

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

Physico-chemical analysis of flowers and sloes of blackthorn – the shrub from which the name of the town of Tarnow originates

Małgorzata Martowicz^{a,*}, Magdalena Kosiba^a

^aPaństwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

**Corresponding author: m_martowicz@pwszstar.edu.pl*

Streszczenie

W opracowaniu poddano analizie krzew, od którego prawdopodobnie pochodzi nazwa miasta Tarnowa. Kwiaty i owoce tarniny znane są od lat z właściwości leczniczych. Charakteryzują się wysoką aktywnością farmakologiczną, ze względu na bogactwo związków biologicznie czynnych. Napary, wywary i herbatki stosowane były od dawna w celu złagodzenia wielu dolegliwości. Zatem jako główny cel pracy przyjęto analizę fizykochemiczną tarniny, zarówno kwiatów (suszy) jak i owoców (świeże i suszy), pod kątem zawartości składników istotnych dla zdrowia człowieka. Analizie poddano również herbatę Tarninówkę, złożoną głównie z owoców tarniny.

Celem szczegółowym było zbadanie zawartości witaminy C i porównanie jej ilości w naparze z suszonych kwiatów tarniny, „kompocie” z suszonych terek, w mrożonych owocach oraz herbatce „Tarninówka”. W kolejnym etapie oznaczono w kwiatach, owocach i herbatce „Tarninówka” także antocyjany, garbniki i szczawiany. Zawartość wszystkich analizowanych czynników jest niezwykle istotna dla zdrowia konsumenta. Jednak antocyjany oraz garbniki mają właściwości prozdrowotne, natomiast szczawiany tzw. antyodżywcze, czyli mają negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Te ostatnie oznaczono w herbatce „Tarninówka”, sprawdzając jednocześnie czy czas i sposób parzenia herbaty może mieć wpływ na ostateczną zawartość szczawianów w spożywanym napoju. Do analiz wykorzystano metody miareczkowe (jodometrię i metodę Tillmansa), a także metody spektroskopowe (spektroskopię UV VIS i FTIR-ATR).

Słowa kluczowe: Tarnów, tarnina, witamina C, antocyjany, garbniki, szczawiany

Abstract

The study analyzed the shrub, from which the city of Tarnow probably derives its name. Flowers and fruits of sloes have been known for years for their medicinal properties. They are characterized by high pharmacological activity, due to the richness of biologically active compounds. Drinks, solution, and teas have long been used to alleviate many ailments. Thus, the physico-chemical analysis of blackthorn, both

flowers (dried) and fruit (fresh and dried), was based on the content of components relevant to human health. Tarninówka tea, composed mainly of sloes, was also analyzed.

The detailed objective was to examine the content of vitamin C and compare its amount in the infusion of dried sloe blossom, “compote”, in frozen fruit and “Tarninówka” tea. Additionally, in the flowers, fruits and “Tarninówka” tea also included anthocyanins, tannins and oxalates. The content of all analyzed factors is extremely important for the health of the consumer. However, anthocyanins and tannins have pro-health properties. Oxalates, however, are anti-nutrition, that is, they have a negative impact on human health. The latter was indicated in “Tarninówka” tea while checking whether the time and method of brewing tea can affect the final content of oxalate in the consumed beverage. The analyses used titrimetric methods (iodometry and Tillman’s method) as well as spectroscopic methods (UV VIS and FTIR-ATR spectroscopy).

Key words: Tarnów, blackthorn, vitamin C, anthocyanins, tannins, oxalates

Wstęp

Tarnina jest ciernistym krzewem o wysokości 1-3 m wywodzącym się z rodziny różowatych. Pierwsze wzmianki o *Prunus spinosa* L. pojawiły się w XVIII wieku w pracach Linneusza, jednego z najwybitniejszych przyrodników. *Prunus spinosa* L. rośnie bardzo powszechnie w całej Europie, północnej Afryce oraz Azji mniejszej. W Polsce tarnina występuje pospolicie. Rośnie głównie na nizinach i w obszarach górskich do wysokości ok. 900 m.n.p.m. Tworzy gęste zarośla, często trudne do przebycia [1]. W Tarnowie krzewy tarniny można spotkać głównie w okolicach góry św. Marcina oraz na obrzeżach miasta.

Kwiaty tarniny wyrastają pojedynczo, ale bardzo gęsto, są drobne (średnica do 1,5 cm) i śnieżnobiałe, co jest spowodowane brakiem jakiegokolwiek barwnika w komórkach płatków. Pięknie pachną, są owadopylne i miododajne. Tarnina jest rośliną, która bardzo obficie kwitnie, zanim na pędach pojawią się liście. Okres kwitnienia przypada na miesiące marzec-maj [2-4].

