AGNIESZKA ARCEUSZ

BOR – ZAWARTOŚĆ, ROZMIESZCZENIE I WZAJEMNE RELACJE Z INNYMI BIOPIERWIASTKAMI W SUROWCACH ROŚLINNYCH STOSOWANYCH W LECZNICTWIE

Rozprawa doktorska
wykonana w Katedrze i Zakładzie Chemii Analitycznej
Akademii Medycznej w Gdańsku

Promotor: Prof. dr hab. Marek Wesołowski

GDAŃSK 2007 r.

SPIS TREŚCI

WSTĘP **3**

CZĘŚĆ TEORETYCZNA **8**

1. Zawartość boru w glebach, wodzie i powietrzu 9
2. Rola boru w organizmach roślinnych 10
   2.1 Gleba jako źródło boru dla roślin 10
   2.2 Rola fizjologiczna boru w roślinach 12
   2.3 Zawartość boru w roślinach, owocach i warzywach 16
   2.4 Zawartość boru w herbatach, kawach, winie i piwie 18
3. Niedobór boru oraz jego toksyczny wpływ na rośliny 19
4. Rola boru w żywieniu zwierząt 21
5. Rola boru w organizmie człowieka 22
6. Toksyczność boru dla człowieka 23
7. Metody oznaczeń boru 24
   7.1 Metody spektrofotometryczne 24
   7.2 Metody fluorymetryczne 25
   7.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa 26
   7.4 Analiza przepływowa 27

CEL PRACY **30**

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA **32**

1. Materiał do badań 33
2. Przygotowanie materiału do analizy 41
3. Metodyka oznaczeń boru 41
   3.1 Przygotowanie odczynników 41
   3.2 Wykonanie oznaczeń 42
   3.3 Przygotowanie krzywej kalibracji 42
   3.4 Obliczenie zawartości boru 43
4. Metodyka oznaczeń sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza i cynku 44
   4.1 Przygotowanie odczynników 44
   4.2 Wykonanie oznaczeń 45
   4.3 Przygotowanie krzywych kalibracji 46
   4.4 Obliczenie zawartości Na, K, Mg, Ca, Fe oraz Zn 47
5. Wyniki oznaczeń 49

DYSKUSJA WYNIKÓW **70**

1. Charakterystyka zawartości analizowanych pierwiastków w surowcach leczniczych 71
   1.1 Bor 72
   1.2 Sód, potas, magnez, wapń, żelazo i cynk 76

1.2.1 Sód 80
1.2.2 Potas 82
1.2.3 Magnez 84
1.2.4 Wapń 86
1.2.5 Żelazo 89
1.2.6 Cynk 91
2. Analiza korelacji 93
3. Analiza głównych składowych 103
3.1 PCA dla ziół 105
3.2 PCA dla liści 107
3.3 PCA dla kwiatów 109
3.4 PCA dla owoców 111
3.5 PCA dla korzeni 112
3.6 PCA dla kłączy 114
3.7 PCA dla kor 116
4. Analiza skupień 117
4.1 Analiza skupień dla surowców roślinnych 118
4.2 Analiza skupień dla pierwiastków 125
5. Charakterystyka zawartości Na, K, Mg i Ca w naparach i odwarach oraz w pozostałości po ich sporządzeniu 128

WNIOSKI **133**

PŚMIENNICTWO **136**

Właściwości lecznicze roślin znane są od kilku tysięcy lat. Stosowane były jako leki w Starożytnym Rzymie, Chinach, Kartaginie. Powszechnie wierzono, iż rośliny przypominające wyglądem jakiś narząd ciała ludzkiego, działają na niego leczniczo. Na przykład fasolę stosowano w chorobach nerek, makówki – na bóle głowy, liście przylaszczki, przypominające swym kształtem wątrobę – do leczenia wątroby, natomiast roślinami kolczastymi leczono kolkę (Halberstein, 2005). Jak się później okazało, wszystkie te wierzenia nie miały nic wspólnego z prawdziwym lecznictwem.

Z upływem lat rola ziół w lecznictwie stopniowo malała. Coraz częściej były one zastępowane lekami syntetycznymi, jednakże w ostatnich kilkunastu latach odnotowano gwałtowny wzrost zainteresowania roślinami leczniczymi. Fakt ten wynika częściowo z panującej mody, która nawołuje do powrotu stosowania produktów naturalnych (Larrey, 1997). Ważny jest również aspekt ekonomiczny, gdyż preparaty ziołowe są tańsze w porównaniu do leków syntetycznych (Cass, 2004).

Kontrola jakościowa zapewnia bezpieczeństwo, skuteczność i dobrą jakość preparatów ziołowych. Badana jest czystość oraz skład jakościowy i ilościowy tychże preparatów.

Szacuje się, iż około 80 % populacji ludzkiej korzysta z leczniczych właściwości surowców roślinnych, a około 51 % wszystkich preparatów leczniczych stanowi pochodne surowców roślinnych (Leśniewicz et al., 2006; Gomez et al., 2004). Badania wykazały, iż z leków ziołowych najczęściej korzystają kobiety, ludzie wykształceni, niepalący, klasy średniej, biali, w wieku 25 – 49 lat (Adusumilli et al., 2004; Snodgrass, 2001). Niemałą grupę użytkowników ziół stanowią także chorzy m.in. na astmę, raka sutka, reumatyzm oraz zarażeni wirusem HIV (Bent, Ko, 2004).

Zioła mogą być stosowane w postaci herbatek ziołowych, nalewek, tabletek, kapsułek, pastylek do ssania (Cass, 2004). Ponadto są składnikami kremów, balsamów, pudrów, toników, substancji działających zmiękczająco, itp. (Halberstein, 2005). Niektóre preparaty ziołowe, łącznie z tradycyjnymi ziołami chińskimi, zawierają w swym składzie także produkty pochodzenia zwierzęcego i minerały (Bent, Ko, 2004).

W dzisiejszych czasach stres towarzyszy człowiekowi niemalże każdego dnia. W szkole, pracy, podróży, gdziekolwiek byśmy nie byli narażeni jesteśmy na frustracje, napięcia, konflikty w relacjach międzyludzkich. W bogatym świecie ziół znajdują się takie, które łagodzą stres. Działają one na układ nerwowy, mają właściwości uspokajające,

zmniejszają napięcie mięśni, łagodzą bóle głowy wywołane sytuacjami stresującymi, a ponadto ułatwiają zasypianie. Do ziół charakteryzujących się takimi właściwościami zaliczyć można: Panax Ginseng (ta botaniczna nazwa korzenia żeń-szenia pochodzi od słów „panaceum" – środek na wszelkie dolegliwości, oraz nazwy przyjętej z języka chińskiego, w którym gin-seng oznacza „człekokształtny korzeń"), eleuterokok kolczasty *(Elutherococcus senticosus)* i pieprz metystynowy *(Piper methysticum)*, znany także jako *Kava Kava*.

Wśród ziół, które działają uspokajająco oraz pomagają w stanach bezsenności wyróżnić należy także: męczennicę cielistą *(Passiflora incarnata)* – wykorzystywana często w połączeniu z innymi ziołami, tarczycę pospolitą (*Scutellaria lateriflora*), kozłka lekarskiego (*Valeriana officinalis)* – bardzo popularny w Europie, rumianek *(Matricaria chamomilla)*, melisę pospolitą *(Melissa officinalis)*, dziurawiec zwyczajny *(Hypericum perforatum)* i werbenę pospolitą *(Verbena officinalis)* (Pavlovich, 1999).

Liczne badania dostarczają również wielu informacji na temat zastosowania ziół w psychiatrii. Wykorzystuje się je często w celu poprawy nastroju w łagodnych stanach depresyjnych. Najbardziej znanym i najczęściej stosowanym ziołem w tej dziedzinie medycyny jest dziurawiec zwyczajny (znany także jako *ziele Świętego Jana*). Regularnie stosowany w postaci różnych form galenowych oraz w mieszankach ziołowych, po kilku tygodniach powoduje poprawę nastroju (Cass, 2004). Podczas przyjmowania preparatów zawierających ziele dziurawca należy unikać opalania, gdyż zawarta w tym surowcu roślinnym hiperycyna ma właściwości uczulania na światło.

Ostatnio zanotowano wzrost zainteresowania preparatami ziołowymi u pacjentów przed zabiegami operacyjnymi, lub tuż po nich. Chorzy najczęściej dowiadywali się na temat kuracji surowcami roślinnymi od członków rodziny, rzadziej z gazet, telewizji, internetu i sklepów ze zdrową żywnością. Do najczęściej używanych przez nich ziół należą: aloes *(Aloe vera)*, żeń-szeń *(Panax ginseng)*, czosnek *(Allium sativum)*, kozłek lekarski *(Valeriana officinalis)*, jemioła biała *(Viscum album)* i jeżówka purpurowa *(Echinacea angustfolia)*. Operacje, którym mieli być lub już byli poddani, dotyczyły ginekologii, urologii, neurochirurgii, ortopedii, rzadziej kardiologii i chirurgii naczyniowej (Adusumilli et al., 2004).

Stosowanie ziół wiąże się z błędnym przekonaniem o ich całkowitym bezpieczeństwie, w przeciwieństwie do leków syntetycznych. Oczywiście jest to skutek niewiedzy ludzkiej o roślinnych surowcach leczniczych (Larrey, 1997).

Należy zachować ostrożność podczas stosowania preparatów ziołowych, gdyż niektóre z nich mogą powodować reakcje nadwrażliwości, począwszy od krótkotrwałych zapaleń

skórnych po wystąpienie szoku anafilaktycznego. Przykładem może być mieszanina lawendy, jaśminu i drzewa różanego (używanych w aromatoterapii) oraz takie zioła jak: krwawnik pospolity, rozmaryn, dzięgiel czy jałowiec, których stosowanie może wywołać reakcję alergiczną organizmu (Ernst, 1998), natomiast bezpośredni kontakt z pokrzywą zwyczajną – tzw. pokrzywkę (Caliskaner et al., 2004).

Sławny zwłaszcza w Chinach grzyb Shiitake (twardnik japoński), ceniony za swoje lecznicze właściwości (zawiera aktywny związek lentinian, pobudzający system obronny organizmu do walki z infekcjami), spożywany przez człowieka, w wielu przypadkach doprowadził do zapalenia skóry (Ernst, 1998).

Niektóre roślinne surowce lecznicze powodują uszkodzenia wątroby, ostre i chroniczne jej zapalenie, cholestazy, a nawet marskość wątroby (Stickel et al., 2005). W większości dotyczy to ziół, które zawierają pochodne pirolizydynowe.

Szkodliwe dla wątroby alkaloidy pirolizydynowe wykryto w ponad 350 gatunkach roślin. Występują głównie w rodzaju *Senecio, Crotalaria* i *Symphytum*. Zatrucia związkami pirolizydynowymi występują na obszarach Afryki i Jamajki, gdzie toksyczne alkaloidy spożywane są przez ludzi stosujących napary, odwary lub herbatki z zawierających je ziół.

Na uwagę zasługują także zioła chińskie (używane m.in. w leczeniu egzemy i atopowego zapalenia skóry) oraz niektóre preparaty ziołowe stosowane w stanach odprężenia, zawierające wyciągi z roślin (głównie z kozłka lekarskiego lub tarczycy pospolitej). Spożywanie przez ludzi ziół chińskich doprowadziło w wielu przypadkach do ostrego zapalenia wątroby (Larrey, 1997).

Rośliny zanieczyszczone są często metalami ciężkimi z powodu obecności tych metali w glebie, wodzie i powietrzu. Ponadto wysoki poziom metali ciężkich związany jest z miejscem wzrostu rośliny, np. na terenach położonych blisko autostrad, hut, kopalń.

Odnotowano wiele zatruć, które związane były z obecnością metali toksycznych w roślinnych surowcach leczniczych. Wykryto w nich m.in. kadm, rtęć oraz ołów. Długotrwałe narażenie organizmu na te pierwiastki może stać się przyczyną schorzeń nerek oraz wystąpienia skutków ubocznych ze strony układu nerwowego (De Smet, 2004; Caldas, Machado, 2004). W Omanie i krajach Arabskich, w pewnym okresie czasu używano zioła o nazwie „bind al dhahab" *(daughter of gold)* na różnego rodzaju dolegliwości żołądkowe noworodków i małych dzieci. Po przebadaniu tego zioła okazało się, iż jest zanieczyszczone tlenkami ołowiu, antymonu oraz kadmu. Obecność tych związków przyczyniła się do wystąpienia zapalenia mózgu u dzieci (Ernst, 1998).

Oprócz metali ciężkich zioła mogą być zanieczyszczone także pestycydami, mikroorganizmami, a czasami nawet substancjami leczniczymi (efedryną, fenacetyną). Podczas kontroli ziół chińskich wykryto w nich paracetamol, diazepam, diklofenak oraz arszenik i metale ciężkie (Ernst, 2002). Niektóre preparaty chińskie, o zastosowaniu ogólnoustrojowym, zawierały silnie działające kortykosteroidy.

1. ZAWARTOŚĆ BORU W GLEBACH, WODZIE I POWIETRZU

Bor jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym na całej kuli ziemskiej (Fujita et al., 2005). Najczęściej występuje w postaci kwasu borowego i należy do grupy niezbędnych mikroelementów dla organizmów żywych (Itakura et al., 2005).

Zachowanie się boru w glebach zależy od wiązania tego pierwiastka przez wodorotlenki glinu i żelaza, a mechanizm tego procesu powiązany jest z odczynem gleby. Całkowita zawartość boru w glebie mieści się w zakresie od 2 do 80 mg/kg, przy czym w glebach pustynnych, zasolonych, stężenie tego mikroelementu przekracza 100 mg/kg. Bardzo wysokim poziomem boru charakteryzują się również gleby powstałe z osadów morskich, nawet do 200 mg/kg, oraz gleby z terenów nadmorskich. Ponadto w zależności od klimatu, gleby klimatu suchego i półsuchego są bogatsze w bor w porównaniu z glebami klimatu wilgotnego (Lityński, Jurkowska, 1982). W roztworach glebowych stężenie tego mikroelementu mieści się w przedziale od 65 do 3000 μg/l.

W wodach bor występuje najczęściej w postaci słabo zdysocjowanego kwasu borowego. Rzadziej można spotkać ten pierwiastek w formach anionów kompleksowych i połączeń organicznych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Związki boru obecne są zarówno w wodach powierzchniowych, jak i podziemnych w ilości średnio od 5 do 100 mg/l (Melnyk et al., 2005), przy czym stężenie tego pierwiastka w wodzie morskiej jest zazwyczaj wyższe niż w zbiornikach śródlądowych. Szacuje się, iż ogółem w morzach bor występuje w ilości 4,5 mg/l, a jego zawartość w wodzie morskiej jest proporcjonalna do jej zasolenia. W rzekach bor obecny jest w ilości 0,1 mg/l. Wyjątek stanowią jedynie rzeki obszarów stepowych, odznaczające się szczególnie wysoką zawartością boru dochodzącą do około 100 mg/l (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Zgodnie z rozporządzeniem Światowej Organizacji Zdrowia, stężenie boru w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 0,3 mg/l (Melnyk et al., 2005; Itakura et al., 2005; Turek et al., 2007), zaś picie wody przez długi okres czasu z wysoką zawartością boru może doprowadzić do problemów z trawieniem, układem krwionośnym czy nerwowym (Melnyk et al., 2005).

W powietrzu atmosferycznym stężenie boru podlega dużym wahaniom wynikającym zarówno z naturalnej lotności tego pierwiastka (wybuchy wulkaniczne, ulatnianie się z wody morskiej), jak i zanieczyszczeń przemysłowych.

W Polsce głównym źródłem boru w atmosferze jest spalanie węgla. Bor uwalniany w tym procesie ulega szybkiemu rozpuszczeniu w wodzie deszczowej, wraz z którą opada na powierzchnię ziemi. Ocenia się, iż w rejonach uprzemysłowionych roczny opad boru osiąga wartość ponad 100 g/ha (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

2. ROLA BORU W ORGANIZMACH ROŚLINNYCH

Dzisiejsze zainteresowanie roślinami leczniczymi wynika przede wszystkim z ich znaczenia jako cennego źródła substancji leczniczych oraz korzystnych dla zdrowia człowieka mikroelementów. Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że bor jest jednym z kilkunastu pierwiastków śladowych, spełniających ważne funkcje fizjologiczne w organizmach człowieka i roślin. W związku z tym postanowiono przedstawić dostępne w piśmiennictwie dane na temat występowania boru w świecie roślin, stanowiącego potencjalne źródło tego pierwiastka dla człowieka, oraz na temat roli boru jaką spełnia w fizjologii człowieka, roślin i zwierząt.

2.1 Gleba jako źródło boru dla roślin

Bor w niewielkich ilościach dostaje się do gleby wraz z opadami atmosferycznymi, przede wszystkim na terenach uprzemysłowionych i nadmorskich. Pierwotnym źródłem tego pierwiastka w glebach są minerały zawierające bor, jak np. turmaliny (boroglinokrzemiany) (Lityński, Jurkowska, 1982; Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Rośliny pobierają bor przez całe swe życie, a wszelkie ograniczenia związane z dostępnością boru dla roślin wpływają niekorzystnie na ich wzrost i rozwój (Goldbach et al., 2002). Rośliny pobierają bor z gleby przez system korzeniowy, albo w formie anionu $H_2BO_3^-$, albo w postaci niezdysocjowanych cząsteczek kwasu borowego (H_3BO_3) (Fotyma, Mercik, 1995). Tylko pewna część tego pierwiastka jest bezpośrednio dostępna dla roślin. Ilość ta zazwyczaj nie przekracza 5–6 % całkowitej zawartości boru w glebie, a czasami stanowi mniej niż 1 %. Oprócz korzeni, pierwiastek ten może być pobrany także przez liście (Lityński, Jurkowska, 1982).

Poziom boru w glebach mieści się w przedziale od 1 do 210 mg/kg. Wprawdzie rodzaj gleby nie jest ściśle powiązany z zawartością w niej boru, to jednak w brunatnych glebach gliniastych, w czarnoziemach i glebach słonych, zazwyczaj pierwiastka tego jest więcej (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Na proces pobierania boru przez rośliny ma wpływ wiele czynników związanych nie tylko z glebą. Do najistotniejszych czynników związanych z glebą wpływających na absorpcję boru przez system korzeniowy roślin należą:

- pH gleby – ogólnie przyjmuje się, że wraz ze wzrostem pH gleby absorpcja boru przez rośliny maleje. Dzieje się tak, ponieważ w środowisku kwaśnym w glebie przeważa forma H_3BO_3, która jest bardziej dostępna dla roślin niż forma $B(OH)_4^-$, przeważająca w środowisku zasadowym (Hu, Brown, 1997; Sharma et al., 2006). Badania wykazały, iż największa absorpcja boru występuje przy pH = 2 (Öztürk, Kavak, 2005),
- obecność innych jonów w roztworze glebowym – bardzo ważną rolę odgrywa zawartość wapnia w glebie, gdyż gleby o wysokiej zawartości tego makroelementu wiążą rozpuszczalny w wodzie bor w tetraboran wapnia, trudno dostępny dla roślin. Ponadto jony Cl^-, SO_4^{2-} oraz PO_4^{3-} powodują znaczne ograniczenie pobierania boru przez korzenie roślin (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Hu, Brown, 1997; Sharma et al., 2006),
- zawartość wody w glebie, czyli wilgotność gleby – stwierdzono, iż w glebach uwilgotnionych znajduje się więcej boru niż w glebach suchych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999),
- ilość i typ minerałów w glebie – jony boranowe mogą być sorbowane przez minerały ilaste, wodorotlenki glinu i żelaza oraz przez próchnicę. Adsorpcja ta wzrasta wraz ze wzrostem pH gleby i osiąga wartość najwyższą przy pH w granicach 7–9. Należy również dodać, iż minerały ilaste silniej wiążą bor niż wodorotlenki glinu i żelaza (Hu, Brown, 1997; Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Z czynników poza glebowych, istotny wpływ na absorpcję boru przez rośliny wywiera szybkość transpiracji, tj. szybkość parowania wody przez aparaty szparkowe roślin (Hu, Brown, 1997), która zależy od:

- względnej wilgotności powietrza – obniżenie jej zwiększa absorpcję boru przez rośliny,

- temperatury – wzrost temperatury powietrza powoduje jednoczesny wzrost pobierania boru przez korzenie roślin nawet wówczas, gdy względna wilgotność powietrza nie ulegnie zmianie,
- intensywności naświetlania – zwiększona intensywność światła zwiększa ilość boru pobieranego przez korzenie.

Mechanizm pobierania boru przez rośliny przez całe lata budził liczne kontrowersje (Goldbach et al., 2002). Wskazano na bierny, jak i czynny mechanizm tego procesu. Jednak pomimo dużej wiedzy na ten temat, mechanizm pobierania boru nie jest nadal do końca poznany. Ostatnio sugeruje się występowanie więcej niż jednego mechanizmu. Można przyjąć, iż na pobieranie boru przez korzenie ma również wpływ rodzaj związków kompleksowych występujących w roślinach (Hu, Brown, 1997).

Ważnym zagadnieniem jest rozpoznanie rozmieszczania pobranego przez system korzeniowy boru w obrębie rośliny, a tym samym określenie mobilności tego pierwiastka oraz mechanizmu toksycznego wpływu boru na organizmy roślinne (Lityński, Jurkowska, 1982; Kabata-Pendis, Pendias, 1999). Przez wiele lat uważano, że bor nie przemieszcza się w obrębie rośliny, co potwierdził fakt gromadzenia się tego pierwiastka w starszych częściach roślin. Jednak z biegiem lat pogląd ten uległ pewnej modyfikacji. Przeprowadzono szereg badań, których wyniki wskazują na pewną ruchliwość boru. Jako czynnik przemawiający za tą teorią uznano fakt występowania w roślinie takich związków, jak np. sorbitol lub mannitol, z którymi bor tworzy związki kompleksowe. Kompleksy te wyizolowano z soku floemu, w którym bor odznacza się pewną ruchliwością i swobodnie przemieszcza się. Rośliną, u której zauważono taką zdolność do ruchliwości boru jest drzewo iglaste – sosna kalifornijska *(Pinus Radiata)*. Mobilność boru zależy ponadto od gatunku rośliny (Lehto et al., 2000). Liczne badania wykazały, iż największą ruchliwością tego pierwiastka odznaczają się te gatunki roślin, które zawierają wysokie poziomy sorbitolu lub mannitolu.

2.2 Rola fizjologiczna boru w roślinach

Bor spełnia szereg ważnych funkcji w roślinie. Uczestniczy w procesie metabolizmu, w budowie ściany komórkowej, we wzroście i różnicowaniu się komórek rośliny, w procesie kwitnienia i owocowania oraz w syntezie kwasów nukleinowych i białek (Brown et al., 2002).

Udział w metabolizmie roślin

Do ważnych procesów metabolicznych, w których uczestniczy bor należy zaliczyć udział w cyklu askorbinian – glutation (Brown et al., 2002). Stwierdzono, iż niedobór boru w roślinie drastycznie obniża poziom askorbinianu i glutationu, spowodowany zahamowaniem aktywności peroksydazy askorbinianu i reduktazy glutationu. Oddziaływania pomiędzy borem a askorbinianem potwierdzono doświadczalnie dostarczając z zewnątrz askorbinian do korzeni kabaczka, w których bor był obecny w niewystarczającej ilości. Spowodowało to zahamowanie procesu zmniejszonego wzrostu korzeni, który był skutkiem niedoboru tego mikroelementu.

Bor jest ściśle powiązany z przemianami azotu (Brown et al., 2002), a szczególnie z mechanizmem wiązania azotu katalizowanym przez kompleks enzymatyczny nitrogenazę. Kompleks ten składa się z dwóch metaloprotein, większego białka dinitrogenazy, oraz mniejszego – reduktazy dinitrogenazy (Kopcewicz, Lewak, 2002). Wykazano, że w przypadku niskiego poziomu boru wzrasta stężenie azotanów w roślinach. Ponadto stwierdzono, iż aktywność nitrogenazy jest wrażliwa na niedobór boru oraz jego toksyczne działanie (Brown et al., 2002).

Bor odgrywa także pewną rolę w metabolizmie fenoli (Ruiz et al., 1998). Związki fenolowe pochodzenia roślinnego są substancjami odznaczającymi się dużą aktywnością przeciwwolnorodnikową. Ponadto wysnuto przypuszczenie, że w warunkach niedoboru boru, związki fenolowe wpływają bezpośrednio na liazę fenyloalaninową (PAL) (Brown et al., 2002). Jest to pierwszy enzym szlaku metabolicznego prowadzącego do biosyntezy związków fenylopropanoidowych, które m.in. pełnią funkcję ochronną przed infekcją mikroorganizmów (Kopcewicz, Lewak, 2002).

