosennym można ją wykorzystywać jako element ozdobny w ogrodach. Drewno tarniny charakteryzuje się dużą twardością i wytrzymałością, dlatego stosowane jest do produkcji różnych wyrobów np. lasek. Już od wieków znane są jej właściwości lecznicze, dlatego obecnie wykorzystywana jest w największym stopniu jako surowiec zielarski [9].

Wiadomo, że z *Prunus spinosa* wywodzi się *Prunus domestica*, co oznacza, że tarnina jest „siostrą” śliwy domowej. Dlatego jest ona pomocna w hodowli nowych, coraz lepszych odmian śliw ze względu na szeroki zasięg i duże zróżnicowanie genetyczne. Obecnie dąży się do stworzenia użytkowych gatunków bardziej odpornych na mróz, patogeny i szkodniki [9].

### 5.1. Roślina lecznicza – surowiec zielarski

Tarnina należy do roślin leczniczych. Pierwsze wzmianki o niej pojawiły się już w pracach ucznia i przyjaciela Arystotelesa, Teostrasta z Eresos pod tytułem „O badaniu roślin” i „O pochodzeniu roślin”. Najcenniejsze i najczęściej stosowane są jej owoce *Fructus Pruni spinosae* i kwiaty *Flos Pruni spinosae*. Zastosowanie w fitoterapii znalazły także kora *Cortex Pruni spinosae* i liście *Folium Pruni spinosae* [2,56].

Owoce tarniny do celów zdrowotnych należy zbierać w miesiącach sierpień – wrzesień. Wtedy są dobrze dojrzałe, ale niezbyt miękkie i zawierają najwięcej aktywnych składników. Zaleca się je strząsać z krzewów. Następnie suszy się je w suszarni ogrzewczej, początkowo utrzymując niskie temperatury, które są stopniowo podnoszone aż do 60°C. Z 1 kg owoców powstaje około 300 g suszu [57,58].

Tarki stosuje się jako środek przeciwbiegunkowy ze względu na dużą zawartość garbników o działaniu ściągającym, pektyn, które mają właściwości zapierające oraz osłaniające a także antocyjan posiadających odtruwającą aktywność. Dlatego można je podawać małym dzieciom w przypadku biegunek o łagodnym przebiegu. Oprócz właściwości przeciwbiegunkowych, tarki działają przeciwbakteryjnie, przeciwzapalnie oraz są wartościowymi owocami dietetycznymi. Pobudzają układ pokarmowy

i oddechowy oraz wpływają na lepsze samopoczucie, dzięki obecności niewielkiej ilości amigdaliny (w większych ilościach uważana jest za trującą). Podaje się je w przypadku stanów nieżytowych żołądka oraz jelita cienkiego [59,60].

Natomiast zbiór kwiatów przypada na kwiecień i maj. Powinno się je zbierać po wyschnięciu rosy, ponieważ wilgoć powoduje ich ciemnienie. Proces ich suszenia przebiega bardzo szybko w naturalnych, przewiewnych suszarniach, gdzie rozkładane są cienką warstwą w cieniu. W przypadku chłodnej, deszczowej pogody korzysta się z suszarni ogrzewczej, gdzie temperatura suszenia może wynieść maksymalnie 35°C. O właściwym wysuszeniu kwiatów świadczy zapach migdałów oraz szarawobiała lub kremowa barwa płatków. Z 1 kg kwiatów powstanie około 200g suszu [57,58,59].

Kwiaty tarniny, w przeciwieństwie do owoców, działają napotnie i słabo przeczyszczająco, dlatego znalazły zastosowanie w przypadku częstych zaparć. Dodatkowo mają właściwości uszczelniające i przeciwkrwotoczne, gdyż uelastyczniają naczynia włosowate. Działają moczopędnie, dzięki czemu ułatwiają pozbycie się szkodliwych produktów metabolizmu oraz nadmiaru jonów sodu. Napary z kwiatów zalecane są w stanach zapalnych dróg moczowych, kamicy nerkowej i moczowej oraz prostaty. Można je również stosować zewnętrznie do irygacji, najczęściej do płukania pochwy, jelit oraz innych jam ciała, a także w celu zwalczania wyprysków i nieczystości skórnych [58,61].

W celach leczniczych wykorzystuje się również korę tarniny. Sporządzony z niej odwar stosuje się jako płukanki w zapaleniach gardła, jamy ustnej i dziąseł. W dawnych czasach natomiast stosowano wyciąg z kory, który pomagał w leczeniu ostrej, tropikalnej choroby malarii, a kąpiel w odwarze z korzeni i kory służyła do złagodzenia dolegliwości kobiecych [56].

Lecznicze właściwości tarniny wykorzystywane są przez firmy farmaceutyczne. Przykładowo Herbapol produkuje napój witaminowy dla dzieci Tarnavit, gdyż syrop sporządzony z tarniny jest bardzo smaczny. Naukowcy z Hiszpanii donoszą, że alkoholowy lub wodny wyciąg z gałązek śliwy tarniny pomaga w obniżeniu ciśnienia tętniczego krwi. Informacje te jednak wymagają jeszcze potwierdzenia. Co więcej, tarnina znalazła także zastosowanie w homeopatii przy leczeniu nerwobólów i bólów głowy oraz niedomogi mięśniowej [56,59].

Najnowsze badania donoszą, że spożywanie owoców tarniny zmniejsza ryzyko raka oraz chorób sercowo-naczyniowych. Ich działanie ochronne przypisywane jest dużej zawartości przeciwutleniaczy, głównie witaminy C, witaminy E,  $\beta$ -karotenu



a także obecności związków fenolowych. Zbadano również antybakteryjne właściwości tej rośliny. Okazało się, że metanolowy wyciąg z nasion tarniny działa zabójczo na *Citrobacter freundii*, *Lactobacillus plantarum* oraz *Staphylococcus ureus*. Inne badania pokazują także, że jest aktywna przeciwko patogenom przenoszonym drogą pokarmową takim jak *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis* oraz *Bacillus cereus* oraz przeciwko grzybom, konkretnie *Candida albicans* [39,62,63,64].

### **5.1.1 Herbatka „Tarninówka”**

Nazwa miasta Tarnów utożsamiana jest z krzewami tarniny obrastającymi wzgórze Marcinka. Owoce tarniny cenione za swoje właściwości wykorzystywane są w celach leczniczych od dawna. Powstał zatem pomysł promowania naszego miasta z wykorzystaniem tego owocu. Kilka lat temu pojawiła się „Tarninówka”, jako nowy gadżet turystyczny. Jest to tarnowska herbata z tarniny.

Na opakowaniu, przedstawionym na rys. 17, widnieje wyjaśnienie jej powiązania z miastem. Otóż „*Nazwa miasta Tarnów według kronikarza Jana Długosza pochodzi od krzewów tarniny, gęsto porastających pobliską Górę św. Marcina. Założyciel Tarnowa, Spycimir, wybudował zamek wśród krzewów tarniny. W zamkowych piwnicach leżakowały wina i nalewki z granatowych owoców. Do dzisiaj krzewy tarniny rosną w pobliżu ruin zamku*”. Herbatę produkuje zakład na Podlasiu wykorzystując tarki z dodatkiem kwiatów hibiskusa [4,19].



Rys. 17. Herbata "Tarninówka" [65]

W 2007 roku „Tarninówka” została wyróżniona podczas ogólnopolskiego konkursu organizowanego przez Polską Organizację Turystyczną „Turystyczna Pamiątka z Regionu”. Herbatka została nagrodzona w kategorii „wytwory sztuki kulinarnej oraz regionalne przysmaki o unikalnej recepturze”. Mieszkańcy oraz turyści mogą ją kupić w Tarnowskim Centrum Informacji. Po osiągniętym sukcesie stała się najchętniej kupowaną pamiątką. Napój jest także serwowany w wielu kawiarniach i restauracjach w mieście w ramach inicjatywy „Tarnowski Smak”. Herbata z tarniny, z powodu obecności dużej ilości garbników oraz antocyjanów w tej roślinie, ma charakterystyczny smak, barwę oraz aromat. W restauracjach pojawiła się także nowa, letnia wersja herbatki – „Ice Tarninówka”, która jest szczególnie polecana w upalne dni, gdyż doskonale chłodzi oraz dodaje energii. Do chłodnego napoju często dodawany jest sok pomarańczowy lub malinowy [4,66,67].

Oprócz walorów smakowych, napój ten ma wiele właściwości leczniczych, przede wszystkim poleca się go osobom często chorującym na wzmocnienie naturalnej odporności, pracującym umysłowo oraz wyczerpanym. Dodatkowo oczyszcza organizm z szkodliwych metabolitów, reguluje pracę żołądka oraz jelit. Tarnina należy do najzdrowszych dzikich owoców, ze względu na dużą zawartość witaminy C oraz witaminy E, a także soli mineralnych takich jak wapń, magnez, fosfor, żelazo. Ponadto jest bogata w kwasy organiczne, pektyny i antocyjany [4,19,67].

### 5.1.1.1. Właściwości odżywcze i antyodżywcze herbat

Kwas szczawiowy należy do substancji antyżywniowych. Znajduje się głównie w produktach pochodzenia roślinnego, gdzie występują w formie soli. Największe ilości szczawianów znajdziemy w rabarbarze, szczawie i szpinaku, a także w używkach takich jak kawa czy herbata. Zazwyczaj większe ilości kwasu szczawiowego zawierają liście oraz ogonki liściowe. Z nich właśnie otrzymuje się przede wszystkim popularne herbaty [68,69].

Przeciętny konsument do nazwy „herbata” przyporządkowuje wiele napojów, począwszy od tradycyjnej herbaty czarnej oraz zielonej, a kończąc na wszelakich naparach ziołowych czy owocowych. Polska plasuje się w pierwszej dziesiątce krajów o największym spożyciu herbaty. Główny Urząd Statystyczny podaje, że przeciętna osoba spożywa 0,07 kg herbaty na miesiąc. Spożywanie różnorodnych naparów niesie wiele korzyści dla zdrowia człowieka, jednak należy pamiętać, że w swym składzie zawierają także wiele antyodżywczych substancji, przede wszystkim wspomniany kwas szczawiowy, który tworzy trudno rozpuszczalne sole ze składnikami mineralnymi, utrudniając w ten sposób ich przyswajanie. Na jego zawartość w napojach herbacianych wpływa wiele czynników takich jak metoda przetwarzania liści oraz ich rozmiar, okres zbioru, a także region ich pochodzenia [69,70].

Nadmiar szczawianów w ludzkim organizmie przyczynia się do wielu schorzeń takich jak różnorodne stany zapalne, obniżenie żywotności plemników oraz wytrącanie się kryształów szczawianu wapnia, prowadzące do kamicy nerkowej. Uważa się, że kamienie nerkowe w 75% składają się właśnie z tego związku, którego głównym źródłem w diecie chorego jest herbata oraz kawa. Znane jest także toksyczne działanie kwasu szczawiowego poprzez wiązanie jonów wapnia w płynach ustrojowych. Ostre zatrucie szczawianem wapnia objawia się biegunką, nudnościami, wymiotami, szczękociskiem, ślinotokiem oraz ostrą niewydolnością nerek i zmniejszeniem diurezy. Dawka śmiertelna tego związku wynosi 4–5 g [68,69,70,71].

Uważa się, że przewód pokarmowy wchłania wyłącznie 6–14% soli kwasu szczawiowego. Jednak ze względu na szkodliwe działanie szczawianów dozwolona norma ich spożycia wynosi 250 mg na dobę, a u osób ze skłonnością do tworzenia kamieni nerkowych 40–50 mg/dzień. Dodatkowo warto spożywać produkty bogate w wapń, najlepiej w ilości 150 mg na jeden posiłek, gdyż minerał ten wiąże wolne szczawiany [69,70].

## 5.2. Roślina jadalna

Już w starożytności tarnina była powszechnie zbierana w celach żywnościowych, zwłaszcza w okresach głodu. W dawnym czasie jej owoce były często spożywane jako przekąska w czasie pracy na polu, w lesie, czy podczas wypasu bydła. Ponadto matki zmuszały swoje dzieci do jedzenia surowych, ale dobrze dojrzałych terek, z powodu przekonania o ich zdrowotnych właściwościach [39,72].

W kuchni szczególnie wykorzystywane są owoce - tarki. Ważny jest czas ich zbioru, gdyż zawierają one bardzo dużo garbników, co jest przyczyną ich cierpkiego smaku. Dlatego należy je zebrać dopiero po pierwszych przymrozkach, późną jesienią, co spowodują utratę gorzkawo - kwaśnego posmaku. Wtedy mogą być wykorzystywane do produkcji przetworów takich jak dżemy, konfitury, galaretki, kompoty, soki, zupy owocowe a także marynaty w occie. Wyroby z terek charakteryzują się ostrym smakiem i lekkim aromatem [2,9].

Jednak w największym stopniu tarnina jest wykorzystywana do produkcji różnego rodzaju alkoholi. W Polsce największym zainteresowaniem cieszy się tarniówka – nalewka z terek. We Francji produkuje się z nich likier „prunelle”, w Rosji wódkę owocową i wina. W Anglii znana jest wódka destylowana z owoców, które już przefermentowały oraz nalewka o specyficznym aromacie zwana „sloe gin” lub „rum-punk”, natomiast w Turcji drink o nazwie „hoşaf”. Z kolei hiszpańska prowincja Navarra specjalizuje się w produkcji likieru „pacharán” [2,9,47,63].

Dodatkowo marynowane tarki mogą być wykorzystywane, jako zastępstwo oliwek. Można je również dodawać do ciast i bigosu zamiast śliwek domowych. Liście tarniny dodane do herbaty, nadadzą jej specyficznego aromatu. Zwyczaj ten jest praktykowany głównie w Rosji [9,72].

### **5.3. Roślina o znaczeniu krajobrazowym**

Tarnina należy do roślin dekoracyjnych. Jej krzewy kwitną w kwietniu i maju, zanim pojawią się liście, dlatego wyglądają jakby były oprószone śniegiem. Właśnie to sprawia, że tarnina stanowi wyjątkowy walor krajobrazowy [73].

Z łatwością można ją sadzić w ogrodach i na działkach, gdyż ma małe wymagania. Rośnie na glebach średnio bogatych w składniki odżywcze, preferuje wapienie i margle, a jej jedynym wymaganiem jest odpowiednie nasłonecznienie. Krzewy nie muszą być przycinane. Jedynym kłopotem są okazałe odrosty korzeniowe, które należy systematycznie usuwać. Zalecane jest także likwidowanie chwastów z otoczenia oraz nawożenie co kilka lat, najlepiej kompostem lub obornikiem [6,74,75].

#### **5.3.1. Góra św. Marcina porośnięta tarniną**

Góra świętego Marcina, popularnie nazywana przez tarnowian „Marcinką”, znajduje się w południowo – wschodniej części miasta, w odległości ok. 2 km od starego śródmieścia. Na jej terenie znajduje się restauracja, park rowerowy, plac zabaw, basen oraz pomnik upamiętniający egzekucję harcerzy w 1939 roku. Górę porasta piękny las, gdzie można zaczerpnąć chwilę odpoczynku w trakcie zwiedzania okolicy, a zbocza wzgórza zdobią gęsto porośnięte krzewy tarniny, od której pochodzi nazwa Tarnowa [15,76].

„Marcinka” jest znakomitym punktem widokowym, doskonale widać z niej piękną panoramę miasta oraz Płaskowyż Tarnowski, Pogórze Karpackie i dolinę Dunajca. Na górze znajdują się ruiny zamku, które przedstawiono na rys. 18, wybudowanego w 1330 roku przez założyciela Tarnowa, Spycimira z Melsztyna. Potężna budowla w ciągu następnych lat była własnością Tarnowskich, Ostrogskich, Zasławskich, Zamojskich oraz Sanguszków. Prawdopodobny wygląd zamku znajduje się na rys. 19 [77].



Rys. 18. Ruiny zamku [79]



Rys. 19. Prawdopodobny wygląd zamku [80]

Ostatni właściciel zamku, Roman Sanguszko w 1938 roku przekazał górę św. Marcina mieszkańcom w celu stworzenia w tym miejscu parku miejskiego na cześć dwudziestej rocznicy odzyskania niepodległości przez Polskę. W ciągu wielu lat, gród odwiedziło wiele ważnych osobistości. Do najdostojniejszych gości zamku należą: Kazimierz Wielki, Władysław Jagiełło, Zygmunt Stary, Bona Sforza oraz Jan Kochanowski, Mikołaj Rej, Stanisław Orzechowski, Andrzej Frycz Modrzewski i Łukasz Górnicki. W zamku schronienia szukał również Jan Zapola, król Węgier, ukrywający się z powodów politycznych [77,78].

