

Zawartość garbników i kwasów organicznych w liściach żurawin z rodzaju *Vaccinium* L., podrodzaju *Oxycoccus* (Hill.) A. Gray

JAN SAROSIEK, WANDA GUGNACKA-FIEDOR, ZOFIA WIEWIÓRKA

Zakład Ekologii i Ochrony Przyrody Instytutu Botaniki Uniwersytetu Wrocławskiego im. Bolesława Bieruta, Wrocław, ul. Kanonia 6/8, 50-328 Wrocław

(Otrzymano dn. 9. 12. 1983)

J. Sarosiek, W. Gugnacka-Fiedor, Z. Wiewiórka (*Department of Ecology and Protection of Nature, Institute of Botany Boleslaw Bierut University, Wrocław, ul. Kanonia 6/8, 50-328 Wrocław, Poland*). *Acta Agrobotanica* 38 (2): 89-101, 1985.

Tannin and organic acid content in the leaves of cranberry (genus Vaccinium L., subgenus Oxycoccus (Hill.) A. Gray)

Abstract

Quantitative and qualitative analyses of tannins and organic acids in 23 populations were conducted. Studied populations represented following species: *Vaccinium macrocarpon* Ait., *Vaccinium microcarpum* (Turcz. ex Rupr.) Schmalh. and *Vaccinium oxycoccus* L. Significant inter-species differences in tannin and organic acid contents were found. As they were proved to be conditioned ecologically, they could not be used in the chemotaxonomy of cranberries.

WSTĘP

Vaccinium oxycoccus — żurawina — jest rośliną torfowisk, występuje na kwaśnych i wilgotnych gruntach. Owocem żurawiny jest soczysta, intensywnie czerwona jagoda o dużych wartościach odżywczych. Żurawinę uprawia się w Stanach Zjednoczonych Am. Płn. od roku 1890 (K o s t e c k a-M ą d a l s k a i D z i e d z i c, 1969). W Polsce jest mniej popularna, niemniej jednak zainteresowanie tą krzewinką rośnie. Żurawina jest dobrym materiałem do zagospodarowania zdewastowanych torfowisk. W 1962 r. na torfowisku Rucianka (woj. elbląskie) założono pierwszą w Polsce plantację żurawiny amerykańskiej — *Vaccinium macrocarpon* (S o c z e k, 1967). Owoce jej są cenne w leczeniu hypo- i awitaminozy, w medycynie ludowej stosowana jest przy nadciśnieniu, a liście — przy astmie.

Wśród wielu związków organicznych obecnych w roślinach z rodzaju *Vaccinium* największe zainteresowanie budzą związki fenolowe i fenolopochodne, a szczególnie wchodzące w skład tej grupy garbniki. Garbniki są spolimeryzowanymi związkami fenolowymi i końcowymi produktami przemiany materii. Gromadzą się w wakuolach wszystkich organów roślinnych (Michaluk, 1952; Kaniewski i Załęska, 1970). Zwiększają odporność roślin na rozwój i działanie grzybów pasożytniczych i wirusów. Prawdopodobnie odgrywają również pewną rolę przy przemianie rozpuszczalnych białek w roślinie na nierozpuszczalne (Janicki, 1951; Smith, 1976). Właściwości chemiczne i fizyczne garbników opisane są przez wielu autorów (Chyżewski, 1951; Janicki, 1951; Michaluk, 1952; Bauer, 1957; Haslam, 1966; Lasek, 1966). Ogólnie dzieli się je na podstawie produktów rozkładu otrzymanych przy ich suchej destylacji (grupa pirogalolowa i pirokatechinowa) lub zachowania w procesie hydrolizy (garbniki hydrolityczne – galotaniny, częściowo hydrolityczne – elagenowe i niehydrolityczne – skondensowane).