Rola boru w ścianie komórkowej roślin

Już na początku XX w. zwrócono uwagę na istotną rolę boru w budowie ściany komórkowej, co potwierdza obserwacja ubogich w bor roślin (Brown et al., 2002). Następuje wówczas zahamowanie syntezy ściany komórkowej, zmiany w tkance merystematycznej stożków wzrostu, powodujące często jej zamieranie, a także kruchość i łamliwość liści. Każdy z objawów niedoboru boru wskazuje, jak ważną rolę odgrywa ten pierwiastek w budowie ściany komórkowej, której głównymi składnikami są substancje pektynowe, hemiceluloza oraz celuloza (Kopcewicz, Lewak, 2002). Tę ważną funkcję bor realizuje poprzez wpływ na syntezę lignin i pektyn, a także na prawidłowe rozmieszczenie łańcuchów

celulozowych. Zaobserwowano, iż w sytuacji jego niedoboru zmniejsza się w istotny sposób elastyczność komórek (Biernat, Pieczyńska, 2000). Zauważono także, że bor wpływa na wielkość porów w ścianie komórkowej. Brak boru powoduje gwałtowny wzrost wielkości porów, w porównaniu z porami w ścianach komórek roślin zawierających wystarczającą ilość tego pierwiastka. Prowadzi to w konsekwencji do pękania ściany komórkowej (Brown et al., 2002).

Zarówno w ścianie komórkowej, jak i w cytoplazmie występuje szereg związków zdolnych do tworzenia kompleksów z borem. Są to cukry i ich pochodne, fenole, kwasy organiczne oraz niektóre polimery (Hu, Brown, 1997). Należy dodać, iż bardzo ważną rolę przy formowaniu tych kompleksów odgrywa pH środowiska. Jednym z najczęściej spotykanych kompleksów boru jest wyizolowany z selera *(Apium graveolens)*, kompleks bor - mannitol:

$$\underset{\text{mannitol}}{H_3BO_3 + 2C_6O_6H_{14}} = \underset{\text{[mannitol – B – mannitol]}}{[(C_6O_6H_{12})B(C_6O_6H_{12})]^-} + H_3O^+ + 2H_2O$$

Oprócz kompleksu z mannitolem, bor tworzy najczęściej kompleksy z sorbitolem, glicerolem, rybozą, apiozą oraz fruktozą. Dotychczas wyizolowano z tkanek roślinnych oraz poznano budowę i właściwości tych kompleksów boru, które mają małą masę cząsteczkową, a więc kompleksów z mannitolem, fruktozą oraz sorbitolem (Hu, Brown, 1997). Badaniom poddano seler, w którym analiza floemu wykazała, iż bor obecny jest w nim jako kompleks mannitol-bor-mannitol, oraz brzoskwinię, w której pierwiastek ten występuje jako składnik mieszaniny kompleksów sorbitol-bor-sorbitol, fruktoza-bor-fruktoza oraz sorbitol-bor-fruktoza (Dembitsky et al., 2002).

W latach 90’ XX w. wyizolowano z komórek korzeni rzodkiewki kompleks boru z pewnym polisacharydem (Brown et al., 2002; Dembitsky et al., 2002). Stwierdzono wówczas, iż około 60 % boru występującego w ścianie komórkowej było powiązane z tym polisacharydem (Brown et al., 2002). W kolejnych latach kompleks o podobnej strukturze wyizolowano z bambusa (Kaneko et al., 1997), czerwonego wina (Pellerin et al., 1996) oraz miąższu buraków cukrowych (Ishii, Matsunaga, 1996).

Dokładna analiza tego polisacharydu wykazała, iż jest to ramnogalakturonan-II (RG-II) (Brown et al., 2002). Pierwotnie związek ten został wyizolowany z pektyn ściany komórkowej jaworu (Goldbach et al., 2002). Ramnogalakturonan-II obecny jest w ścianie komórkowej pod postacią dimerycznej cząsteczki (dRG-II), która w znaczącym stopniu chroni strukturę ścian komórkowych roślin wyższych. Dalsze badania doprowadziły do

wniosku, że RG-II jest jednym z najważniejszych związków wiążących bor w ścianie komórkowej. Występowanie kompleksu B-RG-II potwierdzono w 24 gatunkach roślin (Brown et al., 2002), przy czym zarówno u roślin jednoliściennych, jak i dwuliściennych kompleks ten ma podobną budowę (Kaneko et al., 1997; Ishii, Matsunaga, 1996).

Liczne badania wykazały, że wapń jest składnikiem kompleksu B-RG-II. Kompleks ten zawiera równomolowe ilości jonów wapnia i boru, co oznacza, iż jeden mol dimerycznego kompleksu boru z RG-II składa się z dwóch moli monomerycznego ramnogalakturonanu-II (mRG-II), czyli dwóch moli jonów wapnia i dwóch moli boru. Na podstawie analizy widma ^{11}B-NMR stwierdzono, że w kompleksie tym bor nie jest bezpośrednio związany z wapniem, przy czym miejsce wiązania wapnia nie zostało jeszcze poznane.

Kompleks B-RG-II stabilizują jony wapnia (Goldbach et al., 2002; Brown et al., 2002; Bolaños et al., 2004), zaś usunięcie wapnia z B-RG-II powoduje uwolnienie boru z tego kompleksu, a w konsekwencji powolny rozkład dimeru (Goldbach et al., 2002). Sposób, w jaki oddziałują na siebie bor z wapniem nie jest do końca wyjaśniony, wiadomo jednak, iż niedobór boru wywołuje obniżenie poziomu wapnia w pektynach ściany komórkowej roślin (Brown et al., 2002).

Oprócz wapnia w skład kompleksu B-RG-II wchodzą również dwuwartościowe kationy strontu, baru i ołowiu (Goldbach et al., 2002). Kationy te, a zwłaszcza Sr^{2+}, odgrywają większą rolę w odbudowie dimerycznego kompleksu B-RG-II niż jony wapnia, aczkolwiek z drugiej strony kationy Ca^{2+} są bardziej pożądane podczas tworzenia dimeru kompleksu *in vivo*.

Rola boru we wzroście i różnicowaniu się komórek rośliny

Rola boru w procesach podziału, wzrostu i różnicowania się komórek roślin nie jest do końca wyjaśniona, ale na pewno ma wpływ na te procesy, co potwierdzają obserwacje nad symptomami niedoboru boru w roślinach (Brown et al., 2002). Przeprowadzono wiele badań, w których analizowane rośliny traktowano odżywkami zawierającymi różne ilości boru, a następnie obserwowano, w jaki sposób wpłynie to na wzrost i różnicowanie się komórek roślin. Fakt, iż niedobór boru powoduje zahamowanie rozwoju rośliny przemawia już za pewną, niestety bliżej jeszcze nie określoną funkcją tego pierwiastka w wymienionych procesach.

Rola boru w procesie kwitnienia i owocowania roślin

Za udziałem boru w procesach kwitnienia i owocowania roślin przemawia fakt, że jego zawartość w słupkach, pylnikach oraz ziarnach pyłku jest znaczna i wpływa na kiełkowanie pyłku oraz wzrost łagiewki pyłkowej (Lityński, Jurkowska, 1982). Podczas niedoboru boru następuje skrócenie i zniekształcenie łagiewki pyłkowej, prowadzące w konsekwencji do jej pęknięcia (Brown et al., 2002; Perica et al., 2001).

Rola boru w syntezie kwasów nukleinowych i białek

O roli boru w procesach syntezy kwasów nukleinowych i białek można sądzić na podstawie obserwacji skutków jego niedoboru (Lityński, Jurkowska, 1982). W sytuacji niedostatku boru obserwuje się spadek zawartości RNA, bez zmian w zawartości DNA, a także zaobserwowano wzrost aktywności RNAazy (enzym rozkładający cząsteczki kwasu RNA), tym samym wskazując, iż bor blokując ten enzym zapobiega rozkładowi RNA.

2.3 Zawartość boru w roślinach, owocach i warzywach

Zawartość boru w roślinach zależy od gatunku rośliny, jej odmiany, wieku, części morfologicznej, a także od warunków glebowo-klimatycznych, w których roślina wzrasta (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Lityński, Jurkowska, 1982). Największym zapotrzebowaniem na bor odznaczają się rośliny krzyżowe, nieco mniej tego pierwiastka potrzebują rośliny dwuliścienne, natomiast najmniejszym zapotrzebowaniem charakteryzują się rośliny jednoliścienne (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Również rozmieszczenie boru w roślinach jest bardzo zróżnicowane. W największych ilościach gromadzony jest bor w częściach nadziemnych roślin, w najmniejszych natomiast w korzeniach i kłączach (Fotyma, Mercik, 1995). Na ogół przyjmuje się, iż w częściach wegetatywnych optymalne stężenie boru wynosi od 6 do 50 mg/kg s.m. Wszystkie wartości cytowane w pracy określają zawartość boru w przeliczeniu na suchą masę materiału roślinnego.

Największe ilości boru zawarte są w liściach, przy czym na brzegach i wierzchołku jest znacznie więcej boru niż w pozostałej części liścia (Lityński, Jurkowska, 1982). Ponadto liście położone niżej oraz starsze są bogatsze w ten pierwiastek, niż młodsze i umiejscowione wyżej. Jednak czasami jego stężenie w starszych liściach może spaść do bardzo niskich poziomów, 6–8 mg/kg, jako skutek przemieszczania się boru (Goldbach et al., 2002). Na uwagę zasługują liście drzewa kawowego, które są szczególnie bogate w bor, zawierają go w ilości około 121 mg/kg (Zaijun et al., 1999).

W ilości od kilku do kilkudziesięciu mg/kg bor gromadzony jest w kwiatach i niektórych częściach kwiatostanów, tj. w pręcikach, zalążni, ziarnach pyłku i słupkach (Wesołowski et al., 2001). Średnio wartość tą przyjmuje się za około 30 mg/kg. W owocach zawartość tego pierwiastka szacuje się na poziomie od kilkunastu do kilkudziesięciu mg/kg (Mir, Martinez, 1986; Garcia et al., 1985). Wśród nich najbogatsze w bor są jabłka, zawierają bor w ilości nawet do 110 mg/kg, oraz cytryny – około 150 mg/kg (Castillo et al., 1985). Najmniejsze ilości boru znajdują się w korzeniach (Lityński, Jurkowska, 1982; Zhao, Oosterhuis, 2002). W podsumowaniu należy wspomnieć, iż szacunkowo, około 66,8 % boru pobranego przez roślinę gromadzona jest w liściach, 23,7 % w łodygach, natomiast zaledwie 9,8 % w korzeniach (Rosolem, Costa, 2000).

Za dopuszczalne stężenie boru w roślinach przyjęto 100 mg/kg, jednakże rośliny o dużej tolerancji są w stanie gromadzić znacznie większe ilości tego pierwiastka bez jakichkolwiek zaburzeń rozwojowych, jak np. lucerna – 1000 mg/kg, kapusta – 1150 mg/kg, oraz fasola – 1750 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Także w przypadku traw ich zakres tolerancji dla boru jest bardzo szeroki i dochodzi nawet do około 500 mg/kg.

Najmniejsze ilości boru znajdują się w zbożach, od 0,2 do 10 mg/kg, natomiast najbogatsze w ten pierwiastek są rośliny okopowe, np. buraki, ziemniaki, w których ilość boru może dochodzić do wartości 60–70 mg/kg, najczęściej jednak średnią zawartość tego pierwiastka szacuje się na około 30 mg/kg (Castillo et al., 1985; De Andrade et al., 1988). Warzywa, np. burak czerwony, zawierają bor nawet w ilości do 250 mg/kg, a marchew – powyżej 20 mg/kg (Castillo et al., 1985). W przypadku roślin motylkowatych stwierdzono, że np. koniczyna, w której bor występuje na poziomie około 30 mg/kg, może go zawierać nawet do 50 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Wysoką zawartością boru charakteryzują się także rodzynki, orzeszki ziemne i masło orzechowe, odpowiednio 22,0; 17,0 i 14,5 mg/kg (Rainey et al., 1999). Wybrane dane odnośnie zawartości boru w przyprawach roślinnych i warzywach zestawiono w Tabeli 1.

Wśród najważniejszych źródeł boru dla człowieka należy wymienić napoje, które pokrywają dzienne zapotrzebowanie organizmu człowieka na bor w 31 %, następnie warzywa (24 %), owoce (22 %), a na końcu mięso, drób i jaja (7 %) (Biego et al., 1998). Szacuje się, iż codzienne spożywanie warzyw zapewnia człowiekowi 0,382 mg boru, owoców – 0,355 mg, zaś napojów – 0,492 mg. Produkty mleczne i żywność puszkowana stanowią najuboższe źródło boru dla człowieka, odpowiednio 0,01 i 0,039 mg/dzień.

Tabela 1. Zawartość boru w przyprawach roślinnych i warzywach.

Analizowany materiał	Zawartość boru (mg/kg)	Piśmiennictwo
Pietruszka	48,92	Özcan, 2004
Bazylia	31,75	
Tymianek	58,80	
Gorczyca	22,70	
Papryka	27,96	
Kminek	39,80	
Marchew surowa	2,30	Rainey et al., 1999
Cebula surowa	1,90	
Szpinak gotowany	1,80	

2.4 Zawartość boru w herbatach, kawach, winie i piwie

Herbata jest wodnym naparem otrzymywanym z liści krzewów herbacianych gatunku *Camellia sinensis* L. (Kumar et al., 2005). Jej składniki mogą wpływać na absorpcję niektórych pierwiastków w organizmie człowieka. Przykładem może być kofeina i związki polifenolowe, które wpływają na absorpcję wapnia i żelaza (Olędzka, Sędrowicz, 1999). Ponadto herbata stanowi źródło antyoksydantów, takich jak np. tokoferole, kwas askorbinowy czy flawonoidy. Jej liście stanowią używkę alkaloidową, dzięki obecności w nich kofeiny działają pobudzająco. Mają znaczenie w farmacji jako surowiec kofeinowy oraz garbnikowy – ściągający.

Znanych jest wiele odmian herbat, a wśród nich bardzo rozpowszechnione są herbaty zielona i czarna. Liczne badania wykazały, iż wodne ekstrakty tych herbat mają właściwości przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, odpornościowe, przeciwcukrzycowe (Wu, Wei, 2002). Wykazano, iż średnia zawartość boru w herbacie zielonej wynosi 5,22 ± 0,15 mg/kg. Nieznacznie bogatsza w ten pierwiastek jest herbata czarna, 9,25 ± 0,42 mg/kg. Duże ilości boru oznaczono natomiast w herbatach owocowych, w których średnie jego stężenie wynosi 27,7 ± 0,9 mg/kg (Krejčová, Černohorsky, 2003).

W ziarnach kawy zawartość boru występuje średnio na poziomie kilkunastu mg/kg. W nasionach krzewu kawowego *Coffea arabica* stężenie tego pierwiastka wynosi 12,4 ± 1,9 mg/kg (Wieser et al., 2001). Zawartość boru w tej używce zależy w dużej mierze także od regionu uprawy kawy. Jej ziarna zebrane w Etiopii były ubogie w bor, średnio 9,5 mg/kg, zaś zbiory pochodzące z Meksyku, Brazylii i Peru charakteryzowały się jednym z wyższych stężeń tego mikroelementu, odpowiednio 14,2; 14,4 i 14,5 mg/kg.

W winach bor oznaczono jako kwas borowy. Rzadko się zdarza, aby stężenie tego pierwiastka przekraczało 100 mg/l. Wyjątek stanowią te wina, które jako dodatek zawierają boran sodu lub fluoroboran, spełniających rolę antyseptyków (Hernández et al., 1996). W tych winach średnia ilość boru waha się w granicach od 200 do 500 mg/l. Generalnie szacuje się, iż średnia zawartość boru w winach wynosi 80 mg/l.

Zawartość boru w winach pochodzących z wybranych regionów Włoch mieściła się w zakresie od 2,1 do 12,1 mg/l (Marengo, Aceto, 2003). Nieco wyższy poziom tego pierwiastka odnotowano w winach pochodzących z Wysp Kanaryjskich. Średnia zawartość boru w tych winach wynosiła 23,3 ± 7,43 mg/l, zakres od 8,02 do 42,8 mg/l, przy czym w zależności od wieku win, młodsze były nieco uboższe w ten pierwiastek w porównaniu do win starszych, średnia zawartość wynosiła odpowiednio 22,5 ± 7,83 i 24,3 ± 6,93 mg/l (Hernández et al., 1996). Uogólniając można stwierdzić, że te spośród win, w których poziom boru przekracza 20 mg/l, należą do jednych z ważniejszych źródeł tego pierwiastka w diecie człowieka.

W piwach zawartość boru jest niewielka w porównaniu do zawartości tego pierwiastka w winach. W piwach jasnych najniższy średni poziom boru oznaczono w piwie *San Miguel*, 0,172 mg/l, zaś najwyższy w piwie *Hipercor,* 0,364 mg/l (Alcázar et al., 2002). Nieco bogatsze w bor okazały się piwa o niskiej zawartości alkoholu, od 0,122 mg/l w piwie *Spar* do 0,447 mg/l w piwie *Buckler*.

3. NIEDOBÓR BORU ORAZ JEGO TOKSYCZNY WPŁYW NA ROŚLINY

Zarówno niedobór, jak i nadmiar boru może być przyczyną zaburzeń niektórych ważnych procesów metabolicznych. Niedobór tego pierwiastka występujący w różnych warunkach glebowo-klimatycznych objawia się brunatnieniem i chlorozą liści, obumieraniem stożków wzrostu, ograniczeniem kiełkowania, uszkodzeniem korzeni, a także ograniczeniem tworzenia pąków kwiatowych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Pillay et al., 2005). Zahamowaniu ulega rozrost komórek, a u niektórych gatunków roślin obserwuje się korkowacenie owoców. Wywołane niedostatkiem boru choroby roślin występują głównie na glebach alkalicznych oraz kwaśnych, w których zawartość wapnia jest bardzo duża oraz w latach o małej częstotliwości opadów (Lityński, Jurkowska, 1982).

Przyjmuje się, że stężenie boru w tkankach roślinnych w ilości większej niż 5 mg/kg jest wystarczające nawet dla roślin o dużych wymaganiach w stosunku do boru. Do tych

roślin zalicza się niektóre warzywa – kalafior i seler, drzewa owocowe – jabłoń, niektóre rośliny okopowe – ziemniaki oraz motylkowate – lucerna (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Wysoka zawartość boru jest skutkiem działań zarówno naturalnych, jak i antropogennych. Do czynników naturalnych wywołujących zbyt dużą zawartość boru w przyrodzie zalicza się procesy parowania kwasu borowego z wód morskich, w których ilość boru wynosi około 4,5 mg/l, procesy wulkaniczne oraz procesy wypłukiwania skał i gleb. Powszechnie wiadomo, iż najbardziej bogate w ten pierwiastek są gleby położone na terenach nadmorskich. To właśnie te gleby są główną przyczyną toksycznej zawartości boru w wielu wodach (Goldbach et al., 2002). Antropogeniczna emisja tego pierwiastka pochodzi zazwyczaj ze spalania węgli, paliw rakietowych oraz z przemysłu chemicznego (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Ponadto procesy nawadniania i stosowanie nawozów również przyczyniają się do występowania zwiększonej ilości boru (Papadakis et al., 2004a).

W celu dokładnego zbadania procesu nadmiernego gromadzenia boru w roślinie, prowadzącego w konsekwencji do jego toksyczności, przeprowadzono badania metodą wazonową, w której rośliny traktowano pożywkami zawierającymi różne ilości tego pierwiastka (Papadakis et al., 2004a; Papadakis et al., 2004b). Pierwsze objawy toksyczności boru zaobserwowano na starszych liściach, położonych niżej, a dokładniej na ich wierzchołku. Wystąpiła chloroza, która objęła brzegi blaszki liścia, a następnie całą jego powierzchnię, powodując zżółknięcie liścia. Zauważono zmniejszenie grubości liści, spowodowane głównie znaczącym zmniejszeniem grubości miękiszu asymilacyjnego. Tak więc, toksyczność boru spowodowała zmiany anatomiczne liści oraz naruszyła strukturę chloroplastu (Papadakis et al., 2004a). Po chlorozie zazwyczaj następuje nekroza, również pojawiająca się w pierwszym etapie w starszych tkankach, z czasem obejmując całą roślinę, prowadząc w konsekwencji do jej śmierci (Davis et al., 2002).

Rozpatrując toksyczność boru, pod uwagę należy brać także stosunek wapnia do boru w poszczególnych tkankach oraz stężenie wapnia w glebie. Liczne badania wykazały, iż odpowiednia ilość wapnia w glebie oraz w roztworach pożywek chroni częściowo rośliny przed objawami toksyczności boru (Sotiropoulos et al., 1999; Pillay et al., 2005). Rośliny odznaczają się nieznacznie większą tolerancją w przypadku nadmiaru boru wówczas, gdy stężenie wapnia w pożywce jest wyższe.

Warto dodać, że wapń i bor częściowo wpływają również na przyswajanie i ilość innych pierwiastków w roślinie, np. wysokie stężenia wapnia i boru w pożywkach powodują zmniejszenie ilości fosforu i cynku na brzegach liści, natomiast niskie stężenia powodują wzrost stężenia magnezu w roślinach (Sotiropoulos et al., 1999). Do roślin szczególnie

wrażliwych na nadmiar boru należą winorośl, brzoskwinia, seler, ogórek, fasola i zboża (Lityński, Jurkowska, 1982). Najmniej wrażliwe są bawełna, buraki cukrowe oraz rzepa.

4. ROLA BORU W ŻYWIENIU ZWIERZĄT

Początkowo uważano, iż bor jest niezbędnym pierwiastkiem jedynie w świecie roślin wyższych i dopiero w drugiej połowie XX w. zaczęto prowadzić badania nad znaczeniem tego mikroelementu u organizmów zwierzęcych. Stwierdzono wówczas, iż bor odgrywa istotną rolę w żywieniu zwierząt, a tym samym w licznych przemianach metabolicznych organizmu. Zawartość tego mikroelementu w organizmach zwierzęcych jest różna w zależności od badanej tkanki oraz sposobu odżywiania się zwierząt. I tak np. u kurcząt zawartość boru w wątrobie, nerkach i mózgu wynosi odpowiednio 218; 181 i 201 mg/kg, podczas gdy stężenie tego pierwiastka w mózgu psa mieści się w zakresie od 0,8 do 19,8 mg/kg, zaś w mózgu myszy – jedynie 0,077 mg/kg. W nerkach owcy oznaczono 1,6 – 2,0 mg B/kg, a w mleku krowim – 0,5 do 1,0 mg B/kg (Biernat, Pieczyńska, 2000).

Prowadzając liczne badania ze zwierzętami zauważono, iż bor jest niezwykle istotnym mikroelementem, pełniącym szereg ważnych funkcji w organizmach. Pierwiastek ten łagodzi skutki niedoboru cholekalcyferolu, zaś w organizmach z niedoborem magnezu, bor podnosi stężenie wapnia i magnezu w osoczu, jak również hamuje początkowa fazę wapnienia chrząstek. Poza tym wpływa korzystnie na równowagę mineralną i stymuluje syntezę hormonów sterydowych u kurcząt (Biernat, Pieczyńska, 2000). Przypuszcza się, iż bor może odgrywać istotną rolę w utrzymaniu aktywacji mózgu, a stopniowe pozbawienie mózgu tego mikroelementu prowadzi do zwiększa stężenia żelaza w tej tkance i insuliny w osoczu. Karmiąc kurczęta pokarmem o niskiej zawartości boru (poniżej 0,2 mg B/kg) zaobserwowano zwiększenie stężenia 2-fosfogliceranu, zmniejszenie stężenia dihydroksyacetonu w wątrobie oraz zwiększa stężenie wapnia, magnezu i fosforu w kości udowej tych ptaków (Nielsen, 1997).

Bor odrywa ważną rolę w rozmnażaniu, rozwoju embrionalnym i dojrzewaniu zwierząt (Nielsen, 2000; Wang et al., 2006). Zauważono, iż ponad 80 % embrionów żab z niedoborem boru zginęło przed upływem swych pierwszych 96 h życia (Nielsen, 2000). Ponadto bor wzmacnia wytrzymałość kości (Biernat, Pieczyńska, 2000; Nielsen, 1997), oraz wpływa na metabolizm wapnia, magnezu i fosforu u zwierząt (Miyamoto et al., 2000).