Owoce tarniny – tarki należą to pestkowców. Charakteryzują się kulistym lub jajowatym kształtem. Duża zawartość flawonoidów – przeciwutleniaczy nadaje im barwę od niebieskawoczarnej do ciemnofioletowej. 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. 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 [3-5]. Owoce tarniny charakteryzują się dużą zawartością wody (ok 61%), są bogate w węglowodany, głównie monosacharydy, w szczególności glukozę, a także pektyny [6]. Z tego względu ich wartość energetyczna jest duża (dla 100 g suszonych tarków wynosi ok. 380 kcal). Spośród tłuszczu w tarkach przeważa kwas oleinowy, występuje także mniejsza ilość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie kwas linolowy [7]. Tarki zawierają również dość dużo soli mineralnych (najwięcej wapnia, potasu, fosforu, siarki i manganu). Mimo tego, że charakteryzują się cierpkim i kwaśnym posmakiem, zawierają najwięcej cukrów spośród owoców leśnych. 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 [8, 9]. Duże ilości antocyjanów odzwierciedla inten-

sywna fioletowo-granatowa barwa, gdyż związki te są najpopularniejszymi barwnikami polifenolowymi. Ich obecność jest bardzo korzystna ze względu na ich silne właściwości przeciwutleniające. Tarki są ponadto bogate w witaminę C oraz E (tokoferole), posiadają również w niewielkich ilościach β -karoten [10-12].

Pestki owoców tarniny posiadają właściwości trujące. Powodem jest duża zawartość glikozydów cyjanogennych, głównie amidaliny i prunazyny oraz występującej w znacznie mniejszej dawce sambunigriny. Związki te są prekursorem cyjanowodoru (kwasu pruskiego) oraz aldehydu benzoosowego. Cyjanoglikozydy ulegają hydrolizie pod wpływem enzymu β -glukozydazy do cukru i cyjanohydrynu, a te następnie rozkładają się do toksycznego cyjanowodoru i związków karbonylowych. Kwas pruski jest silną trucizną, ponieważ zakłóca proces oddychania poprzez blokowanie oksydazy cytochromowej [13]. Cyjanowodor blokuje enzym odwracalnie, dzięki czemu można uratować zatrutych tym związkiem. Dawka śmiertelna kwasu pruskiego dla człowieka wynosi 50-60 mg. W Polsce zawartość kwasu pruskiego w produktach konsumpcyjnych jest ściśle normowana, dopuszczalne jest maksymalnie 3 mg HCN w 1 dm³ wyrobów alkoholowych, a takie wykonuje się też na bazie owoców tarniny, której pestki mają największy wpływ na powstawanie cyjanowodoru. Należy wspomnieć również, że glikozydy cyjanogenne mogą być uznawane jako pozytywny składnik tarek, ale tylko i wyłącznie w ściśle sprecyzowanych ilościach. Rozkład amidaliny wywołuje bowiem przyjemny zapach migdałów, który pochodzi od powstającego aldehydu benzoosowego, co korzystnie wpływa na cechy sensoryczne napojów alkoholowych i innych wyrobów [14, 15].

Tarnina jest aktualnie szeroko wykorzystywana w różnorodnych gałęziach gospodarki. Stanowi cenny surowiec zielarski i należy do roślin leczniczych. Pierwsze wzmianki o niej pojawiły się już w pracach ucznia i przyjaciela Arystotelesa,

Teotrasta z Eresos pod tytułem „O badaniu roślin”. Najcenniejsze i najczęściej stosowane są jej owoce, ale zastosowanie w fitoterapii znalazły także kwiaty, kora i liście [16, 17].