Gatunki z rodzaju *Vaccinium* L., podrodzaju *Oxycoccus* (Hill.) A. Gray – *Vaccinium macrocarpon* Ait., *Vaccinium microcarpum* (Turcz. ex Rupr.) Schmalh. i *Vaccinium oxycoccus* L. były wielokrotnie badane pod względem składu chemicznego (Cerevitinov, 1933; Fellers i Esselen, 1955; Mowszowicz, 1963; KostECKA-MĄDALSKA i DZIEDZIC, 1969), lecz prace te dotyczyły głównie owoców w aspekcie ich przydatności do spożycia. Znane są natomiast wyniki badań związków fenolowych w innych roślinach z rodziny *Ericaceae* (Bate-Smith, 1962; KostECKA-MĄDALSKA i WERNIKOWSKA-UKLEJA, 1969; Stevens, 1971; Stahl, 1973; Ahtardjief, 1966).

Celem doświadczeń opisanych w niniejszej pracy była analiza liści różnych gatunków roślin z rodzaju *Oxycoccus* L. pod względem składu chemicznego oraz wybór najlepszych metod analizy do dalszych badań nad tym taksonem. Przeprowadzono analizę jakościową i ilościową związków garbnikowych, a jako uzupełnienie analizę zawartości kwasów organicznych. Zwrócono również uwagę na przydatność wyników analizy do celów taksonomicznych.

METODYKA BADAŃ

MATERIAL

Badaniami objęto 23 naturalne populacje reprezentujące oprócz *Vaccinium hagerupii* (Löve et Löve) Rothm. wszystkie pozostałe taksony podrodzaju *Oxycoccus* L. pochodzące z Pojezierza Pomorskiego i Mazurskiego, oraz jedną populację z Tatr. Z każdego stanowiska, będącego mikrosiedliskiem każdej populacji zbierano po 3 próby roślin, z jednakowych warunków troficznych.

Analizowane próby roślin pochodzą z następujących stanowisk:

1. Torfowisko wysokie typu atlantyckiego k/Rucianki, woj. elbląskie — *Vaccinium macrocarpon*, żurawina amerykańska w uprawie z materiału aklimatyzowanego w Holandii;
2. Torfowisko nad jeziorem Stręszek na Pojezierzu Brodnickim, woj. toruńskie — *Vaccinium microcarpum*;
3. Torfowisko k/Zielonej Chociny w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
4. Torfowisko nad jeziorem Nawionek k/Laski w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* (C e y n o w a i R e j e w s k i, 1969);
5. Torfowisko „Na Czerwonym” k/Nowego Targu, woj. nowosądeckie. Stanowisko porasta kosodrzewina i sosna błotna — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* tworzy tu jednorodne duże płyty (S t a s z k i e w i c z, 1965);
6. Torfowisko przejściowe k/Zielonej Chociny w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
7. Torfowisko nad jeziorem Moczadło k/Męcikału w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
8. Torfowisko wysokie nad jeziorkiem dystroficznym bez nazwy, k/Męcikału w Borach Tucholskich, porośnięte sosną zwyczajną — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
9. Torfowisko nad jeziorem Okonek na Pojezierzu Brodnickim, woj. toruńskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
10. Torfowisko nad jeziorem Stręszek na Pojezierzu Brodnickim, woj. toruńskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
11. Torfowisko z wyspy pływającej na jeziorze Stręszek na Pojezierzu Brodnickim, woj. toruńskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
12. Torfowisko k/jeziora Zmarłe w pobliżu miejscowości Laski w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
13. Bór bagienny k/jeziora Piecki w pobliżu miejscowości Laski w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
14. Torfowisko nad jeziorem Czarnym k/Laski w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* tworzy tu jednorodne populacje (Ł a w r y n o w i c z, 1965);
15. Torfowisko nad jeziorem Czarnym k/Rekowa w Borach Tucholskich, woj. słupskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;
16. Torfowisko wysokie nad jeziorem Stawek k/Asmusa w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* (L i s o w s k i i in., 1969);
17. Torfowisko przejściowe w pobliżu jeziora Katarzynka Mała k/Osuszniczy w Borach Tucholskich, woj. słupskie — *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*;

18. Torfowisko przejściowe k/Zielonej Chociny w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*;
19. Torfowisko nad jeziorkiem bez nazwy k/Zielonej Chociny w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*;
20. Torfowisko nad jeziorem Moczadło k/Męcikału w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*;
21. Torfowisko przy drodze z Kiedrowic do Jeziora Czarnego w Borach Tucholskich, woj. słupskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*;
22. Torfowisko w kompleksie jezior Dury k/Tlenia w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*;
23. Torfowisko wysokie nad jeziorem dystroficznym bez nazwy w pobliżu jeziora Moczadło k/Męcikału w Borach Tucholskich, woj. bydgoskie – *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*.