Nadmierna ilość boru w organizmach zwierząt prowadzi do chronicznego zatrucia, które w konsekwencji doprowadza do zahamowania funkcji enzymów z grupy

oksydoreduktaz i do wzrostu RNA w wątrobie (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Objawy toksyczności boru polegają na degeneracji nerek, zmianach zapalnych skóry, spadku hemoglobiny oraz na zaburzeniach trawiennych.

5. ROLA BORU W ORGANIZMIE CZŁOWIEKA

We wszystkich organizmach zwierzęcych oraz u ssaków lądowych największe ilości boru występują w kościach, 1–3 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). W organizmach morskich ilość tego pierwiastka waha się w granicy 3–500 mg/kg i również największe jego stężenia wykryto w tkankach twardych tych organizmów. W tkankach człowieka bor raczej nie jest kumulowany, a jego nadmiar wydalany jest z organizmu wraz z moczem. Z badań wynika, iż poziom boranów w osoczu krwi i erytrocytach jest jednakowy, zaś tkanka tłuszczowa jest uboższa w bor (Moore et al., 1997). Największe ilości boru znajdują się w paznokciach, 7–82 ppb, mniejsze natomiast w kościach, 0,4–3,3 ppb. Na podstawie analizy pięćdziesięciu próbek krwi człowieka stwierdzono, iż stężenie tego mikroelementu w surowicy krwi mieści się w zakresie od 0,77 do 4,45 μmol/l (Pawa, Ali, 2006).

Dzienna dawka boru pobierana przez człowieka jest zróżnicowana i według różnych źródeł wynosi od 0,3 do 20 mg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999), 1–2 mg/dzień (Rainey et al., 1999), 0,25–3,10 mg/dzień (Moore et al., 1997) lub 1,60 mg/dzień (Biego et al., 1998). Pierwiastek ten dostarczany jest do organizmu zarówno drogą oddechową, pokarmową jak i w niewielkiej części poprzez skórę (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Moore et al., 1997). W przeszłości sądzono, iż związki boru mogą być w niebezpiecznych ilościach wchłaniane do organizmu przez skórę, co może wpływać niekorzystnie na zdrowie człowieka. Aby sprawdzić tą hipotezę wykonano badania na podstawie których stwierdzono, iż w ciągu doby wchłanianie związków boru przez skórę do organizmu jest niewielkie, mieści się w zakresie 0,12–9,23 % tego pierwiastka podanego na skórę w formie roztworu kwasu borowego lub jego soli. Wynik ten jest równoważny 0,70 mg, co jest znacznie niższą wartością w porównaniu do średniej wartości spożytego boru w ciągu dnia (Wester et al., 1998).

Rola boru w organizmie człowieka, jak i zwierząt nie jest w pełni wyjaśniona. Powszechnie wiadomo, iż pierwiastek ten wpływa na prawidłowy rozwój kości, zapobiegając tym samym osteoporozie (Kurtoğlu et al., 2001; Goldbach et al., 2002; Li, Zhang, 2007). Ponadto wpływa korzystnie na aktywność komórek mózgowych, metabolizm wapnia i magnezu oraz na system immunologiczny (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Murray, 1995; Nielsen, 2000). W ostatnim czasie odkryto pewien korzystny związek pomiędzy tym

pierwiastkiem, a witaminą D_3. Przypuszcza się, że bor i wapń wzajemnie oddziałując na siebie, wpływają na funkcje hormonów (Kurtoğlu et al., 2001; Li, Zhang, 2007). Kilka lat temu przeprowadzono badania, z których wynika, iż odpowiednia dzienna dawka boru w pożywieniu zapobiega artretyzmowi (Goldbach et al., 2002).

6. TOKSYCZNOŚĆ BORU DLA CZŁOWIEKA

Nadmierna ilość boru w organizmie człowieka jest bardzo niebezpieczna (Sahin, Nakiboğlu, 2006). Odnotowano liczne zatrucia, a nawet kilka przypadków śmiertelnych spowodowanych przez ten pierwiastek. Przypadkowe użycie 2,5 % roztworu kwasu borowego zamiast wody destylowanej, w celu przygotowania recepty dla małych dzieci, spowodowało zatrucie, a w konsekwencji śmierć małych pacjentów. Szacuje się, iż letalna dawka boru dla niemowląt wynosi 3 g; dla starszych dzieci, od 5 do 6 g; natomiast dla dorosłych mieści się w zakresie 15 do 20 g (Nielsen, 1997). Pierwszymi objawami zatrucia borem są nudności, wymioty i biegunka. Często pojawia się także rumień oraz łuszczenie skóry. Zaobserwowano także rozdrażnienie z podnieceniem lub depresję. W dalszej konsekwencji zatrucia borem może dojść do degeneracji nerek, spadku poziomu hemoglobiny czy zaburzeń trawiennych. Ból głowy, śpiączka, majaczenie, zasłabnięcie i sinica występują rzadko (Moore et al., 1997; Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Nielsen, 1997).

Jako ciekawostkę warto przytoczyć fakt, iż pod koniec XIX w. odkryto, że boraks i kwas borowy można wykorzystać do konserwacji żywności (Nielsen, 1997). Dlatego przez kolejnych 50 lat związki boru były regularnie dodawane do żywności, nie tylko jako środki konserwujące żywność, ale również w celu poprawienia walorów smakowych wielu produktów, np. masła, sosów, szynki, śmietany czy margaryny. Dodatek boru do żywności przedłuża jej trwałość i w związku z tym zapobiegł powstaniu kryzysu żywnościowego podczas I wojny światowej. Według ówczesnej opinii medycznej, bor uważano za pierwiastek nieszkodliwy i dopiero w połowie XX w. zainteresowano się jego toksycznością. Na szkodliwy wpływ boru na zdrowie człowieka wskazywały badania z początku XX w., zgodnie z którymi dzienne spożycie kwasu borowego w ilości przekraczającej 0,5 g przez okres 50 dni prowadzi do zakłócenia apetytu, trawienia, a tym samym zdrowia człowieka. Jednakże mimo wyników tych badań dopiero podczas II wojny światowej ograniczono ilości związków boru dodawanych do żywności.

7. METODY OZNACZEŃ BORU

Metody spektrofotometryczne i absorpcyjnej/emisyjnej spektrometrii atomowej (choć nie tylko) są rutynowo stosowane do analizy boru w różnych matrycach (Naidu et al., 1999).

7.1 Metody spektrofotometryczne

Metody spektrofotometryczne należą do najczęściej stosowanych metod oznaczania wielu pierwiastków. Odznaczają się one dużą czułością oraz dobrą precyzją i selektywnością oznaczeń. Są szybkie i proste do wykonania.

W przypadku oznaczania boru metody te bazują na utworzeniu barwnego kompleksu tego pierwiastka z odpowiednim odczynnikiem specyficznym (Zaijun et al., 2001). Większość z tych odczynników wymaga środowiska stężonego kwasu siarkowego(VI), co nie jest dobrym rozwiązaniem w przypadku oznaczania boru. Najlepszym środowiskiem do tego typu oznaczeń jest środowisko lekko kwaśne.

Do najczęściej stosowanych odczynników specyficznych do oznaczania boru zalicza się kurkuminę, azometynę H (Sabbe, 1992; Jávor et al., 1984), kwas karminowy (Aznarez et al., 1985), zieleń malachitową (Sato, 1983), a także fiolet krystaliczny (Garcia et al., 1985) i kwas 2,6-dihydroksybenzoesowy (Oshima et al.,1982).

Azometyna H jest odczynnikiem powszechnie stosowanym do oznaczania boru. W środowisku lekko kwaśnym z pierwiastkiem tym tworzy kompleks o zabarwieniu żółtym. Czas kompleksowania zależy w pewnym stopniu od pH roztworu. Zauważono, że przy pH = 5, czas kompleksowania wynosi 2 h, podczas gdy przy pH = 7 tylko 2 min. Do jonów przeszkadzających w tym oznaczeniu zalicza się Al, Cu(II), Ti(IV), Zr(IV), Fe(III) i Zn(II). Szczególnie te dwa ostatnie pierwiastki w sposób istotny zakłócają oznaczanie boru wówczas, gdy bor występuje w bardzo małych ilościach. Jako odczynnik maskujący używa się najczęściej roztworu wersenianu sodu (EDTA) lub mieszaniny roztworów EDTA i kwasu nitrylotrioctowego (NTA) (Ferran et al., 1988). Wartość absorpcji zależy od temperatury, pH i stężenia roztworu azometyny H. Metoda ta jest chętnie stosowana ze względu na prostotę, wysoką selektywność i czułość (Zaijun et al., 1999).

Ostatnio zamiast azometyny H stosuje się jej pochodne, jak np. 4-metoksy-azometynę H (Zaijun et al., 1999), 3,4-dihydroksyazometynę H (Zaijun et al., 2006) lub kwas 1-(2,3,4-trihydroksybenzylidenoamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-siarkowy, w skrócie THBA (Zaijun et al., 2005). Użycie tych odczynników pozwala osiągnąć jeszcze większą czułość i dokładność oznaczeń.

Tabela 2. Charakterystyka metod spektrofotometrycznego oznaczania boru.

Metoda	Analizowany materiał	Jony przeszkadzające	Piśmiennictwo
Fiolet krystaliczny	wody powierzchniowe i rośliny	Fe(III), Hg(II), W(V), Bi(III)	Garcia et al., 1985
Azometyna H	rośliny	Al, Cu(II), Fe(III)	Sabbe, 1992
Azometyna H	syropy		Jávor et al., 1984
Kwas karminowy 2,2,4-trimetylo-1,3-pentanediol	wody powierzchniowe i rośliny	Al, Fe(II), Fe(III), Cu(II), Ba	Aznarez et al., 1985
4-Metoksy-azometyna H	rośliny i gleby	Al, Cu(II), Fe(III), Ti(IV), Zr(IV)	Zaijun et al., 1999
Kwas 1-(2-hydroksy-3-metoksybenzelidenoamino)-8-hydroksynaftaleno-3,6-disulfonowy (HMOA)	materiały ceramiczne	Ca, Mg, Fe(III)	Záijun et al., 2001
Kwas migdałowy Zieleń malachitowa	wody powierzchniowe	Fe(III), Al, Mg, Ca	Sato et al., 1983
Kwas 2,6-dihydroksybenzoesowy	stal	V(V), Mo(VI), Fe(III), Zn(II), Pb(II)	Oschima et al., 1982

7.2 Metody fluorymetryczne

Metody fluorymetryczne należą do grupy metod odznaczających się najwyższą czułością oznaczeń, z granicą detekcji na poziomie nanogramowym. Niestety, wadą ich jest niska selektywność i precyzja (Aznarez et al., 1985; Krejčová, Černohorsky, 2003). Wiele z tych metod wymaga wcześniejszego oddzielenia boru od matrycy. W tym celu najczęściej oddestylowuje się bor w postaci boranu metylu (Garcia et al., 1992).

Najczęściej stosowane odczynniki w metodach fluorymetrycznych to: czerwień alizarynowa S (Garcia et al., 1992), kwas 2-(2-hydroksybenzylidenoimino)-benzenoarsenowy (HBBA) (Mir, Martinez, 1986), kwas chromotropowy i kwas karminowy (Aznarez et al., 1985; Ogner, 1980).

Do zakwaszenia środowiska w oznaczeniach fluorymetrycznych stosuje się stężony kwas siarkowy(VI). Niekiedy konieczne jest ogrzanie próbki oraz wydłużenie czasu reakcji kompleksowania (Garcia et al., 1992).

Szczególnym przypadkiem jest oznaczenie z użyciem czerwieni alizarynowej S, która nie wymaga środowiska tak silnie kwaśnego. Oznaczenie przeprowadza się zazwyczaj przy pH = 7,4, przy długości fali promieniowania emitowanego 615 nm. Jonami przeszkadzającymi są najczęściej: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} oraz $C_2O_4^{2-}$.

Metody fluorymetryczne odznaczają się dużą czułością, za ich pomocą oznaczano bor w glebach (Garcia et al., 1992), roślinach (Mir, Martinez, 1986; Aznarez et al., 1985; Garcia et al., 1992) i wodach powierzchniowych (Aznarez et al., 1985; Garcia et al., 1992).

7.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa

Absorpcyjna spektrometria atomowa (ang. *atomic absorption spectrometry*, AAS) jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod oznaczania pierwiastków metalicznych. Metoda ta wymaga odpowiedniego przygotowania próbek, polegającego na przeprowadzeniu ich do roztworu. Odznacza się dużą precyzją i dokładnością oznaczeń makro-, mikro- i pierwiastków śladowych (Wieteska et al., 1996; Gomez et al., 2004).

Absorpcyjna spektrometria atomowa i emisyjna spektrometria atomowa (ang. *atomic emission spectrometry*, AES) bazują na wprowadzeniu próbki w postaci rozpylonego roztworu do płomienia, w którym zachodzi proces atomizacji. Do płomienia doprowadzana jest mieszanina gazów, najczęściej powietrze – acetylen lub powietrze – N_2O – acetylen. Dla boru absorbancję mierzy się przy długości fali 249,7 nm, wykorzystując mieszaninę gazów N_2O – acetylen.

Mieszaninę tę stosuje się w przypadku, gdy oznaczany pierwiastek tworzy w płomieniu trwałe tlenki lub wodorotlenki. W piśmiennictwie można znaleźć wiele przykładów oznaczania boru w różnych matrycach (Castillo et al., 1985). Generalnie metody te są proste i szybkie w wykonaniu, ale ich wadą jest niska czułość, liczne interferencje oraz wysoki koszt aparatury.

Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną (ET-AAS) stosowana jest do oznaczania pierwiastków zarówno w roztworach, jak też w formie stałej, bez konieczności ich mineralizacji (Gong et al., 1995).

W przypadku analizy boru tą metodą niezbędne jest zastosowanie odpowiednich modyfikatorów, bez nich nastąpiłyby straty boru, który już w temperaturze 800°C ulatnia się w postaci związków, prawdopodobnie B_2O_3.

Przeprowadzono wiele badań mających na celu znalezienie odpowiedniego modyfikatora, za pomocą którego zwiększy się czułość tej metody. Testowano takie modyfikatory jak: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $La(NO_3)_3$ i $NiCl_2$ (Botelho et al., 1994). Najlepszym z tych związków okazał się chlorek wapnia. Jako modyfikatory testowano także $CaCl_2$, $ZnCl_2$, mieszaninę $CaCl_2$ i $ZnCl_2$ oraz $ZrCl_2$ (Nowka et al., 2000).

Do oznaczania boru stosowana jest również plazmowa emisyjna spektrometria atomowa, w której możemy wyróżnić trzy techniki wzbudzenia plazmowego:

- metoda z plazmą prądu stałego (ang. *direct current plasma*, DCP)
- metoda z plazmą indukowaną mikrofalami (ang. *microwave induced plasma*, MIP)
- metoda z indukcyjnie sprzężona z plazmą (ang. *inductively coupled plasma*, ICP)

Największe zastosowanie zyskała technika ICP, w której źródłem wzbudzenia jest plazma argonowa, wytworzona w specjalnie skonstruowanym palniku plazmowym. W połączeniu z metodami AAS, AES i MS jest to jedna z najlepszych metod analizy pierwiastków, odznaczająca się doskonałą precyzją, dużą czułością, selektywnością i niską granicą detekcji. Umożliwia analizę nie tylko jednego pierwiastka, ale także analizę wielopierwiastkową oraz znacznie zmniejsza interferencje związane z wpływem matrycy. Jedynym ograniczeniem są bardzo wysokie koszty związane z utrzymaniem aparatury (Szczepaniak, 2002).

Tabela 3. Charakterystyczne oznaczenia boru metodami spektrometrii atomowej.

Analizowany materiał	Piśmiennictwo
Materiał geochemiczny	Evans, Meisel, 1994
Rośliny*	Castillo et al., 1985
Stopy**	Gong et al., 1995
Rośliny**	Botelho et al., 1994
Kawa i herbata	Krejčcová, Černohorský, 2003
Rośliny	Evans, Krähenbűhl, 1994
Rośliny	Noyomora et al., 1997
Rośliny	Borkowska-Burnecka, 2000

*AAS **ET-AAS

Opublikowano wiele prac dotyczących oznaczania boru w matrycach biologicznych metodami ICP-AES i ICP-MS (Nyomora et al., 1997; Evans, Krähenbühl, 1994), w materiale roślinnym metodą ICP-AES (Borkowska-Burnecka, 2000), a nawet w herbacie i kawie również metodą ICP-AES (Krejčová, Černohorský, 2003), ponadto w próbkach geochemicznych (Evans, Meisel, 1994).

7.4 Analiza przepływowa

Metody analizy przepływowej zostały wprowadzone w połowie XX w. Pierwszym rozwiązaniem była analiza w ciągłym przepływie (ang. *continuous flow analysis*, CFA),

natomiast obecnie częściej używa się analizy przepływowo–wstrzykowej (ang. *flow injection analysis*, FIA). Głównymi zaletami metod przepływowych są:

- możliwość analizy dużej liczby próbek w krótkim czasie,
- małe objętości analizowanych próbek, przez co zużycie odczynników jest niewielkie,
- metody te są proste i tanie w eksploatacji.

Metoda CFA po raz pierwszy została wprowadzona do analizy chemicznej w roku 1957. Polega ona na ciągłym przepływie roztworu analizowanego, do którego doprowadzane są w postaci strumienia roztwory odczynników reagujących z próbką. Wszystkie parametry mogą być ustawione manualnie lub sterowane komputerowo. Do detekcji analitu wykorzystuje się pomiar spektrofotometryczny (De Andrade et al., 1988), polarograficzny, potencjometryczny z elektrodami jonoselektywnymi oraz zjawisko emisji promieniowania przez atomy wzbudzone lub absorpcję promieniowania przez atomy w stanie podstawowym próbki atomizowanej w płomieniu (Szczepaniak, 2002).

Metoda FIA, po raz pierwszy wprowadzona w 1975 roku, znalazła szerokie zastosowanie w chemii analitycznej, jak również w badaniu reakcji zależnych od czasu, tzw. reakcji katalitycznych. Objętość używanych w tej metodzie próbek mieści się w granicach od kilku do 500 µl. Cechą, która pozwala na skrócenie czasu pojedynczego oznaczenia, a która odróżnia tę metodę od pomiaru w przepływie ciągłym jest rejestracja sygnału analitycznego w dowolnym momencie jego powstania. W detektorach najczęściej wykorzystuje się pomiar spektrofotometryczny. Odczynnikiem zazwyczaj stosowanym do oznaczania boru jest azometyna H (Carrero et al., 1993; De Azevedo et al., 1998; Krug et al., 1981). Wartość absorpcji mierzy się wówczas przy długości fali 420 nm. Sposobem tym można oznaczyć od 30 do 60 próbek w ciągu godziny. Pewnym ograniczeniem jest słaba odtwarzalność warunków analizy, która wynika ze ściśliwości pęcherzyków powietrza w przewodach układu.

W ostatnich latach pojawiła się jeszcze jedna, najnowocześniejsza metoda analizy wstrzykowej, a mianowicie metoda z sekwencyjnym wstrzykiwaniem (ang. *sequential injection analysis*, SIA). W metodzie tej wszystkie parametry i etapy analizy są kontrolowane i sterowane przez komputer. Jest to dosyć skomplikowana metoda, wymagająca specjalistycznego oprogramowania komputerowego, a co za tym idzie, droższej aparatury. Do detekcji wykorzystuje się najczęściej pomiar spektrofotometryczny, używając do oznaczenia boru azometynę H (Staden, Merwe, 2000) lub D-sorbitol (Staden, Tsanwani, 2002) oraz fluorymetryczny, stosując kwas chromotropowy, który z borem tworzy trwały kompleks (Economou et al., 2004).

Tabela 4. Charakterystyka oznaczeń boru metodami analizy przepływowej.

Metoda	Analizowany materiał	Uwagi	Piśmiennictwo
SIA	woda i leki	Cu(II), Zn(II), Al to jony najbardziej przeszkadzające	Economou et al., 2004
FIA	rośliny i gleba	1 % roztwór azometyny H, przechowywany w temp. 4ºC, wykazywał trwałość przez tydzień	Carrero et al., 1993
FIA	rośliny	Al, Cu(II), Zn(II), Fe(III) to jony najbardziej przeszkadzające	De Azevedo et al., 1998
SIA	krople oczne	reakcja zachodzi wobec wskaźnika – oranżu metylowego	Staden, Tsanwani, 2002
MCFA	rośliny	bufor maskujący stanowiła mieszanina wodorofosforanu amonu oraz wersenianu sodu	De Andrade et al., 1988
SIA	woda i nawozy	najlepszą precyzje uzyskano, gdy prędkość przepływu wynosiła 13,7 ml/min	Staden, Merwe, 2000
MSFIA	gleby	Jako odczynnika kompleksującego użyto roztworu azometyny H	Gomes et al., 2005
FIA	rośliny	im mniejsza ilość boru, tym w oznaczeniu bardziej przeszkadzają jony Fe(III) i Zn(II)	Krug et al., 1981

Przepływowe metody analizy stosowano do oznaczania boru w roślinach (De Azevedo et al.,1998; Carrero et al., 1993), substancjach leczniczych (Wood, Nicholson, 1995), wodach (Staden, Tsanwani, 2000; Economou et al., 2004), glebie (Carrero et al., 1993) oraz nawozach (Staden, Tsanwani, 2000). Zastosowanie tych metod ma sens jedynie w przypadku analizy dużej liczby próbek. Natomiast do pojedynczych analiz, czy też do analizy próbek o zawartościach analitu bardzo się różniących, bądź o bardzo zróżnicowanej matrycy, zastosowanie powyższych metod traci sens.

Celem badań jest określenie zakresów stężeń boru i wybranych pierwiastków takich jak: sód, potas, magnez, wapń, żelazo i cynk o znaczeniu biologicznym w jak największej grupie roślinnych surowców leczniczych, pochodzących od tych samych oraz różnych gatunków roślin.

Celem cząstkowym pracy jest identyfikacja surowców leczniczych szczególnie bogatych w bor oraz w wybrane mikro- i makroelementy wywierające korzystny wpływ na zdrowie człowieka (Wesołowski, Arceusz, 2005; Wesołowski, Arceusz, Radecka, 2006). Określenie relacji, w jakich występują analizowane pierwiastki w stosunku do boru w poszczególnych grupach surowców oraz poszukiwanie zależności między gatunkiem rośliny leczniczej a poziomem boru, oraz pierwiastkami zawartymi w uzyskanym z niej surowcu leczniczym. Ponadto oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków: wapnia, sodu, potasu i magnezu, w naparach i odwarach sporządzonych z roślinnych surowców leczniczych oraz porównanie zawartości oznaczanych składników, znajdujących się w naparach lub odwarach, do dziennego zapotrzebowania organizmu ludzkiego na te pierwiastki.

Dążąc do możliwie pełnej interpretacji wyników posłużono się zaawansowanymi metodami analizy wielowymiarowej (analiza skupień i analiza głównych składowych), umożliwiającymi optymalizacje uzyskanych danych oraz identyfikacje niezależnych źródeł zmienności w zawartości boru i biopierwiastków w badanych surowcach.

1. MATERIAŁ DO BADAŃ

Analizie poddano 204 roślinne surowce lecznicze, w tym: zioła (60) – w nawiasie podano liczbę analizowanych surowców, liście (23), kwiaty (18), owoce (42), korzenie (40), kłącza (14) oraz kory (7). Z wybranych 21 surowców sporządzono napary, a z 42 odwary. Wszystkie surowce zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Zestawienie analizowanych roślinnych surowców leczniczych.