Obecnie górę chętnie odwiedzają mieszkańcy Tarnowa, ze względu na piękny krajobraz i widoki oraz tajemnice i legendy owiane wokół zamku. Wiele z nich mówi, że w ruinach wciąż ukryte są drogie skarby. „Marcinka” gromadzi także tłumy ludzi podczas organizowanych co roku imprez takich jak „Zamkownia”, kiedy to prezentowane są pokazy walk rycerzy, a także rowerowe zawody, których wygraną jest Puchar Tarnowa MTB. Schodząc w stronę Zawady, warto zajrzeć do kościółka pod wezwaniem św. Marcina. W kościele znajduje się ogromny łańcuch z kłódką. Podobno wykonał ją ślepy pastuszek, po czym zamknął ją tak dokładnie, że do dnia dzisiejszego nikt nie potrafił jej otworzyć. Legendy podają, że w kościele św. Marcina pierwszą mszę odprawiał sam biskup Stanisław ze Szczepanowa. Inne podania mówią, że nauczał w niej św. Wojciech, a Bolesław Śmiały ukrywał się w nim po zabiciu świętego Stanisława [14,15,78].

Zamek na „Marcince” stał się źródłem natchnienia dla wielu wybitnych poetów. W poemacie „Pacholę hetmańskie” autorstwa Wincentego Pola znajdziemy wiersz opisujący Zamek Tarnowski. W dziele tym dworzanin Wielkiego Hetmana Koronnego podaje, że zamek składał się z trzech dziedzińców, jeden dla chorągwi hetmańskiej, drugi dla dworzan, a trzeci nazywany „smoczą jamą” dla psiarni, łowców i czeladzi zamkowej. W wierszu znajdziemy także opis kaplicy znajdującej się na zamku oraz skromnie wyposażonej komnaty Jana z Tarnowa. Na środku pokoju znajdował się marmurowy stół, na którym położony był krzyż, brewiarz i puchar wykonany z rogu tura. Mieściło się w nim również żelazne łóżko, nad którym zawieszona była złota tarcza i rycerska zbroja oraz pulpit do pisania wraz z świecą i pieczęcią. Najwartościowszy był jednak skarbiec pełny „przedziwnych drogości” [21].

Z „Marcinką” wiąże się kilka intrygujących ciekawostek. Z okresu I wojny światowej znana jest wróżba, która mówiła, że „Polska zmartwychwstanie wtedy, gdy krew z Dunajca dopłynie do stóp kościoła na Górze św. Marcina”. Przepowiednia ta sprawdziła się w maju 1915 roku, kiedy nad Dunajcem został przełamany front rosyjski, a krew rannych popłynęła rzeką na Górę św. Marcina. Jan Leniek w dziele pt. „Dzieje miasta Tarnowa” opisuje miasto na górze, które zapadło się nagle pod ziemię i nie pozostał po nim żaden znak. Jeszcze inne podania mówią, że pierwszymi mieszkańcami góry byli ludożercy [15].

Dzisiaj góra św. Marcina jest jednym z najchętniej zwiedzanych miejsc w Tarnowie. Turystów oraz lokalnych mieszkańców przyciągają głównie ruiny Zamku Tarnowskich, z których można zobaczyć panoramę miasta oraz okolicznych miejscowości, a także możliwość odpoczynku w rozległym parku.

## 5.4. Inne zastosowania

Krzew tarniny ze względu na mnóstwo cennych właściwości znalazł wiele zastosowań. Poniżej przedstawiono przykładowej z nich:

- Roboty tokarskie - drewno tarniny charakteryzuje się dużą twardością, zwięzłą budową i brunatnoczerwonym kolorem. Młode gałązki służą do wyrobu cybuch, lasek, stempli do strzelb oraz raków tj. kolców mocowanych do butów w celu ułatwienia poruszania się na śniegu. W Irlandii tarnina służy do produkcji lasek o charakterystycznym kształcie zwanych shillelagh [rys. 20] [60].



Rys. 20. Shillelagh - tradycyjne laski irlandzkie wykonane z tarniny [34]

- Materiał budulcowy tężni solankowych - w Polsce znane są tężnie w Ciechocinku oraz Rabce-Zdroju [rys. 21 i 22]. Tarnina jest w tym przypadku niezwykle ważnym surowcem, gdyż jest odpowiedzialna za powstawanie specyficznego aerozolu z solanek, służącego do leczniczej inhalacji [rys. 23]. Tężnie takie są wykorzystywane w kurortach wypoczynkowych jako ogromne inhalatoria. Zalecane są dla osób walczących z chorobami dróg oddechowych, nadciśnieniem tętniczym, zapaleniem zatok, rozedmą płucną, alergią a także w celu poprawy ogólnego samopoczucia [2,81].





Rys. 21. Tężnia solankowa w Ciechocinku [81]



Rys. 22. Tężnia solankowa w Rabce-Zdroju [81]



Rys. 23. Aerozol powstały w wyniku działania tężni [81]

- Barwienie tkanin - z kory tarniny można uzyskać brunatny lub czerwony kolor, a przy zastosowaniu środowiska zasadowego - żółty. Z kolei stosując owoce uzyskuje się barwę błękitną lub ciemnoszarą, a z liści – zieloną [2,60].
- Produkcja atramentu - stosowany już w średniowiecznych pulpitych do pisania i czytania tzw. skryptoriach. Aby go uzyskać, gałęzie tarniny moczone w wodzie i gotowano, po czym dodawano wino i ponownie doprowadzano mieszaninę do wrzenia. Jednak atrament ten nie znalazł szerszego zastosowania, gdyż jest mało odporny na działanie promieni świetlnych [11].
- Produkcja spożywcza - uważa się, że owinięcie serów w korę tarniny zapobiega ich psuciu, a kilka tarek wrzuconych do psującego się wina przywraca jego pożądane właściwości. W kwiatach występuje olejek kamforowy, dlatego są miododajne. Tarnina jest zatem cennym źródłem pyłku i nektaru dla pszczół. Z 1 hektara rośliny można uzyskać około 25 kg miodu [2,8,35].
- Proces garbowania skór - tarnina jest wartościowym źródłem garbników. Dzięki temu zabiegowi skóra staje się wodoodporna, a jednocześnie pozostaje wciąż elastyczna [66].
- Kosmetyka - produkcja maseczek i innych wyrobów, ze względu na obecność garbników, które potrafią tworzyć z białkami nierozpuszczalne, trwałe połączenia, w wyniku czego działają ściągająco na skórę [60,84].

- Symbol w herbach - ze względu na charakterystyczny wygląd tarniny oraz jej różnorodne właściwości i związane z tym wierzenia ludzi. W herbie gminy Tarnów Opolski [rys. 24], tarnina jest atrybutem rolnictwa. Natomiast na rys. 25 przedstawiono herb niemieckiej gminy Dranske [85].



Rys. 24. Herb Tarnowa Opolskiego [85]



Rys. 25. Herb niemieckiej gminy Dranske [86]

- Cele ekologiczne - tworzenie gęstych zarośli na obrzeżach lasu, przy drogach i polach. Tarnina jest niezwykle ciernista, dlatego jest stosowana do ochrony hodowli roślin przed zwierzętami roślinożernymi, głównie dębów [82,83].
- Cele biotechniczne - ze względu na jej małe wymagania środowiskowe, może być stosowana na terenach nadmorskich do wzmocnienia skarp na wybrzeżach, wąwozów oraz różnorodnych urwisk i nasypów. Dodatkowo jej sadzenie zapobiega erozji wodnej i wietrznej [9,29,60].

## 6. Analiza chemiczna kwiatów i owoców tarniny

Tarnina jest krzewem bogatym w różnorodne związki chemiczne. Zarówno kwiaty jak i jej owoce posiadają w swym składzie wiele związków z grupy fenolokwasów, antocyjanów, steroli, witamin oraz soli mineralnych.

W kwiatach tarniny znajdziemy fenolokwasy, głównie kwas chlorogenowy i kwas kawowy. Ich cechą charakterystyczną jest duża zawartość flawonoidów takich jak kwercetyna, rutozyd, 3-rutynozyd izoramnetyny, 3-O-glukozyd kwercetyny, 3-O-glukozyd kamferolu, 3-glukozyd izoramnetyny, (+)-katechinę, (-)-epigalokatechinę, (-)-epikatechinę, (-)-galusan epigalokatechiny, (-)-galusan epikatechiny. Wśród wymienionych związków największą zawartością odznacza się 3-glukozyd izoramnetyny. W dużych ilościach występują także 3-O-glukozyd kamferolu, (+)-katechina oraz (-)-galusan epikatechiny. Dokładne zawartości tych związków przedstawiono w tab. 4 [87].

Tab. 4. Związki fenolowe zidentyfikowane w kwiatach śliwy tarniny [87]

Oznaczenie	Zawartość [mg/100 g kwiatu]
<b>kwas chlorogenowy</b>	216,87
<b>kwas kawowy</b>	36,77
<b>rutozyd</b>	199,30
<b>kwercetyna</b>	23,21
<b>3-O-glukozyd kwercetyny</b>	41,46
<b>3-rutynozyd izoramnetyny</b>	184,15
<b>3-glukozyd izoramnetyny</b>	492,51
<b>astragalina</b>	297,19
<b>(+)-katechina</b>	244,04
<b>(-)- epikatechina</b>	82,80
<b>(-)-epigalokatechina</b>	72,63
<b>(-)-galusan epigalokatechiny</b>	76,14
<b>(-)-galusan epikatechiny</b>	249,66

W owocach również znajdziemy kwas chlorogenowy w ilości 168,29 mg/100 g. Jest to mniejsza zawartość niż w kwiatach, które według tabeli 4 zawierają 216,87 mg tego kwasu. Dodatkowo tarki charakteryzują się ogromną ilością garbników, co powoduje ich cierpki smak. Są również bogate w witaminę C, jej zawartość waha się w granicach 18 mg/100g. Kwasowość ogólna owoców wynosi około 1,12 g/100 g [87].

Tarki są bardzo bogate w antocyjany, co potwierdza ich intensywna fioletowo-granatowa barwa, gdyż związki te są najpopularniejszymi barwnikami polifenolowymi. Ich obecność jest bardzo korzystna ze względu na ich silne właściwości przeciwutleniające. Główne antocyjany tarniny to cyjanidyno-3-O-rutynozyd oraz 3-O-rutynozyd peonidyny. Dokładne wartości przedstawia tab. 5 [88].

Tab. 5. Wstępna identyfikacja i kwantyfikacja związków antocyjanowych w owocach tarniny [88]

Oznaczenie	Zawartość [ $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ owoców]
<b>3-O-glukozyd cyjanidyny</b>	19,83 $\pm$ 0,05
<b>3-O-rutynozyd cyjanidyny</b>	31,21 $\pm$ 0,11
<b>3-O-glukozyd peonidyny</b>	10,73 $\pm$ 0,16
<b>3-O-rutynozyd peonidyny</b>	34,47 $\pm$ 0,03
<b>3-O-pentoza cyjanidyny</b>	1,49 $\pm$ 0,12
<b>3-O-pentoza peonidyny</b>	0,26 $\pm$ 0,03
<b>3-O-acetyloglukozyd cyjanidyny</b>	1,77 $\pm$ 0,01
<b>3-O-acetyloglukozyd peonidyny</b>	0,73 $\pm$ 0,05
<b>Całość antocyjanów</b>	100,40 $\pm$ 0,47

W kwiatach i owocach występują również związki sterolowe – alkohole należące do steroidów, czyli lipidów posiadających szkielet węglowy w formie czterech sprzężonych pierścieni. W tarninie znajdują się sterole pochodzenia roślinnego czyli fitosterole, głównie  $\beta$ -sitosterol, kampesterol, brassikasterol, D-glukozyd  $\beta$ -sisterolu oraz stigmasterol. W owocach dominującym sterolem jest  $\beta$ -sitosterol a w kwiatach D-glukozyd  $\beta$ -sisterolu. Dokładne wartości przedstawia tab. 6 [87].

Tab. 6. Związki sterolowe zidentyfikowane w kwiatach i owocach śliwy tarniny [87]

Oznaczenie	Zawartość w kwiatach [mg/100g]	Zawartość w owocach [mg/100g]
<b>β-sitosterol</b>	74,95	91,45
<b>D-glukozyd β-sitosterolu</b>	229,63	83,13
<b>brassikasterol</b>	10,95	5,42
<b>kampesterol</b>	36,78	25,66
<b>stigmasterol</b>	6,49	2,69

Owoce tarniny są bogate w sole mineralne. Najwięcej zawierają wapnia, potasu, fosforu, siarki i magnezu. Dokładną zawartość minerałów zestawiono w tab. 7. Minerale są bardzo ważne dla człowieka. Przykładowo wapń jest niezbędny w składzie kości i zębów. Tarki zawierają także kadm i ołów, które mają działanie toksyczne, dlatego dąży się do zmniejszenia ich zawartości w tarninie [89].

Tab. 7. Zawartość minerałów w owocach tarniny [89]

Minerały	Zawartość [mg/kg owoców]	Minerały	Zawartość [mg/kg owoców]
Glin	26,33 ± 1,88	Magnez	968,15 ± 7,65
Bor	26,99 ± 1,44	Mangan	4,58 ± 0,06
Wapń	1524,22 ± 88,11	Sód	530,11 ± 75,49
Kadm	0,279 ± 0,02	Nikiel	1,22 ± 0,12
Chrom	2,28 ± 0,71	Fosfor	1514,54 ± 215,90
Żelazo	16,18 ± 1,70	Ołów	1,28 ± 0,06
Potas	18706,98 ± 553,02	Siarka	500025,97 ± 5966,05
Lit	6,24 ± 0,19	Wanad	3,01 ± 0,09

## **II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

## 7. Stosowane odczynniki i aparatura

W pracy poddano analizie kwiaty i owoce tarniny oznaczając w nich zawartość m.in. witaminy C, szczawianów, antocyjanów oraz garbników.

Zastosowano poniższe postaci tarniny:

- kwiaty
  - suszone w postaci naparu
- owoce – nazywane też w pracy tarkami
  - suszone, z których przyrządzono, po ugotowaniu w wodzie destylowanej przez około 10-15 min, wywar zwany „kompotem”
  - mrożone
- herbatkę „Tarninówkę” sporządzoną z owoców tarniny z dodatkiem kwiatów hibiskusa, pakowana w torebkach po 3 g.

W poszczególnych oznaczeniach wykorzystywano odczynniki:

Oznaczanie witaminy C:

- Metoda jodometryczna:
  - mianowany roztwór jodu ( $0,0493 \text{ mol/dm}^3$ )
  - roztwór skrobi (1%)
  - roztwór kwasu siarkowego(VI) ( $1 \text{ mol/dm}^3$ )
  - roztwór tiosiarczanu sodu ( $0,0504 \text{ mol/dm}^3$ )
- Metoda Tillmansa
  - roztwór kwasu szczawiowego (2%)
  - roztwór 2,6 dichlorofenolindofenolu ( $0,1150 \text{ mol/dm}^3$ )
  - stały jodek potasu
  - roztwór kwasu siarkowego(VI) ( $2 \text{ mol/dm}^3$ )
  - roztwór tiosiarczanu sodu ( $0,02 \text{ mol/dm}^3$ )
  - roztwór skrobi (1%)

- Metoda spektrofotometryczna (UV-VIS)
  - roztwór kwasu szczawiowego (2%)
  - roztwór 2,6-dichlorofenolindofenolu ( $0,1150 \text{ mol/dm}^3$ )
  - bufor o  $\text{pH}=4,0$
  - ksylen
  
- Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (IR)
  - stały kwas askorbinowy

Oznaczenie antocyjanów:

- roztwory buforowe o  $\text{pH}=2$  oraz  $\text{pH}=4,5$

Oznaczenie szczawianów:

- roztwór chlorku wapnia (5%)
- aceton
- roztwór kwasu siarkowego(VI) (10%)
- roztwór manganianu(VII) potasu ( $0,02 \text{ mol/dm}^3$ )

Oznaczenie garbników:

- roztwór octanu miedzi(II) (0,01 N)
- kwas siarkowy (10%)
- stały jodek potasu
- roztwór tiosiarczanu sodu ( $0,1 \text{ mol/dm}^3$ )



Do oznaczeń wykorzystano poniższą aparaturę:

- Spektrofotometr FT-IR, model Nicolet iS5. W badaniach zastosowano jednodbiciową przystawkę ATR z kryształem diamentowym oraz 10-odbiciową horyzontalną przystawkę ATR z płytką z kryształami ZnSe, w oprawce z wgłębieniem do pomiaru cieczy.
- Spektrofotometr UV-VIS, model Helios Epsilon. Urządzenie wykorzystano do pomiarów w zakresie długości fali 350-800 nm, w celu oznaczenie witaminy C oraz antocyjanów w analizowanych próbkach.
- Wirówka, model MPW-312, wykorzystana do rozdzielania zawiesin, poprzez wprowadzenie w szybki ruch obrotowy, którego stałe przyśpieszenie znacznie przekracza przyśpieszenie ziemskie, wielokrotnie przez to zwiększając szybkość sedymentacji.