METODY ANALIZ CHEMICZNYCH

Zebrańne w okresie kwitnienia liście suszono w temperaturze pokojowej. Wyciągi sporządzono z 5 g zmielonego surowca w 100 ml wody destylowanej. Materiał ekstrahowano przez 30 min na zimno, a następnie przez 30 min na łaźni wodnej z chłodnicą zwrotną w temperaturze 100°C. Sączono pod normalnym ciśnieniem na sączkach z bibuły filtracyjnej. Osad przemywano 100 ml wrzącej wody. Uzyskano w ten sposób 200 ml ekstraktu wodnego. Oznaczanie prowadzono w trzech powtórzeniach dla każdej próby. Podczas chłodzenia w temperaturze pokojowej stwierdzono wytrącanie się osadu, a barwa roztworu ulegała ściemnieniu. Zauważono łatwość pienienia się roztworu, co wskazuje na obecność garbników (J a n i c k i, 1951). W przygotowanych ekstraktach oznaczono pH oraz kwasowość ogólną metodą alkacymetryczną (J a n i c k i, 1951). Kwasowość ogólną przeliczono na procentową zawartość kwasu cytrynowego w 1 g s.m., a ilość garbników na procentową zawartość w 1 g s.m. wyjściowego materiału roślinnego.

Analizę jakościową i ilościową żurawiny przeprowadzono następującymi metodami:

- 1) Metodą chromatografii bibułowej 1-kierunkowej (O p i e ń s k a -B l a u t h, 1957) na bibule Whatman 1. Jako układ rozwijający stosowano chloroform – kwas mrówkowy 80% – etanol 96%, (50:2:50), czas rozwijania chromatogramów – 4 godz. Do wywoływania chromatogramów stosowano 3% wodny roztwór FeCl₃. Ilościową zawartość kwasów i garbników określono planimetrycznie na chromatogramach.

- 2) Metodą spektrometrii absorbcyjnej przy użyciu przyrządu Zeiss-NRD Specord UV/VIS z układem rejestrującym krzywe absorbcji. Do analizy przygotowano wodne roztwory ekstraktu żurawinowego o stężeniu 0,0009 g/dm³ oraz roztwory wzorcowe pochodnych garbnikowych i kwasów organicznych o

stężeniu $0,0004 \text{ g/dm}^3$ i ich mieszaninę. Na podstawie spektrogramów przeprowadzono analizę jakościową i ilościową żurawiny (Ś w i ę t o s ł a w s k a, 1962; P i n t a, 1977).

3) Metodą proszku skórzanego (J a n i c k i, 1951; N e n i t e s c u, 1969). W metodzie wykorzystano zdolność garbników do łączenia się w odpowiednich warunkach z białkową substancją skóry (kolagenem).

4) Metodą jodometryczną – oznaczanie garbników wytrąconych z ekstraktu octanem miedzi (M i c h a ł u k, 1952).

5) Metodą wyznaczania liczby formaldehydowej wyrażającej procentowo stosunek wagi osadu strąconego formaldehydem do wagi substancji rozpuszczonej w roztworze analitycznym (J a n i c k i, 1951).

METODY STATYSTYCZNO-MATEMATYCZNE

Do opracowania wyników analitycznych zastosowano analizę wariancji jednokierunkowej w celu zbadania zmienności między populacjami w obrębie gatunków *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* i *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllus*, pochodzących z różnych stanowisk, pod względem zawartości kwasów organicznych, pH i garbników. Metodą tą wyliczono również stopień zróżnicowania między czterema badanymi gatunkami żurawiny, także pod względem tych samych cech, oraz stopień zróżnicowania pod względem ilości garbników otrzymanych różnymi metodami analitycznymi. Istotność zróżnicowania cech określono testem F Snedecora przy poziomie prawdopodobieństwa 0,05 (S c h e f f e, 1959).