Lp.	Nazwa surowca	Symbol surowca	Dystrybutor	Numer serii
HERBA *(ZIOŁA)*				
1.	Abrotani Herba *(Ziele bylicy bożego drzewka)*	He.1 (n)	*Kawon Gostyń*	1504.2004/13
2.	Absinthii Herba *(Ziele piołunu)*	He.2	*Labofarm Starogard Gdański*	PI2 4602091
3.	Absinthii Herba *(Ziele piołunu)*	He.3	*Labofarm Starogard Gdański*	
4.	Capsellae Bursae Pastoris Herba *(Ziele taszника)*	He.4	*Labofarm Starogard Gdański*	
5.	Capsellae Bursae Pastoris Herba *(Ziele taszника)*	He.5	*Herbapol Lublin*	010897
6.	Centaurii Herba *(Ziele tysiącznika)*	He.6	*Kawon Gostyń*	1427-97
7.	Centaurii Herba *(Ziele tysiącznika)*	He.7 (o)	*Kawon Gostyń*	1502.2004/33
8.	Chelidonii Herba *(Ziele glistnika)*	He.8	*Kawon Gostyń*	1535.2004/24
9.	Chelidonii Herba *(Ziele glistnika)*	He.9	*Kawon Gostyń*	767.99
10.	Chelidonii Herba *(Ziele glistnika)*	He.10	*Herbalux Warszawa*	221097
11.	Chelidonii Herba *(Ziele glistnika)*	He.11	*Labofarm Stargard Gdański*	GL2 4702101
12.	Cnici benedicti Herba *(Ziele drapacza lekarskiego)*	He.12 (n)	*Kawon Gostyń*	1537.2004/13
13.	Epilobii Parviflori Herba *(Ziele wierzbownicy drobnokwiatowej)*	He.13	*Basco Wolbórz*	002052000
14.	Epilobii Parviflori Herba *(Ziele wierzbownicy drobnokwiatowej)*	He.14	*Herbapol Gdańsk*	110299
15.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.15 (o)	*Kawon Gostyń*	1572.2004/24
16.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.16	*Kawon Gostyń*	01998
17.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.17	*Labofarm Stargard Gdański*	SK2 4902101
18.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.18	*Herbalux Warszawa*	741099

19.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.19	*Herbalux* *Warszawa*	710902
20.	Equiseti Herba *(Ziele skrzypu)*	He.20	*Boguccy* *Kraków*	9099
21.	Euphrasiae Herba *(Ziele świetlika)*	He.21	*Kawon* *Gostyń*	68697
22.	Euphrasiae Herba *(Ziele świetlika)*	He.22 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1511.2004/3
23.	Euphrasiae Herba *(Ziele świetlika)*	He.23	*Herbalux* *Warszawa*	930802
24.	Euphrasiae Herba *(Ziele świetlika)*	He.24	*Herbalux* *Warszawa*	520700
25.	Galegae Herba *(Ziele rutwicy)*	He.25	*Kawon* *Gostyń*	4450998
26.	Herniariae Herba *(Ziele połoniczniką)*	He.26	*Kawon* *Gostyń*	1559.2004/24
27.	Hyperici Herba *(Ziele dziurawca)*	He.27	*Kawon* *Gostyń*	1530.2004/24
28.	Hyperici Herba *(Ziele dziurawca)*	He.28	*Labofarm* *Starogard Gdański*	DZ2 2502011
29.	Hyperici Herba *(Ziele dziurawca)*	He.29	*Boguccy* *Kraków*	8099
30.	Hyperici Herba *(Ziele dziurawca)*	He.30	*Elanda* *Rozprza*	01012000
31.	Marrubii Herba *(Ziele szanty)*	He.31 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1573.2004/28
32.	Meliloti Herba *(Ziele nostrzyka)*	He.32	*Labofarm* *Starogard Gdański*	NO2 1402091
33.	Meliloti Herba *(Ziele nostrzyka)*	He.33	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
34.	Meliloti Herba *(Ziele nostrzyka)*	He.34	*Herbapol* *Lublin*	010897
35.	Meliloti Herba *(Ziele nostrzyka)*	He.35	*Boguccy* *Kraków*	8099
36.	Meliloti Herba *(Ziele nostrzyka)*	He.36	*Flos* *Mokrsko*	1457
37.	Millefolii Herba *(Ziele krwawnika)*	He.37 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1571.2004/24
38.	Millefolii Herba *(Ziele krwawnika)*	He.38	*Labofarm* *Stargard Gdański*	KW2 5002101
39.	Polygoni Avicularis Herba *(Ziele rdestu ptasiego)*	He.39 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1522.2004/13
40.	Polygoni Avicularis Herba *(Ziele rdestu ptasiego)*	He.40	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
41.	Polygoni Avicularis Herba *(Ziele rdestu ptasiego)*	He.41	*Herbalux* *Warszawa*	240902
42.	Polygoni Avicularis Herba *(Ziele rdestu ptasiego)*	He.42	*Herbalux* *Warszawa*	460999
43.	Polygoni Avicularis Herba *(Ziele rdestu ptasiego)*	He.43	*Boguccy* *Kraków*	9089
44.	Polygoni Hydropiperis Herba *(Ziele rdestu ostrogorzkiego)*	He.44	*Kawon* *Gostyń*	1536/99
45.	Rutae Herba *(Ziele ruty)*	He.45	*Flos* *Mokrsko*	0.674
46.	Rutae Herba	He.46	*Flos*	1874

	(Ziele ruty)		*Mokrsko*	
47.	Thymi Herba *(Ziele tymianku)*	He.47 (n)	*Kawon Gostyń*	1569.2004/33
48.	Thymi Herba *(Ziele tymianku)*	He.48	*Labofarm Stargard Gdański*	TY2 5103011
49.	Urticae Herba *(Ziele pokrzywy)*	He.49 (n)	*Kawon Gostyń*	1498.2004/33
50.	Urticae Herba *(Ziele pokrzywy)*	He.50 (n)	*Herbalux Warszawa*	060700
51.	Veronicae Herba *(Ziele przetacznika)*	He.51	*Basco Wolbórz*	001082000
52.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.52 (o)	*Kawon Gostyń*	1506.2004/13
53.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.53	*Kawon Gostyń*	766/99
54.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.54	*Labofarm Starogard Gdański*	FI1 5302091
55.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.55	*Herbalux Warszawa*	770999
56.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.56	*Herbalux Warszawa*	270801
57.	Violae Tricoloris Herba *(Ziele fiołka trójbarwnego)*	He.57	*Herbalux Warszawa*	120997
58.	Visci Herba *(Ziele jemioły)*	He.58	*Herbapol Lublin*	020198B
59.	Visci Herba *(Ziele jemioły)*	He.59	*Flos Mokrsko*	1529
60.	Visci Herba *(Ziele jemioły)*	He.60	*Flos Mokrsko*	1729
FOLIUM *(LIŚCIE)*				
61.	Althaeae Folium *(Liść prawoślazu)*	Fo.1 (n)	*Kawon Gostyń*	1580.2004/2
62.	Althaeae Folium *(Liść prawoślazu)*	Fo.2	*Labofarm Starogard Gdański*	PL2 3602101
63.	Betulae Folium *(Liść brzozy)*	Fo.3	*Kawon Gostyń*	1518.2004/13
64.	Betulae Folium *(Liść brzozy)*	Fo.4	*Labofarm Stargard Gdański*	
65.	Farfarae Foilum *(Liść podbiału)*	Fo.5 (n)	*Kawon Gostyń*	1548.2004/13
66.	Farfarae Foilum *(Liść podbiału)*	Fo.6	*Labofarm Stargard Gdański*	
67.	Malvae Foilum *(Liść malwy)*	Fo.7	*Labofarm Stargard Gdański*	MA2 3802101
68.	Melissae Folium *(Liść melisy)*	Fo.8 (n)	*Kawon Gostyń*	1557.2004/18
69.	Melissae Folium *(Liść melisy)*	Fo.9	*Labofarm Starogard Gdański*	ME2 09002081
70.	Menthae Folium *(Liść mięty)*	Fo.10	*Labofarm Stargard Gdański*	MI2 1003021
71.	Menthae Piperitae Folium *(Liść mięty pieprzowej)*	Fo.11 (n)	*Kawon Gostyń*	1523.2004/24
72.	Menyanthidis Folium *(Liść bobrka)*	Fo.12 (o)	*Kawon Gostyń*	1561.2004/33

73.	Menyanthidis Folium *(Liść bobrka)*	Fo.13 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	BB2 3902021
74.	Plantaginis Lanceolatae Folium *(Liść babki lancetowatej)*	Fo.14 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1500.2004/33
75.	Ribis Nigri Folium *(Liść porzeczki czarnej)*	Fo.15 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1575.2004/13
76.	Rosmarini Folium *(Liść rozmarynu)*	Fo.16 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1547.2004/33
77.	Rubi Fruticosi Folium *(Liść jeżyny)*	Fo.17	*Labofarm* *Starogard Gdański*	JE2 4103011
78.	Salviae Folium *(Liść szałwi)*	Fo.18 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1546.2004/24
79.	Salviae Folium *(Liść szałwi)*	Fo.19	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
80.	Sennae Folium *(Liść senesu)*	Fo.20	*Kawon* *Gostyń*	1564.2004/33
81.	Urticae Folium *(Liść pokrzywy)*	Fo.21 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1529.2004/13
82.	Urticae Folium *(Liść pokrzywy)*	Fo.22 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	LP2 7502121
83.	Uvae Ursi Folium *(Liść mącznicy)*	Fo.23 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1513.2004/33
FLOS *(KWIATY)*				
84.	Crataegi Flos *(Kwiat głogu)*	Fl.1	*Labofarm* *Starogard Gdański*	GK2 0803011
85.	Chamomillae Flos *(Kwiat rumianku)*	Fl.2 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1552.2004/33
86.	Hippocastani Flos *(Kwiat kasztanowca)*	Fl.3	*Labofarm* *Starogard Gdański*	
87.	Lavandulae Flos *(Kwiat lawendy)*	Fl.4 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1543.2004/24
88.	Millefolii Flos *(Kwiat krwawnika)*	Fl.5 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1582.2004/13
89.	Sambuci Flos *(Kwiat bzu czarnego)*	Fl.6 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1453.2004/33
90.	Sambuci Flos *(Kwiat bzu czarnego)*	Fl.7 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	BZ 23502081
91.	Ulmariae Flos *(Kwiat wiązówki)*	Fl.8 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1544.2004/13
92.	Ulmariae Flos *(Kwiat wiązówki)*	Fl.9	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
93.	Verbasci Flos *(Kwiat dziewanny)*	Fl.10 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1556.2004/13
94.	Crataegi Inflorescentia *(Kwiatostan głogu)*	In.11 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1542.2004/30
95.	Helichrysi Inflorescentia *(Kwiatostan kocanki)*	In.12	*Kawon* *Gostyń*	1505.2004/13
96.	Helichrysi Inflorescentia *(Kwiatostan kocanki)*	In.13	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
97.	Tiliae Inflorescentia *(Kwiatostan lipy)*	In.14 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1507.2004/24
98.	Tiliae Inflorescentia *(Kwiatostan lipy)*	In.15 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	LI2 2102081

99.	Arnicae Anthodium *(Koszyczek arniki)*	An.16 (n)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	AR2 3202091
100.	Chamomillae Anthodium *(Koszyczek rumianku)*	An.17 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1492.2004/24
101.	Chamomillae Anthodium *(Koszyczek rumianku)*	An.18	*Labofarm* *Starogard Gdański*	RU2 3303022
FRUCTUS *(OWOCE)*				
102.	Anisi Fructus *(Owoc anyżu)*	Fr.1 (n)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	AN 430202
103.	Anisi Fructus *(Owoc anyżu)*	Fr.2	*Herbalux* *Warszawa*	451100
104.	Anisi Fructus *(Owoc anyżu)*	Fr.3	*Boguccy* *Kraków*	7099
105.	Anisi Fructus *(Owoc anyżu)*	Fr.4	*Flos* *Mokrsko*	1062
106.	Carvi Fructus *(Owoc kminku)*	Fr.5 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1499.2004/33
107.	Carvi Fructus *(Owoc kminku)*	Fr.6 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	KN 060201
108.	Carvi Fructus *(Owoc kminku)*	Fr.7	*Herbalux* *Warszawa*	141201
109.	Carvi Fructus *(Owoc kminku)*	Fr.8	*Herbalux* *Warszawa*	351100
110.	Crataegi Fructus *(Owoc głogu)*	Fr.9 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1515.2004/24
111.	Coriandri Fructus *(Owoc kolendry)*	Fr.10	*Labofarm* *Starogard Gdański*	KL2 4402061
112.	Foeniculi Fructus *(Owoc kopru włoskiego)*	Fr.11 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1540.2004/18
113.	Foeniculi Fructus *(Owoc kopru włoskiego)*	Fr.12 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	KP 450204
114.	Juniperi Fructus *(Owoc jałowca)*	Fr.13 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1563.2004/18
115.	Juniperi Fructus *(Owoc jałowca)*	Fr.14	*Herbalux* *Warszawa*	520302
116.	Myrtylli Fructus *(Owoc borówki czernicy)*	Fr.15 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1480.2004/33
117.	Myrtylli Fructus *(Owoc borówki czernicy)*	Fr.16	*Flos* *Mokrsko*	0908
118.	Rosae Fructus *(Owoc róży)*	Fr.17	*Herbalux* *Warszawa*	470802
119.	Rosae Fructus *(Owoc róży)*	Fr.18	*Herbalux* *Warszawa*	491200
120.	Rubi Idaei Fructus *(Owoc maliny)*	Fr.19	*Herbalux* *Warszawa*	440900
121.	Rubi Idaei Fructus *(Owoc maliny)*	Fr.20	*Herbalux* *Warszawa*	540302
122.	Sambuci Fructus *(Owoc bzu czarnego)*	Fr.21 (n)	*Kawon* *Gostyń*	1521.2004/33
123.	Sambuci Fructus *(Owoc bzu czarnego)*	Fr.22	*Herbalux* *Warszawa*	510802
124.	Sambuci Fructus *(Owoc bzu czarnego)*	Fr.23	*Herbapol* *Kraków*	010997
125.	Sorbi Aucupariae Fructus *(Owoc jarzębiny)*	Fr.24	*Kawon* *Gostyń*	39699

126.	Sorbi Aucupariae Fructus *(Owoc jarzębiny)*	Fr.25	*Labofarm Stargard Gdański*	
127.	Phaseoli Pericarpium *(Owocnia fasoli)*	Fr.26 (n)	*Labofarm Starogard Gdański*	FA2 6802091
128.	Phaseoli Pericarpium *(Owocnia fasoli)*	Fr.27	*Herbapol Lublin*	011099
129.	Phaseoli Pericarpium *(Owocnia fasoli)*	Fr.28	*Herbapol Lublin*	011097B
130.	Phaseoli Pericarpium *(Owocnia fasoli)*	Fr.29	*Herbapol Lublin*	010890
131.	Phaseoli Pericarpium *(Owocnia fasoli)*	Fr.30	*Flos Mokrsko*	1720
132.	Foenugraeci Semen *(Nasienie kozieradki)*	Se.31 (o)	*Kawon Gostyń*	1497.2004/8
133.	Lini Semen *(Nasienie lnu)*	Se.32 (o)	*Kawon Gostyń*	1524.2004/31
134.	Lini Semen *(Nasienie lnu)*	Se.33	*Labofarm Starogard Gdański*	LN650202
135.	Psyllii Semen *(Nasienie płeszniką)*	Se.34	*Labofarm Starogard Gdański*	PS660301
136.	Sinapis Nigrae Semen *(Nasienie gorczycy czarnej)*	Se.35	*Kawon Gostyń*	1534.2004/18
137.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.36 (o)	*Kawon Gostyń*	1501.2004/19
138.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.37 (o)	*Labofarm Starogard Gdański*	CH2 1302081
139.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.38	*Herbapol Lublin*	0110973
140.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.39	*Flos Mokrsko*	1811
141.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.40	*Flos Mokrsko*	1911
142.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.41	*Flos Mokrsko*	1102
143.	Lupuli Strobuli *(Szyszki chmielu)*	St.42	*Flos Mokrsko*	1211
RADIX *(KORZENIE)*				
144.	Althaeae Radix *(Korzeń prawoślazu)*	Ra.1 (n)	*Kawon Gostyń*	1485.2004/13
145.	Althaeae Radix *(Korzeń prawoślazu)*	Ra.2	*Labofarm Stargard Gdański*	
146.	Althaeae Radix *(Korzeń prawoślazu)*	Ra.3	*Labofarm Stargard Gdański*	
147.	Althaeae Radix *(Korzeń prawoślazu)*	Ra.4	*Boguccy Kraków*	5079
148.	Angelicae Radix *(Korzeń arcydzięgla)*	Ra.5	*Labofarm Starogard Gdański*	AD2 550291
149.	Bardanae Radix *(Korzeń łopianu)*	Ra.6	*Kawon Gostyń*	1503.2004/18
150.	Bardanae Radix *(Korzeń łopianu)*	Ra.7	*Flos Morsko*	1545
151.	Cichorii Radix *(Korzeń cykorii)*	Ra.8	*Kawon Gostyń*	844/1999
152.	Cichorii Radix	Ra.9 (o)	*Kawon*	1538.2004/31

	(Korzeń cykorii)		*Gostyń*	
153.	Cichorii Radix *(Korzeń cykorii)*	Ra.10 (o)	*Labofarm Starogard Gdański*	CY2 5702092
154.	Cichorii Radix *(Korzeń cykorii)*	Ra.11	*Herbalux Warszawa*	050600
155.	Gentianae Radix *(Korzeń goryczki)*	Ra.12 (o)	*Kawon Gostyń*	1567.2004/8
156.	Gentianae Radix *(Korzeń goryczki)*	Ra.13 (o)	*Labofarm Stargard Gdański*	GR 580203
157.	Glycyrrhizae Radix *(Korzeń lukrecji)*	Ra.14	*Labofarm Stargard Gdański*	LU2 5903011
158.	Glycyrrhizae Radix *(Korzeń lukrecji)*	Ra.15	*Boguccy Kraków*	2099
159.	Glycyrrhizae Radix *(Korzeń lukrecji)*	Ra.16	*Boguccy Kraków*	2079
160.	Glycyrrhizae Radix *(Korzeń lukrecji)*	Ra.17	*Flos Morsko*	7.444
161.	Levistici Radix *(Korzeń lubczyka)*	Ra.18 (n)	*Kawon Gostyń*	1516.2004/24
162.	Levistici Radix *(Korzeń lubczyka)*	Ra.19 (o)	*Labofarm Starogard Gdański*	LB2 6002101
163.	Levistici Radix *(Korzeń lubczyka)*	Ra.20	*Boguccy Kraków*	9099
164.	Ononidis Radix *(Korzeń wilżyny)*	Ra.21	*Kawon Gostyń*	1509.2004/13
165.	Ononidis Radix *(Korzeń wilżyny)*	Ra.22	*Boguccy Kraków*	1189
166.	Ononidis Radix *(Korzeń wilżyny)*	Ra.23	*Boguccy Kraków*	1179
167.	Rhei Radix *(Korzeń rzewienia)*	Ra.24	*Herbalux Warszawa*	641099
168.	Rhei Radix *(Korzeń rzewienia)*	Ra.25	*Boguccy Kraków*	0189
169.	Saponariae Radix *(Korzeń mydelnicy)*	Ra.26	*Kawon Gostyń*	1124-99
170.	Saponariae Radix *(Korzeń mydelnicy)*	Ra.27	*Labofarm Starogard Gdański*	MY26203011
171.	Symphyti Radix *(Korzeń żywokostu)*	Ra.28	*Kawon Gostyń*	581
172.	Symphyti Radix *(Korzeń żywokostu)*	Ra.29	*Herbapol Gdańsk*	151191NS
173.	Symphyti Radix *(Korzeń żywokostu)*	Ra.30	*Herbapol Bydgoszcz*	010898
174.	Taraxaci Radix *(Korzeń mniszka)*	Ra.31 (o)	*Kawon Gostyń*	1545.2004/13
175.	Taraxaci Radix *(Korzeń mniszka)*	Ra.32 (o)	*Labofarm Stargard Gdański*	MN2 0503011
176.	Taraxaci Radix *(Korzeń mniszka)*	Ra.33	*Labofarm Stargard Gdański*	
177.	Tormentillae Radix *(Korzeń pięciornika)*	Ra.34	*Labofarm Stargard Gdański*	PC2 6403011
178.	Urticae Radix *(Korzeń pokrzywy)*	Ra.35	*Labofarm Stargard Gdański*	PO280205
179.	Valerianae Radix *(Korzeń kozłka)*	Ra.36 (n)	*Kawon Gostyń*	1570.2004/31

180.	Valerianae Radix *(Korzeń kozłka)*	Ra.37	*Labofarm* *Stargard Gdański*	KO2 0403011
181.	Valerianae Radix *(Korzeń kozłka)*	Ra.38	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
182.	Valerianae Radix *(Korzeń kozłka)*	Ra.39	*Herbalux* *Warszawa*	760998
183.	Valerianae Radix *(Korzeń kozłka)*	Ra.40	*Boguccy* *Kraków*	5099
RHIZOMA *(KŁĄCZA)*				
184.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.1	*Kawon* *Gostyń*	1131.2002
185.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.2 (o)	*Labofarm* *Starogard Gdański*	PR26303021
186.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.3	*Labofarm* *Starogard Gdański*	
187.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.4	*Herbalux* *Warszawa*	181100
188.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.5	*Herbalux* *Warszawa*	150802
189.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.6	*Herbapol* *Lublin*	010999B
190.	Agropyri Rhizoma *(Kłącze perzu)*	Rh.7	*Boguccy* *Kraków*	0189
191.	Calami Rhizoma *(Kłącze tataraku)*	Rh.8	*Labofarm* *Starogard Gdański*	
192.	Calami Rhizoma *(Kłącze tataraku)*	Rh.9	*Herbalux* *Warszawa*	320101
193.	Calami Rhizoma *(Kłącze tataraku)*	Rh.10	*Herbapol* *Lublin*	01102002
194.	Calami Rhizoma *(Kłącze tataraku)*	Rh.11	*Boguccy* *Kraków*	1189
195.	Tormentillae Rhizoma *(Kłącze pięciornika)*	Rh.12 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1503.2004/33
196.	Tormentillae Rhizoma *(Kłącze pięciornika)*	Rh.13	*Herbalux* *Warszawa*	600552
197.	Zingiberii Rhizoma *(Kłącze imbiru)*	Rh.14	*Boguccy* *Kraków*	1189
CORTEX *(KORY)*				
198.	Frangulae Cortex *(Kora kruszyny)*	Co.1 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1443.2004/18
199.	Frangulae Cortex *(Kora kruszyny)*	Co.2	*Labofarm* *Stargard Gdański*	KR2 0302081
200.	Frangulae Cortex *(Kora kruszyny)*	Co.3	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
201.	Quercus Cortex *(Kora dębu)*	Co.4 (o)	*Kawon* *Gostyń*	1576.2004/24
202.	Salicis Cortex *(Kora wierzby)*	Co.5	*Labofarm* *Stargard Gdański*	WI190101
203.	Salicis Cortex *(Kora wierzby)*	Co.6	*Labofarm* *Stargard Gdański*	
204.	Viburni Opuli Cortex *(Kora kaliny)*	Co.7	*Kawon* *Gostyń*	1510.2004/13

Z surowców oznaczonych literami (n) i (o) sporzadzono odpowiednio – napary i odwary.

2. PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU DO ANALIZY

Przed oznaczeniem zawartości pierwiastków surowce zostały zmielone w młynku do rozdrabniania materiału roślinnego – Knifetec Mill 1095 (Foss Tecator, Szwecja), a zmielony materiał przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach polietylenowych.

Napary i odwary, w których oznaczono sód, potas, magnez i wapń, przygotowano ściśle według receptury podanej na opakowaniu przez dystrybutora surowca.

Do rozcieńczania roztworów użyto wody redestylowanej, którą otrzymano w aparacie kwarcowym do dwustopniowej destylacji Heracus Quarzglas (Destamat®, Niemcy).

3. METODYKA OZNACZEŃ BORU

Zawartość boru, w postaci anionu BO_2^-, oznaczono stosując metodę spektrofotometryczną z użyciem azometyny H. Pomiarów absorbancji dokonano za pomocą spektrofotometru UV-VIS (Specol-11, Carl Zeiss, Jena, Niemcy).

3.1 Przygotowanie odczynników

Roztwór azometyny sporządzono rozpuszczając 1,0 g azometyny H, cz.d.a. (Sigma) oraz 2,0 g kwasu askorbinowego, cz.d.a. (POCh, Gliwice) w 50 ml wody redestylowanej. Tak przygotowany roztwór przelano do kolbki miarowej o poj. 100 ml i uzupełniono wodą redestylowaną. Po wymieszaniu roztwór przelano do pojemnika polietylenowego.

Roztwór azometyny H jest nietrwały – łatwo ulega hydrolizie i z tego względu przechowuje się go w lodówce. W tych warunkach wykazuje trwałość do 14 dni.

Roztwór buforu o pH równym 5,2 otrzymano przez rozpuszczenie 125 g octanu amonu, cz.d.a. (POCh, Gliwice), w 125 ml wody redestylowanej, a następnie doprowadzono do odpowiedniego pH stopniowo dodając stężony, 36 % roztwór kwasu solnego, cz.d.a. (POCh, Gliwice). Zużywano w tym celu około 52 ml stężonego kwasu. Następnie bufor przelano do pojemnika polietylenowego.

Roztwór buforu maskującego sporządzono rozpuszczając 18,6 g EDTA, cz.d.a. (POCh, Gliwice) w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej o poj. 1 l. Roztwór ten przechowywano w pojemniku polietylenowym.