Pierwsza wzmianka o Tarnowie pojawia się w spisie dóbr Benedyktów Tynieckich z 1124 roku, sporządzonym przez Idziego, papieskiego legata [18]. Te zapiski mówią, że pod koniec 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 [19-21]. Spycimir w latach 1329-1331 wybudował na górze św. Marcina duży zamek w celach obronnych, a 7 marca 1330 roku otrzymał od króla „akt lokacyjny dla miasta Tarnów”. Jego kluczowy fragment brzmi: „na założenie i fundowanie miasta Tarnów od Władysława Łokietka króla polskiego Spycimirovi w roku Pańskim 1330 przywołony i dany” [22, 23]. Jan Curyło pisał o tym wydarzeniu w swoim dziele „Ballada herbowa”:

*Spycimir w ogrodzie zasłynął
gdzie tarnina rosła
Cierpki owoc jej granatowy
zamieniony w „przednią piwnicę”
zauroczył stół Łokietkowy
i gród miastem wpisał w Metrycę [24]*

Skąd wzięła się zatem 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 porastającymi znajdującymi się w okolicy wzgórza [25]. 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 znanych jest wiele legend i podań ludowych, przekazywanych ustnie, z pokolenia na pokolenie [26]. Wiele z nich spisano, a część wciąż żyje w pamięci starszych mieszkańców Tarnowa [24, 27].

Nazwa miasta Tarnów utożsamiana jest z krzewami tarniny obrastającymi Górę św. Marcina. Owoce tarniny cenione za swoje właściwości wykorzystywane są w celach leczniczych od dawna. Powstał zatem pomysł promowania miasta Tarnowa z wykorzystaniem tego owocu. Kilka lat temu pojawiła się „Tarninówka” jako nowy gadżet turystyczny, tarnowska herbata z tarniny. Herbata z tarniny, z powodu obecności dużej ilości garbników oraz antocyjanów w tej roślinie, ma charakterystyczny smak, barwę oraz aromat [28]. Oprócz walorów smakowych, napój ten ma wiele właściwości leczniczych, przede wszystkim poleca się go na wzmocnienie naturalnej odporności osobom często chorującym, 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 [29]. Ponadto jest bogata w kwasy organiczne, pektyny i antocyjany [16]. Jak większość produktów pochodzenia roślinnego zawiera też kwas szczawiowy, który ma właściwości antyodżywcze, dlatego niezwykle ważnym jest przestrzeganie wskazanego przez producenta czasu parzenia herbaty, aby jak najmniejsza ilość kwasu szczawiowego przedostała się do naparu [30, 31]. Dodatkowo warto spożywać produkty bogate w wapń, gdyż minerał ten wiąże wolne szczawiany [32, 33].

Materiały i Metody

W opracowaniu 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 (3 g suszonych kwiatów zalewano 100 cm³ wrzącej wody destylowanej i parzono 5 minut);
- owoce
 - suszone, z których przyrządzono, po ugotowaniu w wodzie destylowanej, wywar zwany „kompotem” (3 g suszonych owoców gotowano w 100 cm³ wody destylowanej przez 15 minut),
 - mrożone, które ucierano w młynku (3 g mrożonych owoców ucierano z dodatkiem 10 cm³ wody destylowanej);
- herbatkę „Tarninówkę” sporządzoną z owoców tarniny z dodatkiem kwiatów hibiskusa, produkt handlowy (pakowana w torebkach po 3 g).

Do oznaczeń wykorzystano poniższą aparaturę:

- Spektrofotometr FT-IR, model Nicolet iS5. W badaniach zastosowano jednodobiciową przystawkę ATR z kryształem diamentowym oraz 10-odbiciową horyzontalną przystawkę ATR z płytką z kryształami ZnSe, w oprawce z wglębieniem do pomiaru cieczy.
- Spektrofotometr UV-VIS, model Helios Epsilon. Urządzenie wykorzystano do pomiarów w zakresie długości fali 350-800 nm, w celu oznaczenia witaminy C oraz antocyjanów w analizowanych próbkach.
- Wirówka, model MPW-312, wykorzystana do rozdzielania zawiesin.

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

Metoda jodometryczna opiera się na redukcji jodu przez kwas askorbinowy w kwaśnym środowisku i tworzeniu addycyjnego związku jodu ze skrobią o niebieskim zabarwieniu. Kwas askorbinowy ma bowiem właściwości redukujące i utlenia się do kwasu dehydroaskorbinowego. Potencjał redoks układu: kwas dehydroaskorbinowy-kwas askorbinowy wynosi 0,19 V i jest niższy od potencjału układu $I_2/2I^-$ (0,53 V). Można więc oznaczyć zawartość kwasu askorbinowego miareczkując bezpośrednio próbkę mianowanym roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika.

Metoda Tillmansa opiera się na redukcji barwnika 2,6-dichlorofenoloindofenolu (DCIP) za pomocą kwasu askorbinowego do bezbarwnej postaci. Barwnik w środowisku kwaśnym przyjmuje różowe zabarwienie. Natomiast po utlenieniu DCIP zachodzi reakcja z jodkiem potasu z wydzieleniem odpowiedniej ilości jodu, który następnie miareczkuje się tiosiarczanem sodu. Metoda Tillmansa jest prosta, ale tylko w przypadku roztworów bezbarwnych i niezawierających innych związków powodujących redukcję odczynnika Tillmansa.