Tabela 1 – Table 1

Identyfikacja pochodnych garbnikowych
Identification of derivative tannin

Frakcja Fraction	Barwa Colour	R _f	Zidentyfikowany związek chemiczny Identified chemical compound
I	niebieska blue	0,14	tanina tannin
II	ciemnogranatowa dark navy-blue	0,35	kwas galusowy gallic acid
III	żółta yellow	0,39	kwas cytrynowy citric acid
IV	brązowa brown	0,48	pirogalol pyrogallol
V	szara gray	0,68	pirokatechina pyrocatechin

WYNIKI

Na chromatogramach, zawierających ekstrakty wodne żurawiny, stwierdzono pięć frakcji o odmiennych barwach. Identyfikację kwasów i pochodnych garbnikowych przeprowadzono na podstawie pomiarów R_f poszczególnych frakcji oraz porównano je z substancjami wzorcowymi (tab. 1).

Wszystkie badane próby roślin wykazały odczyn kwaśny, wartość pH mieści się w przedziale od 4,01 do 5,06. Najniższe pH stwierdzono u *Vaccinium macrocarpon*, a najwyższe u *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*. Kwasowość ogólna wynosi od 0,007 do 0,014. Zawartość kwasu cytrynowego w liściach badanych roślin wynosi od 2,24 do 4,48% s.m. Najniższą zawartość kwasu

Tabela 2 – Table 2

Wartość pH oraz ilość kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas cytrynowy w próbach *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*
pH value and organic acid amount calculated in conversion to citric acid in samples of *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*

Stanowisko Stand	pH	Kwasowość	
		ogólna General acidity n	Kwas cytrynowy Citric acid %
3	4,50	0,012	3,48
4	5,06	0,007	2,24
5	4,75	0,009	2,88
6	4,68	0,010	3,20
7	4,30	0,010	3,20
8	4,38	0,013	4,16
9	4,01	0,011	3,52
10	4,64	0,008	2,56
11	4,62	0,013	4,16
12	4,85	0,014	4,48
13	4,70	0,009	2,88
14	4,52	0,010	3,20
15	4,30	0,011	3,52
16	4,80	0,011	3,52
17	4,16	0,009	2,88
X	4,55	0,011	3,24
NIR	0,13	0,0006	0,066
LSD			
F obl.	36,00	0,87	0,87
cal. F			
F tab.	2,04	2,04	2,04
tab. F			

Tabela 3 – Table 3

Wartość pH i zawartość kwasów organicznych w próbach *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllum*
 pH value and organic acid amount in samples of *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllum*

Stanowisko Stand	pH	Kwasowość ogólna General acidity n	Kwas cytrynowy Citric acid %
18	4,50	0,012	3,84
19	4,48	0,011	3,52
20	4,65	0,009	2,88
21	4,18	0,012	3,84
22	4,60	0,010	3,20
23	4,55	0,009	2,88
X	4,49	0,010	3,36
NIR	0,09	0,0016	0,0017
LSD			
F obl	32,80	5,00	5,20
cal. F			
F tab. tab. F	3,11	3,11	3,11

Tabela 4 – Table 4

Wartość pH i zawartość kwasów organicznych w gatunkach żurawiny
 pH value and organic acid amount in cranberry taxa

Gatunek Taxon	pH	Kwasowość ogólna General acidity n	Kwas cytrynowy Citric acid %
<i>V. macrocarpon</i>	4,30	0,011	3,52
<i>V. microcarpum</i>	4,34	0,007	2,24
<i>V. oxycoccus</i> ssp. <i>oxycoccus</i>	4,55	0,010	3,24
<i>V. oxycoccus</i> ssp. <i>microphyllum</i>	4,49	0,011	3,36
X	4,42	0,009	3,11
NIR	0,20	0,002	0,2
LSD			
F obl	4,00	3,00	620
cal. F			
F tab. tab. F	4,07	4,07	4,07

cytrynowego wykazuje *Vaccinium microcarpum*, a najwyższą *Vaccinium macrocarpon* (tab. 1, 2, 3). Ekologiczne populacje *Vaccinium oxycoccos* ssp. *oxycoccos* nie różnią się między sobą pod względem kwasowości ogólnej, pH i zawartości kwasu cytrynowego (tab. 1). Populacje *Vaccinium oxycoccos* ssp. *microphyllus* są natomiast istotnie zróżnicowane pod względem tych samych cech (tab. 2). Wyniki wskazują jednak, że między poszczególnymi gatunkami żurawiny nie ma istotnych różnic w wielkości pH i kwasowości ogólnej, oraz w zawartości kwasu cytrynowego (tab. 3).