W celu sporządzenia roztworu wzorcowego boru (roztwór podstawowy) odważono 1,7159 g kwasu borowego, cz.d.a. (Aldrich Chemical Company, Inc), przeniesiono go ilościowo do kolby miarowej o poj. 1 l i rozpuszczono w wodzie redestylowanej. Po

wymieszaniu przelano roztwór wzorcowy do pojemnika polietylenowego. Tak przygotowany roztwór wzorcowy podstawowy zawiera 0,3 mg boru w 1 ml.

Roztwór wzorcowy roboczy boru o stężeniu 3 μg/g ml otrzymano przez rozcieńczenie 5 ml roztworu podstawowego wodą redestylowaną w kolbie miarowej o poj. 500 ml. Po wymieszaniu roztwór ten przelano do pojemnika polietylenowego.

3.2 Wykonanie oznaczeń

Odważoną na wadze analitycznej odważkę surowca o masie około 0,5 g przeniesiono ilościowo do naczynka teflonowego. Następnie dodano 2,5 ml stężonego HNO_3, cz.d.a. (POCh, Gliwice) oraz 2,5 ml 30 % roztworu H_2O_2, cz.d.a. (POCh, Gliwice). Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w mineralizatorze mikrofalowym (Mineralizator UniClever^{TM}, Plazmatronika, Wrocław, Polska). Mineralizację przeprowadzono w jednym etapie trwającym 8 min przy 100 % mocy magnetronu. Głowica mineralizatora przez cały czas mineralizacji była chłodzona wodą, dzięki czemu jej temperatura zewnętrzna nie przekraczała 50°C. Proces mineralizacji przebiegał przy zaprogramowanych wartościach progowych dopuszczalnego ciśnienia (Pmax = 45 atm, Pmin = 40 atm). Czas chłodzenia próbki po mineralizacji, przed otwarciem głowicy, wynosił 10 min.

Zmineralizowaną próbkę przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej o poj. 50 ml i uzupełniono wodą redestylowaną. Po wymieszaniu badany roztwór przelano do pojemnika polietylenowego.

Określoną objętość mineralizatu (20 lub 25 ml) przeniesiono pipetą do kolbki miarowej o poj. 50 ml i rozcieńczono wodą redestylowaną do objętości 30 ml. Następnie dodano kolejno: 5 ml roztworu buforu o pH 5,2; 5 ml roztworu EDTA oraz 5 ml roztworu azometyny H. Zawartość kolbek uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 50 ml i wymieszano.

Po 2 h zmierzono absorbancję analizowanego roztworu w kuwetach 5 cm, przy długości fali 415 nm wobec roztworu odniesienia, który stanowiła woda redestylowana wraz z wszystkimi odczynnikami użytymi w oznaczeniu.

3.3 Przygotowanie krzywej kalibracji

Do 7 kolbek miarowych o poj. 50 ml dodano kolejno: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 ml roztworu wzorcowego roboczego boru o stężeniu 3 μg/ml. Po uzupełnieniu wodą redestylowaną do objętości 30 ml postępowano dalej tak, jak w przypadku analizy roztworu

badanego. Stężenie boru w roztworach wzorcowych wynosiło odpowiednio: 6, 9, 12, 15, 18, 21 i 24 μg/ml.

3.4 Obliczenie zawartości boru

Wartość absorpcji każdej analizowanej próbki pomniejszono o absorbancję tzw. „ślepej próby", która wyniosła A_o = 0,074, a następnie obliczono zawartość boru w analizowanych surowcach.

W celu przygotowania „ślepej próby", do naczynka teflonowego dodano 1 ml wody redestylowanej, następnie 2,5 ml kwasu azotowego(V) oraz 2,5 ml 30 % roztworu nadtlenku wodoru. Mieszaninę zmineralizowano, a następnie przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej o poj. 50 ml i uzupełniono wodą redestylowaną. Pobrano 20,0 ml tego roztworu, i dalej postępowano tak, jak w przypadku analizy roztworu badanego.

Zawartość boru w surowcach roślinnych obliczono korzystając z równania A = ac + b. Po uwzględnieniu masy odważki i objętości analizowanych roztworów, uzyskano postać:

$$\text{Zawartość B w μg/g surowca} = \frac{A - a}{b} \cdot 50 : V : m$$

gdzie: A – absorbancja;
a i b – współczynniki w równaniu krzywej kalibracji;
50 – całkowita objętość mineralizatu w ml;
V – objętość mineralizatu użyta do analizy w ml;
m – masa odważki w gramach.

Dokładność i precyzję metody określono stosując certyfikowany materiał referencyjny, liść pomidora (Tomato Leaves 1573a, NIST, USA). Wyniki zestawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Zawartość boru w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie boru [μg/g s.m.]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,5360	33,10	2,48	6,76	99,40
2.	0,5360	34,66			104,00
3.	0,5017	36,52			109,60
4.	0,5017	38,31			115,00
5.	0,4915	37,67			113,10
6.	0,4915	39,89			119,70
Średnie stężenie boru [μg/g s.m.]		36,69	Średni odzysk [%]		110,20

S – odchylenie standardowe;

W_z – współczynnik zmienności.

W materiale referencyjnym zawartość boru wynosi 33,3 ± 0,7 μg/g s.m.

4. METODYKA OZNACZEŃ SODU, POTASU, MAGNEZU, WAPNIA, ŻELAZA I CYNKU

Zawartość magnezu, żelaza i cynku oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, zaś zawartość sodu, potasu i wapnia metodą emisyjnej spektrometrii atomowej posługując się spektrometrem absorpcji/emisji atomowej Varian SpectrAA 250 Plus (Australia).

4.1 Przygotowanie odczynników

Roztwór kwasu solnego o stężeniu 1 mol/l przygotowano wlewając do zlewki o objętości 1 l, zawierającej 800 ml wody redestylowanej, 86 ml stężonego 36 % HCl, cz.d.a. (POCh, Gliwice) o gęstości 1,16 g/ml. Po wymieszaniu i ostudzeniu roztwór przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 1 l. Natomiast roztwór kwasu solnego o stężeniu 0,1 mol/l otrzymano przez dziesięciokrotne rozcieńczenie wodą redestylowaną roztworu kwasu o stężeniu 1 mol/l.

Roztwór lantanu o stężeniu 1 % sporządzono odważając 11,7274 g La_2O_3, cz.d.a. (Sigma), przenosząc ilościowo odważki do zlewki i rozpuszczając w 750 ml wody redestylowanej z dodatkiem 62 ml stężonego HCl. Roztwór ogrzewano i mieszano do

całkowitego rozpuszczenia tlenku lantanu, następnie, po ostudzeniu przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 1 l.

Roztwory wzorcowe sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza i cynku sporządzono przenosząc 2 ml roztworu oznaczanego pierwiastka o stężeniu 1 mg/ml (Titrisol®, Merck) do kolby miarowej i rozcieńczając wodą redestylowaną do objętości 200 ml. W ten sposób otrzymano roztwory wzorcowe zawierające 10 μg/ml oznaczanego pierwiastka.

4.2 Wykonanie oznaczeń

W celu oznaczenia analizowanych pierwiastków w roślinnych surowcach leczniczych, odważoną na wadze analitycznej odważkę surowca o masie od około 0,9 do około 1,4 g przeniesiono ilościowo do naczynka teflonowego. Następnie dodano 3 ml 30 % roztworu H_2O_2, cz.d.a. (POCh, Gliwice) oraz 5 ml 65 % roztworu HNO_3, cz.d.a. (POCh, Gliwice). Naczynie szczelnie zamknięto i umieszczono w mineralizatorze mikrofalowym. Mineralizację przeprowadzono w jednym etapie trwającym 7 min przy 85 % mocy magnetronu. Głowica mineralizatora przez cały czas mineralizacji była chłodzona wodą, dzięki czemu jej temperatura zewnętrzna nie przekraczała 50°C. Proces mineralizacji przebiegał przy wartościach dopuszczalnego ciśnienia (Pmax = 38 atm, Pmin = 21 atm). Czas chłodzenia próbki po mineralizacji, przed otwarciem głowicy, wynosił 10 min.

Do mineralizatu dodano porcjami wodę redestylowaną, a natępnie przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej i rozcieńczono wodą redestylowaną do objętości 50 ml. Mineralizaty do czasu pomiaru przechowywano w pojemnikach polietylenowych.

W przypadku oznaczeń sodu, potasu, magnezu i wapnia w naparach i odwarach odważoną na wadze analitycznej odważkę surowca o masie od około 0,9 g do około 1,0 g zaparzono (dla naparów) lub gotowano (dla odwarów) w 100 ml wody redestylowanej. Napary parzono pod przykryciem od 5 do 15 min (w zależności od rodzaju surowca) wielokrotnie mieszając bagietką szklaną. Odwary natomiast gotowano pod przykryciem od 3 do 5 min, następnie parzono pod przykryciem od 10 do 15 min wielokrotnie mieszając bagietką szklaną.

Gotowe napary i odwary po ostudzeniu i przesączeniu przeniesiono do kolbek miarowych i uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 100 ml, natomiast pozostałość surowca roślinnego na sączku umieszczono w suszarce uniwersalnej model SVP-4 (Nysa, Polska) i suszono w temperaturze około 80°C przez 2 h.

Wszystkie parametry, zastosowane podczas oznaczania pierwiastków metodą AAS i AES zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Parametry pomiarów AAS/AES.

Parametry	Pierwiastki					
	Na	**K**	**Mg**	**Ca**	**Fe**	**Zn**
analityczna długość fali [nm]	589,0	766,5	285,2	422,7	248,3	213,9
wysokość palnika [mm]	15	15	15	16	15	15
czas pomiaru [s]	2					
szerokość szczeliny [nm]	0,5	0,2	0,5	0,5	0,2	1,0
prąd lampy [mA]			4		5	5
przepływ mieszaniny gazów [l/min]	powietrze					
	13,5	13,5	13,5	13,8	12,2	13,6
	acetylen					
	2,0	2,0	2,0	1,9	2.0	1,5
deuterowa korekcja tła			tak		tak	tak
napięcie fotopowielacza [V]	279,6	381,1	223,3	417,1	439,0	320,2
prędkość przepływu roztworów badanych do nebulizatora [ml/min]	6					
płomień utleniający	tak					

4.3 Przygotowanie krzywych kalibracji

Krzywe kalibracji dla sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza i cynku przygotowano dodając do 5 kolbek miarowych o pojemności 50 ml (dla każdego pierwiastka) 25 ml wody redestylowanej, 5 ml stężonego 65 % HNO_3 oraz odpowiednie objętości roztworów wzorcowych Na, K, Mg, Ca, Fe lub Zn, każdy o stężeniu 10 µg/ml, zgodnie z wartościami podanymi w Tabeli 8. W przypadku magnezu i wapnia do każdego roztworu dodano 2,5 ml roztworu lantanu o stężeniu 1 %. Wszystkie roztwory uzupełniono wodą redestylowaną do objętości 50 ml.

Tabela 8. Objętości i stężenia roztworów wzorcowych analizowanych pierwiastków użyte do przygotowania krzywych kalibracji.

Pierwiastek	Objętość roztworu wzorcowego [ml]					Stężenie roztworu wzorcowego [µg/ml]				
Na	1,5	3,0	4,5	7,5	10,0	0,3	0,6	0,9	1,5	2,0
K	1,5	4,5	7,5	10,0	12,0	0,3	0,9	1,5	2,0	2,4
Mg	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Ca	2,0	4,0	6,0	10,0	16,0	0,4	0,8	1,2	2,0	3,2
Fe	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Zn	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0

Roztwór odniesienia sporządzono rozcieńczając 5 ml stężonego 65 % HNO_3 wodą redestylowaną do objętości 50 ml. Dla magnezu i wapnia przed uzupełnieniem wodą redestylowaną dodano jeszcze 2,5 ml roztworu lantanu o stężeniu 1 %.

4.4 Obliczenie zawartości Na, K, Mg, Ca, Fe oraz Zn

Całkowitą zawartość pierwiastków w surowcach obliczono korzystając ze wzoru:

$$C = (a \cdot 50 : \text{masa odważki}) \cdot b$$

gdzie: C – oznacza stężenie pierwiastka w µg/g suchej masy surowca roślinnego;
a – stężenie pierwiastka w µg/ml roztworu mierzone przy użyciu programu Varian SpectrAA 250 Plus System Report współpracującego ze spektrometrem AAS/AES;
b – współczynnik uwzględniający rozcieńczenia roztworów.

Dokładność i precyzję metody określono stosując certyfikowany materiał referencyjny – mieszaninę ziół polskich (Mixed Polish Herbs, INCT – MPH – 2, Ichtj, Poland). Wyniki zestawiono w Tabelach 9–14.

Tabela 9. Zawartość sodu w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie sodu [µg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	1,0503	290,48	9,76	3,46	82,99
2.	1,0378	274,62			78,46
3.	0,8818	286,35			81,81
4.	0,9339	269,03			76,86
5.	1,1158	293,51			83,86
6.	1,0852	276,45			78,98
Średnie stężenie sodu [µg/g]		281,74	Średni odzysk [%]		80,49

Tabela 10. Zawartość potasu w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie potasu [mg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,6422	18,69	2,63	14,02	97,85
2.	0,5139	17,51			91,67
3.	0,9006	22,20			116,23
4.	1,0378	20,58			107,74
5.	0,9339	19,02			100,05
6.	1,1158	14,54			76,12
Średnie stężenie potasu [mg/g]		18,75	Średni odzysk [%]		98,16

Tabela 11. Zawartość magnezu w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie magnezu [mg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,9006	2,53	0,08	3,01	86,64
2.	0,9646	2,76			94,52
3.	0,9781	2,66			91,09
4.	0,9310	2,73			93,49
5.	0,9356	2,61			89,38
6.	1,2454	2,63			90,06
Średnie stężenie magnezu [mg/g]		2,65	Średni odzysk [%]		90,75

Tabela 12. Zawartość wapnia w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie wapnia [mg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,9006	2,11*	1,42	13,97	-
2.	0,9646	11,88			110,00
3.	0,9781	29,02*			-
4.	0,9310	10,54			97,50
5.	0,9356	9,78			90,50
6.	1,2454	8,47			78,40
Średnie stężenie wapnia [mg/g]		10,16	Średni odzysk [%]		94,14

Tabela 13. Zawartość żelaza w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie żelaza [µg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,9373	548,91	52,72	10,44	119,00
2.	1,0471	511,88			111,00
3.	0,9418	583,45*			-
4.	0,9715	529,59			115,10
5.	0,8125	564,92*			-
6.	1,2481	429,11			93,28
Średnie stężenie żelaza [µg/g]		504,87	Średni odzysk [%]		109,75

Tabela 14. Zawartość cynku w materiale referencyjnym.

Lp.	Odważka [g]	Stężenie cynku [µg/g]	S	W_z [%]	Odzysk [%]
1.	0,9006	32,20	1,05	3,34	96,11
2.	0,9646	30,69			91,61
3.	0,9781	33,23			99,19
4.	0,9310	30,99			92,50
5.	0,9339	30,73			91,73
6.	1,0852	30,69			91,61
Średnie stężenie cynku [µg/g]		31,42	Średni odzysk [%]		93,79

* - wynik odrzucony przy obliczaniu średniej, odchylenia standardowego i współczynnika zmienności;

S – odchylenia standardowe;

W_z – współczynnik zmienności.

Średnia zawartość sodu, potasu, magnezu, wapnia żelaza i cynku w certyfikowanym materiale referencyjnym wynosi odpowiednio: 350 mg/kg s.m., 1,91 ± 0,12 % (19,10 mg/g s.m.), 0,292 ± 0,018 % (2,92 mg/g s.m.), 1,08 ± 0,07 % (10,8 mg/g s.m.), 460 mg Fe/kg s.m. oraz 33,5 ± 2,1 µg/g s.m.

Zawartość sodu, potasu, magnezu i wapnia w naparach i odwarach, oraz w pozostałości po ich sporządzeniu obliczono korzystając ze wzoru:

$$C = (a \cdot 100 : \text{masa odważki}) \cdot b$$

gdzie: C – oznacza stężenie pierwiastka w mg/kg w naparach i odwarach;

a – oznacza stężenie pierwiastka w µg/ml roztworu mierzone przy użyciu programu Varian Spectra 250 Plus System Report współpracującego ze spektrometrem AAS/AES;

b – współczynnik uwzględniający rozcieńczenia roztworów.

5. WYNIKI OZNACZEŃ

Wyniki oznaczeń boru oraz sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza i cynku w roślinnych surowcach leczniczych zestawiono w Tabeli 15, natomiast w Tabelach 16–19 przedstawiono wyniki oznaczeń sodu, potasu, magnezu oraz wapnia w roślinnych surowcach leczniczych, naparach lub odwarach sporządzonych z tych surowców oraz w pozostałości po ich sporządzeniu.

Tabela 15. Wyniki oznaczeń wybranych pierwiastków w roślinnych surowcach leczniczych (zakres stężeń oraz średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe).

Lp.	Symbol surowca	B [mg/kg]	Na [mg/kg]	K [mg/g]	Mg [mg/g]	Ca [mg/g]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
HERBA *(ZIOŁA)*								
1.	He.1	24,54-28,74 26,95±1,55	354,34-365,72 360,86±5,86	12,47-17,85 14,75±2,78	5,03-7,87 6,26±1,33	5,24-6,56 6,09±0,74	57,75-66,67 61,23±3,81	41,09-45,63 42,91±1,99
2.	He.2	145,12-161,03 156,30±8,41	43,39-56,54 51,39±5,64	2,67-4,23 3,69±0,88	3,75-6,88 6,03±1,53	10,50-16,04 13,80±2,91	32,63-33,98 33,10±0,76	27,25-27,70 27,49±0,19
3.	He.3	41,04-45,20 42,96±1,73	73,57-88,02 79,05±7,83	21,09-25,04 23,14±1,84	2,00-2,09 2,04±0,04	11,31-12,45 11,85±0,59	13,40-16,25 14,41±1,26	30,72-32,30 31,49±0,85
4.	He.4	38,73-41,28 40,11±1,12	82,93-89,59 86,44±3,06	37,08-45,28 41,08±3,35	1,62-2,05 1,87±0,20	17,70-21,96 20,30±1,98	15,49-16,66 16,06±0,57	20,44-21,49 20,81±0,47
5.	He.5*	39,71-43,15 41,21±1,43	1126,42-1129,26* 1127,84±2,01	5,51-15,87 9,71±5,45	1,12-4,06 2,31±1,25	28,79-30,21 29,50±1,01	32,28-34,41 33,74±0,98	32,48-33,01 32,78±0,25
6.	He.6	30,85-35,14 32,64±1,58	62,69-71,02 67,48±3,81	25,23-26,93 25,98±0,78	0,83-1,13 0,95±0,15	3,71-4,88 4,13±0,65	49,79-51,84 50,71±0,85	26,54-33,06 29,66±3,47
7.	He.7	22,34-28,21 24,84±2,56	136,94-147,15 142,05±7,22	21,43-26,01 23,88±2,25	5,74-6,21 5,97±0,23	9,53-12,99 10,58±1,62	88,81-94,91 91,79±3,05	27,71-29,01 28,28±0,54
8.	He.8	23,16-25,90 24,82±1,08	34,28-34,64 34,46±0,25	11,33-12,57 11,95±0,88	2,45-2,89 2,67±0,22	16,94-21,26 19,27±1,79	46,41-50,06 48,23±1,51	42,06-42,44 42,24±0,20
9.	He.9	84,22-97,85 91,78±5,11	24,10-30,01 26,62±2,49	15,55-18,21 16,97±1,34	2,91-4,95 3,78±0,97	27,14-39,11 33,12±8,46	109,11-120,36 114,11±4,68	27,03-28,15 27,45±0,49
10.	He.10	46,43-49,87 48,25±1,69	51,62-61,00 56,18±4,35	48,54-51,43 49,99±2,05	2,62-4,77 3,84±1,05	23,57-31,38 26,94±4,01	149,54-158,02 153,95±4,25	77,54-78,60 78,01±0,46
11.	He.11	47,72-58,20 52,63±3,45	54,70-57,38 55,98±1,11	5,04-7,73 6,39±1,90	4,36-7,85 5,81±1,54	3,11-6,12 4,39±1,34	36,21-42,19 39,45±2,64	42,73-45,70 44,10±1,28
12.	He.12	34,45-37,57 36,01±1,15	176,33-182,44 179,45±3,06	27,51-39,14 33,19±5,82	8,18-9,34 8,65±0,61	17,24-24,93 20,57±3,45	114,08-135,79 124,64±8,88	29,60-33,48 31,55±1,62
13.	He.13	38,81-42,76 40,87±1,66	108,11-119,62 114,82±4,97	5,59-8,14 7,13±1,35	2,51-4,43 3,68±0,91	25,04-28,44 26,40±1,49	35,23-47,29 39,12±5,57	36,60-39,21 38,47±1,25

14.	He.14	45,76-57,24 51,61±4,75	62,77-67,01 65,17±2,02	2,16-3,58 2,71±0,64	1,40-2,97 2,26±0,80	29,36-33,20 31,28±2,71	46,45-58,03 51,50±5,52	42,30-43,98 43,15±0,91
15.	He.15	27,88-32,01 29,72±1,53	76,74-88,25 81,34±6,09	15,13-18,68 16,50±1,91	4,06-4,66 4,56±0,09	25,28-29,73 27,65±1,96	75,54-80,96 78,00±2,23	27,36-28,07 27,66±0,32
16.	He.16	55,22-66,09 61,51±4,20	58,33-61,52 59,59±1,49	21,35-29,54 24,68±4,30	5,75-9,98 6,92±2,05	30,03-47,51 37,46±9,03	48,77-54,16 52,33±2,46	40,88-42,46 42,03±0,76
17.	He.17	111,33-117,96 113,96±2,41	42,85-45,17 43,54±1,10	5,18-15,69 9,53±5,48	9,15-14,71 12,19±2,33	10,03-23,85 17,24±6,12	33,22-36,79 34,75±1,84	27,28-27,84 27,58±0,29
18.	He.18	51,48-59,29 55,41±3,78	38,86-43,24 41,08±1,93	20,58-28,94 24,76±5,91	2,83-6,63 5,03±1,62	21,07-28,56 24,82±5,30	117,84-125,12 121,99±3,14	29,91-30,81 30,30±0,40
19.	He.19	26,99-30,94 29,01±1,65	44,83-49,31 46,48±1,95	6,49-9,26 7,64±1,44	3,00-7,34 5,26±1,90	30,49-33,07 31,88±1,30	35,34-36,59 35,89±0,54	27,63-28,18 27,91±0,24
20.	He.20	40,33-43,97 42,09±1,74	57,20-61,58 58,68±1,97	10,20-27,78 18,87±8,79	6,26-12,56 9,68±3,22	36,79-42,04 39,41±3,72	35,85-37,59 36,55±0,79	26,76-27,02 26,85±0,12
21.	He.21	43,15-51,64 47,09±4,46	179,67-186,82 183,24±5,06	3,20-6,75 5,53±2,02	1,62-5,00 3,04±1,63	43,98-46,99 45,08±1,66	23,33-24,57 24,02±0,64	38,26-41,01 39,19±1,28
22.	He.22	21,23-24,97 23,68±1,53	223,43-226,89 224,58±2,00	25,67-31,43 27,69±2,68	2,54-2,84 2,65±0,13	8,15-8,28 8,22±0,07	28,29-33,51 29,92±2,43	41,49-46,10 43,39±1,94
23.	He.23	40,47-51,96 46,33±4,55	18,78-22,55 20,53±1,57	5,73-7,04 6,38±0,93	2,36-8,43 4,89±2,55	31,23-43,97 37,50±6,37	26,06-31,69 28,62±2,36	44,31-49,97 47,39±2,61
24.	He.24	27,85-32,72 30,30±1,98	522,86-531,34 527,10±6,00	17,95-21,23 19,75±1,66	2,57-2,66 2,61±0,03	12,52-13,20 12,86±0,27	25,50-29,19 27,55±1,79	30,36-32,88 31,74±1,17
25.	He.25	33,00-38,60 35,80±1,88	44,34-48,96 47,01±1,98	11,99-18,99 15,77±3,53	4,03-7,05 5,21±1,45	42,55-47,79 44,93±2,65	46,42-53,61 49,89±3,06	32,64-36,16 34,31±1,51
26.	He.26	39,30-45,86 42,62±2,55	71,36-74,17 72,76±1,99	22,83-25,31 24,07±1,18	3,45-3,83 3,66±0,19	9,29-10,61 9,89±0,66	140,17-151,81 144,21±5,41	81,00-83,10 82,11±0.86
27.	He.27	31,00-32,91 31,47±0,73	30,78-33,93 32,44±1,67	12,79-18,15 15,47±3,78	1,85-1,96 1,90±0,04	8,09-8,12 8,10±0,01	38,46-42,47 40,96±2,18	61,48-64,02 62,67±1,07
28.	He.28	38,33-45,62 43,53±2,64	57,57-68,50 63,07±5,92	21,57-27,23 24,55±2,50	1,99-2,91 2,39±0,38	8,93-10,86 9,96±0,97	41,03-47,27 44,35±3,14	52,28-56,05 53,72±1,66