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-dichlorofenoloindofenolu. Roztwór barwnika dodawany jest w nadmiarze, następnie ekstrahuje się go używając ksylenu i oznacza spektrofotometrycznie przy długości fali $\lambda=500$ nm.

W opracowaniu podjęto także próbę oceny ilościowej zawartości witaminy C za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni.

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 analizowano metodą spektrofotometryczną, gdyż charakteryzują się wysokim molarowym współczynnikiem absorpcji. Oznaczenie polegało na wykorzystaniu różnicy absorbancji roztworu zawierającego antocyjany przy pH=2 (barwna postać) i 4,5 (bezbarwna postać).

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 brązowo-niebieskiego na białe.

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 cm³ 0,02 M roztworu manganianu(VII) potasu odpowiada 0,9 mg kwasu szczawiowego.

Wyniki i dyskusja

W celach porównawczych zawartość witaminy C w analizowanych próbkach zbadano przy użyciu trzech metod: jodometrycznej, Tillmansa i spektrofotometrycznej. Każdorazowo podjęto próbę analizy zarówno suszonych kwiatów tarniny, owoców (mrożonych i suszonych), jak również herbaty Tarninówka.

W metodzie jodometrycznej oznaczono miano roztworu jodu, a następnie przygotowano próbki do oznaczeń. Przygotowano próbki z suszonych kwiatów, jak również owoców oraz herbatę Tarninówkę. W tym celu surowiec parzono przez 10 minut, po czym napar przesączono. Następnie do naparu dodano kwas siarkowy (VI) i miareczkowano 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 była znacznie utrudniona z uwagi na intensywne zabarwienie roztworów. W tej sytuacji wyznaczono punkt końcowy miareczkowania obserwując zmianę zabarwienia roztworu na zdecydowanie bardziej intensywną.

Kolejno obliczono zawartość kwasu askorbinoowego w mg/100 g produktu (Tab. 1) zakładając, że 1 cm³ roztworu jodu o stężeniu 0,05 mol/dm³ odpowiada 8,81 mg witaminy C.

Oznaczając witaminę C metodą Tillmansa na wstępie wykonano oznaczenie miana roztworu 2,6-dichlorofenoloindofenolu. Kolejno przygotowano analizowane próbki do oznaczeń. Surowce (kwiaty, owoce, herbata Tarninówka) parzono przez 10 minut. Następnie odmierzoną ilość roztworów przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i uzupełniono kwasem szczawiowym do kreski, po czym przesączono. Pobrano przesącz do kolby stożkowej i miareczkowano roztworem barwnika do pojawienia się różowej barwy utrzymującej się 10 sekund.

Próba oznaczenia zawartości witaminy C metodą Tillmansa w owocach jak i herbacie Tarninówka była znacznie utrudniona z uwagi na intensywne zabarwienie roztworów. W tej sytuacji wyznaczono punkt końcowy miareczkowania obserwując zmianę zabarwienia roztworu na zdecydowanie bardziej intensywną, która utrzymywała się 10 sekund. W tabeli 2 przedstawiono wyniki oznaczenia witaminy C metodą Tillmansa.

Oznaczając witaminę C metodą spektrofotometryczną na wstępie przygotowano próbki do oznaczenia. W tym surowce parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny, które gotowano przez okres 10 minut. Uzyskano w ten sposób tzw. „kompot”. Kolejno odważono roztwory i przeniesiono ilościowo do kolb miarowych. Owoce mrożone roz-tarto w mrożdziejcu z dodatkiem 2% kwasu szcza-

Tabela 1. Zawartość witaminy C wyznaczona metodą jodometryczną

Badana próbka tarniny	Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]
Napar z suszonych kwiatów	1,17
„Kompot” z owoców tarniny	3,12
Herbata „Tarninówka”	3,70