Średnia ilość garbników w liściach żurawiny wynosi 12,75%. Populacje *Vaccinium oxycoccos* ssp. *oxycoccos* i *Vaccinium oxycoccos* ssp. *microphyllus* są istotnie zróżnicowane pod względem ilości garbników otrzymanych wszystkimi

Tabela 5 – Table 5

Zawartość garbników (%) w liściach *Vaccinium oxycoccos* ssp. *oxycoccos*
Tannin content (%) in leaves of *Vaccinium oxycoccos* ssp. *oxycoccos*

Stanowisko Stand	Jodometrycz- ne oznaczenie garbników Iodometric tannin marking	Metoda proszku skórzanego Leather powder method	Liczba formalde- hydowa Formalde- hyde value	Spektro- fotometria Spectro- photometry	Chromato- grafia bibułowa Paper chromato- graphy	Średnia ogólna Average value
3	15,02	15,88	14,20	9,70	12,42	13,44
4	14,32	13,44	13,42	6,99	7,42	11,12
5	14,01	16,52	10,96	5,43	9,44	11,27
6	14,84	16,12	17,74	9,90	9,09	13,54
7	15,12	13,80	5,40	4,46	7,87	9,33
8	12,22	13,24	16,10	10,87	15,75	13,75
9	13,76	14,72	5,96	9,12	7,57	10,23
10	14,32	16,72	8,24	10,70	7,57	11,50
11	14,84	20,88	9,12	13,55	11,81	14,04
12	15,12	25,84	14,48	10,87	8,45	14,95
13	14,04	15,24	13,42	10,76	10,30	12,01
14	13,52	23,64	15,12	4,68	8,45	13,08
15	14,32	13,65	14,08	11,65	11,66	13,07
16	14,56	13,88	17,56	11,45	8,18	13,13
17	13,52	9,52	8,80	7,37	6,66	9,17
X	14,28	16,20	12,30	9,16	9,50	12,29
NIR	0,67	2,30	0,41	0,44	0,42	1,63
LSD						
F obl. cal. F	11,04	28,32	79,27	32,28	27,48	9,55
F tab. tab. F	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04

Tabela 6 – Table 6

Zawartość garbników (%) w liściach *Vaccinium oxycoccos* ssp. *microphyllus*
 Tannin content (%) in leaves of *Vaccinium oxycoccos* ssp. *microphyllus*

Stanowisko Stand	Jodometrycz- ne oznaczenie garbników Iodometric tannin marking	Metoda proszku skórzanego Leather powder method	Liczba formalde- hydowa Formalde- hyde value	Spektro- fotometria Spectro- photometry	Chromato- grafia bibułowa Paper chromato- graphy	Średnia ogólna Average value
18	13,76	18,12	12,56	13,55	11,36	13,87
19	14,56	13,98	10,38	7,37	10,00	12,26
20	13,52	13,08	21,04	6,60	10,30	12,91
21	13,76	10,52	4,84	7,8	11,21	9,63
22	14,32	15,52	8,20	7,96	8,78	10,96
23	14,84	13,08	17,62	5,24	12,00	12,64
X	14,12	14,05	12,44	8,08	10,67	11,87
NIR	0,56	0,43	2,10	0,33	1,03	0,37
LSD						
F obl. cal. F	12,64	75,33	12,80	20,60	14,36	63,00
F tab. tab. F	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11	3,11

metodami analitycznymi (tab. 4, 5, 6). Zawartość garbników określona metodą chromatografii bibułowej mieści się w granicach od 6,66 do 15,75% s.m., metodą proszku skórzanego od 9,52 do 25,84% s.m., metodą jodometrii od 4,46 do 13,55% s.m., a wyznaczona metodą liczby formaldehydowej wynosi od 4,84 do 21,04% s.m. Najwyższą zawartością garbników wyróżnia się *Vaccinium microcarpum*, a najniższą *Vaccinium oxycoccos* ssp. *microphyllus*. Badane gatunki żurawiny różnią się między sobą istotnie pod względem zawartości garbników. Istotność tego zróżnicowania występuje niezależnie od metody analitycznej (tab. 7).