29.	He.29	53,73-59,19 56,06±2,02	52,46-60,73 55,81±4,35	12,18-15,51 13,72±1,68	1,64-1,89 1,77±0,11	8,41-9,43 8,75±0,46	24,00-27,89 25,91±1,68	42,78-46,65 44,86±1,64
30.	He.30	21,75-25,68 23,43±1,71	74,99-78,90 76,33±2,22	13,24-18,82 15,90±2,69	1,61-1,70 1,65±0,03	6,57-6,94 6,80±0,16	17,39-19,98 18,79±1,14	43,20-44,98 44,08±0,72
31.	He.31	32,31-34,90 33,24±0,92	70,12-79,81 75,24±3,97	11,02-13,41 12,20±1,20	1,95-2,68 2,26±0,37	13,95-16,66 14,95±1,48	127,23-146,85 137,04±13,87	25,22-26,39 25,64±0,54
32.	He.32	42,64-55,50 49,78±5,79	100,94-113,81 108,06±5,42	30,97-35,59 32,78±2,04	3,38-3,93 3,68±0,26	22,38-26,47 24,96±1,92	37,26-39,69 38,16±1,30	22,88-28,14 25,63±2,17
33.	He.33	37,45-45,59 42,44±3,07	105,08-114,92 109,70±4,95	16,40-16,94 16,67±0,38	3,27-4,05 3,71±0,33	21,19-26,48 24,12±2,23	38,29-46,83 42,67±4,27	22,64-24,02 23,40±0,60
34.	He.34	52,26-61,61 57,04±4,32	18,40-29,44 24,18±4,52	2,42-7,57 4,59±2,67	0,72-3,17 1,62±1,16	40,08-47,46 43,77±5,22	29,60-36,60 33,54±3,59	18,56-24,90 22,98±2,98
35.	He.35	43,62-49,14 46,88±2,30	19,06-25,55 21,14±3,01	9,38-14,29 11,96±2,16	4,13-5,50 4,72±0,67	24,33-34,66 29,55±5,16	22,00-26,25 23,44±1,91	24,14-26,73 25,51±1m07
36.	He.36	30,56-33,28 31,88±0,88	111,27-111,64 111,45±0,26	21,16-23,73 22,48±1,29	2,34-3,24 2,97±0,42	21,23-23,88 22,58±1,32	29,07-33,71 31,51±1,90	16,16-19,72 18,20±1,50
37.	He.37	28,46-30,17 29,10±0,72	121,59-128,56 125,97±3,82	12,66-15,56 13,72±1,60	1,62-2,30 1,97±0,32	2,79-7,76 4,96±2,68	45,00-50,66 47,28±2,41	26,86-29,98 27,93±1,41
38.	He.38	158,54-192,31 171,38±14,28	52,79-59,12 56,53±2,67	3,49-10,19 5,88±3,74	2,48-5,82 4,00±1,38	6,79-9,75 8,56±1,56	17,08-18,46 17,54±0,63	31,52-33,45 32,93±0,94
39.	He.39	25,60-27,54 26,50±0,70	106,74-112,81 110,34±2,58	24,56-32,14 27,97±3,15	2,34-2,69 2,48±0,15	14,13-18,22 16,70±1,81	71,99-84,40 78,54±5,51	56,60-58,36 57,65±0,79
40.	He.40	79,32-93,99 87,41±6,60	61,01-72,40 67,94±4,96	25,04-26,81 26,20±0,79	4,82-5,07 4,98±0,11	23,12-24,69 24,10±0,74	305,58-316,81 311,11±5,61	37,10-37,78 37,54±0,30
41.	He.41	75,55-81,25 77,85±2,45	191,39-196,31 193,85±3,48	9,40-10,72 10,06±0,93	3,15-3,23 3,17±0,04	16,43-17,17 16,71±0,39	214,23-236,43 224,63±11,16	54,98-60,26 57,94±2,69
42.	He.42	26,66-28,05 27,46±0,52	167,84-172,90 170,37±3,58	29,00-31,34 29,74±1,07	3,49-3,56 3,52±0,03	15,15-16,02 15,55±0,37	61,81-65,86 63,65±1,90	40,25-41,79 40,73±0,71
43.	He.43	44,82-49,15 46,12±1,78	40,44-45,65 43,05±3,68	20,39-22,27 21,30±0,91	3,57-3,90 3,81±0,16	17,06-18,05 17,56±0,48	265,70-286,44 277,17±10,54	42,72-43,85 43,26±0,47

44.	He.44	24,78-26,77 25,61±0,87	117,93-129,54 122,41±6,24	22,96-24,62 23,57±0,76	6,01-6,54 6,23±0,24	16,49-17,33 16,94±0,38	77,71-86,37 81,22±4,55	18,54-19,17 18,90±0,26
45.	He.45	60,66-65,31 63,03±1,85	281,51-295,97 288,74±10,23	5,20-15,43 10,23±5,39	0,80-2,08 1,58±0,68	18,37-26,19 22,57±3,26	51,40-61,97 57,07±4,41	28,02-29,84 29,15±0,85
46.	He.46	26,81-34,82 30,56±3,05	110,29-112,86 111,76±1,32	27,93-29,82 28,81±0,95	3,05-3,48 3,26±0,21	20,56-21,50 20,98±0,39	152,63-154,84 153,79±1,11	38,42-47,39 43,74±4,71
47.	He.47	43,86-48,77 45,57±1,74	72,26-73,27 72,72±0,50	20,38-30,21 24,95±5,28	4,85-6,12 5,48±0,54	12,14-13,89 12,88±0,75	183,31-195,83 189,81±6,27	34,35-35,01 34,62±0,28
48.	He.48	105,40-121,98 114,85±7,38	33,39-44,03 37,52±4,62	4,48-5,48 4,98±0,70	1,71-4,16 2,68±1,30	21,07-28,56 24,82±5,30	151,02-160,79 155,08±4,77	34,79-35,69 35,24±0,41
49.	He.49	37,62-43,50 41,10±2,32	105,11-114,74 108,44±5,46	25,96-34,56 29,27±3,86	7,87-8,68 8,23±0,33	40,53-43,75 42,20±1,58	50,59-53,19 51,68±1,35	26,87-30,30 28,13±1,55
50.	He.50	47,12-50,61 49,21±1,24	104,11-105,27 104,79±0,60	15,75-25,95 20,94±5,10	6,05-6,76 6,42±0,29	45,10-46,58 45,77±0,71	94,14-107,35 101,91±5,56	31,45-32,98 32,32±0,65
51.	He.51	28,03-30,41 29,29±0,86	95,08-96,76 95,88±0,84	23,59-25,08 24,55±0,83	3,56-4,20 3,86±0,32	29,65-31,58 30,52±0,97	84,26-95,97 90,86±5,99	120,93-130,20 125,72±4,04
52.	He.52	27,38-28,54 28,00±0,51	44,09-49,26 45,62±2,44	10,24-15,37 12,80±3,63	2,43-2,68 2,55±0,1	9,14-10,17 9,54±0,46	55,24-65,04 58,14±4,62	34,07-37,22 35,31±1,35
53.	He.53	28,89-33,03 30,55±1,73	96,50-104,51 100,51±5,66	12,53-14,85 13,72±1,16	2,62-2,74 2,68±0,05	15,51-16,10 15,85±0,29	56,04-61,34 58,95±2,49	36,50-37,86 37,14±0,56
54.	He.54	36,78-56,09 45,50±8,41	104,53-108,70 107,27±2,37	17,74-27,11 21,97±4,75	5,25-5,32 5,30±0,03	16,42-17,71 16,87±0,57	118,06-126,50 122,82±3,83	140,27-144,09 141,83±1,68
55.	He.55	50,03-59,94 53,71±4,40	71,21-77,36 74,70±3,16	4,62-7,30 5,78±1,38	2,66-3,44 3,14±0,35	17,00-24,58 21,28±3,18	173,91-191,23 182,39±8,29	25,56-27,72 26,30±0,96
56.	He.56	30,07-33,48 31,58±1,23	120,98-124,12 122,55±2,22	15,60-25,52 21,07±5,04	2,84-3,13 3,04±0,13	10,21-11,22 10,64±0,51	62,15-70,11 66,24±3,29	49,76-51,26 50,73±0,67
57.	He.57	65,62-73,40 69,14±3,27	133,15-136,98 135,06±2,71	10,38-15,84 14,01±3,15	2,32-3,49 2,67±0,55	17,38-24,10 19,55±3,12	95,39-99,10 97,45±1,75	76,77-78,82 77,46±0,93
58.	He.58	36,36-42,29 39,59±2,69	98,77-104,84 101,75±2,76	24,84-31,28 27,90±2,95	1,50-3,64 2,29±0,99	9,71-10,16 9,94±0,32	27,42-28,19 27,86±0,32	123,14-128,73 126,00±2,60

59.	He.59	31,54-35,23 33,09±1,40	115,42-119,36 116,96±2,11	12,21-17,73 15,58±2,96	1,23-1,83 1,52±0,28	10,80-15,20 13,31±2,05	26,54-27,70 27,12±0,58	75,36-82,88 79,07±3,37
60.	He.60	31,02-36,99 34,28±2,27	360,70-366,13 363,64±2,74	24,92-26,39 25,47±0,68	2,31-2,39 2,35±0,04	15,21-16,15 15,70±0,40	38,94-47,19 42,83±4,39	91,82-93,62 92,55±0,94
FOLIUM *(LIŚCIE)*								
61.	Fo.1	42,93-49,47 47,09±2,46	1079,89-1085,45 1082,67±3,93	23,25-25,86 24,68±1,32	5,32-6,42 5,83±0,45	30,82-34,43 32,96±1,75	35,25-43,62 38,92±3,65	22,25-23,77 22,94±0,70
62.	Fo.2	48,77-70,28 58,07±7,21	1089,99-1092,46 1090,86±1,38	26,12-28,01 27,04±0,89	6,91-8,06 7,52±0,53	35,26-36,25 35,84±0,42	40,20-43,84 41,45±1,62	24,19-29,23 27,24±2,15
63.	Fo..3	25,34-31,49 28,16±2,48	44,29-46,45 45,58±1,14	42,27-52,64 47,67±5,20	1,75-1,84 1,79±0,04	2,88-3,20 3,03±0,16	25,03-26,67 26,21±0,79	123,33-126,15 124,56±1,21
64.	Fo.4	47,44-72,23 59,61±9,99	19,32-29,11 23,53±4,96	2,76-5,65 4,23±1,24	5,38-6,72 5,74±0,66	7,24-13,82 10,23±2,72	21,87-23,98 22,96±0,90	124,96-133,66 129,11±4,36
65.	Fo.5	45,40-51,06 48,67±1,87	63,32-65,01 64,19±0,85	9,83-16,60 12,79±3,46	4,26-6,37 5,23±1,06	37,83-42,89 39,71±2,77	151,01-152,89 152,08±0,96	27,62-29,28 28,48±0,68
66.	Fo.6	70,57-76,63 74,06±2,95	57,97-59,95 58,73±1,07	9,00-11,13 10,15±1,07	4,70-5,53 5,21±0,44	47,52-48,25 47,87±0,36	289,84-307,18 297,93±8,05	45,51-45,88 45,70±0,18
67.	Fo.7*	52,03-68,40 57,58±5,88	2594,98-2599,93* 2597,45±3,50	4,73-16,23 10,18±5,77	9,44-14,98 12,76±2,35	41,48-42,98 42,23±1,06	44,76-52,63 47,97±3,55	58,86-74,34 65,03±6,58
68.	Fo.8	41,05-44,13 42,66±1,23	37,42-44,67 41,29±3,65	31,29-34,66 32,57±1,82	6,06-6,39 6,24±0,16	22,29-25,80 23,96±1,44	66,54-75,48 70,81±4,39	28,73-29,75 29,32±0,45
69.	Fo.9	32,60-43,50 39,22±4,11	58,91-67,77 62,06±4,94	11,47-11,89 11,68±0,30	4,71-5,64 5,27±0,49	17,85-21,14 18,99±1,85	41,01-45,62 43,22±2,50	19,82-21,06 20,28±0,53
70.	Fo.10	48,64-64,31 54,58±6,09	1550,82-1566,98 1556,86±8,81	4,54-7,63 6,05±1,40	8,85-13,09 11,16±2,10	14,08-19,35 16,72±3,73	106,29-111,81 108,53±2,35	17,20-18,89 17,80±0,77
71.	Fo.11	34,61-37,60 36,20±1,04	62,36-63,78 63,21±0,75	20,24-33,77 24,90±7,69	5,82-6,49 6,12±0,33	20,63-27,17 23,52±2,78	99,81-101,90 100,64±1,11	28,92-30,61 29,61±0,80
72.	Fo.12*	38,75-40,38 39,62±0,66	3302,97-4180,92* 3318,84±13,77	27,59-30,04 28,89±1,23	3,35-3,98 3,67±0,30	19,76-27,25 23,12±3,81	79,02-89,75 85,70±5,83	44,58-46,32 45,70±0,77
73.	Fo.13	63,35-70,15 67,67±1,91	42,48-46,25 44,39±1,89	2,21-3,85 2,78±0,92	5,34-7,16 6,12±0,93	26,77-30,49 28,60±2,63	57,83-62,03 59,99±1,89	100,80-111,51 106,07±5,35

74.	Fo.14	24,03-27,24 25,70±1,36	486,54-497,96 493,39±6,04	9,14-21,07 13,72±6,42	3,92-4,91 4,27±0,71	20,40-22,57 21,55±0,90	68,78-73,54 71,13±2,38	24,75-31,57 29,33±3,09
75.	Fo.15	35,14-39,87 37,36±1,60	29,42-39,55 33,87±5,17	15,39-34,05 25,78±9,52	6,14-6,87 6,46±0,37	28,46-29,33 28,87±0,42	41,29-44,08 42,83±1,23	18,24-20,50 19,18±1,00
76.	Fo.16	65,80-67,51 67,01±0,63	80,26-93,24 86,32±6,53	13,07-17,09 15,37±1,68	2,75-2,95 2,83±0,08	20,63-21,41 21,03±0,32	184,26-197,37 191,46±6,65	13,31-15,02 13,93±0,77
77.	Fo.17	47,76-63,22 55,67±6,27	19,28-20,45 19,85±0,48	1,55-8,05 3,79±3,70	6,69-11,84 9,62±2,18	4,42-9,13 6,29±2,50	36,37-43,17 39,43±2,80	29,47-30,52 29,86±0,46
78.	Fo.18	51,00-54,25 52,52±1,17	51,49-62,21 57,32±5,42	9,07-11,39 10,60±1,32	6,34-7,78 6,97±0,74	21,50-23,74 22,35±1,00	242,87-274,52 260,74±16,22	80,12-85,29 83,35±2,24
79.	Fo.19	47,34-57,42 51,60±4,47	35,86-44,83 39,77±4,13	3,57-15,94 8,22±6,73	1,16-6,59 4,12±2,26	28,56-34,31 31,50±2,88	46,49-51,04 48,96±2,15	24,35-25,75 24,89±0,66
80.	Fo.20	31,38-33,24 32,62±0,66	994,49-1006,50 1000,49±8,49	18,12-23,58 20,63±2,76	4,57-5,10 4,77±0,25	32,70-39,52 35,32±2,93	64,25-66,89 65,25±1,17	24,75-28,21 25,98±1,55
81.	Fo.21	33,33-36,23 34,04±1,09	29,95-41,29 34,14±6,22	11,44-20,19 16,82±4,71	5,13-5,38 5,25±0,12	45,56-59,10 52,12±6,37	64,32-68,87 67,06±2,41	22,93-23,77 23,21±0,39
82.	Fo.22*	90,38-102,3 96,33±6,63	83,26-85,12 84,25±0,85	20,14-22,69 21,55±1,07	10,70-10,73 10,71±0,02	160,25-164,70* 162,11±1,87	112,98-117,49 114,87±2,13	32,36-36,79 34,38±1,83
83.	Fo.23	30,15-32,70 31,61±1,31	48,82-55,75 52,28±4,90	9,43-14,68 12,87±2,34	0,42-0,63 0,48±0,10	8,97-18,17 12,86±4,76	22,43-24,14 23,43±0,72	34,12-35,51 34,78±0,57
FLOS *(KWIATY)*								
84.	Fl.1	39,91-47,07 42,82±3,07	46,78-54,54 50,47±3,89	6,72-17,08 10,38±5,82	4,58-8,61 5,93±1,86	35,06-44,85 39,78±4,90	34,62-39,16 36,16±2,59	50,63-58,97 53,27±3,84
85.	Fl.2	28,24-29,21 28,76±0,32	188,97-191,76 190,19±1,22	36,51-41,36 38,69±2,44	4,56-6,46 5,66±0,83	11,74-14,17 12,72±1,03	52,03-64,96 57,93±5,76	46,37-47,34 46,85±0,40
86.	Fl.3	39,60-49,37 44,96±4,35	168,55-172,19 170,06±1,90	23,35-26,76 25,32±1,43	2,06-2,21 2,13±0,07	7,46-7,77 7,58±0,13	93,62-107,03 103,48±6,93	30,14-30,64 30,38±0,21
87.	Fl.4	32,82-35,063 33,87±0,75	30,66-32,97 31,95±1,13	29,59-35,19 32,59±2,59	3,25-3,94 3,61±0,31	14,81-17,69 16,57±1,54	35,15-41,60 38,45±2,68	27,26-27,64 27,46±0,16
88.	Fl.5	32,91-36,52 34,89±1,58	87,79-93,54 91,53±3,24	29,48-35,14 34,19±3,33	4,33-5,09 4,85±0,35	10,88-11,46 11,29±0,28	29,81-33,23 31,30±1,43	34,02-37,61 35,32±1,59

89.	Fl.6	23,72-26,45 25,14±1,12	64,02-70,48 68,19±3,62	10,07-16,01 12,28±3,24	3,78-4,83 4,19±0,48	8,77-11,17 9,49±1,13	45,82-52,76 49,80±3,06	32,97-34,43 33,62±0,62
90.	Fl.7	32,95-41,67 36,88±4,18	86,28-95,30 90,51±4,53	18,89-30,44 23,77±5,98	6,04-6,71 6,34±0,28	12,07-14,31 13,08±0,92	38,55-43,06 40,45±1,94	38,50-42,70 40,50±1,88
91.	Fl.8	40,70-45,41 42,58±1,61	51,43-53,65 52,35±0,94	15,62-21,05 18,87±2,43	3,85-5,55 4,45±0,77	11,73-13,45 12,36±0,94	74,26-76,23 75,05±0,96	51,44-57,57 55,61±2,81
92.	Fl.9	51,48-59,95 55,15±3,81	54,98-57,49 56,53±1,36	4,91-9,58 8,00±2,68	6,52-7,14 6,79±0,25	13,13-13,98 13,44±0,46	29,83-31,27 30,39±0,62	41,78-45,11 42,90±1,56
93.	Fl.10	21,50-23,11 22,37±0,69	90,68-104,61 98,52±7,12	28,64-30,24 29,41±0,80	1,45-1,83 1,59±0,17	5,74-6,88 6,41±0,59	24,44-28,26 27,09±1,78	24,48-26,24 25,51±0,84
94.	In.11	21,18-26,48 23,95±2,05	84,96-97,53 93,63±5,89	23,85-33,22 29,70±4,26	2,79-3,12 2,92±0,14	17,99-18,76 18,52±0,36	37,61-39,94 38,49±1,01	34,33-38,82 36,17±2,00
95.	In.12	29,72-34,07 32,26±2,26	38,15-47,44 42,90±3,89	25,69-35,42 32,03±4,40	1,42-1,49 1,44±0,03	7,92-8,64 8,24±0,37	28,85-33,95 31,27±2,10	44,45-46,62 45,55±1,19
96.	In.13	43,86-59,76 49,64±6,98	31,06-37,24 34,33±2,79	3,76-6,60 5,18±1,42	2,88-9,43 6,20±3,54	3,21-10,65 6,47±3,81	34,44-48,22 40,13±5,81	56,15-56,86 56,52±0,30
97.	In.14	30,31-30,89 30,61±0,29	110,92-119,78 114,45±4,69	14,90-18,91 16,92±2,00	2,29-2,43 2,36±0,06	16,60-18,61 17,69±1,02	30,99-32,55 32,09±0,74	17,96-19,58 18,79±0,85
98.	In.15	38,05-46,96 41,04±3,66	105,87-112,34 109,10±4,57	10,53-10,65 10,59±0,08	4,56-4,58 4,57±0,00	26,90-27,91 27,37±0,48	78,19-81,05 79,84±1,37	23,99-27,52 25,32±1,57
99.	An.16	51,41-57,23 53,65±2,14	93,56-100,79 97,06±3,62	25,20-36,31 31,33±5,65	4,16-5,26 4,88±0,62	15,16-18,17 17,16±1,73	50,29-61,98 56,31±4,86	51,35-53,51 52,47±0,92
100.	An.17	36,87-38,39 37,42±0,84	146,55-156,32 151,44±6,91	14,67-21,25 17,96±4,65	2,41-2,80 2,54±0,17	8,12-9,82 8,55±0,45	33,61-39,30 35,76±2,55	43,09-44,65 43,66±0,70
101.	An.18*	32,46-45,21 38,78±6,37	2697,74-2708,27* 2703,00±7,44	15,11-21,90 17,73±3,65	2,50-3,07 2,71±0,25	5,80-7,14 6,43±0,67	70,26-78,03 73,84±3,92	56,18-66,42 61,80±5,19
FRUCTUS *(OWOCE)*								
102.	Fr.1	33,31-40,73 36,63±3,23	70,57-76,49 74,50±3,40	14,45-20,16 16,30±2,68	3,47-3,95 3,73±0,19	12,21-12,52 12,34±0,16	41,60-45,55 44,00±1,86	34,34-35,57 34,89±0,60
103.	Fr.2	49,80-61,00 55,22±4,83	75,17-89,38 83,34±7,34	15,75-19,58 16,96±1,80	3,44-3,65 3,56±0,09	12,28-13,21 12,94±0,44	111,38-116,28 114,40±2,64	37,65-38,69 38,23±0,43