Tabela 2. Zawartość witaminy C wyznaczona metodą Tillmansa

Badana próbka tarniny	Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]
Napar z suszonych kwiatów	1,12
„Kompot” z owoców tarniny	3,15
Herbata „Tarninówka”	3,88

wiowego. Każdą kolbę miarową z roztworem uzupełniono kwasem szczawiowym do kreski, a po 15 minutach przesączono. Następnie pobrano przesącz, dodano buforu o pH=4,0 oraz nadmiar 2,6-dichlorofenoloindofenolu. Kolejno dodano ksylen i wytrząsano próbki. Ksylen nie miesza się z wodą, dlatego otrzymano rozdzielone warstwy, gdzie nadmiar 2,6-dichlorofenoloindofenolu zabarwił warstwę organiczną. Po rozdzieleniu się warstw, dla zabarwionej warstwy ksylenu, zmierzono absorbancję przy $\lambda=500$ nm, stosując ksylen jako odnośnik. Aby określić zawartość witaminy C na podstawie zmierzonych absorbancji konieczne było wykonanie krzywej kalibracyjnej zależności absorbancji od ilości dodanego 2,6-dichlorofenoloindofenolu. Korzystając z wyznaczonego równania prostej obliczono nadmiar dodanego barwnika do próbek badanych i uzyskano ilość 2,6-dichlorofenoloindofenolu, która przereagowała z kwasem L-askorbinowym. Oznaczoną zawartość witaminy C w badanych produktach przedstawiono w tabeli 3.

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 [29]. Dlatego w analizowanym „kompocie” z suszonych tarek 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. 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

Tabela 3. Zawartość witaminy C wyznaczona metodą spektrofotometryczną

Badana próbka tarniny	Zawartość witaminy C [mg/100g próbki]
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 w znacznym stopniu wysu-

(intensywny kolor roztworu), jedynie dla suszonych kwiatów tarniny można porównać zawartość witaminy C wyznaczoną wszystkimi metodami. W tabeli 4 zebrano porównawczo wyznaczone zawartości witaminy C trzema metodami w naparze z suszonych kwiatów tarniny.

Wyniki w tabeli 4 są porównywalne, co ma związek z wykorzystaniem we wszystkich stosowanych metodach redukującego charakteru kwasu askorbinowego. Należy jednak pamiętać, że w badanym materiale mogły się znajdować rów-

Tabela 4. 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

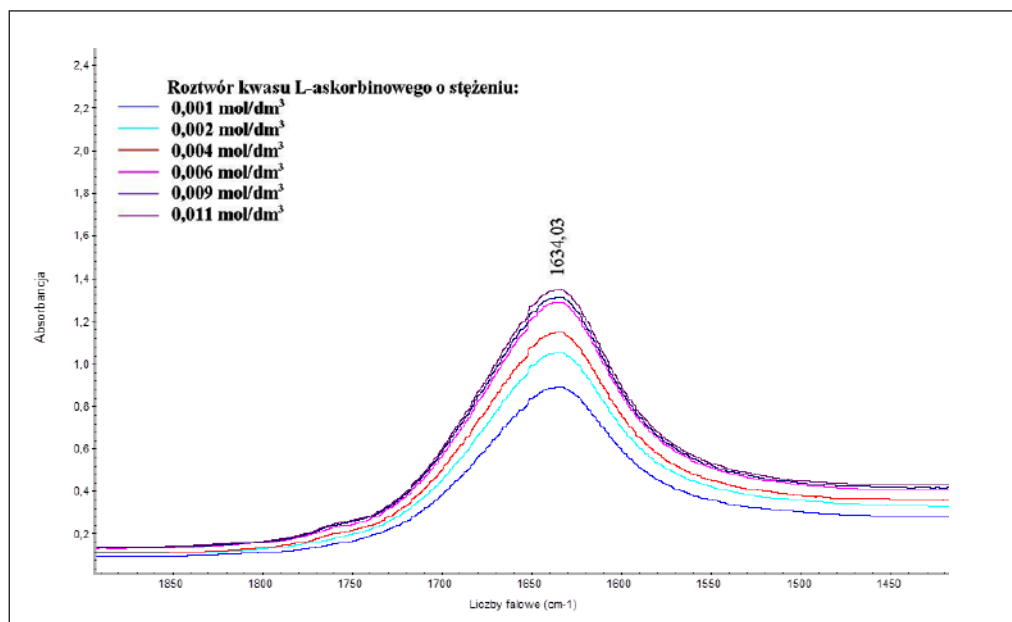
niez inne związki o właściwościach redukujących, które mogły wpłynąć na ostateczny wynik.