DYSKUSJA

Kwasowość ogólna i zawartość kwasów organicznych w 1 g s.m. liści *Vaccinium microcarpum* odpowiada znanym dotychczas wynikom dla owoców *Vaccinium oxycoccos*, natomiast dla pozostałych badanych taksonów jest wyższa, niż stwierdzili to Cerevitinov (1933), Fellers i Esselen (1955), Mowszowicz (1963) czy KostECKA-MĄDALSKA i DZIEDZIC (1969).

Tabela 7 – Table 7

Zawartość garbników w liściach różnych gatunków żurawin w % s.m.

Tannin content in leaves of different cranberry taxa in % d.m.

Takson Taxon	Jodometrycz- ne oznaczenie garbników	Metoda proszku skórzanego	Liczba formalde- hydowa	Spektrofo- tometria	Chromato- grafia bibulowa	Średnia ogólna	NIR	F obl. cal. F	F. tab. tab. F
	Iodometric tannin marking	Leater powder method	Formalde- hyde value	Spectro- photometry	Paper chromato- graphy	Average value	LSD		
<i>V. macrocarpon</i>	14,04	18,08	11,72	12,42	10,06	13,37	1,06	50,9	3,16
<i>V. microcarpum</i>	13,24	16,06	8,50	6,99	9,09	13,42	3,14	22,3	3,16
<i>V. oxycoccus</i> ssp. <i>oxycoccus</i>	14,28	16,20	12,30	9,16	9,50	12,29	1,18	44,2	3,16
<i>V. oxycoccus</i> ssp. <i>microphyllus</i>	14,12	14,05	12,44	8,08	10,87	11,87	0,57	129,8	3,16
X	13,92	16,09	11,24	9,18	9,98	12,73			
NIR	0,2	0,73	0,4	0,6	0,2	0,15			
LSD									
F obl. cal. F	40,00	37,50	123,6	89,45	51,0	24,96			
F tab. tab. F	4,07	4,07	4,07	4,07	4,07	4,07			

Średnia ilość garbników będąca ogólną wartością uzyskanych wyników analitycznych z różnych metod wynosi 12,73% s.m.

K o s t e c k a-M ą d a l s k a i D z i e d z i c (1969) posługując się mikrometodą kolorymetryczną z zastosowaniem alunu żelazawo-amonowego, mocznika i kazeiny stwierdziła 3,52% pochodnych garbnikowych w owocach *Oxycoccus quadripetalus*. K o s t e c k a-M ą d a l s k a i W e r n i k o w s k a-U k l e j a (1969) w liściach i łodygach innych gatunków z podrodziny *Vaccinioideae* wykazały 6,8% garbników. A h t a r d j e i f f (1966) podaje, że liście *Vaccinium myrtillus* mają 6,3% garbników. Na podstawie uzyskanych w niniejszej pracy wyników powiedzieć można, że liście żurawiny zawierają więcej garbników niż owoce.

Największą zawartość garbników w żurawinie uzyskano metodą jodometryczną (13,92%) oraz metodą proszku skórzanego (16,9%). Najniższą zawartość garbników wykazano w analizie spektrofotometrycznej (9,18%) i chromatografii bibułowej (9,98%). Oprócz metody spektrofotometrycznej wszystkie pozostałe metody polegają na reakcji, w której strąca się osad. Obok garbników osad może zawierać i inne związki fenolowe, stąd podane wartości są prawdopodobnie zawyżone. Średnia wartość wyników uzyskanych z kilku metod daje jednak dobry obraz zawartości garbników w liściach roślin z badanych populacji żurawin. Dotyczy to szczególnie licznie reprezentowanych prób *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus*. Dane dla *Vaccinium macrocarpon* i *Vaccinium microcarpum* oparte na próbach tylko z jednego stanowiska wymagają dodatkowych badań uzupełniających.