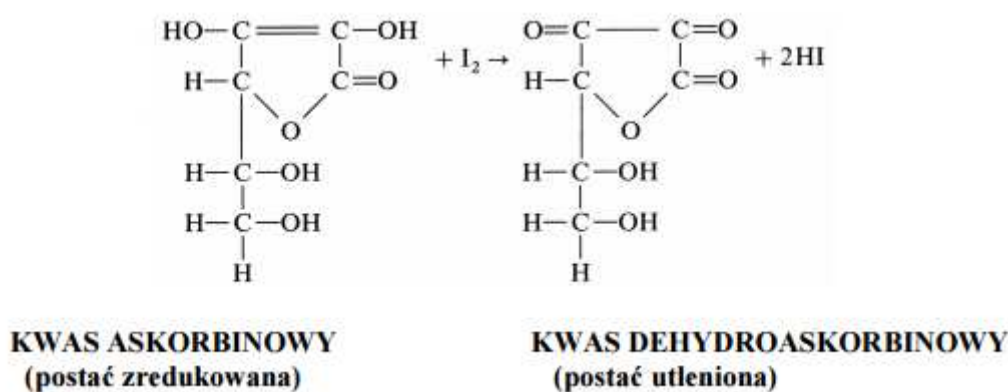
## 8. Metodyka pomiarowa

### 8.1. Oznaczenie witaminy C

Witaminę C w kwiatach i owocach tarniny oznaczono stosując metodę miareczkową: jodometryczną i Tillmansa oraz metodą spektrofotometryczną.

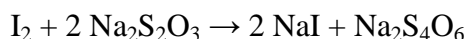
#### 8.1.1. Metoda jodometryczna

Kwas askorbinowy ma właściwości redukujące i utlenia się do kwasu dehydroaskorbinowego. Zatem metoda jodometryczna opiera się na redukcji jodu przez kwas askorbinowy w kwaśnym środowisku, co przedstawia reakcja na rys. 26.



Rys. 26. Reakcja redukcji jodu przez kwas askorbinowy

W celu przeprowadzenia analizy, na wstępie konieczne jest oznaczenie miana roztworu jodu, które nastawia się na roztwór  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o znanym stężeniu. Reakcja tiosiarczanu sodu z jodem przebiega według równania:

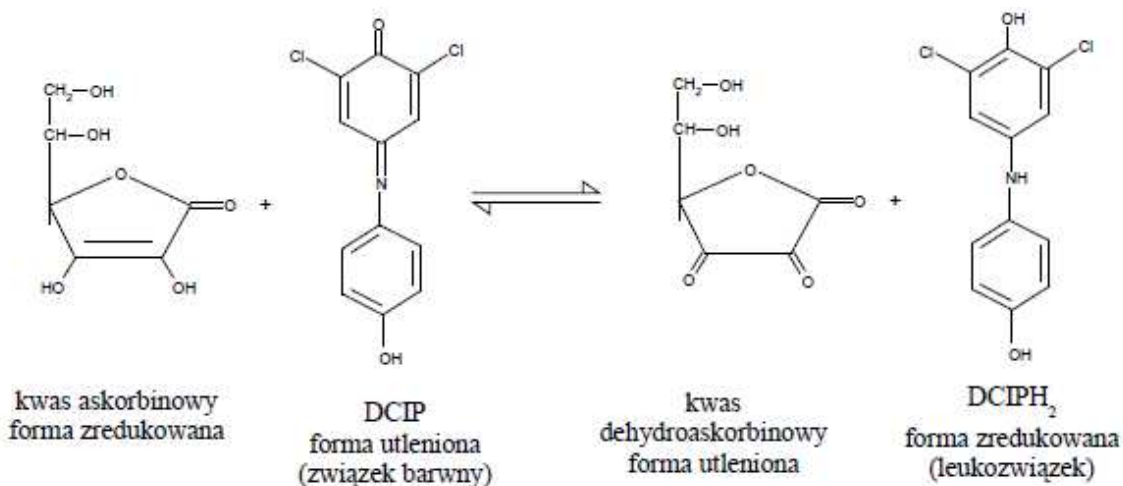


Metoda jodometryczna opiera się na tworzeniu addycyjnego związku jodu ze skrobią o niebieskim zabarwieniu.

Potencjał redoks układu: kwas dehydroaskorbinowy–kwas askorbinowy wynosi 0,19 V i jest niższy od potencjału układu  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  (0,53 V). Można więc oznaczyć zawartość kwasu askorbinowego miareczkując bezpośrednio próbkę mianowanym roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika.

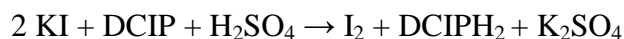
### 8.1.2. Metoda Tillmansa

Metoda opiera się na redukcji barwnika 2,6-dichlorofenoloindofenolu za pomocą kwasu askorbinowego do bezbarwnej postaci, co przedstawia reakcja na rys. 27.

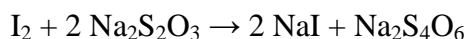


Rys. 27. Reakcja redukcji 2,6-dichlorofenoloindofenolu przez kwas askorbinowy

W celu przeprowadzenia oznaczenia, na wstępie konieczne jest oznaczenie miana roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu za pomocą tiosiarczanu sodu. Barwnik w środowisku kwaśnym (dodatek kwasu siarkowego(VI)) przyjmuje różowe zabarwienie. Natomiast po utlenieniu DCIP zachodzi reakcja z jodkiem potasu z wydzieleniem odpowiedniej ilości jodu, zgodnie z reakcją:



Jod wraz z dodaną skrobią tworzy addycyjny związek zabarwiony na niebiesko. Po miareczkowaniu roztworu tiosiarczanem sodu niebieska barwa zanika w punkcie końcowym miareczkowania:



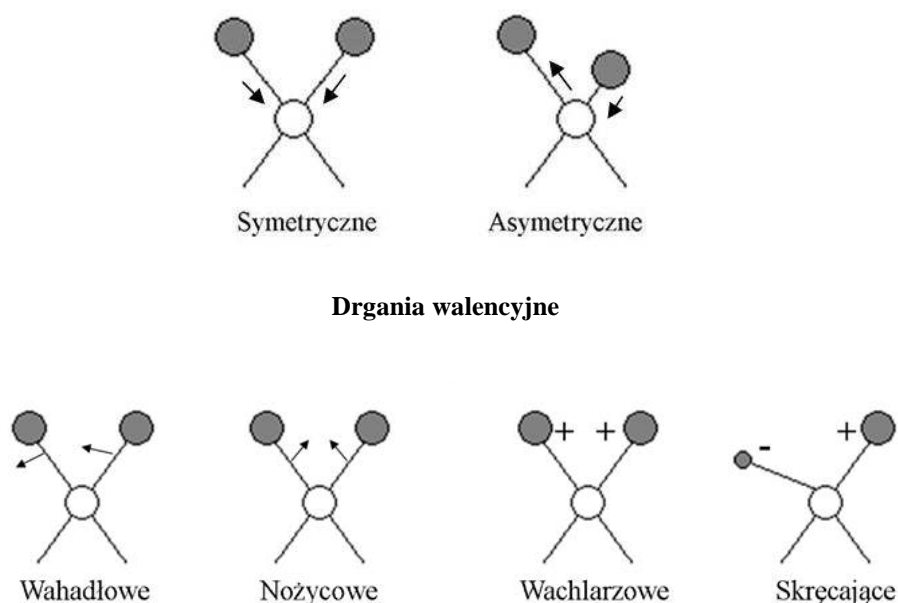
Metoda Tillmansa jest prosta, ale tylko w przypadku roztworów bezbarwnych i niezawierających innych związków powodujących redukcję odczynnika Tillmansa.

### 8.1.3. Metoda spektrofotometryczna

Oznaczenie spektrofotometryczne witaminy C według normy PN-90/A-75101/11 opiera się na reakcji utlenienia kwasu l-askorbinowego do kwasu dehydroaskorbinowego w kwaśnym środowisku pod wpływem 2,6-dichlorofenolindofenolu. Roztwór barwnika dodawany jest w nadmiarze, następnie ekstrahuje się go używając ksylenu i oznacza spektrofotometrycznie przy długości fali  $\lambda=500$  nm.

### 8.1.4. Metoda spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni

Spektroskopia absorcyjna w podczerwieni polega na analizie pochłoniętego przez próbkę promieniowania elektromagnetycznego. Zakres widma IR mieści się pomiędzy obszarem widzialnym a mikrofalowym (od ok. 14000 do 200  $\text{cm}^{-1}$ ). Energii znajdującej się w obszarze IR odpowiada drganie walencyjne oraz deformacyjne cząsteczki. Drganie walencyjne polega na rytmicznym ruchu wokół osi wiązania, podczas którego zmieniają się odległości między atomami. Natomiast drganie deformacyjne wywołuje zmianę kątów między wiązaniami atomów. Na rys. 28 przedstawiono poszczególne rodzaje drgań [90].



**Drgania deformacyjne (znak „+” oznacza wychylenie ponad, znak „-” pod płaszczyznę papieru)**

Rys. 28. Drgania walencyjne i deformacyjne cząsteczki [90]

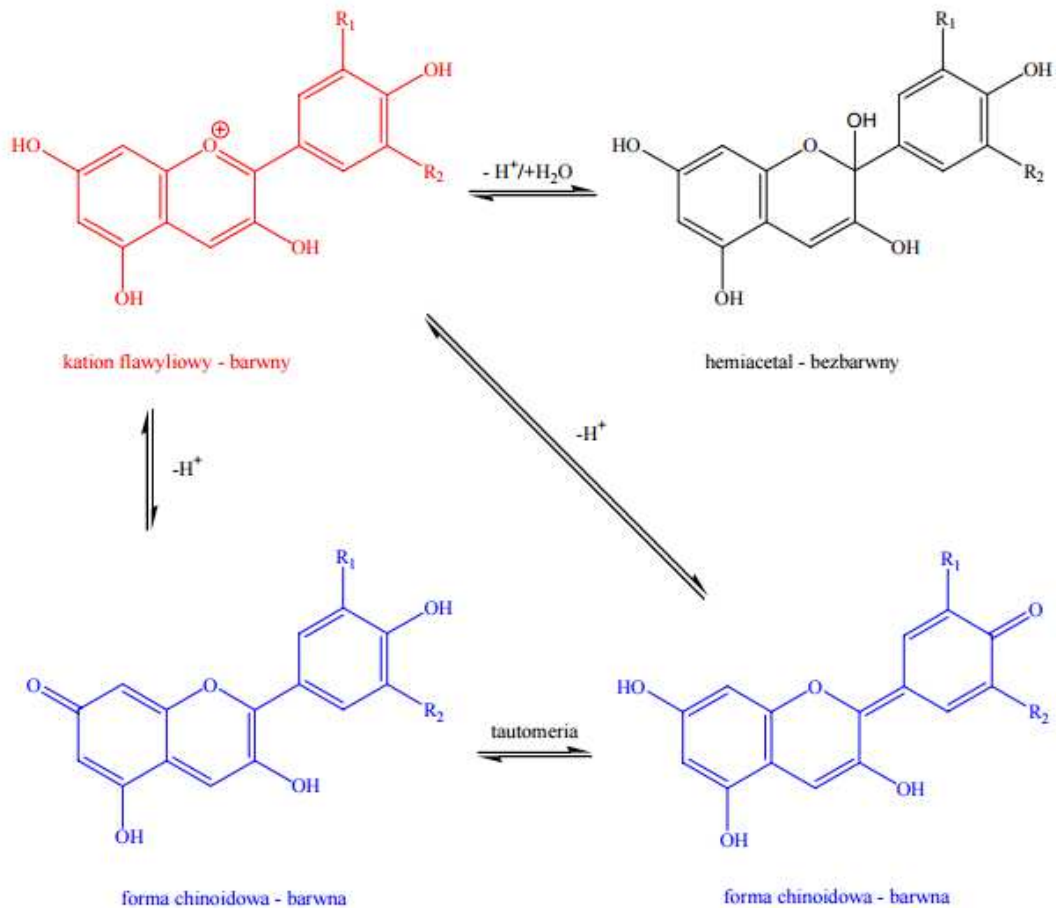
Promieniowanie elektromagnetyczne przechodząc przez badaną próbkę jest selektywnie pochłaniane, co powoduje zmianę energii oscylacyjnej cząsteczki. Aby zaszła absorpcja promieniowania, musi nastąpić zmiana momentu dipolowego cząsteczki podczas jej drgania. Po zmierzeniu zaabsorbowanego promieniowania elektromagnetycznego w funkcji jego częstości, powstaje widmo z pasmami absorpcyjnymi, które odpowiadają energiom poszczególnych przejść pomiędzy poziomami oscylacyjnymi cząsteczki [90].

Spektroskopia IR jest niezwykle przydatna do identyfikacji struktury i rodzaju badanej substancji na podstawie widm spektroskopowych. Pozwala na to fakt, że pasma o określonej częstości są charakterystyczne dla danej grupy atomów. Dzięki temu można ustalić, jakie grupy funkcyjne są obecne w analizowanym związku. Spektroskopia IR znajduje również zastosowanie w analizie ilościowej. Przed wykonaniem oznaczenia niezbędne jest poznanie składu jakościowego badanej próbki. Następnym etapem jest przygotowanie serii roztworów o znanym stężeniu oznaczanego składnika oraz rejestracja widm. Na podstawie uzyskanych widm dokonuje się wyboru odpowiedniego pasma analitycznego. Należy pamiętać, że pasmo musi pochodzić wyłącznie od absorpcji oznaczanego składnika, a pozostałe składniki nie mogą absorbować w tym zakresie widma. Kolejno należy wyznaczyć np. pole powierzchni pików przy ustalonej liczbie falowej i wykreślić krzywą wzorcową, czyli zależność powierzchni pików od stężenia oznaczanego składnika. Na podstawie uzyskanego wykresu określa się stężenie danego związku w badanych próbkach [90].

## 8.2. Oznaczenie antocyjanów metodą spektrofotometryczną

Antocyjany będące barwnikami roślinnymi należą do licznej rodziny flawonoidów. Odpowiadają za wszystkie odcienie barw od czerwonej do niebieskiej, zatem można mieć pewność ich występowania także w owocach tarniny.

Barwniki antocyjanowe analizowane są najczęściej metodami spektrofotometrycznymi, gdyż charakteryzują się wysokim molowym współczynnikiem absorpcji. Oznaczenie polega na wykorzystaniu różnicy absorbancji roztworu zawierającego antocyjany przy pH=2 (barwna postać) i 4,5 (bezbarwna postać). Na rys. 29 przedstawiono struktury antocyjanów w roztworze.

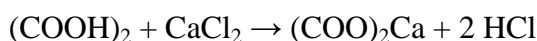


Rys. 29. Struktury antocyjanów w roztworze

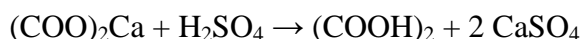
### 8.3. Oznaczenie szczawianów metodą manganometryczną

Szczawiany zaliczane są do związków antyodżywczych, gdyż wywierają ujemny wpływ na wchłanianie i retencję wapnia, a w konsekwencji na bilans tego minerału w ustroju. W skrajnych przypadkach wiązanie jonów wapniowych w płynach ustrojowych przez kwas szczawiowy może doprowadzić do hipokalcemii. Z tych powodów, spożywanie produktów bogatych w szczawiany nie jest wskazane.

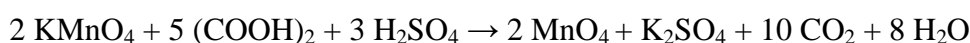
Oznaczenie szczawianów metodą manganometryczną polega na strąceniu osadu szczawianu wapnia roztworem chlorku wapnia. Dodatek acetonu oraz zastosowanie niskiej temperatury ułatwia tworzenie się osadu.