W celu ilościowego określenia witaminy C wykonano także pomiar widma absorpcyjnego w podczerwieni. Po analizie widma w podczerwieni kwasu askorbinowego i mając na uwadze takie widmo dla wody, ostatecznie dla celów pomiarowych wybrano pik, dla którego liczba falowa wynosi $1634,03\text{ cm}^{-1}$. Wykonano krzywą kalibracyjną dla roztworów kwasu L-askorbinowego w wodzie destylowanej. W tym celu zarejestrowano widma dla serii roztworów kwasu askorbinowego i wyznaczono pole powierzchni bezwzględnej pików przy ustalonej liczbie falowej dla każdego z roztworów (Rys. 1), po czym wykreślono krzywą wzorcową zależności powierzchni pików od

stężenia kwasu askorbinowego.

W kolejnym etapie przygotowano próbki do oznaczeń. Surowce parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny, które 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 1634 cm^{-1} . Na podstawie równania krzywej kalibracyjnej oraz zmierzonych powierzchni pików obliczono stężenie kwasu L-askorbinowego w analizowanych naparach. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

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



Rysunek 1. Fragment widma w podczerwieni serii roztworów kwasu askorbinowego z analizowanym pikiem dla którego liczba falowa wynosi $1634,03\text{ cm}^{-1}$

Tabela 5. Zawartość witaminy C wyznaczona metodą spektroskopii w podczerwieni

Badana próbka tarniny	Zawartość witaminy C [mg/100g naparu]
Napar z suszonych kwiatów	1,26
Herbata „Tarninówka”	4,42
„Kompot” z suszonych owoców	3,21

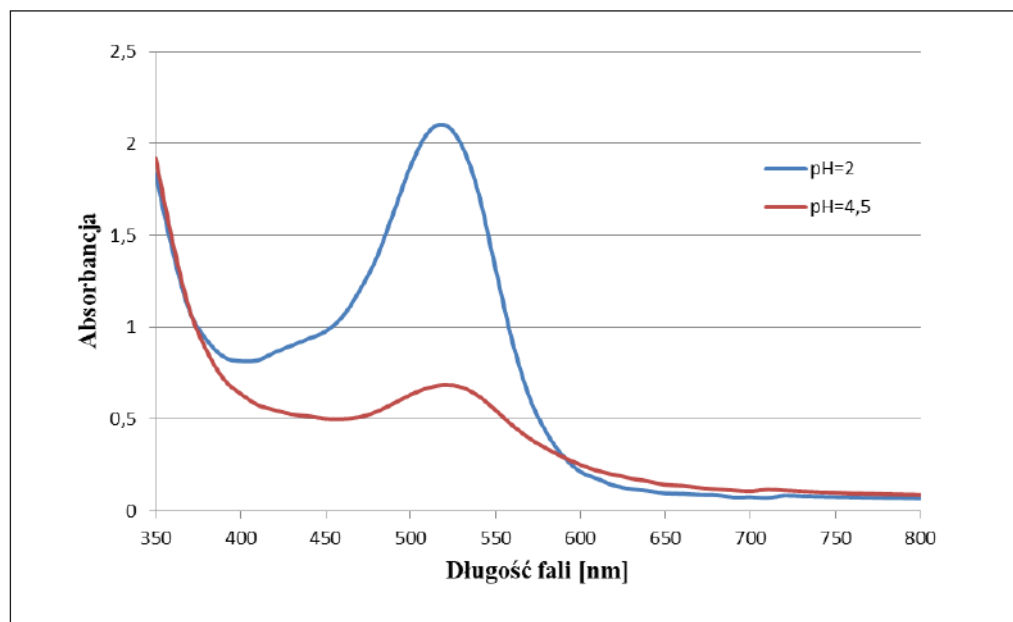
Celem oznaczenia zawartości **antocyjanów** na wstępie przygotowano próbki do oznaczeń. Torebkę herbaty „Tarninówki” oraz suszone kwiaty parzono przez 10 minut. Inne postępowanie było w przypadku suszonych owoców tarniny. Owoce gotowano przez okres 10 min. Uzyskano w ten sposób tzw. „kompot”. Natomiast mrożone owoce roz tarto w mrożdzierzu z niewielkim dodatkiem wody destylowanej

Kolejno pobrano napary z „Tarninówki”, suszonych kwiatów tarniny, „kompot” z suszonych owoców oraz homogenat z mrożonej tarniny i przeniesiono ilościowo do kolb miarowych. Roztwory uzupełniono do kreski buforem o pH=2. W identyczny sposób przygotowano roztwory z buforem o pH=4,5. Następnie wyko-

nano widma sporządzonych roztworów w zakresie 350-800 nm, wobec wody destylowanej jako odnośnika.

Dla herbaty „Tarninówki” sporządzono wykres (Rys. 2) zależności absorbancji od długości fali w zakresie 350-800 nm.