104.	Fr.3	80,87-91,48 86,02±5,34	25,06-33,16 27,70±3,76	14,37-18,05 16,32±1,85	2,15-2,37 2,29±0,12	7,99-10,98 9,82±1,29	94,05-98,14 96,17±1,86	30,53-37,93 35,60±3,42
105.	Fr.4	32,58-40,69 36,63±4,34	105,28-119,37 112,13±6,00	19,12-23,08 21,13±1,69	3,45-3,73 3,62±0,12	12,71-13,91 13,48±0,53	35,65-38,86 36,69±1,46	46,08-48,04 47,01±1,02
106.	Fr.5	22,64-24,70 23,72±0,87	15,71-19,18 17,28±1,43	12,47-21,63 17,89±4,80	2,82-3,10 2,99±0,15	2,29-11,23 9,19±1,83	18,54-19,22 18,77±0,32	25,61-29,84 27,93±1,75
107.	Fr.6	35,15-41,12 37,86±1,93	44,68-49,38 47,76±2,67	10,15-10,64 10,40±0,24	4,83-5,40 5,07±0,23	15,06-16,97 16,05±0,79	26,68-32,34 29,95±2,37	44,75-52,98 48,41±3,49
108.	Fr.7	55,68-63,10 58,83±3,10	20,70-26,73 24,32±3,19	17,36-28,58 21,52±6,14	2,73-3,33 2,99±0,29	7,38-9,59 7,89±0,86	47,74-53,85 51,62±2,71	35,35-37,59 36,82±1,07
109.	Fr.8	41,09-41,74 41,37±0,32	63,32-65,20 64,26±1,33	17,23-23,36 19,88±3,14	3,77-4,67 4,21±0,37	12,33-13,52 13,06±0,52	31,49-36,21 33,15±2,16	31,55-35,99 33,27±1,95
110.	Fr.9	21,76-24,23 23,20±1,28	18,53-21,10 19,86±1,11	11,39-18,48 13,57±3,31	1,15-1,97 1,57±0,33	7,33-8,73 7,49±0,14	7,69-8,90 8,36±0,51	9,58-11,52 10,49±0,79
111.	Fr.10	77,91-92,78 85,30±6,14	92,81-100,80 96,93±4,46	11,21-17,40 15,56±2,92	3,07-3,64 3,36±0,24	14,39-14,73 14,53±0,17	13,12-14,29 13,80±0,54	31,00-35,02 32,40±1,78
112.	Fr.11	30,52-34,51 32,32±1,91	356,15-368,79 362,56±6,32	17,64-24,57 22,46±3,23	4,56-5,09 4,85±0,22	9,88-12,04 11,03±0,98	20,83-21,88 21,54±0,49	28,53-30,38 29,55±0,76
113.	Fr.12	50,37-63,50 57,28±6,75	277,01-281,95 279,31±2,49	15,00-15,70 15,40±0,36	5,20-5,91 5,54±0,32	23,31-26,27 25,17±1,31	54,78-59,66 57,74±2,60	43,64-45,10 44,40±0,77
114.	Fr.13	25,52-29,89 27,14±2,39	11,01-15,11 12,87±2,08	8,86-12,09 10,72±1,46	0,62-1,03 0,73±0,19	7,84-9,07 8,35±0,52	5,59-6,40 5,99±0,35	8,62-10,83 9,57±0,94
115.	Fr.14	33,63-36,46 34,72±1,29	50,37-60,82 56,11±5,30	8,39-13,08 10,38±2,27	1,04-1,16 1,13±0,06	8,09-8,39 8,23±0,12	7,76-9,14 8,70±0,63	9,03-9,75 9,43±0,32
116.	Fr.15	20,02-22,38 21,39±1,22	753,69-762,14 757,92±5,97	5,08-7,15 6,12±1,46	0,50-0,91 0,67±0,20	2,28-3,22 2,69±0,48	10,90-12,05 11,33±0,63	11,76-13,06 12,14±0,62
117.	Fr.16	20,02-22,82 21,77±1,52	31,42-37,61 34,06±2,90	8,05-11,88 10,41±1,82	1,29-1,54 1,40±0,11	2,76-3,48 3,09±0,31	8,40-11,98 10,56±1,52	11,74-13,54 12,78±0,76
118.	Fr.17	27,12-34,12 30,34±3,53	83,92-91,74 86,86±4,25	13,99-17,99 15,39±1,82	3,22-3,52 3,29±0,14	12,53-14,01 13,11±0,79	10,49-13,66 11,98±1,29	9,23-10,72 9,99±0,66

119.	Fr.18	23,48-27,25 25,02±1,51	64,08-74,93 69,91±5,47	14,13-18,17 16,37±2,06	5,12-5,55 5,37±0,21	22,71-23,59 23,15±0,44	9,03-9,78 9,33±0,31	8,55-11,05 9,81±1,04
120.	Fr.19	39,69-41,60 40,59±0,78	15,95-16,57 16,20±0,26	14,36-15,05 14,77±0,36	1,05-1,19 1,11±0,07	0,48-1,52 0,70±0,20	9,62-11,87 10,74±0,96	20,53-24,19 22,26±1,59
121.	Fr.20	17,05-21,74 19,34±2,35	23,21-25,31 24,65±0,98	10,82-11,45 11,08±0,27	2,66-2,87 2,75±0,08	3,83-4,53 4,13±0,29	12,03-12,95 12,35±0,43	19,96-21,16 20,47±0,52
122.	Fr.21*	24,19-28,69 26,41±2,25	2113,98-2118,19* 2116,08±2,98	19,10-22,90 21,22±1,92	3,88-5,86 4,57±0,89	4,72-5,46 5,07±0,38	18,60-19,41 18,96±0,41	13,61-14,58 13,96±0,46
123.	Fr.22	17,85-18,54 18,25±0,36	42,60-58,76 51,91±8,36	24,15-28,37 25,91±1,92	2,83-3,06 2,93±0,11	5,42-5,82 5,59±0,20	15,10-16,03 15,58±0,46	13,59-15,06 14,14±0,80
124.	Fr.23	26,94-32,02 30,07±2,73	23,59-36,48 28,95±5,90	11,79-18,44 15,92±3,00	3,02-3,65 3,40±0,29	4,92-5,39 5,12±0,22	18,34-21,24 20,35±1,35	17,74-19,06 18,48±0,56
125.	Fr.24	43,17-47,70 44,99±2,01	26,06-27,42 26,74±0,64	23,88-30,15 26,44±3,28	0,75-1,00 0,83±0,11	1,37-2,04 1,51±0,14	9,12-11,33 10,28±1,09	12,09-13,02 12,50±0,46
126.	Fr.25	41,12-62,97 50,33±8,68	107,42-123,00 116,75±8,23	14,49-20,55 17,84±3,08	1,59-1,72 1,68±0,06	6,05-6,44 6,27±0,24	18,44-20,42 19,20±1,06	16,12-19,00 17,33±1,22
127.	Fr.26	70,51-87,27 78,99±7,47	88,82-97,72 94,08±3,83	14,12-16,32 15,33±0,95	4,42-5,29 4,93±0,38	10,25-12,54 11,50±0,94	13,26-14,75 13,83±0,65	21,66-23,89 22,89±1,22
128.	Fr.27	55,58-68,19 63,08±5,89	26,03-30,38 28,82±2,42	10,24-16,02 13,55±2,98	3,49-3,79 3,61±0,15	6,19-7,05 6,58±0,43	7,13-7,76 7,33±0,30	17,23-18,64 17,73±0,62
129.	Fr.28	62,90-68,61 65,92±2,38	21,07-26,03 24,12±2,67	12,48-15,62 13,71±1,68	3,16-3,47 3,32±0,14	7,42-9,27 8,55±0,99	12,13-14,01 13,04±0,86	15,11-18,29 16,55±1,32
130.	Fr.29	32,36-35,51 34,14±1,18	21,07-25,27 22,84±2,18	15,46-16,32 15,87±0,43	5,46-6,68 5,93±0,54	11,49-12,59 11,94±0,54	8,23-9,42 8,85±0,58	29,64-29,84 29,73±0,10
131.	Fr.30	31,63-38,23 34,14±2,56	46,98-58,92 52,31±5,54	15,68-18,42 17,30±1,34	5,57-5,95 5,80±0,17	12,76-13,81 13,15±0,45	9,31-11,36 10,22±1,04	20,09-24,69 21,73±2,07
132.	Se.31	21,70-26,32 24,04±2,31	64,75-72,74 66,90±3,90	17,00-24,34 20,76±3,67	1,59-1,70 1,67±0,07	2,53-4,49 3,37±0,96	37,12-41,10 39,54±1,72	40,41-42,55 41,60±0,89
133.	Se.32	29,65-33,70 31,39±1,90	87,45-98,20 92,75±5,86	7,15-9,28 8,34±0,89	3,33-3,72 3,52±0,16	5,79-9,13 7,62±1,70	18,06-22,07 20,08±2,25	49,06-50,52 49,78±0,64

134.	Se.33	40,00-51,02 45,24±6,07	332,08-341,74 336,79±4,83	9,78-11,81 10,74±1,02	4,22-4,58 4,38±0,16	4,33-4,56 4,46±0,10	21,98-23,19 22,56±0,60	57,49-59,61 58,72±1,12
135.	Se.34*	68,11-73,16 69,58±2,44	253,59-254,39 253,99±0,56	12,42-13,08 12,73±0,33	5,84-6,23 6,05±0,19	34,29-36,99 35,64±1,91	227,79-229,82* 228,87±1,02	72,81-75,22 74,22±1,25
136.	Se.35	14,36-15,93 15,22±0,79	15,44-16,42 15,72±0,47	7,66-15,49 11,51±3,91	3,30-4,40 3,87±0,47	9,36-17,03 13,70±3,93	21,22-22,37 21,84±0,49	26,15-30,04 27,58±1,00
137.	St.36	40,30-45,30 42,23±1,89	40,51-44,27 42,12±1,94	22,18-25,32 23,74±1,37	3,21-3,36 3,29±0,07	12,62-14,82 13,61±1,02	84,76-93,96 89,29±4,10	83,97-86,08 84,58±1,00
138.	St.37	73,46-77,87 76,07±1,81	68,86-80,40 74,12±5,45	11,02-21,51 17,61±4,57	5,55-6,29 5,90±0,30	20,72-22,04 21,16±0,60	80,86-85,63 83,43±2,00	33,92-34,84 34,36±0,38
139.	St.38	30,89-33,44 32,27±1,01	71,94-72,38 72,16±0,31	15,57-26,78 21,65±5,67	5,24-5,31 5,27±0,03	20,62-21,54 21,18±0,49	74,53-79,14 76,69±2,31	75,19-78,16 76,64±1,22
140.	St.39	41,95-44,94 42,99±1,33	16,13-20,84 18,51±2,56	16,04-18,68 17,61±1,24	7,38-7,65 7,54±0,14	11,26-14,93 13,65±1,64	26,36-32,25 29,11±2,54	23,65-24,06 23,89±0,18
141.	St.40	56,30-65,56 60,98±3,68	657,46-660,87 659,16±2,41	18,02-20,64 19,24±1,10	3,17-3,85 3,51±0,48	14,03-23,80 19,38±4,95	29,39-31,53 30,54±0,88	20,98-23,94 23,00±1,36
142.	St.41	29,28-31,48 30,53±0,84	54,91-67,17 60,27±6,27	23,96-25,68 24,58±0,77	3,89-4,38 4,10±0,21	23,22-25,59 24,25±1,18	50,68-54,97 53,17±2,23	35,79-41,02 38,12±2,16
143.	St.42	25,82-28,38 26,34±1,02	51,64-62,07 54,86±6,26	31,21-38,41 35,19±2,97	3,85-4,59 4,27±0,31	20,85-22,92 21,88±1,03	53,13-56,26 54,35±1,65	20,39-23,61 21,90±1,38
RADIX *(KORZENIE)*								
144.	Ra.1	23,10-30,65 26,49±3,00	2108,34-2109,01 2108,74±0,44	17,75-20,99 20,06±1,54	3,16-3,76 3,56±0,27	12,08-20,16 15,82±4,08	151,67-161,63 156,78±5,18	22,50-23,44 23,15±0,44
145.	Ra.2*	415,90-439,15* 430,53±8,03	30,16-30,98 30,52±0,39	17,15-21,66 18,76±2,06	6,52-6,68 6,60±0,08	16,09-18,12 17,08±1,01	53,29-56,14 54,57±1,44	32,25-33,98 33,16±0,87
146.	Ra.3	37,21-45,03 40,32±3,32	21,22-23,15 22,18±1,37	20,15-21,22 20,73±0,54	3,25-3,55 3,40±0,15	6,39-6,81 6,67±0,24	74,80-85,40 79,79±5,33	26,63-31,62 29,25±2,54
147.	Ra.4	74,10-84,50 79,87±4,37	1052,32-1054,44 1053,06±1,19	10,97-19,54 15,93±3,60	3,01-3,16 3,10±0,06	6,75-8,49 7,21±0,91	234,24-252,39 245,33±9,72	20,52-21,78 21,19±0,52
148.	Ra.5	84,28-112,95 96,46±11,33	1555,05-1560,06 1557,55±3,54	27,46-32,70 29,40±2,28	2,09-2,40 2,19±0,14	2,80-3,27 3,09±0,21	232,09-277,52 258,87±19,20	30,21-32,97 31,36±1,32

149.	Ra.6	23,19-27,64 25,09±2,29	215,58-216,46 216,00±0,44	20,33-25,94 22,29±2,58	1,29-1,45 1,37±0,06	4,55-6,07 4,98±0,73	56,80-62,11 59,69±2,76	16,72-18,23 17,61±0,66
150.	Ra.7	36,79-44,06 40,63±3,30	190,92-197,39 194,15±4,57	19,30-19,87 19,65±0,27	1,66-1,78 1,72±0,06	2,93-4,77 3,95±0,88	105,32-111,85 108,65±3,26	28,24-30,88 29,21±1,16
151.	Ra.8	59,63-63,93 61,33±1,86	980,78-983,46 982,24±1,36	17,46-18,86 18,23±0,73	1,26-1,36 1,30±0,04	5,03-5,63 5,25±0,27	30,68-31,92 31,21±0,58	15,83-17,29 16,60±0,69
152.	Ra.9	19,90-22,29 20,72±1,36	567,57-569,25 568,35±0,85	13,52-20,53 16,66±2,92	0,99-1,43 1,23±0,18	2,67-7,25 4,72±2,26	208,19-228,32 218,88±9,25	16,60-18,44 17,43±0,85
153.	Ra.10	48,19-55,38 52,85±3,66	1021,14-1024,25 1022,56±1,57	11,78-13,52 12,78±0,72	1,06-1,34 1,18±0,11	2,49-3,44 3,11±0,53	27,23-27,74 27,51±0,26	12,39-14,99 14,06±1,45
154.	Ra.11	48,71-56,69 51,59±3,82	1155,57-1160,23 1158,01±2,33	15,48-21,21 18,65±2,37	1,33-1,44 1,39±0,05	3,02-3,85 3,43±0,34	86,35-97,66 90,79±5,24	19,28-20,43 19,73±0,52
155.	Ra.12	34,11-37,72 36,48±1,26	82,82-84,05 83,60±0,55	2,00-5,36 3,58±1,39	2,34-2,50 2,40±0,07	15,02-16,29 15,39±0,61	155,06-162,37 158,96±3,68	25,68-26,71 26,23±0,43
156.	Ra.13	35,23-38,60 36,25±1,37	98,67-101,23 99,49±1,17	4,23-5,50 4,75±0,54	2,96-3,18 3,09±0,09	16,55-18,56 17,63±0,86	85,57-89,44 86,87±1,80	34,14-36,63 35,61±1,30
157.	Ra.14	35,74-44,26 39,55±3,13	973,38-977,58 975,64±2,11	7,73-8,18 8,00±0,20	2,68-3,28 2,96±0,25	13,97-16,74 15,55±1,43	80,60-84,76 82,74±2,21	21,13-29,06 25,10±5,61
158.	Ra.15	55,10-62,92 58,94±3,91	560,28-562,12 561,21±0,92	9,21-10,72 10,07±0,63	4,46-5,23 4,94±0,34	27,69-30,04 29,10±1,24	89,52-91,82 90,40±1,24	16,89-20,70 18,13±1,74
159.	Ra.16	28,98-33,74 31,52±1,86	546,51-550,63 550,52±3,95	8,16-12,07 10,87±1,82	6,54-7,03 6,82±0,21	37,42-38,41 37,77±0,55	172,96-188,72 178,80±8,63	10,86-11,80 11,34±0,47
160.	Ra.17	42,49-48,67 45,23±2,25	1046,27-1052,63 1049,92±3,28	3,38-3,65 3,49±0,11	3,15-3,47 3,29±0,16	9,19-11,68 10,14±1,35	33,73-38,12 37,07±0,95	10,87-11,78 11,23±0,39
161.	Ra.18	27,66-33,84 31,03±2,28	156,08-163,93 163,20±6,79	15,46-18,09 16,49±1,17	1,49-1,54 1,51±0,02	4,26-6,30 4,95±0,91	161,56-171,00 165,42±4,95	18,14-20,19 19,00±0,88
162.	Ra.19	42,96-56,19 48,45±4,44	469,48-471,56 470,86±1,19	24,79-29,37 26,75±1,96	2,35-2,71 2,55±0,15	5,53-9,08 6,70±1,60	40,70-48,19 44,69±3,79	22,63-27,92 25,64±2,49
163.	Ra.20	47,64-51,47 49,53±1,58	2590,83-2610,34 2598,83±8,59	11,01-18,32 14,87±3,04	1,91-2,18 2,02±0,11	3,31-5,34 4,20±0,86	215,32-225,92 222,26±6,02	18,73-19,74 19,30±0,49

164.	Ra.21	21,64-23,74 22,62±1,06	1853,26-1863,62 1858,44±7,32	3,67-4,33 3,90±0,37	3,05-3,39 3,22±0,16	10,37-11,92 11,15±0,86	151,19-159,49 154,07±3,70	10,70-12,04 11,56±0,75
165.	Ra.22	43,17-47,99 45,46±1,75	1240,67-1251,25 1245,98±5,29	4,44-4,87 4,63±0,19	3,12-3,62 3,41±0,26	10,65-16,67 13,92±2,48	238,79-255,23 249,31±9,14	16,39-18,49 17,68±0,90
166.	Ra.23	23,30-29,35 26,05±3,06	947,05-954,70 950,74±3,83	6,25-7,09 6,59±0,38	5,10-5,34 5,16±0,11	19,36-21,29 20,16±0,84	128,39-133,13 130,78±2,37	14,87-15,84 15,31±0,45
167.	Ra.24*	62,03-71,98 67,74±4,66	4005,45-4015,23* 4009,62±4,22	17,38-19,19 18,23±0,92	2,08-2,12 2,10±0,02	12,72-14,50 13,91±1,03	91,79-98,98 94,31±3,23	20,94-22,83 21,70±0,80
168.	Ra.25*	33,16-34,71 34,09±0,69	2626,05-2635,08 2630,55±4,51	3,55-4,53 4,19±0,55	1,92-2,29 2,18±0,17	7,22-9,17 7,92±1,09	64,45-73,11 68,56±4,56	340,20-347,10* 344,40±3,32
169.	Ra.26	57,03-65,29 60,36±3,90	45,15-47,28 45,90±1,19	12,85-19,82 15,75±3,43	1,24-1,25 1,24±0,00	7,04-7,81 7,40±0,39	279,76-283,46 282,18±2,10	28,03-29,26 28,59±0,53
170.	Ra.27	48,70-56,88 53,06±3,26	55,95-62,93 60,13±3,69	31,19-31,83 31,54±0,28	2,21-2,40 2,31±0,08	8,36-9,24 8,71±0,47	64,17-81,11 73,42±8,25	38,35-46,16 41,91±3,25
171.	Ra.28	65,70-74,64 70,54±3,77	3082,43-3085,25 3083,75±1,42	32,56-35,51 34,24±1,44	1,18-1,48 1,34±0,12	4,30-6,15 5,30±0,94	222,53-226,59 224,32±2,07	37,73-42,52 39,38±2,73
172.	Ra.29*	42,26-43,56 42,83±0,56	6653,90-6658,60* 6655,91±2,42	31,19-32,85 31,85±0,74	1,06-1,81 1,28±0,35	6,23-8,37 7,02±1,17	93,84-97,65 95,20±1,70	40,15-40,81 40,50±0,27
173.	Ra.30*	29,62-34,62 31,53±1,99	6828,36-6829,09* 6828,63±0,40	6,77-13,93 9,58±3,82	1,60-1,66 1,63±0,02	10,17-10,72 10,46±0,26	35,65-38,86 36,69±1,46	46,08-48,04 47,01±1,02
174.	Ra.31	39,15-43,10 41,04±1,61	536,02-547,59 543,39±6,40	29,52-31,32 30,28±0,77	1,67-2,68 2,11±0,42	8,04-16,25 11,94±3,84	223,09-224,54 224,01±0,80	26,27-26,78 26,44±0,24
175.	Ra.32	57,57-68,53 62,86±5,65	990,02-999,52 995,58±4,95	21,15-24,34 22,71±1,36	1,77-2,17 2,02±0,22	4,93-5,98 5,61±0,59	40,68-45,42 42,62±2,48	16,49-17,78 17,04±0,54
176.	Ra.33	82,17-87,62 84,06±2,97	940,68-946,73 943,97±3,06	26,05-30,60 27,64±2,03	1,57-1,85 1,77±0,13	8,97-9,96 9,56±0,43	216,57-225,48 220,70±4,49	38,13-39,42 38,93±0,56
177.	Ra.34*	37,79-41,11 39,00±1,26	197,42-200,77 198,24±2,23	6,21-10,34 8,20±1,69	2,23-2,65 2,44±0,18	12,00-14,00 13,12±0,98	15,46-17,70 16,70±0,96	148,53-156,23* 152,39±3,85
178.	Ra.35	44,95-58,37 49,22±6,16	240,27-250,30 246,41±5,38	16,29-17,51 16,53±0,82	2,88-2,97 2,94±0,04	22,71-23,87 23,23±0,58	161,00-167,39 163,96±3,22	30,36-37,29 32,88±3,22

179.	Ra.36	22,61-25,87 23,85±1,24	352,96-354,98 354,01±1,01	19,07-22,03 20,30±1,46	1,52-2,62 2,14±0,52	6,63-14,36 11,76±4,44	118,43-123,55 121,43±2,67	20,37-21,50 20,82±0,48
180.	Ra.37	30,55-46,47 40,95±5,73	385,25-388,14 386,55±1,47	23,23-27,64 25,03±1,86	1,67-2,18 1,96±0,21	2,21-2,59 2,37±0,20	25,14-26,05 25,47±0,50	28,36-33,43 30,65±2,19
181.	Ra.38	74,57-82,14 78,09±3,62	305,54-310,15 307,97±2,31	22,69-26,20 24,15±1,59	1,54-1,71 1,61±0,07	1,27-3,22 2,24±0,97	151,06-158,98 154,44±4,09	26,09-32,68 30,70±3,09
182.	Ra.39	25,40-28,46 27,03±1,34	336,36-344,77 340,57±5,94	13,79-16,26 15,03±1,75	2,64-3,35 2,90±0,39	4,22-5,24 4,60±0,55	214,86-223,07 219,42±4,18	48,23-49,16 48,63±0,47
183.	Ra.40	49,93-62,02 54,75±4,52	97,16-110,61 104,51±5,74	20,21-26,94 23,88±2,77	2,25-2,35 2,29±0,04	3,26-6,92 4,73±1,93	182,38-204,20 194,25±10,88	36,12-39,01 37,56±1,59
RHIZOMA *(KŁĄCZA)*								
184.	Rh.1	37,84-42,93 40,48±2,84	10,65-15,74 14,32±2,45	10,55-17,99 15,28±4,12	3,68-4,27 3,97±0,41	1,65-3,49 2,82±1,01	59,55-65,15 62,91±2,41	27,38-28,78 28,02±0,58
185.	Rh.2	71,05-106,10 91,19±13,12	127,94-144,20 136,87±7,32	19,27-21,76 20,66±1,27	0,83-0,95 0,90±0,05	4,18-5,21 4,66±0,50	204,01-215,82 211,23±6,33	27,53-29,08 28,24±0,64
186.	Rh.3	40,85-55,82 48,43±6,11	103,26-106,21 104,50±1,53	21,03-27,85 24,44±4,82	0,87-1,04 0,95±0,09	3,22-3,26 3,24±0,02	192,62-205,90 199,25±6,64	11,06-12,24 11,73±0,60
187.	Rh.4	38,35-40,02 39,46±0,96	96,55-101,14 98,74±2,30	16,60-27,61 22,40±5,52	0,70-0,77 0,72±0,03	3,46-3,95 3,67±0,20	112,52-125,23 119,57±6,47	28,16-29,27 28,70±0,46
188.	Rh.5	60,88-70,77 65,81±5,48	72,53-89,05 81,53±8,36	10,07-17,12 12,61±3,91	0,92-0,98 0,94±0,02	3,71-4,13 3,89±0,17	144,88-148,69 147,37±2,15	30,66-31,85 31,28±0,59
189.	Rh.6	32,88-33,57 33,12±0,31	35,92-43,62 39,35±3,97	12,00-19,19 16,07±3,04	0,22-0,27 0,24±0,03	14,21-28,58 21,39±10,l6	78,21-91,02 83,24±6,84	18,21-18,99 18,53±0,35
190.	Rh.7	31,43-33,58 32,77±0,93	79,01-82,64 80,68±1,83	21,59-24,76 23,17±2,24	2,19-3,29 2,74±0,77	2,72-12,41 8,19±4,97	128,90-137,33 133,14±3,75	17,07-20,93 18,96±1,69
191.	Rh.8*	52,73-62,12 55,96±3,87	1709,00-1719,42* 1712,79±5,77	24,29-26,83 25,31±1,33	1,24-1,32 1,28±0,03	8,18-9,36 8,80±0,50	245,70-255,42 249,49±5,19	8,48-9,45 9,11±0,45
192.	Rh.9*	47,64-57,07 52,69±3,91	946,87-952,43* 950,04±2,35	24,13-28,52 26,35±2,19	1,39-1,50 1,44±0,05	8,30-9,19 8,75±0,41	222,06-228,99 224,99±3,58	25,36-28,05 26,29±1,19
193.	Rh.10	23,90-28,00 25,58±1,46	219,98-221,67 220,83±1,20	20,64-21,02 20,79±0,20	1,35-2,19 1,76±0,34	8,65-11,46 10,06±1,15	116,38-131,42 125,96±8,32	34,48-45,67 38,56±6,17

194.	Rh.11*	45,82-47,34 46,71±0,67	1104,20-1118,45* 1111,07±7,14	19,01-22,08 20,42±1,55	0,46-0,51 0,48±0,02	4,68-4,76 4,71±0,04	126,43-132,72 128,79±2,82	22,72-24,38 23,36±0,76
195.	Rh.12*	19,98-24,70 22,19±2,37	147,77-156,78 152,19±3,76	7,09-10,30 8,91±1,35	1,66-1,98 1,80±0,16	7,35-7,85 7,61±0,25	36,86-42,91 38,80±2,78	244,82-249,76* 247,45±2,30
196.	Rh.13*	30,88-37,80 34,52±2,87	108,89-115,03 111,99±2,76	10,20-13,02 11,53±1,41	2,06-2,90 2,41±0,39	5,44-8,94 7,57±1,87	26,23-29,01 28,01±1,29	165,47-171,59* 168,03±2,75
197.	Rh.14	45,82-57,81 52,78±4,78	178,46-181,50 179,91±1,52	36,51-39,64 37,90±1,60	2,22-3,20 2,48±0,47	3,66-4,32 3,91±0,35	207,97-222,68 213,19±8,23	21,88-23,20 22,58±0,54
CORTEX *(KORY)*								
198.	Co.1	34,56-36,35 35,18±1,01	21,19-22,13 21,78±0,51	2,42-3,65 3,19±0,67	1,36-2,09 1,63±0,39	24,11-29,67 25,97±3,21	26,06-30,93 28,89±2,28	11,07-11,59 11,37±0,22
199.	Co.2	40,89-52,82 46,12±5,23	75,16-77,23 76,39±1,09	2,31-3,75 2,88±0,62	2,84-3,22 3,07±0,16	24,51-27,10 26,23±1,19	10,93-11,47 11,11±0,24	6,97-7,59 7,18±0,28
200.	Co.3	33,70-39,98 36,75±3,14	90,95-91,62 93,82±4,40	1,92-3,16 2,37±0,57	2,69-3,26 3,05±0,25	24,00-25,59 24,98±0,86	19,50-21,43 20,40±1,05	7,81-8,91 8,45±0,52
201.	Co.4	20,50-21,40 21,08±0,50	83,46-86,51 84,99±2,16	0,91-2,30 1,43±0,76	2,57-3,06 2,81±0,24	25,41-26,00 25,77±0,28	7,53-8,24 7,79±0,39	8,93-12,38 10,92±1,68
202.	Co.5	30,57-39,42 36,36±3,61	84,54-87,12 85,54±1,13	10,47-13,59 12,50±1,43	0,94-1,17 1,06±0,11	26,97-28,04 27,66±0,59	33,49-35,21 34,34±0,74	88,70-91,29 90,04±1,09
203.	Co.6	30,85-36,17 33,54±2,20	83,61-95,94 90,16±6,58	2,68-8,76 5,32±2,77	1,94-2,09 2,02±0,07	24,58-25,56 25,05±0,49	33,76-35,73 34,42±0,90	152,89-163,92 158,48±5,74
204.	Co.7	31,81-32,22 32,07±0,23	76,04-80,95 78,41±2,01	5,57-9,18 6,91±1,98	1,09-1,72 1,30±0,35	48,11-56,79 51,61±3,67	32,45-36,12 34,44±1,66	50,97-55,04 52,80±1,73

* - surowce o skrajnie wysokich zawartościach analizowanych pierwiastków. Nie uwzględniono tych surowców w statystyce opisowej analizowanego materiału oraz analizie korelacji, głównych składowych i skupień.