Następnie otrzymany osad rozpuszcza się na gorąco w roztworze kwasu siarkowego(VI)



Po czym miareczkuje się otrzymany gorący roztwór manganianem(VII) potasu



Ostatnim etapem jest obliczenie ilości rozpuszczalnego kwasu szczawiowego w mg/100 g produktu. Przyjmuje się założenie, że 1 cm<sup>3</sup> 0,02 M roztworu manganianu(VII) potasu odpowiada 0,9 mg kwasu szczawiowego.

### 8.4. Oznaczenie garbników metodą miareczkowo-wagową

Garbniki roślinne to wielkocząsteczkowe polifenole, zawierające liczne grupy hydroksylowe. Wyróżniają się charakterystycznymi właściwościami fizykochemicznymi m. in. z białkami tworzą nierozpuszczalne i trwałe połączenia oraz aglutynują czerwone krwinki. Dobrze rozpuszczają się w wodzie, acetonie i niższych alkoholach. Garbniki odpowiadają za cierpki i ściągający smak naparów.

Oznaczenie garbników wykonano metodą miareczkowo-wagową, która polega na tworzeniu nierozpuszczalnych połączeń garbników z solami miedzi(II) oraz oznaczeniu nadmiaru dodanej miedzi poprzez miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodu do momentu zmiany zabarwienia z brunatno-niebieskiego na białe.

## 9. Wyniki badań i dyskusja

### 9.1. Zawartość witaminy C w badanych próbkach

W celach porównawczych zawartość witaminy C w analizowanych próbkach zbadano przy użyciu trzech metod:

- metoda jodometryczna
- metoda Tillmansa
- metoda spektrofotometryczna

Każdorazowo podjęto próbę analizy zarówno suszonych kwiatów tarniny, owoców (mrożonych i suszonych), jak również herbaty Tarninówka.

#### 9.1.1. Oznaczenie witaminy C metodą jodometryczną

Na wstępie oznaczono miano roztworu jodu. W tym celu przygotowano 3 próbki mianowanego roztworu tiosiarczanu sodu i przeniesiono ilościowo do kolby stożkowej, dodano kilka kropel skrobi i miareczkowano roztworem jodu aż do pojawienia się trwałej niebieskiej barwy. Następnie obliczono miano roztworu jodu korzystając ze wzoru:

$$m = \frac{v_1 \cdot c_1}{2v_2}$$

gdzie:

$V_1$  – ilość  $\text{cm}^3$  odmierzonego roztworu tiosiarczanu sodu

$C_1$  – miano roztworu tiosiarczanu sodu

$V_2$  – ilość  $\text{cm}^3$  roztworu jodu użyta do miareczkowania

Miano roztworu jodu wykorzystanego do oznaczenia wynosiło  $0,0493 \text{ mol/dm}^3$ . Kolejnym etapem było przygotowanie próbek do oznaczeń. Przygotowano zarówno próbki z suszonych kwiatów, jak również owoców oraz herbatę Tarninówkę. W tym celu około 3 g surowca zalano  $50 \text{ cm}^3$  wody o temperaturze  $100^\circ\text{C}$  i parzono przez 10 minut, po czym napar przesączono. Na rys. 30 przedstawiono napar z suszonych kwiatów tarniny w trakcie parzenia i po przesączeniu.





Rys. 30. Napar z suszonych kwiatów tarniny w trakcie parzenia i po przesączeniu

Następnie pobrano  $20\text{ cm}^3$  przygotowanego naparu do kolby stożkowej, dodano  $10\text{ cm}^3$  kwasu siarkowego(VI) i zmiareczkowano roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika do pojawienia się trwałej niebieskiej barwy.

Próba oznaczenia zawartości witaminy C metodą jodometryczną w herbacie Tarninówka oraz „kompocie” z suszonych owoców tarniny nie powiodła się ze względu na zbyt intensywne zabarwienie roztworów. W tej sytuacji niemożliwe było wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania.

Kolejno obliczono zawartość kwasu askorbinowego w  $\text{mg}/100\text{ g}$  produktu zakładając, że  $1\text{ cm}^3$  roztworu jodu o stężeniu  $0,05\text{ mol}/\text{dm}^3$  odpowiada  $8,81\text{ mg}$  witaminy C [91].

W tab. 8 przedstawiono wynik oznaczenia witaminy C w suszonych kwiatach tarniny metodą jodometryczną.

Tab. 8. Zawartość witaminy C w naparze z suszonych kwiatów tarniny w  $\text{mg}/100\text{ g}$  próbki

<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Zawartość witaminy C [<math>\text{mg}/100\text{g}</math> próbki]</b>
Napar z suszonych kwiatów	1,17

### 9.1.2. Oznaczenie witaminy C metodą Tillmansa

Na wstępie wykonano oznaczenie miana roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu. W tym celu odważono 100 mg KI i przeniesiono ilościowo do kolby stożkowej z korkiem, dodano 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego(VI) oraz 10 cm<sup>3</sup> roztworu barwnika (2,6-dichlorofenoloindofenolu). Kolbę zamknięto i pozostawiono na 10 minut w ciemnym miejscu. Po tym czasie roztwór miareczkowano tiosiarczanem sodu względem świeżo przygotowanego roztworu skrobi. Miareczkowanie powtórzono trzykrotnie. W taki sam sposób zmiareczkowano próbę zerową, stosując 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej zamiast roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu. Istnieje bowiem możliwość występowania śladowych ilości jodu w KI.

Następnie obliczono miano 2,6-dichlorofenoloindofenolu korzystając ze wzoru:

$$m = \frac{(a - b) \cdot m_1}{10}$$

gdzie:

a – ilość cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potrzebna do zmiareczkowania roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu

b - ilość cm<sup>3</sup> roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potrzebna do zmiareczkowania próby zerowej

m<sub>1</sub> – miano roztworu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Miano 2,6-dichlorofenoloindofenolu wykorzystanego do oznaczenia wynosiło 0,1150 mol/dm<sup>3</sup>.

Kolejno przygotowano analizowane próbki do oznaczeń. Około 3 g surowca (kwiaty, owoce, herbata Tarninówka) zalano 50 cm<sup>3</sup> wody o temperaturze 100°C i parzono przez 10 minut. Następnie odważono 10 g przygotowanego roztworu z dokładnością 0,01 g i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej na 100 cm<sup>3</sup>. Kolbę uzupełniono 2% kwasem szczawiowym do kreski [rys. 31], odstawiono na 15 minut i przesączono.



Rys. 31. Napar z suszonych kwiatów tarniny z kwasem szczawiowym

Następnie pobrano 10 cm<sup>3</sup> uzyskanego przesączu do kolby stożkowej i miareczkowano roztworem barwnika do pojawienia się różowej barwy utrzymującej się 10 sekund. Miareczkowanie powtórzono trzykrotnie.

Próba oznaczenia zawartości witaminy C metodą Tillmansa w owocach jak i herbacie Tarninówka nie powiodła się ze względu na zbyt intensywne czerwone zabarwienie roztworów uniemożliwiające wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania.

Obliczono zawartość witaminy C w mg/100 g produktu korzystając ze wzoru:

$$K = \frac{a \cdot d \cdot m \cdot 100}{c \cdot n}$$

gdzie:

a – ilość cm<sup>3</sup> 2,6-dichlorofenoloindofenolu zużytego do miareczkowania

c – ilość cm<sup>3</sup> przesączu pobranego do zmiareczkowania

d – ogólna objętość uzyskanego przesączu

m – miano roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu

n – ilość g badanej naważki

W tab. 9 przedstawiono wynik oznaczenia witaminy C w suszonych kwiatach tarniny metodą Tillmansa.

Tab. 9. Zawartość witaminy C w naparze z suszonych kwiatów tarniny w mg/100 g próbki

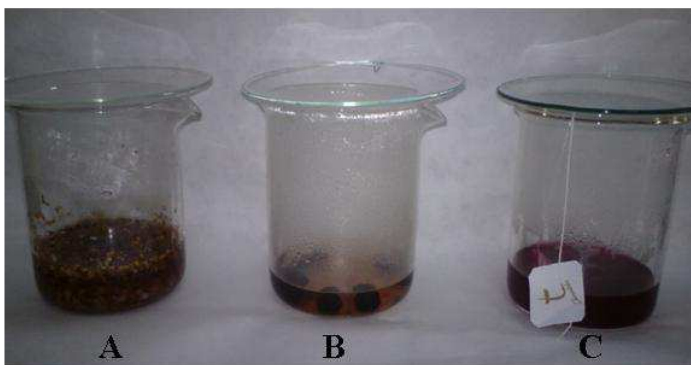
<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]</b>
Napar z suszonych kwiatów	1,12

### 9.1.3. Oznaczenie witaminy C metodą spektrofotometryczną

Na wstępie przygotowano próbki do oznaczenia. W tym celu torebkę herbaty Tarninówka oraz 3 g suszonych kwiatów tarniny zalano 50 cm<sup>3</sup> wody o temperaturze 100°C i parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny. Odważono 3 g i zalano 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie gotowano przez okres 10 minut. Uzyskano w ten sposób tzw. „kompot”. Na rys. 32 przedstawiono fotografię przygotowanych naparów z kwiatów, owoców oraz Tarninówki.

Kolejno odważono po 10 g przygotowanych roztworów (z suszonych kwiatów, owoców oraz Tarninówki) z dokładnością 0,01 g i przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemność 100 cm<sup>3</sup>. W przypadku owoców mrożonych roztarto je w moździerzu z dodatkiem 2% kwasu szczawiowego a następnie przeniesiono ilościowo uzyskany homogenat również do kolby miarowej na 100 cm<sup>3</sup>.

Każdą kolbę miarową z roztworem uzupełniono (COOH)<sub>2</sub> do kreski. Zawartość kolb wymieszano i pozostawiono na 15 minut, po czym przesączono.



Rys. 32. Napary z: A) suszonych kwiatów B) suszonych owoców – „kompot” C) herbaty Tarninówka

Po tym czasie pobrano po 10 cm<sup>3</sup> każdego przesącza do kolby stożkowej, dodano 10 cm<sup>3</sup> buforu o pH=4,0 oraz nadmiar 2,6-dichlorofenolindofenolu i wymieszano. Kolejnym krokiem było dodanie 10 cm<sup>3</sup> ksylenu i wytrząsanie próbek przez ok. 5 sekund. Ksylen nie miesza się z wodą, dlatego otrzymujemy rozdzielone warstwy, gdzie nadmiar 2,6-dichlorofenolindofenolu przechodzi do warstwy organicznej. Po rozdzieleniu się warstw, zabarwioną warstwę ksylenu przeniesiono do szklanej kувety spektrofotometrycznej i zmierzono absorbancję przy  $\lambda=500$  nm, stosując ksylen jako odnośnik.

W tab. 10 zebrano zmierzone wartości absorbancji dla wszystkich naparów oraz homogenatu z mrożonych owoców.

Tab. 10. Zmierzone wartości absorbancji dla analizowanych próbek

<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Absorbancja</b>
Napar z suszonych kwiatów	0,152
Herbata „Tarninówka”	0,102
„Kompot” z suszonych owoców	0,120
Mrożone owoce	0,072

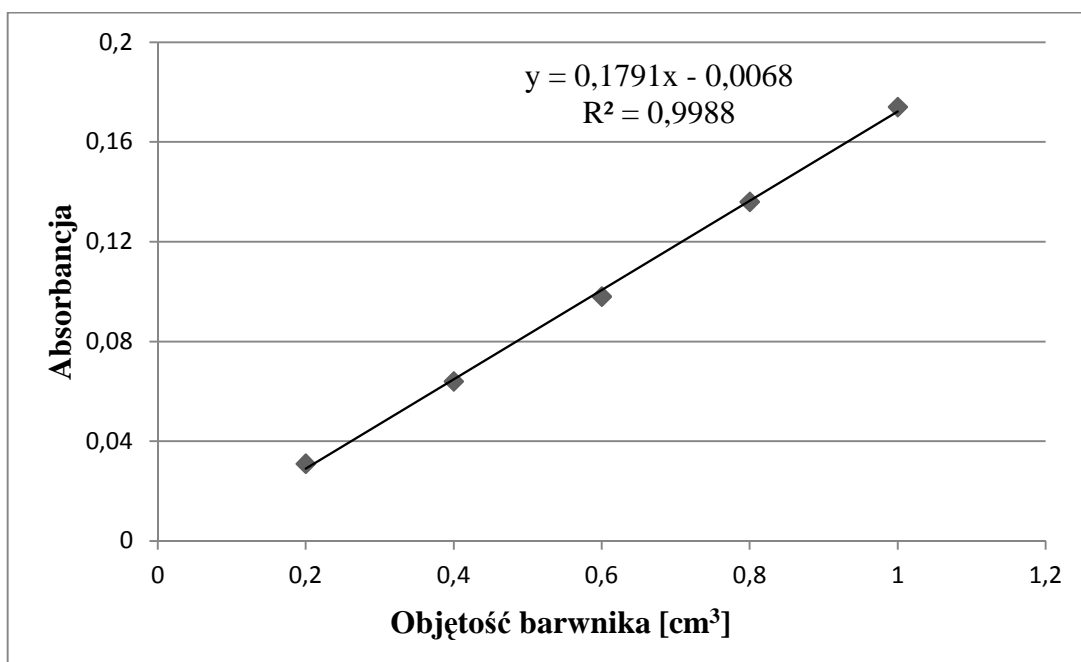
Aby określić zawartość witaminy C na podstawie zmierzonych absorbancji konieczne było wykonanie krzywej kalibracyjnej. W tym celu do pięciu kolb stożkowych z doszlifowanym korkiem pobrano po 10 cm<sup>3</sup> 2% kwasu szczawiowego. Następnie dodano 10 cm<sup>3</sup> buforu o pH=4 i kolejno: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 i 1,0 cm<sup>3</sup> roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu oraz po 10 cm<sup>3</sup> ksylenu. Kolbami intensywnie wstrząśnięto przez ok. 5 sekund i odstawiono na parę minut w celu rozdzielania się warstw. Po tym czasie zmierzono absorbancję warstwy ksylenowej przy  $\lambda=500$  nm, stosując ksylen jako odnośnik.

W tab. 11 zebrano zmierzone wartości absorbancji dla serii roztworów 2,6 dichlorofenoloindofenolu.

Tab. 11. Zmierzone wartości absorbancji dla serii roztworów 2,6 dichlorofenoloindofenolu

<b>Ilość 2,6-dichlorofenoloindofenolu [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Absorbancja</b>
0,2	0,031
0,4	0,064
0,6	0,098
0,8	0,136
1,0	0,174

Na podstawie danych z tabeli wykreślono krzywą kalibracyjną będącą zależnością absorbancji od ilości dodanego 2,6-dichlorofenoloindofenolu, przedstawioną na rys. 33.



Rys. 33. Wykres krzywej kalibracyjnej będącej zależnością absorbancji przy długości fali  $\lambda=500$  nm od ilości dodanego 2,6-dichlorofenoloindofenolu

Na podstawie krzywej wzorcowej, korzystając z wyznaczonego równania prostej obliczono nadmiar dodanego barwnika do próbek badanych i uzyskano ilość 2,6-dichlorofenoloindofenolu, która przereagowała z kwasem L-askorbinowym. Zawartość witaminy C obliczono na podstawie wzoru stosowanego w metodzie Tillmansa:

$$K = \frac{a \cdot d \cdot m \cdot 100}{c \cdot n}$$

gdzie:

a – ilość cm<sup>3</sup> 2,6-dichlorofenoloindofenolu zużytego do miareczkowania

c – ilość cm<sup>3</sup> przesączu pobranego do zmiareczkowania

d – ogólna objętość uzyskanego przesączu

m – miano roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu

n – ilość g badanej naważki

Oznaczoną zawartość witaminy C w badanych produktach przedstawiono w tab. 12.