Zmienność ekologiczną populacji *Vaccinium oxycoccus* ssp. *oxycoccus* i *Vaccinium oxycoccus* ssp. *microphyllum* pod względem zawartości garbników, kwasu cytrynowego, i kwasowości ogólnej oraz pH statystycznie udowodnioną można by tłumaczyć uwarunkowaniami siedliskowymi, glebowymi i mikroklimatycznymi, a być może i biotycznymi, biorąc pod uwagę strukturę paratroficzną asocjacji, których komponentami są badane populacje żurawiny. Ta zmienność wewnątrzpopulacyjna jest tak duża, że nie pozwala komentować ewentualnego zróżnicowania chemotaksonomicznego badanych gatunków żurawin. Przeciwnie, analiza utwierdza nas, że wyróżnione jednostki taksonomiczne żurawiny nie są zróżnicowane w naturze garbników ani jakościowo, ani ilościowo.

WNIOSKI

1. Analiza składu chemicznego żurawiny wykazała we wszystkich jej taksonach obecność w liściach kwasu cytrynowego oraz związków garbnikowych, takich jak tanina, kwas galusowy, pirogalol i pirokatechina, co świadczy o bardzo bliskim pokrewieństwie tych taksonów z podrodzaju *Oxycoccus* (Hill.) A.

Gray. Ewentualnego zróżnicowania chemotaksonomicznego żurawin można dociekać w różnej ilościowej sekwencji tych związków.

2. Liście żurawiny, niezależnie od gatunku, zawierające więcej garbników niż owoce mogą być wykorzystane jako surowiec zielarski.

3. Zróżnicowanie populacji i gatunków żurawiny z podrodzaju *Oxycoccus* (Hill.) A. Gray pod względem zawartości garbników i kwasów organicznych ma charakter ekologiczny, t.j. uwarunkowane jest siedliskowo. Z tych względów zawartość garbników i kwasów organicznych nie może być wykorzystana w chemotaksonomii żurawin.

4. Dotychczas stosowanie różnych metod analitycznych w ilościowym oznaczaniu garbników utrudnia studia w zakresie chemicznej ekologii roślin, w tym także studia nad żurawinami. Z tych względów, na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych, zaleca się w dalszych badaniach metodę chromatografii bibułowej lub metodę proszku skórzanego jako najbardziej efektywne.

STRESZCZENIE

Badano zawartość garbników i kwasów organicznych w liściach żurawin z rodzaju *Vaccinium* L., podrodzaju *Oxycoccus*, pochodzących z różnych stanowisk, głównie z Pojezierza Pomorskiego i Mazurskiego, mianowicie w *Vaccinium macrocarpon* Ait., *Vaccinium microcarpum* (Turcz. ex Rupr.) Schmalh. i *Vaccinium oxycoccus* L., w tym *V. oxycoccus* ssp. *oxycoccus* i *V. oxycoccus* ssp. *microphyllus*. Przeprowadzono analizę jakościową garbników i kwasów organicznych metodą chromatografii bibułowej. Stwierdzono w liściach wszystkich badanych taksonów żurawiny obecność pochodnych garbnikowych takich jak tanina, kwas galusowy, pirokatechina i pirogalol, a z kwasów organicznych zidentyfikowano kwas cytrynowy. Zawartość garbników oznaczono porównawczo metodą chromatografii bibułowej, spektrofotometrii absorbcyjnej, proszku skórzanego, liczby formaldehydowej i jodometrii. Zawartość kwasów organicznych oznaczono metodą alkacymetryczną.

Analiza statystyczna wykazała istotne zróżnicowanie naturalnych populacji tego samego gatunku, jak i między poszczególnymi gatunkami żurawiny pod względem zawartości w liściach garbników i kwasów organicznych. Z tych względów zawartość garbników i kwasów organicznych nie może być wykorzystana w chemotaksonomii żurawin. Zróżnicowanie populacji i gatunków żurawiny pod względem zawartości w liściach garbników i kwasów organicznych ma charakter ekologiczny, a więc uwarunkowane jest zmiennością siedlisk.