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

**Rysunek 2.** Wykres zależności absorbancji od długości fali dla herbatki „Tarninówka”

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.

Celem oznaczania zawartości **szczawianów** na wstępie przygotowano próbki do oznaczeń. Torbki herbaty „Tarninówka” oraz suszone kwiaty zalano wodą o temperaturze 100°C i parzono przez okres 10, 15 i 30 minut. Producent zarówno „Tarninówki” jak i suszonych kwiatów zaleca 10-15 minut parzenia. Wydłużono zatem czas do 30 minut celem sprawdzenia zawartości szczawianów po dłuższym czasie parzenia. Następnie pobrano napary do probówek wirówkowych, dodano chlorku wapnia oraz acetonu i po ochłodzeniu odwirowano. Kolejno zlano roztwór znad osadu, a osad przeniesiono ilościowo za pomocą kwasu siarkowego(VI) do kolby stożkowej i rozpuszczono w gorącej łaźni wodnej. Miareczkowano roztworem KMnO_4 do pojawienia się różowego

zabarwienia utrzymującego się 1 minutę. Pomiar wykonano dla wszystkich naparów „Tarninówki” oraz naparów z suszonych kwiatów. Ostatnim etapem było obliczenie ilości rozpuszczalnego kwasu szczawowego w mg/100 g produktu. Przyjęto założenie, że 1 cm^3 0,02 M roztworu manganianu(VII) potasu odpowiada 0,9 mg kwasu szczawowego. W tabeli 6 zebrano zawartości szczawianów w badanych naparach „Tarninówki” i suszonych kwiatów.

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^3 wrzątku. Łyżeczka taka waży około 0,5 g.

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.

Tabela 6. Zawartość szczawianów w naparach herbatki „Tarninówka” i naparach z suszonych kwiatów w zależności od czasu parzenia

Badany napar	Czas [min]	Zawartość szczawianów	
		[mg/100 cm^3 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

W celu oznaczenie **garbników** w analizowanych produktach odważono surowce i zalano wodą destylowaną. Następnie napary ogrzewano powoli, a kiedy zawrzały, odstawiono je do ostygnięcia. Roztwory przesączono przez watę do kolb miarowych. Następnie surowce ponownie zalano wodą destylowaną, ogrzano do wrzenia i gotowano przez okres 10 minut, po czym ponownie przesączono przez tę samą watę. Po schłodzeniu naparów, powtórnie przesączono wyciąg wodny do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Do odmierzonych ilości roztworów dodano 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. Osady suszono w temperaturze około 100 °C do uzyskania stałej masy.

Następnie do kolb stożkowych odmierzono przesącz, dodano kwas siarkowy(VI) oraz jodek potasu i roztwór skrobi. Roztwory miareczkowano tiosiarczanem sodu do zaniku ciemnoniebieskiego zabarwienia. Wykonano również próbę kontrolną w ten sam sposób zastępując przesącz wodą destylowaną. Na podstawie otrzymanego wyniku obliczono zawartość garbników w % wagowych. W tabeli 7 zebrano obliczone zawartości garbników dla analizowanych produktów.

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.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdzają, iż tarnina jest bardzo cennym surowcem leczniczym. Nie bez powodu już od najdawniejszych czasów była wykorzystywana w medycynie ludowej. 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 ich 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.

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

Tabela 7. Obliczona zawartość garbników w badanych naparach

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

mrożone owoce oraz „kompot” z suszonych terek, nie wykazano obecności antocyjanów. Podobnie w naparze z suszonych kwiatów nie oznaczono obecności antocyjanów, czego można było spodziewać się z powodu białego koloru ich kwiatów.

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.

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 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. Dodatkowo warto spożywać produkty bogate w wapń, gdyż minerał ten wiąże wolne szczawiany.