Tab. 12. Zawartość witaminy C w badanych próbkach w mg/100 g produktu

<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]</b>
Napar z suszonych kwiatów	1,26
Herbata „Tarninówka”	4,57
„Kompot” z suszonych owoców	3,29
Mrożone owoce	6,32

Na podstawie oznaczeń spektrofotometrycznych można wyciągnąć wniosek, iż najwyższa zawartość witaminy C znajduje się w mrożonych owocach (6,32 mg/ 100g). Dane literaturowe wskazują na wyższą wartość (17 mg/100 g). Niemniej jednak na znacznie mniejszą ilość kwasu askorbinowego w badanych mrożonych owocach z pewnością miał wpływ sposób ich przechowywania. Tarki były mrożone przez okres 4 miesięcy w temperaturze -18°C. Dodatkowo zostały zebrane w grudniu i były już znacznym stopniu wysuszone. Przeprowadzone badania potwierdzają, że spadek ilości witaminy C w owocach ma związek z temperaturą oraz czasem ich przechowywania, a jeszcze większy ubytek kwasu askorbinowego notuje się w owocach suszonych [92]. Dlatego w analizowanym „kompocie” z suszonych terek znajduje się zaledwie 3,29 mg witaminy na 100 g roztworu. „Tarninówka” natomiast zawiera jej więcej (4,57 mg/100 g), co może mieć związek z wykorzystywaniem świeżych owoców tarniny do jej produkcji oraz obecności hibiskusa w jej składzie, również bogatego w witaminę C. Ponadto duży wpływ na obniżenie zawartości kwasu askorbinowego w badanej herbacie „Tarninówka” oraz „kompocie” miała z pewnością obróbka termiczna. Witamina C jest bowiem szczególnie wrażliwa na wysoką temperaturę. Natomiast najmniejsza ilość witaminy C została stwierdzona w naparze z suszonych kwiatów i rzeczywiście brak jest informacji w literaturze o występowaniu witaminy C w kwiatach tarniny.

Biorąc pod uwagę trudności, na jakie napotkano podczas oznaczeń witaminy C trzema metodami okazuje się, że jedynie dla suszonych kwiatów tarniny można porównać zawartość witaminy C wyznaczoną wszystkimi metodami. W tab. 13 zebrano porównawczo zawartości witaminy C wyznaczone trzema metodami w naparze z suszonych kwiatów tarniny

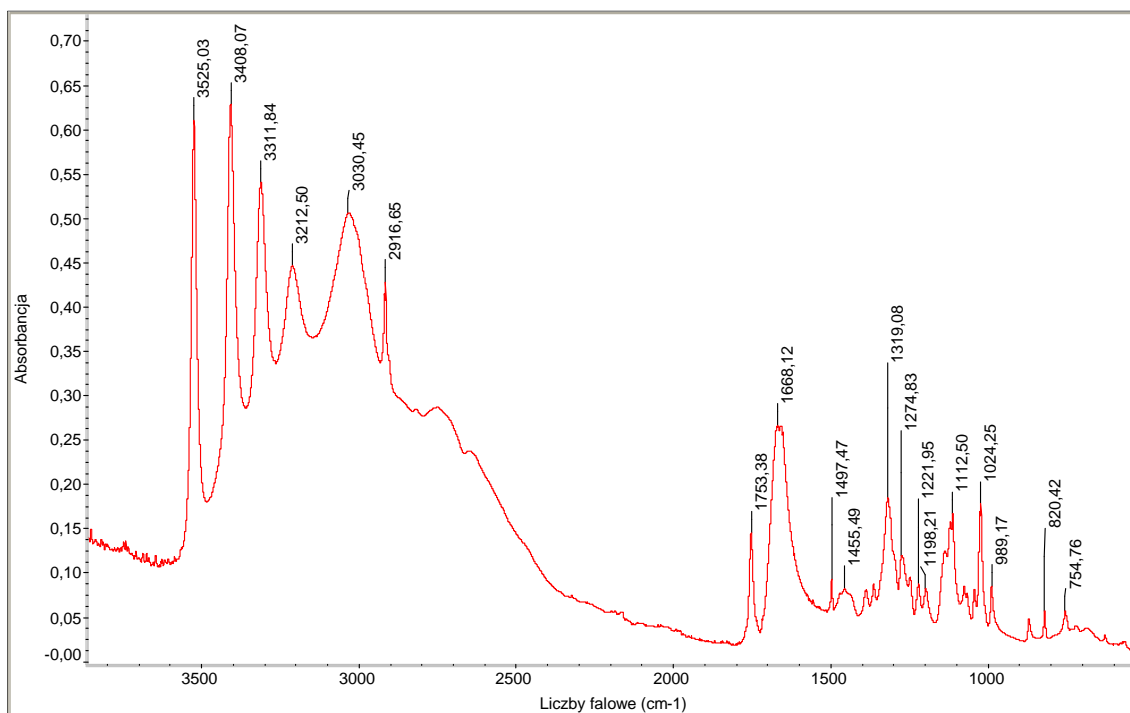
Tab. 13. Zawartości witaminy C oznaczone w naparze z suszonych kwiatów tarniny

Stosowana metoda	Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]
Metoda jodometryczna	1,17
Metoda Tillmansa	1,12
Metoda spektrofotometryczna	1,26

Porównując wyniki w tab. 13 można zauważyć, iż są porównywalne, bardzo zbliżone. Ma to związek z wykorzystaniem we wszystkich stosowanych metodach redukującego charakteru kwasu askorbinowego. Należy jednak pamiętać, że w badanym materiale mogły się znajdować również inne związki o właściwościach redukujących, które mogły wpłynąć na ostateczny wynik.

#### 9.1.4. Oznaczenie witaminy C za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni

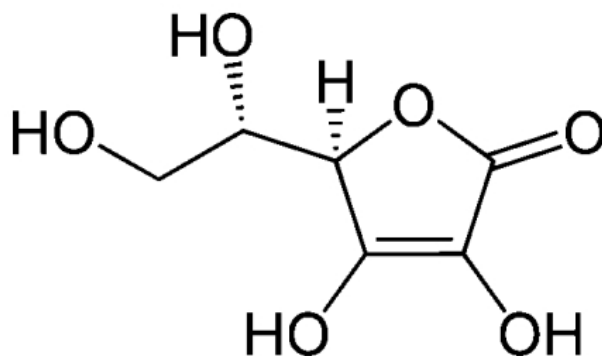
Na wstępie wykonano widmo w podczerwieni kwasu L-askorbinowego [rys.34] stosując jednodobiciową przystawkę ATR z kryształem diamentowym.



Rys. 34. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu L-askorbinowego



Następnie analizując na podstawie wzoru kwasu L-askorbinowego [rys. 35] jego budowę podjęto próbę przypisania poszczególnych położenia pików odpowiednim typom występujących wiązań w cząsteczce. W tab. 14 zebrano poszczególne wiązania i przypisano im położenie pasm absorpcyjnych w widmie [93].

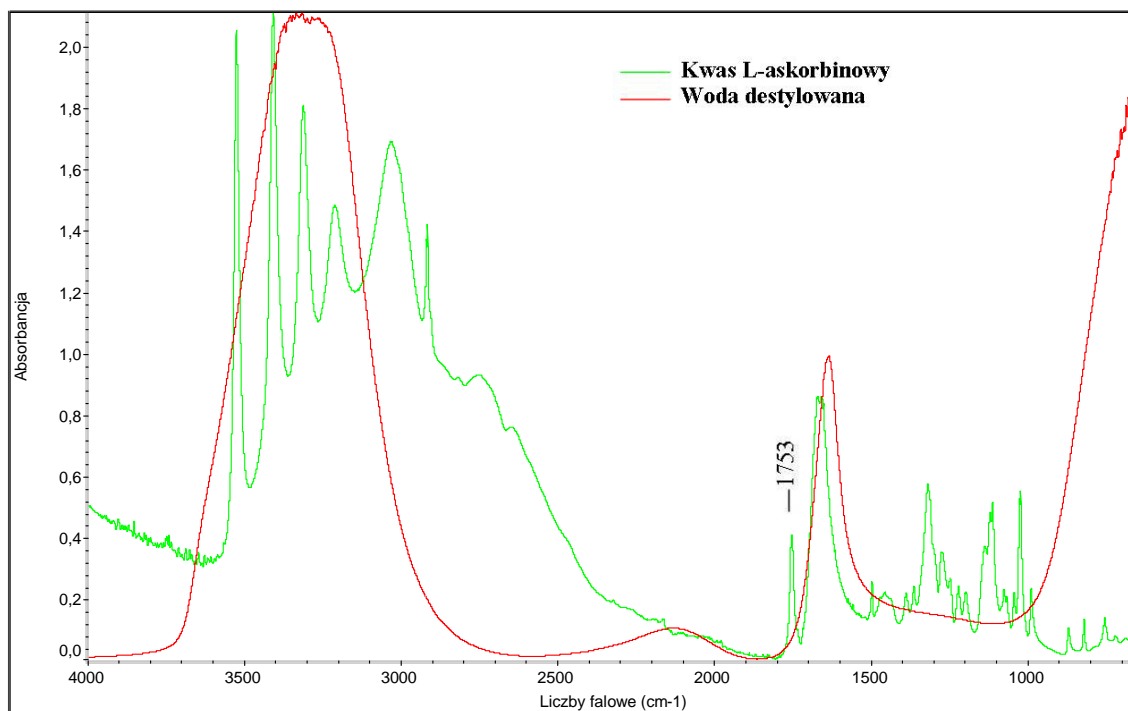


Rys. 35. Wzór kwasu L-askorbinowego [94]

Tab. 14. Charakterystyka widma absorpcyjnego w podczerwieni

WIĄZANIE	TYP DRGAŃ	POŁOŻENIE [cm <sup>-1</sup> ]
O-H	rozciągające	3525, 3408, 3311, 3212
C-H	rozciągające	3030, 2916
C=O	rozciągające	1753
C=C	rozciągające	1668
O-H	deformacyjne	1455, 1274, 1221, 1198
C-O	rozciągające	1319

Następnie do dalszych analiz istniała potrzeba wyboru któregoś z pików, celem ilościowego określenia witaminy C w roztworach. W widmach roztworów kwasu L-askorbinowego pojawiają się jeszcze dodatkowo pasma pochodzące od wody. Z tego powodu podjęto próbę wyboru pasma charakterystycznego dla kwasu L-askorbinowego. Na rys. 36 przedstawiono widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu L-askorbinowego i wody destylowanej. Obydwa widma wykonano stosując jednoodbiciową przystawkę ATR z kryształem diamentowym.



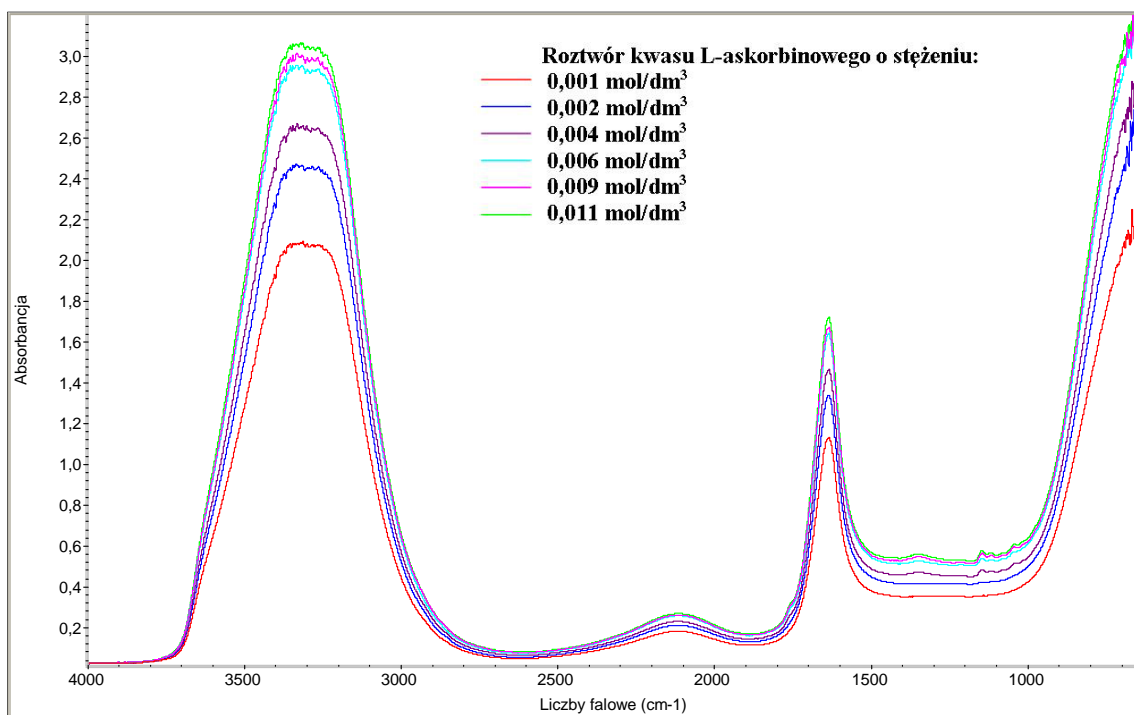
Rys. 36. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwasu L-askorbinowego i wody destylowanej

Na podstawie zamieszczonych na jednym wykresie widm przeanalizowano cały zakres liczb falowych celem wyboru takiej wartości, przy której mieściłby się pik charakterystyczny dla kwasu L-askorbinowego, a nie byłoby w tym zakresie pików pochodzących od wody. Jest to istotne, ponieważ w dalszych badaniach wykorzystywane będą roztwory wodne kwasu L-askorbinowego.

Wybrano ostatecznie pik, dla którego liczba falowa wynosi  $1753\text{ cm}^{-1}$  odpowiadający drganiom rozciągającym wiązania podwójnego grupy karbonylowej C=O.

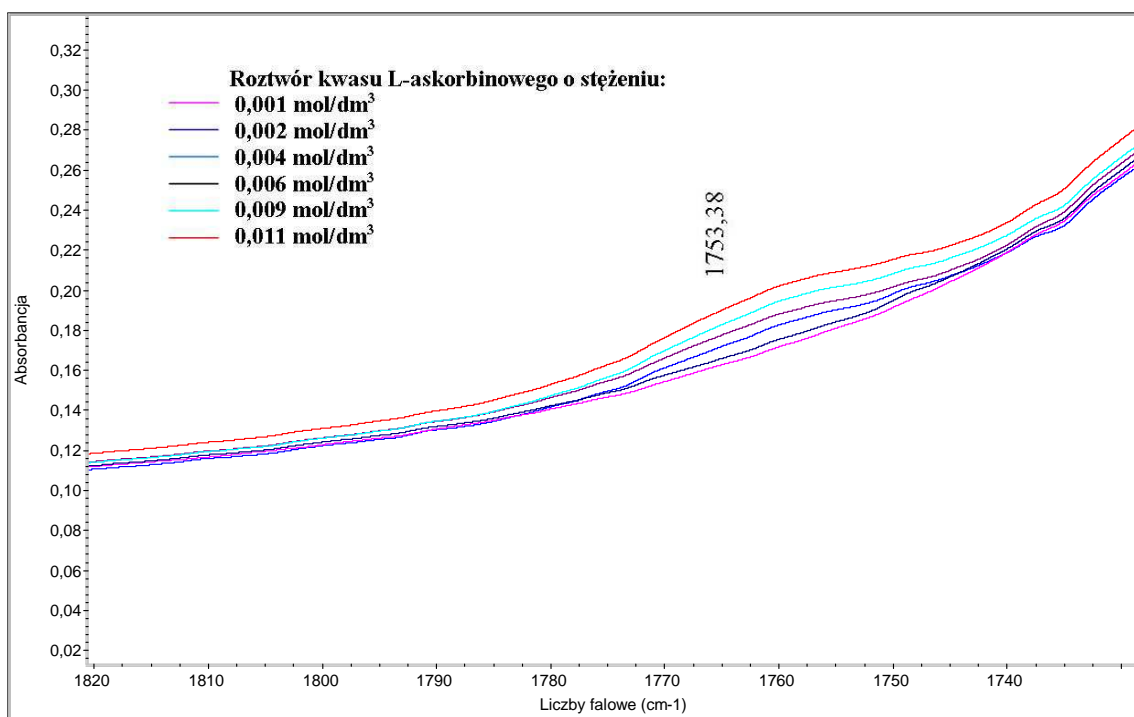
Następnie w celu wykonania krzywej kalibracyjnej sporządzono 6 roztworów poprzez rozpuszczenie kolejno 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg kwasu L-askorbinowego w 50 ml wody destylowanej.

Dla wszystkich roztworów kwasu L-askorbinowego wykonano pomiar widma absorpcyjnego w podczerwieni z zastosowaniem 10-odbiciowej przystawki ATR z płytką z kryształem ZnSe w oprawce z wgłębieniem do pomiaru cieczy. Na rys. 37 przedstawiono widma wszystkich roztworów kwasu L-askorbinowego.