LITERATURA

- A h t a r d j e f f C., 1966. Uber das Vorkommen von Arbutin und Gerbstoffen in einheimischen Vertretern der Familie der Ericaceen. Pharmazie. 21: 59-61.
- B a t e - S m i t h E. C., 1962. The phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. J. Linn. Soc. (Bot). 59: 95-173.
- B a u e r K. H., 1957. Analiza związków organicznych. PWT, Warszawa, 444-447.
- C e r e v i t i n o v F. W., 1933. Chimija svezých plodov i ovoščej. Gos. Izdat. Kolch. i Sovch. lit. Moskva. 253.

- Ceynowa M., Rejewski M., 1969. Roślinność Jeziora Nawionek. Stud. Soc. Scient. Tor. Sect. D. IX, 1: 1-16.
- Chyżewski E., 1951. Chemia fizyczna procesów garbarskich. Cz. II. Garbowanie właściwe. PWT, Warszawa. 355.
- Fellers C. R., Esselen W. BB., 1955. Cranberries and cranberry products. Univ. of Massachusetts, Agricult. Exp. Station, Amherst. 1: 59.
- Haslam E., 1966. Chemistry of vegetable tannins. Acad. Press, London – New York, 179.
- Janicki J., 1951. Garbniki roślinne. PWT, Warszawa, 352-515.
- Kaniewski K., Załęska Z., 1970. Surowce roślinne. PWN, Warszawa, VII, 212.
- Kostecka-Mądalska O., Dziedzic L., 1969. Obserwacje nad rozwojem *Oxycoccus quadripetalus* Gilib. Wiad. Bot. 13: 279-288.
- Kostecka-Mądalska O., Wernikowska-Ukleja A., 1969. Garbniki w niektórych gatunkach z rodziny *Ericaceae*. Acta Agrobot. 22: 183-194.
- Lasek W., 1966. Chemia techniczna w przemyśle skórzanym. Wyd. Przem. Tech. i Spoż., Warszawa, 245.
- Lisowski S., Szafranski F., Tobolski K., 1969. Interesujące torfowisko nad jeziorem Stawek w pow. Chojnickim, woj. bydgoskie. Bad. Fizjogr. nad Pol. Zach. 16: 199-205.
- Ławrynowicz J., 1965. Jeziora lobeliowe we wsch. i pń.-wsch. części pow. chojnickiego. Bad. Fizjogr. nad Pol. Zach. 16: 195-198.
- Michaluk A., 1952. Badania nad surowcami garbnikowymi. Prace Kom. Nauk Farm. 4: 71-94.
- Mowszowicz J., 1963. Systematyczny przegląd gatunków roślin zawierających witaminę C i inne. Łódzkie Tow. Nauk., Wydz. III, s. III, 90: 5-86.
- Neniescu R., 1969. Chemia organiczna. PWN, Warszawa, 170-179.
- Opieńska-Blauth J. red., 1957. Chromatografia. PWN, Warszawa, 668-688.
- Pinta M., 1977. Absorbcyjna spektrofotometria atomowa. PWN, Warszawa, 102-140.
- Smith P. M., 1976. The chemotaxonomy of plants. E. Arnold Ltd, London, XVI, 313.
- Soczek Z., 1967. Zakładanie plantacji żurawin jako racjonalny sposób zagospodarowania potorfii. Torf 4, 15: 46-49.
- Stahl E., 1973. Chromatograficzna i mikroskopowa analiza surowców roślinnych. PZWL, Warszawa, 174-176.
- Staszkievicz J., 1965. Rezerwat torfowiskowy „Na Czerwonym” koło Nowego Targu. Chrońmy Przyr. R. XXI, z. 4: 13-20.
- Stevens P. F., 1971. A classification of the *Ericaceae*: Subfamilies and tribes. Bot. J. Linn. Soc. 64: 1-53.
- Scheffe H., 1959. The analysis of variance. J. Wiley. Sons. Inc. New York, London.
- Świętosławska M., 1962. Spektrofotometria absorbcyjna. PWN, Warszawa, 274-290.