Literatura

1. W. Seneta, J. Dolatowski, Dendrologia, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
2. J. Mowszowicz, Pospolite rośliny naczyniowe Polski, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1983.
3. J. D. Godet, Przewodnik do rozpoznawania drzew i krzewów. Wyd. Oficyna Wydawnicza „Delta W-Z”, Warszawa 1997.
4. R. Krzyściak-Kosińska, M. Kosiński, Atlas roślin, Wydawnictwo Pascal, Bielsko-Biała 2007.
5. W. Szafer, B. Pawłowski, Flora Polska, Tom VII, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Kraków 1955.
6. T. Marakoğlu, D. Arslan, M. Özcan, H. Haciseferoğulları, *Journal of Food Engineering*, 2005, **68**, 137-142.
7. R. Guimaraes, L. Barros, M. Duenas, A. M. Carvalho, M. J. Queiroz, C. Santos-Buelga, I. Ferreira, *Food Chemistry* 2013, **141**, 3721-3730.
8. L. Barros, A. Carvalho, J. Sá Morais, I. Ferreira, *Food Chemistry* 2010, **120**, 247-254.
9. J. M. Veličković, D. A. Kostić, G. S. Stojanović, S. S. Mitić, M. N. Mitić, S. S. Randelović, A. S. Đorđević, *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.
10. J. Volák, J. Stodola, Rośliny lecznicze. Wyd. Polska Oficyna Wydawnicza BGW, Warszawa 1983.
11. E. Lamer-Zarawska, B. Kowal-Gierczak, J. Niedworok, Fitoterapia i leki roślinne, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2007.
12. L. Antkowiak, Rośliny lecznicze, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 1998.
13. Y. Kumarasamy, P.J. Cox, M. Jaspars, L. Nahar, S. D. Sarker, *Cyanogenic glycosids from Prunus spinosa (Rosaceae)*. W: Pergamon, Biochemical Systematics and Ecology 2003, 31, s. 1063-1065
14. M. Balcerek, J. S. Szopa, M. Adamczyk, 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.
15. M. Balcerek, J. S. Szopa, M. Adamczyk, 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.
16. W. Palczewska, A. Owczarek, Tarnina – zapomniany surowiec farmaceutyczny. W: Wiadomości zielarskie 2002, tom 44, nr 5, s. 12. Młoda farmacja, Wydział Farmaceutyczny Akademii Medycznej we Wrocławiu.
17. Y. Kumarasamy, P. J. Cox, M. Jaspars, L. Nahar, S. D. Sarker, *Fitoterapia* 2004, **75**, 77-80.
18. A. Niedojadło, Encyklopedia Tarnowa. Wyd. Tarnowskie Towarzystwo Kulturalne, Tarnów 2010.
19. W. Ziobro, Tarnów i okolice. Szlakiem tajemnic i ciekawostek. Wyd. MIL24, Tarnów 2014.
20. A. Pragłowska, Wizytówki miasta Tarnowa. Wyd. „S-CAN”, Tarnów 2005.
21. K. Bańburski, A. Szpunar, To właśnie Tarnów – Wielcy Tarnowianie. Wyd. S-CAN, Tarnów 2013.
22. Opracowanie zbiorowe, B. Jaśkiewicz [et al.], red. S. Potępa, Tarnów – Stare Miasto, Wielki Przewodnik, T. 1, Wyd. Tarnowskie Towarzystwo Kulturalne, Muzeum Okręgowe w Tarnowie, Tarnów 1994.
23. Akt lokacyjny miasta Tarnowa (<http://tarnowskikurierkulturalny.blox.pl/2012/03/682-rocznica-lokacji-miasta-tarnowa.html> - dostęp luty 2017).
24. R. Iwaniec, Tarnów i jego okolice w legendach. Wyd. Miejska Biblioteka Publiczna im. Juliusza Słowackiego, Tarnów 1998.
25. S. Potępa, Przewodnik po Tarnowie. Wyd. Muzeum Okręgowe w Tarnowie, Tarnów 1982.
26. E. Stadtmüller, Legendy tarnowskie. Wyd. S-CAN, Tarnów 2011.
27. J. Łabno, O nowej próbie wyjaśnienia nazwy Tarnów. W: Tarniny, 1993, 3, s.26.
28. A. J. Lack, D. E. Evans, Biologia roślin. *Krótkie wykłady*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
29. J. Skręty, A. Gramza-Michałowska, A. Sidor, J. Korczak, 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.
30. B. Sperkowska, G. Bazylak, Wpływ warunków ekstrakcji na zawartość rozpuszczalnych szczawianów w wodnych naparach herbat zielonych i herbatek zielonych. W: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, 4(71), s. 107-121.
31. P. Dmowski, M. Śmiechowska, B. Deja, Wpływ warunków zaparzenia na zawartość garbników oraz wybranych parametrów barwy herbaty. Akademia Morska w Gdyni.
32. E. Jabłońska-Ryś, Wpływ sposobu parzenia różnych rodzajów herbat na zawartość w nich szczawianów rozpuszczalnych. W: Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2012, 1(80), s.187-185.
33. B. Sperkowska, G. Bazylak, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLIII, 2010, **2**, 130-137.