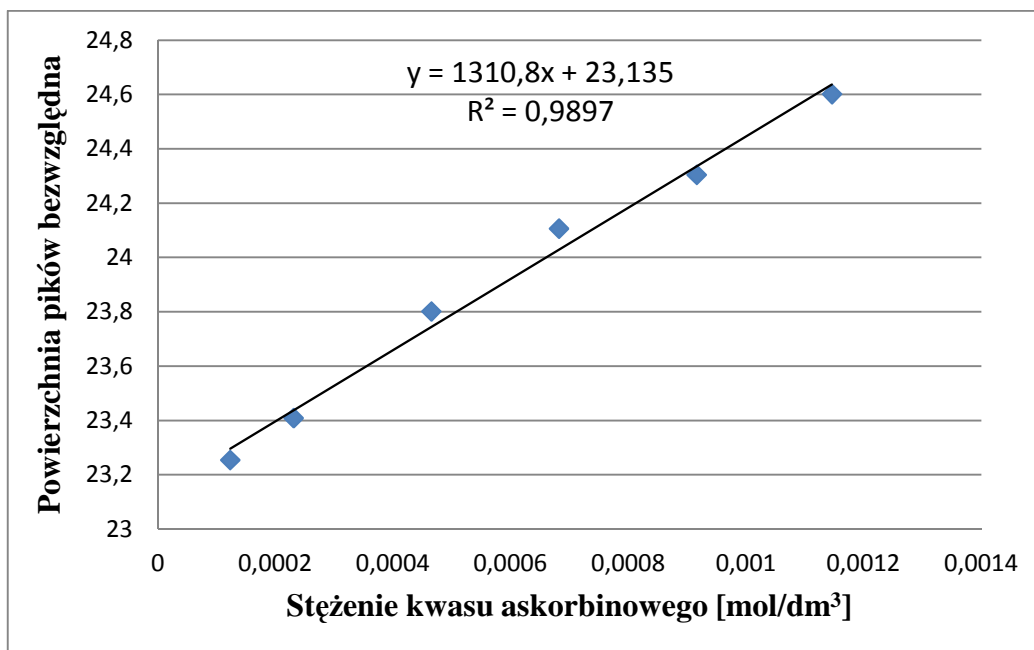
Rys. 37. Widma absorpcyjne w podczerwieni roztworów kwasu L-askorbinowego

Do dalszej analizy wybrano pik, dla którego liczba falowa wynosi 1753,38 cm<sup>-1</sup>, który odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej C=O [rys. 38].

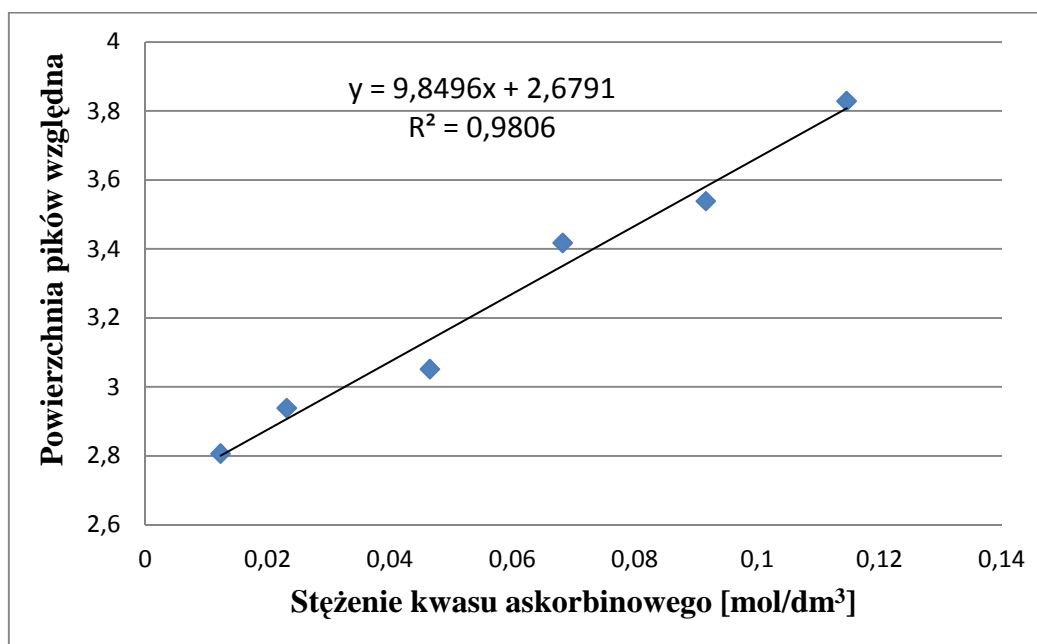


Rys. 38. Analizowany pik leżący w wybranym zakresie 1740-1800 cm<sup>-1</sup>

Następnie wyznaczono pole powierzchni pików [rys.38] przy ustalonej liczbie falowej dla każdego z roztworów, po czym wykreślono krzywą wzorcową zależności powierzchni pików od stężenia kwasu askorbinowego. Na rys. 39 i 40 przedstawiono krzywe kalibracyjne zależności powierzchni pików od stężenia kwasu L-askorbinowego. Wykres sporządzono na podstawie powierzchni bezwzględnej jak i względnej wybranego pików.



Rys. 39. Wykres krzywej kalibracyjnej



Rys. 40. Wykres krzywej kalibracyjnej

Biorąc pod uwagę dopasowanie ( $R^2$ ) wybrano do dalszych analiz krzywą wzorcową sporządzoną na podstawie powierzchni bezwzględnej.

W kolejnym etapie przygotowano próbki do oznaczeń. Torebkę herbaty „Tarninówki” oraz 3 g suszonych kwiatów tarniny zalano 50 cm<sup>3</sup> wody o temperaturze 100°C i parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny. Odważono 3 g owoców i zalano 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie gotowano przez okres 10 minut. Uzyskano w ten sposób tzw. „kompot”.

Dla wszystkich próbek wykonano widmo w podczerwieni oraz zmierzono powierzchnię bezwzględną pików przy liczbie falowej 1753 cm<sup>-1</sup>. W tab. 15 zebrano zmierzone powierzchnie bezwzględne pików dla poszczególnych naparów.

Tab. 15. Powierzchnie bezwzględne pików dla poszczególnych naparów

<b>Badany napar</b>	<b>Powierzchnia bezwzględna pików</b>
Napar z suszonych kwiatów	23,231
Herbata „Tarninówka”	23,466
„Kompot” z suszonych owoców	23,370

Na podstawie równania krzywej kalibracyjnej ( $y = 1310,8x + 23,135$ ) oraz zmierzonych powierzchni pików obliczono stężenie kwasu L-askorbinowego w analizowanych naparach. Wyniki zestawiono w tab. 16.

Tab. 16. Zawartość witaminy C w badanych herbatach w mg/100 g naparu

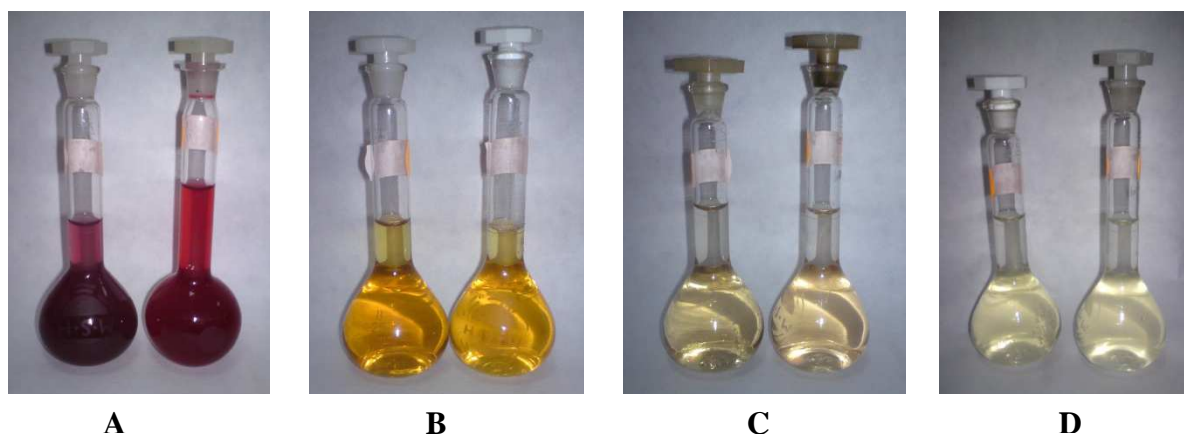
<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Zawartość witaminy C [mg/100g naparu]</b>
Napar z suszonych kwiatów	1,29
Herbata „Tarninówka”	4,44
„Kompot” z suszonych owoców	3,15

Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami uzyskanymi metodą spektrofotometryczną UV-VIS.

## 9.2. Zawartość antocyjanów w herbacie „Tarninówka”

Na wstępie przygotowano próbki do oznaczeń. Torebkę herbaty „Tarninówki” oraz 3 g suszonych kwiatów zalano 50 cm<sup>3</sup> wody o temperaturze 100°C i parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny. Odważono 3 g owoców i zalano 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie gotowano przez okres 10 min. Uzyskano w ten sposób tzw. „kompot”. Natomiast mrożone owoce (2,6 g) roztarto w moździerzu z niewielkim dodatkiem wody destylowanej

Kolejno pobrano po 10 cm<sup>3</sup> naparu z „Tarninówki”, suszonych kwiatów tarniny oraz „kompot” z suszonych owoców oraz 1 cm<sup>3</sup> homogenatu z mrożonej tarniny i przeniesiono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>. Roztwory uzupełniono do kreski buforem o pH=2. W identyczny sposób przygotowano roztwory z buforem o pH=4,5 [rys. 41]. Następnie wykonano widma sporządzonych roztworów w zakresie 350-800 nm, wobec wody destylowanej jako odnośnika.



Rys. 41. Próbkę przygotowane do pomiaru antocyjanów (po lewej z buforem o pH=2, po prawej z buforem o pH=4,5. Kolejno: A) Herbata „Tarninówka” B) Napar z suszonych kwiatów tarniny C) Kompot z suszonych owoców D) Mrożone owoce tarniny

Należy zwrócić uwagę, że w przypadku herbaty „Tarninówki” absorpcja przy  $\lambda_{\max}$  była większa niż 2,0, dlatego rozcieńczono ją 10-krotnie i wykonano pomiar ponownie. W tab. 17 przedstawiono uzyskane wartości absorpcji dla „Tarninówki”.

Tabela 17. Wartości absorpcji dla herbaty "Tarninówka"

pH	$A_{\lambda=520 \text{ nm}}$	$A_{\lambda=800 \text{ nm}}$
2	0,166	0,018
4,5	0,052	0,019

Zawartość antocyjanów obliczono w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd, korzystając ze wzorów:

$$A = [A_{\lambda_{\max}}(\text{pH}=2.0) - A_{800\text{nm}}(\text{pH}=2.0)] - [A_{\lambda_{\max}}(\text{pH}=4.5) - A_{800\text{nm}}(\text{pH}=4.5)]$$

$$Z(\%) = \frac{A}{\varepsilon \cdot L} \cdot M \cdot R \cdot \frac{V}{m} \cdot 100\%$$

gdzie:

Z(%) – zawartość procentowa antocyjanów w próbce

A – absorbancja

M – masa cząsteczkowa barwnika, dla cyjanidyno-3-glukozydu M=449,2

$\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji, dla cyjanidyno-3-glukozydu  $\varepsilon=26900$

L – grubość kuwety (cm)

R – współczynnik rozcieńczenia próbki

V – objętość próbki (cm<sup>3</sup>)

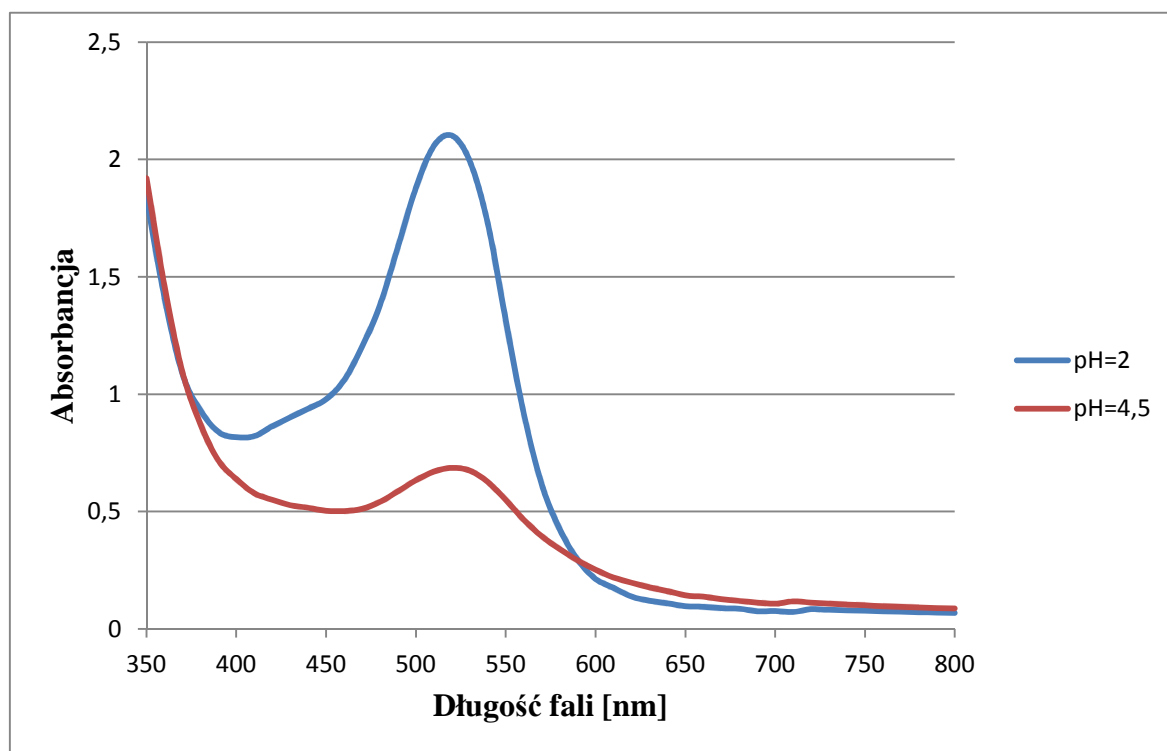
m – masa próbki (mg)

W tab. 18 zebrano obliczone zawartości procentowe antocyjanów w analizowanym próbkach:

Tab. 18. Zawartość procentowa antocyjanów w Tarninówce

<b>Badana próbka tarniny</b>	<b>Zawartość antocyjanów [%]</b>
Herbata „Tarninówka”	$6,00 \cdot 10^{-6}$

Dla herbaty „Tarninówki” sporządzono wykres [rys. 42] zależności absorpcji od długości fali w zakresie 350-800 nm.



Rys. 42. Wykres zależności absorpcji od długości fali dla herbatki „Tarninówka”

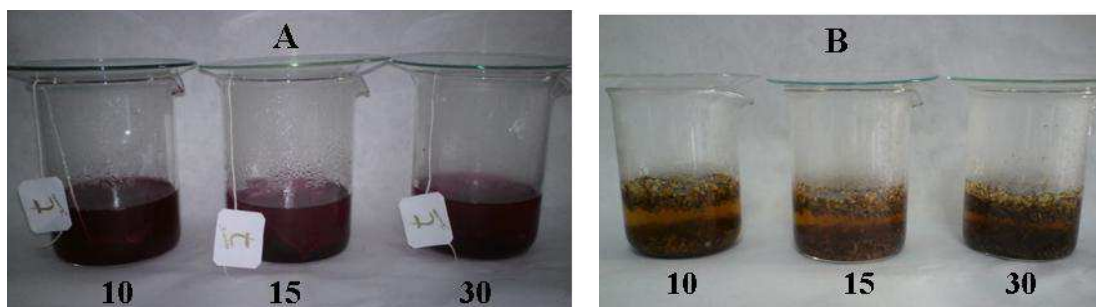
Zawartość procentowa antocyjanów w herbacie „Tarninówka” w przeliczeniu na cyjanidyno-3-glukozyd wynosi  $6,00 \cdot 10^{-6}$  %. Jest to dość duża wartość, dlatego zapewnienie producenta o bogactwie herbaty w antocyjany znajduje potwierdzenie. Uzyskany wynik jest nieco mniejszy od danych literaturowych, jednak należy pamiętać, że owoce tarniny zostały poddane obróbce podczas produkcji herbaty oraz podczas przygotowywania naparu. W składzie herbaty „Tarninówka” występują ponadto kwiat hibiskusa, również bogaty w antocyjany.

Pozostałe próbki nie wykazały żadnej absorpcji, co wskazuje na brak obecności antocyjanów w ich składzie. Kwiaty tarniny są koloru białego, nie posiadają żadnego barwnika, dlatego brak pasm w widmie naparu z suszonych kwiatów jest uzasadniony. Natomiast w pozostałych próbkach tj. „kompocie” z suszonych owoców i mrożonych tarkach prawdopodobny wpływ na brak antocyjanów miał fakt, że związki te są bardzo wrażliwe, m. in. na temperaturę oraz utlenianie. Stąd możliwe, że uległy rozkładowi w wyniku mrożenia oraz suszenia owoców.



### 9.3. Zawartość szczawianów w badanych naparach

Na wstępie przygotowano próbki do oznaczeń. Torebki herbaty „Tarninówka” oraz 3 g suszonych kwiatów zalano po 100 cm<sup>3</sup> wody o temperaturze 100°C i parzono przez okres 10, 15 i 30 minut [rys. 43]. Producent zarówno „Tarninówki” jak i suszonych kwiatów zaleca 10-15 minut parzenia. Wydłużono także czas do 30 minut celem sprawdzenia różnic.



Rys. 43. Przygotowywanie naparów do pomiaru szczawianów A) herbata „Tarninówka” B) suszone kwiaty

Następnie pobrano po 12 cm<sup>3</sup> każdego naparu do probówek wirówkowych i dodano po 6 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku wapnia oraz 6 cm<sup>3</sup> acetonu. Probówki chłodzono w łaźni lodowej przez 30 minut, po czym odwirowano przy 3000 obr/min przez okres 10 minut. Kolejno zlano roztwór z nad osadu, a osad przeniesiono ilościowo do erlenmajerki za pomocą kwasu siarkowego(VI) i rozpuszczono w gorącej łaźni wodnej. Miareczkowano od razu 0,02 M roztworem KMnO<sub>4</sub> do pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się 1 minutę. Pomiar wykonano dla wszystkich naparów „Tarninówki” oraz z suszonych kwiatów. W tab. 19 zebrano wyniki miareczkowania dla wszystkich naparów.

Tab. 19. Wyniki miareczkowania naparów za pomocą KMnO<sub>4</sub>

Badana próbka tarniny	Objętość KMnO <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> ]		
	10 minut	15 minut	30 minut
Herbata „Tarninówka”	0,3	0,5	1,0
Napar z suszonych kwiatów	0,6	0,9	1,1

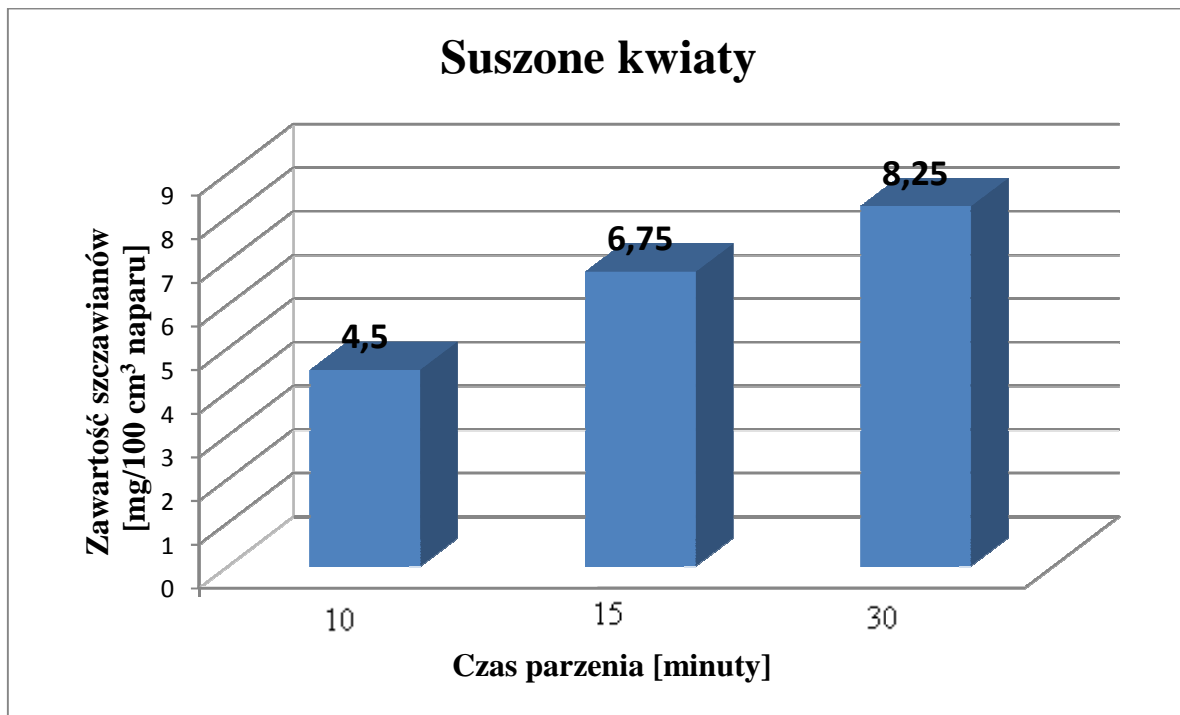
Ostatnim etapem było obliczenie ilości rozpuszczalnego kwasu szczawiowego w mg/100 g produktu. Przyjęto założenie, że 1 cm<sup>3</sup> 0,02 M roztworu manganianu(VII) potasu odpowiada 0,9 mg kwasu szczawiowego. W tab. 20 zebrano zawartości szczawianów w badanych naparach „Tarninówki” i suszonych kwiatów.

Tab. 20. Zawartość szczawianów w naparach „Tarninówki” i suszonych kwiatów w zależności od czasu parzenia

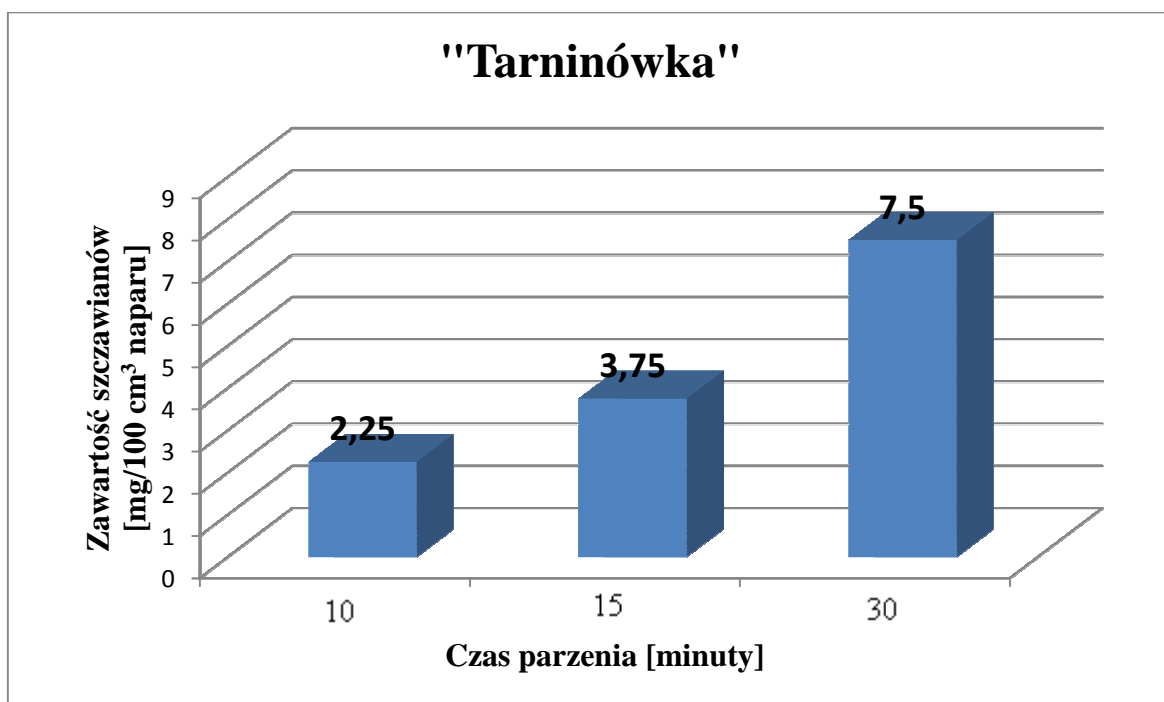
Badany napar	Czas [min]	Zawartość szczawianów	
		[mg/100cm <sup>3</sup> naparu]	[mg/100 g produktu]
Napar z suszonych kwiatów	10	4,50	140,6
	15	6,75	210,9
	30	8,25	257,8
Herbata „Tarninówka”	10	2,25	70,3
	15	3,75	117,2
	30	8,25	257,8

Biorąc pod uwagę dane literaturowe można stwierdzić, iż badane produkty zawierają niewielką ilość szczawianów. Herbata „Tarninówka” zawiera ich o połowę mniej w porównaniu z naparem z suszonych kwiatów, jednak należy pamiętać, że do analizy odważono 3 g ziół, a producent zaleca zalanie 1 łyżeczki suszonych kwiatów 200 cm<sup>3</sup> wrzątku. Łyżeczka taka waży około 0,5 g.

Na wykresach 1 i 2 przedstawiono porównanie zawartości szczawianów w zależności od czasu.



Wykres 1. Zawartość szczawianów w naparach z suszonych kwiatów tarniny w zależności od czasu



Wykres 2. Zawartość szczawianów w naparach herbaty "Tarninówki" w zależności od czasu

Producent zarówno herbaty „Tarninówka” jak i suszonych kwiatów tarniny zaleca ich parzenie przez okres 10-15 minut. Jednak konsumenci często przedłużają czas ich parzenia, co wiąże się z dłuższym okresem ekstrakcji rozpuszczalnych związków do naparu. Jak pokazują wyniki doświadczenia, przedłużenie czasu parzenia wpływa na zwiększenie ilości szczawianów w badanych naparach. Większy wzrost ilości zanotowano dla herbaty „Tarninówki”, pomimo mniejszej ogólnej ich zawartości w porównaniu do naparu z suszonych kwiatów.

#### **9.4. Zawartość garbników w badanych naparach**

W celu oznaczenie garbników w analizowanych produktach odważono po 10 g herbaty „Tarninówka” oraz suszonych kwiatów tarniny i zalano je 500 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie napary ogrzewano powoli, a kiedy zawrzały, odstawiono je do ostygnięcia. Roztwory przesączono przez watę do kolb miarowych o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>. Następnie surowce ponownie zalano 300 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, ogrzano do wrzenia i gotowano przez okres 10 minut, po czym ponownie przesączono przez tą samą watę. Kolejno surowce zalano 200 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, ogrzewano do wrzenia i gotowano przez 10 minut. Po schłodzeniu naparów, powtórnie przesączono wyciąg wodny do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do kreski.

Kolejno odmierzone po 50 cm<sup>3</sup> otrzymanych roztworów do zlewki, dodano 25 cm<sup>3</sup> octanu miedzi i pozostawiono na okres około 24 godzin w celu wytrącenia osadu. Po upływie tego czasu osady odsączono na zważonym sączku. Przesącz odstawiono, a osad przemyto wodą destylowaną, aż do negatywnej reakcji na obecność jonów miedzi (brak brązowego zabarwienia po dodaniu do przesączu roztworu heksacyjanożelazianu(II) potasu). Osady suszono w temperaturze 102°C do uzyskania stałej wagi.

Następnie do kolb stożkowych odmierzone po 25 cm<sup>3</sup> przesączów, dodano 10 cm<sup>3</sup> 10% kwasu siarkowego(VI) oraz 2 g jodku potasu i 2 cm<sup>3</sup> 1% roztworu skrobi. Roztwory miareczkowano tiosiarczanem sodu do zaniku ciemnoniebieskiego zabarwienia. Wykonano również próbę kontrolną w ten sam sposób zastępując przesącz wodą destylowaną.

Obliczono zawartość garbników w 50 cm<sup>3</sup> wyciągu wodnego, wykorzystując wzór:

$$X = C - (a - 3b) \cdot 6,354 \cdot 1,252$$

gdzie:

C – masa garbników (różnica między masą sączka z osadem i bez osadu), mg

a – objętość roztworu octanu miedzi(II), cm<sup>3</sup>

b – objętość użytego do miareczkowania roztworu tiosiarczanu sodu, cm<sup>3</sup>

6,354 - ilość mg miedzi w 1 ml 0,1 N roztworu octanu miedziowego,

1,2518 – stosunek mas cząsteczkowych.

Następnie na podstawie otrzymanego wyniku obliczono zawartość garbników w % wagowych stosując wzór:

$$Y = \frac{2x}{d}$$

gdzie:

x – zawartość garbników w 50 cm<sup>3</sup> wyciągu wodnego

d – odważka pobranego do oznaczenia surowca

W tab. 21 zebrano obliczone zawartości garbników dla analizowanych produktów.

Tab. 21. Obliczona zawartość garbników w badanych naparach

<b>Badany produkt</b>	<b>Zawartość garbników [% wagowe]</b>
Napar z suszonych kwiatów tarniny	0,9
Herbata „Tarninówka”	0,6

Z literatury wiadomo, iż kwiaty tarniny są bogate w (+)-katechinę i (-)-galusan epikatechiny. Informacje te potwierdziły badania, gdyż napar z suszonych kwiatów zawiera więcej garbników w porównaniu z „Tarninówką”. Garbniki są bardzo cennym składnikiem herbat i naparów z ziół, gdyż wykazują działanie przeciwutleniające, przeciwbakteryjne, przeciwzapalne i przeciwbiegunkowe. Jednak należy zachować umiar w ich dostarczaniu organizmowi, gdyż w większych ilościach powodują zakłócenia w wchłanianiu witamin takich jak A, B12 oraz żelaza, przyczyniając się do anemii. [93]

## 10. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, iż tarnina jest bardzo cennym surowcem leczniczym. Nie bez powodu już od najdawniejszych czasów była zatem wykorzystywana w medycynie ludowej. Najistotniejsze wnioski jakie nasunęły się po wykonaniu analizy fizykochemicznej:

1. Zarówno kwiaty jak i owoce tarniny bogate są w witaminę C. Najwyższa jej zawartość okazała się być w owocach świeżych, zebranych w ostatnim momencie przed zimą z krzewów i zamrożonych do czasu analizy. Mniejsze ilości oznaczono w naparze z suszonych kwiatów jak i w przygotowanym „kompocie” z suszonych owoców tarniny. Z pewnością fakt obróbki termicznej w wysokiej temperaturze miał istotny wpływ na obniżenie zawartości tej witaminy. Jest ona bowiem szczególnie wrażliwa na wysoką temperaturę i częściowo rozkłada się. Także w herbatce „Tarninówka” oznaczono stosunkowo dużą zawartość witaminy C, mimo przygotowywania jej także w wysokiej temperaturze. Jednak nie można zapomnieć, iż w składzie tej herbatki obecne są także kwiaty hibiskusa, które również są bogate w witaminę C.

2. Herbata „Tarninówka” zawiera duże ilości antocyjanów. Świadczy o tym choćby jej intensywny czerwony kolor. Związki te jednak bardzo szybko ulegają rozkładowi w trakcie przechowywania. Są wrażliwe na temperaturę oraz proces suszenia. Z tego powodu w badanych produktach takich jak mrożone owoce oraz „kompot” z suszonych terek, nie wykazano obecności antocyjanów. Podobnie w naparze z suszonych kwiatów nie oznaczono obecności antocyjanów, czego akurat spodziewano się z powodu choćby białego koloru ich kwiatów.

3. Napar z suszonych kwiatów oraz herbata „Tarninówka” zawierają znaczne ilości garbników, przy czym większą ilość oznaczono w naparze z kwiatów. W literaturze można znaleźć informacje o bogactwie tego typu związków właśnie w kwiatach tarniny.

4. Herbata „Tarninówka” oraz napar z suszonych kwiatów tarniny charakteryzują się małą zawartością szczawianów. Jest to istotny fakt, gdyż szczawiany należą do składników tzw. antyodżywczych, ich obecność w nadmiarze może powodować wytrącanie się szczawianu wapnia, prowadzące m.in. do kamicy nerkowej. Ponadto dowiedziono w pracy, iż czas parzenia ma istotny wpływ na zawartość

szczawianów w naparach. Wydłużenie czasu parzenia ponad proponowany przez producentów spowodowało przyrost zawartości oznaczanych rozpuszczalnych szczawianów, zwłaszcza w herbacie „Tarninówka”. Oznacza to, że należy przestrzegać sugerowany przez producenta czas parzenia oraz unikać pozostawiania po tym czasie torebki w naparze.

## 11. Bibliografia

- [1] Witkowska-Żuk L.: *Atlas roślinności lasów*. Wyd. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2008
- [2] Kossak S.: *Tarnina*. W: Echa leśne 1995, tom 20, nr 11, s. 26-27
- [3] Dr Janicka-Krzywka U.: *Tarnina chroniąca od złego*. W: Kwiaty 2000, nr 1, s. 9. Muzeum Entogagiczne Kraków
- [4] Dr Rosłon.: *Najlepsze po przymrozkach*. W: Działkowiec 2003, nr 12, s. 28-29. Wyd. SGGW w Warszawie
- [5] Dr Rosłon W.: *Zapomniane Owoce*. W: Działkowiec 2006, nr 12, s. 38-39. Wyd. SGGW w Warszawie
- [6] Smol.: *Sukces herbatki*. W: Dziennik Polski 2007, nr 39, dod. Dziennik Polski Tarnowski, s. I.
- [7] Borkowski W.: *Taksonomiczne i geograficzne zróżnicowanie Tarniny (Prunus spinosa L.) w świetle badań z użyciem automatycznej biometrii i eksploracyjnej analizy danych*. Praca doktorska, Warszawa 2001
- [8] Tomanek J., Witkowska-Żuk L.: *Botanika leśna*, Wydanie VII rozszerzone i uaktualnione. Wyd. PWRiL, Warszawa 2008
- [9] Szafer W, Pawłowski B.: *Flora Polska*. Tom VII. Wyd. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Kraków 1955
- [10] Kiljańska I, Mojkowska H.: *Zielnik polski*. Wyd. Interpress, Warszawa 1988
- [11] *Schlehe*. W: Madaus [on-line]. RottaPharm Gruppe. [dostęp 10.01.2015]
- [12] Ziółkowska M.: *Gawędy o drzewach*. Wyd. Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza, Warszawa 1983
- [13] Potępa S.: *Przewodnik po Tarnowie*. Wyd. Muzeum Okręgowe w Tarnowie, Tarnów 1982



- [14] Niedojadło A.: *Encyklopedia Tarnowa*. Wyd. Tarnowskie Towarzystwo Kulturalne, Tarnów 2010
- [15] Iwaniec R.: *Tarnów i jego okolice w legendach*. Wyd. Miejska Biblioteka Publiczna im. Juliusza Słowackiego, Tarnów 1998
- [16] Opracowanie zbiorowe, Bronisław Jaśkiewicz [et al.], red. Stanisław Potępa, *Tarnów – Stare Miasto, Wielki Przewodnik*, T. 1, Wyd. Tarnowskie Towarzystwo Kulturalne, Muzeum Okręgowe w Tarnowie, Tarnów 1994
- [17] Wróbel S, *Akt lokacyjny miasta Tarnowa*, w: TEMI 1979, s.11
- [18] <http://www.it.tarnow.pl/index.php/pol/Atrakcje/TARNOW/Ciekawostki/Tarnow.pl-z-1330-r> [dostęp: 21.02.2015]
- [19] Ziobro W.: *Tarnów i wokół Tarnowa. Przewodnik*. Wyd. Podkarpacki Instytut Książki i Marketingu, Rzeszów 2012
- [20] <http://www.mmtarnow.com/2013/03/pomnik-krola-wadysawa-okietka.html> [dostęp: 21.02.2015]
- [21] Pragłowska A.: *Wizytówki miasta Tarnowa*. Wyd. „S-CAN”, Tarnów 2005
- [22] Bańburski K, Szpunar A.: *To właśnie Tarnów – Wielcy Tarnowianie*. Wyd. „S-CAN”, Tarnów 2013
- [23] Łabno J.: *O nowej próbie wyjaśnienia nazwy Tarnów*. W: Tarniny, 1993, 3, s.26
- [24] Stadtmüller E.: *Legends tarnowskie*. Wyd. S-CAN, Tarnów 2011
- [25] <http://dobrzanscy.eu/en/pochodzenie-leliwy/14-sample-data-articles/78-o-leliwie-1.html> [dostęp: 21.02.2015]
- [26] Baturó W.: *Nowa encyclopedia powszechna PWN*. Wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004
- [27] Mowszowicz J.: *Pospolite rośliny naczyniowe Polski*. Wyd. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983
- [28] <http://plantsgallery.blogspot.com/2009/06/prunus-spinosa-sliwa-tarnina.html> [dostęp: 15.01.2015]

- [29] Seneta W, Dolatowski J.: *Dendrologia*. Wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997
- [30] Jean-Denis Godet.: *Pędy i pąki*. Wyd. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa 1998
- [31] Johnson O.: *Drzewa*. Wyd. MULTICO Oficyna Wydawnicza, 2009. Seria: Przewodnik Collinsa
- [32] <http://drzewa.nk4.netmark.pl/atlas/sliwa/sliwa.php> [dostęp 15.01.2015]
- [33] Prof. dr Amann G.: *Drzewa i krzewy. Kieszonkowy atlas*. Wyd. MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2009
- [34] <https://message.diigo.com/message/liwa-tarnina-2699294> [dostęp: 15.01.2015]
- [35] Lipiński M.: *Pożytki pszczele*. Wyd. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Pszczele, Warszawa 2010
- [36] Jean-Denis Godet.: *Przewodnik do rozpoznawania drzew i krzewów*. Wyd. Oficyna Wydawnicza „Delta W-Z”, Warszawa 1997
- [37] Krzyściak-Kosińska R, Kosiński M.: *Atlas roślin*. Wyd. Pascal, Bielsko-Biała 2007
- [38] [http://fotopyka.cba.pl/Krzewy%20i%20krzewinki/slides/sliwa%20tarnina\\_08.html](http://fotopyka.cba.pl/Krzewy%20i%20krzewinki/slides/sliwa%20tarnina_08.html) [dostęp: 15.01.2015]
- [39] Barros L, Carvalho A, Sá Morais J, C.F.R. Ferreira I.: *Strawberry-tree, blackthorn and rose fruits: Detailed characterization in nutrients and phytochemicals with antioxidant properties*. W: Elsevier, Food Chemistry 2010, 120, s. 247-254
- [45] Volák J, Stodola J.: *Rośliny lecznicze*. Wyd. Polska Oficyna Wydawnicza BGW, Warszawa 1983
- [46] Lamer-Zarawska E, Kowal-Gierczak B, Niedworok J.: *Fitoterapia i leki roślinne*. Wyd. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2007
- [47] Gumowska I.: *Kuchnia pod chmurką*. Wyd. PTTK „Kraj”, Warszawa 1986
- [48] Ziemiański M.: *Słownik towaroznawczy artykułów żywnościowych*. Wyd. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego, Warszawa 1957

- [49] Antkowiak L.: *Rośliny lecznicze*. Wyd. Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 1998
- [50] Balcerek M.: *Karbaminian etylu i jego prekursorzy w spirytusach owocowych*. W: Zeszyty Naukowe Nr 1180, Rozprawy Naukowe, Z. 478. Wyd. Politechnika Łódzka, Łódź 2013
- [51] Kumarasamy Y, Cox P.J, Jaspars M, Nahar L, Sarker S.D.: *Cyanogenic glycosids from Prunus spinosa (Rosaceae)*. W: Pergamon, Biochemical Systematics and Ecology 2003, 31, s. 1063-1065
- [52] Manahan S.E.: *Toksykologia środowiska: aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006
- [53] Ptaszyński P, Mniszek W.: *Potencjalne zagrożenie cyjanowodorem na terenie koksowni*. W: Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach 2013, nr 1(9), s. 106-115
- [54] Balcerek M, Szopa J.S, Adamczyk M.: *Kinetyka powstawania cyjanowodoru w procesie fermentacji zacierów z owoców tarniny (1)*. W: Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 2003, tom 47, nr 11, s. 24-26. Zakład Technologii Spirytusu i Drożdży, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Politechnika Łódzka, Łódź
- [55] Balcerek M, Szopa J.S, Adamczyk M.: *Kinetyka powstawania cyjanowodoru w procesie fermentacji zacierów z owoców tarniny (2)*. W: Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 2003, tom 47, nr 12, s. 21-23. Zakład Technologii Spirytusu i Drożdży, Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Politechnika Łódzka, Łódź
- [56] Palczewska W, Owczarek A.: *Tarnina - zapomniany surowiec farmaceutyczny*. W: Wiadomości zielarskie 2002, tom 44, nr 5, s. 12. Młoda farmacja, Wydział Farmaceutyczny Akademii Medycznej we Wrocławiu
- [57] Kwaśniewska J, Mikołajczyk K.: *Wszyscy zbieramy zioła*. Wyd. Herbapol. Wydawnictwa Akcydensowe, Warszawa 1983
- [58] Ożarowski A, Jaroniewski W.: *Rośliny lecznicze i ich praktyczne zastosowanie*. Wyd. Instytut Wydawniczy Związków Zawodowych, Warszawa 1987

- [59] Prof. dr hab. farm. Olechnowicz-Stępień W, Doc. dr hab. farm. Lamer-Zarawska E.: *Rośliny lecznicze stosowane u dzieci*. Wydanie III poprawione i uzupełnione. Wyd. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1992
- [60] L.: *Prunus spinosa-L*. W: *Plants For A Future* [on-line] [dostęp: 26.02.2015]
- [61] Rybak D.: *Rośliny lecznicze*. Atlas. Wyd. Arkady, Warszawa 1993
- [62] Kumarasamy Y, Cox P.J, Jaspars M, Nahar L, Sarker S.D.: *Comparative studies on biological activities of Prunus padus and P. spinosa*. W: Elsevier, *Fitoterapia* 2004, 75, s. 77-80
- [63] Gülten Tiryaki Gündüz.: *Antimicrobial activity of sloe berry purees on Salmonella spp.* W: Elsevier, *Food Control* 2013, 32, s. 354-358
- [64] Veličković J.M, Kostić D.A, Stojanović G.S, Mitić S.S, Mitić M.N, Randelović S.S, Đorđević A.S.: *Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activity of the extracts from Prunus spinosa L. fruit*. W: University of Niš, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, Niš, Serbia 2014, 68(3), s. 297-303
- [65] [http://www.inyourpocket.com/poland/tarnow/tarnowshopping/giftssouvenirs/Tarninowka\\_87134v](http://www.inyourpocket.com/poland/tarnow/tarnowshopping/giftssouvenirs/Tarninowka_87134v) [dostęp: 21.02.2015]
- [66] Lack A.J, Evans D.E.: *Biologia roślin. Krótkie wykłady*. Wyd. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [67] <http://www.it.tarnow.pl/index.php/pol/Atrakcje/TARNOW/Ogolne-informacje/Tarnowski-smak-herbata-i-nalewka-z-tarniny#sthash.BVKw4MvZ.dpuf> [dostęp: 21.02.2015]
- [68] Brzozowska A.: *Toksykologia żywności*. Przewodnik do ćwiczeń. Wyd. SGGW, Warszawa 2010
- [69] Jabłońska-Ryś E.: *Wpływ sposobu parzenia różnych rodzajów herbat na zawartość w nich szczawianów rozpuszczalnych*. W: *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 1(80), s.187-185

- [70] Sperkowska B, Bazylak G.: *Ocena zawartości rozpuszczalnych szczawianów w herbatach zielonych i popularnych naparach ziołowych*. W: Bromat. Chem. Toksykol. – XLIII, 2010, 2, s. 130-137
- [71] Sperkowska B, Bazylak G.: *Wpływ warunków ekstrakcji na zawartość rozpuszczalnych szczawianów w wodnych naparach herbat zielonych i herbatek ziołowych*. W: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, 4(71), s. 107-121
- [72] Łuczaj Ł.: *Dzika kuchnia*. Wyd. Nasza Księgarnia, Warszawa 2013
- [73] Pawłowski W.: *Kolczasta śliwa*. W: Echa leśne 1997, tom 22, nr 12, s.31
- [74] Sarwa A.: *Szlachetne i dzikie drzewa, krzewy i pnącza owocowe*. Wyd. Książka i Wiedza, Warszawa 2000
- [75] Fernández Martínez M, Alejano Monge R.: *Prunus spinosa L.* [on-line] [dostęp: 26.02.2015]
- [76] Szych Z.: *Dziesięć niezwykłych miejsc w Tarnowskiem*. Wyd. Oficyna Wydawnicza Tarnowskiej Agencji Rozwoju Regionalnego SA, Tarnów 1996
- [77] Szczerba G.: *Darowizna księcia Romana Sanguszki*. Wyd. Miejska Biblioteka Publiczna im. Juliusza Słowackiego, Tarnów 2009
- [78] Ziobro W.: *Tarnów i okolice. Szlakiem tajemnic i ciekawostek*. Wyd. MIL24, Tarnów 2014
- [79] <http://www.polskiezabytki.pl/m/obiekt/3063/Tarnow> [dostęp: 21.02.2015]
- [80] [http://www.tarnow3d.pl/podstrona/\\_tarnow\\_zamek](http://www.tarnow3d.pl/podstrona/_tarnow_zamek) [dostęp: 21.02.2015]
- [81] <http://encyklopedia.naukowy.pl/Teżnia> [dostęp: 28.02.2015]
- [82] Bugała W.: *Drzewa i krzewy dla terenów zieleni*. Wyd. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1991
- [83] Bobiec A, Kuijper D.P.J, Niklasson M, Romankiewicz A, Solecka K.: *Oak (Quercus robur L.) regeneration in early successional woodlands grazed by Wild ungulates in the absence of livestock*. W: Elsevier, Forest Ecology and Management 2011, 262, s. 780-790

- [84] Stańczyk A.: *Garbniki katecholowe różnych gatunków herbat*. Notatka laboratoryjna. Zakład Bromatologii Katedry Toksykologii i Bromatologii Uniwersytetu Medycznego w Łodzi, Kierownik: prof. dr hab. A. Wędzisz
- [85] <http://tarnowopolski.pl/814/herb.html> [dostęp: 28.02.2015]
- [86] <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/224401> [dostęp: 28.02.2015]
- [87] Anonim.: *Przydatność wybranych populacji dziko rosnących roślin leczniczych z rodziny Różowatych dla przemysłu zielarskiego, ze szczególnym uwzględnieniem występujących w nich związków fenolowych i sterolowych*. Tom I. Warszawa 2010
- [88] Guimaraes R, Barros L, Duenas M, Carvalho A.M, R.P. Queiroz M.J, Santos-Buelga C, C.F.R. Ferreira I.: *Characterisation of phenolic compounds in wild fruits from Northeastern Portugal*. W: Elsevier, Food Chemistry 2013, 141, s. 3721-3730
- [89] Marakoğlu T, Arslan D, Özcan M, Haciseferoğulları H.: *Proximate composition and technological properties of fresh blackthorn (Prunus spinosa L. subsp dasyphylla (Schur.)) fruits*. W: Elsevier, Journal of Food Engineering 2005, 68, s. 137-142
- [90] Józwiak H.: *Wykorzystanie spektroskopii w podczerwieni do identyfikacji wyrobów budowlanych*. W: Prace Instytutu Techniki Budowlanej 2006, 2, s. 138
- [91] Persona A.: *Chemia analityczna. Podstawy klasycznej analizy ilościowej*. Wyd. Medyk, Warszawa 2007
- [92] Skrety J, Gramza-Michałowska A, Sidor A, Korczak J.: *Wpływ wybranych warunków przechowywania na zawartość witaminy C w owocach róży pomarszczonej Rosa rugosa*. Katedra Technologii Żywności Człowieka, Uniwersytet Rolniczy w Poznaniu. W: Probl Hig Epidemiol 2013, 94(4), s. 869-972
- [93] Dubiś A.: *Kilka wskazówek ułatwiających analizę widm w podczerwieni*. Uniwersytet w Białymstoku. Instytut Chemii, Białystok 2008
- [94] <http://weirdscience.eu/Zegar%20jodowy.html> [dostęp: 27.05.2015]
- [94] Dmowski P, Śmiechowska M, Deja B.: *Wpływ warunków zaparzenia na zawartość garbników oraz wybranych parametrów barwy herbaty*. Akademia Morska w Gdyni