Tabela 16. Zawartość sodu w roślinnych surowcach leczniczych, naparach lub odwarach sporządzonych z tych surowców oraz w pozostałości po naparach lub odwarach.

Surowiec	Całkowita zawartość sodu w surowcu roślinnym (a)	Zawartość sodu w naparach/odwarach (b)	Zawartość sodu w pozostałości po naparach/odwarach (c)	a/(b + c)	Błąd względny oznaczeń
	Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe [mg/kg]				[%]
HERBA (ZIOŁA)					
He.1	360,86±5,86	229,59±6,54	64,68±10,56	1,23	18,45
He.7	142,05±7,22	124,62±2,77	18,21±10,99	0,99	0,55
He.12	179,45±3,06	192,70±11,11	55,16±6,24	0,72	38,12
He.15	81,34±6,09	35,73±3,97	9,94±7,08	1,78	43,85
He.22	224,58±2,00	227,62±3,39	26,61±6,59	0,88	13,20
He.31	75,24±3,97	24,67±1,62	49,20±8,91	1,02	1,82
He.37	125,97±3,82	84,36±1,77	21,81±13,63	1,19	15,72
He.39	110,34±2,58	71,99±14,15	36,71±8,11	1,02	1,49
He.49	108,44±6,26	34,05±7,99	28,53±7,32	1,73	42,29
He.52	45,62±2,44	17,28±3,85	42,61±5,52	0,76	31,28
FOLIUM (LIŚCIE)					
Fo.1	1082,67±3,93	1,58±0,42	787,90±5,12	1,37	27,08
Fo.5	64,19±0,85	18,06±0,78	25,33±5,89	1,48	32,40
Fo.8	41,29±3,65	16,80±4,10	10,63±3,41	1,51	33,57
Fo.11	63,21±0,75	0,59±0,07	69,61±2,75	0,90	11,06
Fo.12	3318,84±13,77	3,39±0,28	1275,75±191,38	2,59	61,46
Fo.13	44,39±1,89	52,80±1,10	9,38±93,79	0,71	40,08
Fo.14	493,39±6,04	0,13±0,05	74,67±4,37	6,60	84,84
Fo.15	33,87±5,17	11,06±0,91	11,88±9,97	1,48	32,27
Fo.16	86,32±6,53	10,42±2,73	37,77±3,08	1,79	44,17
Fo.18	57,32±5,42	12,79±1,42	38,25±2,05	1,12	10,96
Fo.21	34,14±6,22	19,48±3,99	15,37±2,30	0,98	2,08
Fo.22	84,25±0,85	21,26±4,38	17,33±10,20	2,18	54,20
Fo.23	52,28±4,90	16,68±0,36	23,95±3,69	1,29	22,28
FLOS (KWIATY)					
Fl.2	190,19±1,22	28,82±4,37	37,21±2,08	2,88	65,28
Fl.4	31,95±1,13	13,23±1,86	21,82±1,54	0,91	9,70
Fl.5	91,53±3,24	0,59±6,48	85,86±2,42	1,05	5,55
Fl.6	68,19±3,62	26,76±0,31	35,66±12,61	1,09	8,46
Fl.7	90,51±4,53	19,04±2,50	78,24±3,43	0,93	7,48
Fl.8	52,35±0,94	19,82±6,55	39,00±1,46	0,89	12,36
Fl.10	98,52±7,12	3,34±0,07	90,63±2,45	1,04	4,62
In.11	93,63±5,89	32,07±4,35	29,93±2,42	1,51	33,78
In.14	114,45±4,69	22,57±0,81	13,02±1,64	3,21	12,61
In.15	109,10±4,57	15,56±3,97	68,20±0,58	1,30	68,89
An.16	97,06±3,62	7,54±1,41	101,20 ±1,50	1,05	23,23
An.17	151,44±6,91	130,12±4,09	27,94±4,54	0,96	4,37
FRUCTUS (OWOCE)					
Fr.1	74,50±3,40	5,77±2,13	62,96±1,43	1,08	7,74
Fr.5	17,28±1,43	7,25±1,35	9,38±1,26	1,04	3,76
Fr.6	47,76±2,67	8,15±1,09	6,02±2,91	3,37	70,33
Fr.9	19,86±1,11	2,10±0,53	12,12±1,26	1,38	28,40
Fr.11	362,56±6,32	125,68±10,28	34,54±3,81	2,26	55,81
Fr.12	279,31±2,49	194,35±2,41	49,89±2,73	1,14	12,56
Fr.13	12,87±2,08	22,12±6,21	6,59±5,85	0,44	123,08
Fr.15	757,92±5,97	2,41±0,33	705,82±4,32	1,07	6,56
Fr.21	2116,08±2,98	3,09±0,70	1846,35±5,20	1,14	12,60
Fr.26	94,08±3,83	2,64±0,95	95,25±1,44	0,96	4,05
Se.31	66,90±3,90	26,90±1,86	31,13±15,60	1,15	13,26

Se.32	92,75±5,86	24,76±1,72	42,55±0,21	1,38	27,43
St.36	42,12±1,94	8,17±3,53	35,95±0,75	0,95	4,75
St.37	74,12±5,45	15,20±1,12	60,18±3,28	0,98	1,70
RADIX (KORZENIE)					
Ra.1	2108,74±0,44	158,11±0,32	573,40±3,90	2,88	89,78
Ra.9	568,35±0,85	293,40±0,69	84,25±17,14	1,50	33,55
Ra.10	1022,56±1,57	251,62±1,71	408,75±80,87	1,55	35,42
Ra.12	83,60±0,55	57,00±3,97	12,32±11,79	1,20	17,08
Ra.13	99,49±1,17	19,84±0,05	10,82±5,54	3,24	69,18
Ra.18	163,20±6,79	0,13±0,42	65,22±8,24	2,50	59,96
Ra.19	470,86±1,19	109,65±14,42	54,89±3,19	2,86	65,06
Ra.31	543,39±6,40	221,64±7,27	45,59±14,05	2,03	50,82
Ra.32	995,58±4,95	264,41±0,10	32,31±20,14	3,36	70,20
Ra.36	354,01±1,01	61,81±8,12	282,05±3,20	1,03	2,74
RHIZOMA (KŁĄCZA)					
Rh.2	136,87±7,32	28,72±1,17	101,20±1,50	1,05	5,08
Rh.12	152,19±3,76	136,51±0,48	7,11±3,39	1,06	5,63
CORTEX (KORY)					
Co.1	21,78±0,51	9,75±1,04	3,75±1,80	1,61	38,02
Co.4	84,99±2,16	2,46±0,36	72,10±2,30	1,13	12,27

Tabela 17. Zawartość potasu w roślinnych surowcach leczniczych, naparach lub odwarach sporządzonych z tych surowców oraz w pozostałości po naparach lub odwarach.

Surowiec	Całkowita zawartość potasu w surowcu roślinnym (a)	Zawartość potasu w naparach/odwarach (b)	Zawartość potasu w pozostałości po naparach/odwarach (c)	a/(b + c)	Błąd względny oznaczeń
	Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe [mg/g]				[%]
HERBA (ZIOŁA)					
He.1	14,75±2,78	6,41±0,47	3,13±0,81	1,55	35,32
He.7	23,88±2,25	6,56±0,37	1,62±0,17	2,92	60,67
He.12	33,19±5,82	21,72±2,28	9,03±3,10	1,08	7,35
He.15	16,50±1,91	19,0±1,18	2,06±0,48	0,78	9,94
He.22	27,69±2,68	9,16±0,37	1,73±0,64	2,54	67,95
He.31	12,20±1,20	16,63±1,93	3,86±1,49	0,60	27,64
He.37	13,72±1,60	11,84±0,14	3,23±1,45	0,91	9,84
He.39	27,97±3,15	6,79±0,24	18,4±0,32	1,11	56,09
He.49	29,27±3,86	10,94±1,15	1,11±0,22	2,43	58,83
He.52	12,80±3,63	8,73±1,10	2,25±0,65	1,17	14,22
FOLIUM (LIŚCIE)					
Fo.1	24,68±1,32	7,54±0,37	1,89±0,15	2,62	61,79
Fo.5	12,79±3,46	17,02±2,11	2,93±0,33	0,64	55,98
Fo.8	32,57±1,82	7,59±0,37	2,48±0,53	3,23	69,08
Fo.11	24,90±7,69	3,02±0,44	21,0±0,58	1,03	3,53
Fo.12	28,89±1,23	12,70±1,30	2,48±0,45	1,90	47,46
Fo.13	2,78±0,92	11,01±0,16	1,95±0,51	0,21	366,19
Fo.14	13,72±6,42	20,56±1,04	2,19±0,35	0,60	65,82
Fo.15	25,78±9,52	10,75±0,89	1,21±0,22	2,16	53,61
Fo.16	15,37±1,68	5,20±0,07	4,24±0,39	1,62	38,58
Fo.18	10,60±1,32	11,74±0,67	1,29±0,48	0,81	22,92
Fo.21	16,82±4,71	5,35±0,54	2,15±0,44	2,24	55,41
Fo.22	21,55±1,07	13,93±0,71	1,62±0,30	1,39	27,84
Fo.23	12,87±2,34	1,29±0,26	6,07±0,46	1,75	42,81
FLOS (KWIATY)					

Fl.2	38,69±2,44	12,73±0,33	3,03±0,27	2,45	59,27
Fl.4	32,59±2,59	5,10±0,35	17,70±0,25	1,42	30,04
Fl.6	12,28±3,24	14,87±0,43	2,36±0,51	0,71	40,31
Fl.7	23,77±5,98	14,07±0,65	2,06±0,52	1,47	32,14
Fl.5	34,19±3,33	30,20±1,29	2,20±0,74	1,05	84,73
Fl.8	18,87±2,43	3,46±0,55	1,82±0,29	3,57	72,02
Fl.10	29,41±0,80	6,41±0,44	14,70±0,39	1,39	28,22
In.11	29,70±4,26	7,56±0,43	2,18±0,66	3,05	67,21
In.14	16,92±2,00	6,32±1,97	1,82±0,24	2,08	51,89
In.15	10,59±0,08	1,83±1,59	2,02±0,43	2,75	63,64
An.16	31,33±5,65	11,26±0,32	3,17±0,28	2,17	3,94
An.17	17,96±4,65	10,86±0,19	5,05±0,55	1,13	11,41
FRUCTUS (OWOCE)					
Fr.1	16,30±2,68	3,66±0,42	4,34±1,00	2,04	50,92
Fr.5	17,89±4,80	1,64±0,17	9,30±2,90	1,64	38,85
Fr.6	10,40±0,24	3,95±0,31	13,74±0,53	0,59	70,10
Fr.9	13,57±3,31	16,32±1,82	1,06±0,34	0,78	28,08
Fr.15	6,12±1,46	3,61±0,30	1,83±0,46	1,13	11,11
Fr.11	22,46±3,23	4,09±0,32	19,30±0,45	0,96	4,14
Fr.12	15,40±0,36	3,98±0,12	3,60±0,62	2,03	50,78
Fr.13	10,72±1,46	2,69±0,22	7,30±0,34	1,07	6,81
Fr.21	21,22±1,92	4,37±0,59	10,62±1,05	1,42	29,36
Fr.26	15,33±0,95	12,19±0,49	10,65±2,25	0,67	48,99
Se.31	20,76±3,67	4,96±0,01	2,30±0,46	2,86	65,03
Se.32	8,34±0,89	3,37±0,04	2,29±0,78	1,47	32,13
St.36	23,74±1,37	13,53±0,79	2,05±0,78	1,52	34,37
St.37	17,61±4,57	10,05±0,90	2,74±1,27	1,38	27,37
RADIX (KORZENIE)					
Ra.1	20,06±1,54	13,10±0,07	2,56±0,28	1,28	21,93
Ra.9	16,66±2,92	2,17±0,49	4,25±1,60	2,60	61,46
Ra.10	12,78±0,72	3,65±0,04	4,92±1,68	1,49	32,94
Ra.12	3,58±1,39	4,83±0,15	0,88±0,21	0,63	59,50
Ra.13	4,75±0,54	0,60±0,04	1,75±0,47	2,02	50,53
Ra.18	16,49±1,17	2,05±0,30	2,49±0,19	3,63	72,47
Ra.19	26,75±1,96	3,48±0,70	24,80±0,14	0,94	5,72
Ra.31	30,28±0,77	10,53±0,14	3,12±1,17	2,22	54,92
Ra.32	22,71±1,36	7,37±2,31	3,14±1,18	2,16	53,72
Ra.36	20,30±1,46	2,58±0,80	12,1±0,30	1,38	27,68
RHIZOMA (KŁĄCZA)					
Rh.2	20,66±1,27	3,14±0,37	10,40±0,26	1,52	34,46
Rh.12	8,91±1,35	2,01±0,18	0,77±0,31	3,21	68,80
CORTEX (KORY)					
Co.1	3,19±0,67	3,65±0,04	0,40±0,38	0,79	26,96
Co.4	1,43±0,76	2,17±0,49	0,41±0,09	0,55	80,42

Tabela 18. Zawartość magnezu w roślinnych surowcach leczniczych, naparach lub odwarach sporządzonych z tych surowców oraz w pozostałości po naparach lub odwarach.

Surowiec	Całkowita zawartość magnezu w surowcu roślinnym (a)	Zawartość magnezu w naparach/odwarach (b)	Zawartość magnezu w pozostałości po naparach/odwarach (c)	a/(b + c)	Błąd względny oznaczeń
	Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe [mg/g]				[%]
HERBA (ZIOŁA)					
He.1	6,26±1,33	0,44±0,03	5,90±0,38	0,98	1,27
He.7	5,97±0,23	3,90±0,03	1,85±0,49	1,03	3,68

He.12	8,65±0,61	6,58±0,09	1,57±0,77	1,06	5,78
He.15	4,56±0,09	0,20±0,13	4,21±0,47	1,03	3,28
He.22	2,65±0,13	0,15±0,08	2,87±1,07	0,87	13,96
He.31	2,26±0,37	0,53±0,01	2,13±0,65	0,85	17,69
He.37	1,97±0,32	0,56±0,01	0,93±1,30	1,32	24,36
He.39	2,48±0,15	0,72±0,02	1,86±0,34	0,96	4,03
He.49	8,23±0,33	0,56±0,01	4,55±1,15	1,61	37,91
He.52	2,55±0,10	0,10±0,22	2,36±1,32	1,03	3,53
FOLIUM (LIŚCIE)					
Fo.1	5,83±0,45	2,16±0,06	4,22±0,46	0,91	9,43
Fo.5	5,23±1,06	2,98±0,15	2,06±0,27	1,03	3,63
Fo.8	6,24±0,16	0,30±0,55	4,27±0,56	1,36	26,76
Fo.11	6,12±0,33	0,31±0,09	5,25±1,35	1,10	9,15
Fo.12	3,67±0,30	1,58±0,04	2,30±1,24	0,94	5,72
Fo.13	6,12±0,93	1,56±0,06	2,53±0,52	1,49	33,17
Fo.14	4,27±0,71	0,94±0,06	1,53±0,54	1,72	42,15
Fo.15	6,46±0,37	5,37±0,79	0,35±0,78	1,13	11,45
Fo.16	2,83±0,08	0,11±0,02	2,16±0,58	1,24	19,78
Fo.18	6,97±0,74	2,87±0,20	1,34±0,24	1,65	39,59
Fo.21	5,25±0,12	0,42±0,04	5,08±0,58	0,95	4,76
Fo.22	10,71±0,02	1,43±0,07	4,92±1,51	1,68	40,70
Fo.23	0,48±0,10	0,15±0,03	0,17±0,31	1,50	33,33
FLOS (KWIATY)					
Fl.2	5,66±0,83	0,53±0,04	2,44±0,96	1,90	47,52
Fl.4	3,61±0,31	0,88±0,08	1,79±0,85	1,35	26,03
Fl.5	4,85±0,35	3,17±0,20	1,90±0,63	0,95	4,53
Fl.6	4,19±0,48	1,89±0,05	3,43±1,91	0,78	26,96
Fl.7	6,34±0,28	2,20±0,03	3,43±1,82	1,12	11,19
Fl.8	4,45±0,77	1,94±0,06	3,13±0,26	0,87	13,93
Fl.10	1,59±0,17	0,58±0,09	1,11±0,85	0,94	6,28
In.11	2,92±0,14	0,12±0,04	2,74±1,03	0,98	1,36
In.14	2,36±0,06	0,62±0,09	2,14±1,83	0,85	16,94
In.15	4,57±0,00	0,65±0,09	2,88±1,61	1,29	22,75
An.16	4,88±0,62	1,13±0,07	2,30±1,13	1,42	29,71
An.17	2,54±0,17	0,81±0,06	1,72±1,83	1,00	0,00
FRUCTUS (OWOCE)					
Fr.1	3,73±0,19	0,91±0,08	3,22±2,15	0,90	10,72
Fr.5	2,99±0,15	0,24±0,04	2,23±1,59	1,21	17,39
Fr.6	5,07±0,23	0,38±0,03	5,06±1,17	0,93	7,29
Fr.9	1,57±0,33	0,40±0,03	0,85±0,60	1,25	20,38
Fr.11	4,85±0,22	0,28±0,02	4,35±2,36	1,04	4,53
Fr.12	5,54±0,32	0,36±0,02	5,21±2,39	0,99	0,00
Fr.13	0,73±0,19	0,11±0,02	0,28±0,41	1,87	46,57
Fr.15	0,67±0,20	0,18±0,02	0,55±0,28	0,91	8,95
Fr.21	4,57±0,89	0,89±0,14	2,35±0,45	1,41	29,10
Fr.26	4,93±0,38	0,89±0,02	3,70±0,60	1,07	6,89
Se.31	1,67±0,07	0,54±0,02	0,83±0,27	1,21	17,96
Se.32	3,52±0,16	0,16±0,03	3,80±1,77	0,88	12,50
St.36	3,29±0,07	1,49±0,09	1,39±4,43	1,14	12,46
St.37	5,90±0,30	1,80±0,08	3,75±2,16	1,06	5,93
RADIX (KORZENIE)					
Ra.1	3,56±0,27	1,18±0,01	1,42±0,31	1,36	26,96
Ra.9	1,23±0,18	0,32±0,04	1,15±0,17	0,83	19,51
Ra.10	1,18±0,11	0,34±0,06	0,30±0,69	1,84	45,76
Ra.12	2,40±0,07	0,74±0,05	1,20±0,07	1,23	19,16
Ra.13	3,09±0,09	0,66±0,02	2,81±1,74	0,89	12,29
Ra.18	1,51±0,02	0,45±0,04	1,02±0,62	1,02	2,64
Ra.19	2,55±0,15	0,54±0,03	1,88±0,80	1,05	5,09

Ra.31	2,11±0,42	0,48±0,04	1,85±0,41	0,90	10,42
Ra.32	2,02±0,22	0,46±0,06	0,74±0,35	1,68	40,59
Ra.36	2,14±0,52	0,63±0,06	0,52±0,38	1,86	46,26
RHIZOMA (KŁĄCZA)					
Rh.2	0,90±0,05	0,70±0,04	0,12±0,60	1,09	8,88
Rh.12	1,80±0,16	0,65±0,02	1,25±0,80	0,94	5,55
CORTEX (KORY)					
Co.1	1,63±0,39	0,39±0,02	0,67±0,52	1,53	34,96
Co.4	2,81±0,24	0,14±0,02	1,30±0,19	1,95	48,75

Tabela 19. Zawartość wapnia w roślinnych surowcach leczniczych, naparach lub odwarach sporządzonych z tych surowców oraz w pozostałości po naparach lub odwarach.

Surowiec	Całkowita zawartość wapnia w surowcu roślinnym (a)	Zawartość wapnia w naparach/odwarach (b)	Zawartość wapnia w pozostałości po naparach/odwarach (c)	a/(b + c)	Błąd względny oznaczeń
	Średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe [mg/g]				[%]
HERBA (ZIOŁA)					
He.1	6,09±0,74	0,73±0,10	15,04±5,02	0,39	158,95
He.7	10,58±1,62	0,64±0,08	11,94±7,09	0,84	18,90
He.12	20,57±3,45	6,51±0,52	17,85±8,99	0,84	18,42
He.15	27,65±1,96	10,57±0,50	8,80±9,09	1,40	29,95
He.22	8,22±0,07	4,75±0,29	1,59±4,42	1,29	22,87
He.31	14,95±1,48	0,56±0,06	22,88±6,51	0,64	56,79
He.37	4,96±2,68	1,78±0,03	2,27±5,72	1,22	18,35
He.39	16,70±1,81	0,58±0,14	23,18±5,10	0,70	42,28
He.49	42,20±1,58	11,91±0,17	14,02±6,41	1,63	38,55
He.52	9,54±0,46	1,57±0,37	22,36±1,23	0,40	150,84
FOLIUM (LISCIE)					
Fo.1	32,96±1,75	10,92±0,17	25,09±2,83	0,92	9,25
Fo.5	39,71±2,77	14,89±0,31	30,61±5,22	0,87	14,58
Fo.8	23,96±1,44	9,11±0,08	32,48±7,77	0,58	73,58
Fo.11	23,52±2,78	6,24±0,13	25,89±3,38	0,73	36,61
Fo.12	23,12±3,81	3,13±0,31	22,60±1,35	0,90	11,29
Fo.13	28,60±2,63	3,77±0,19	19,09±3,21	1,25	20,07
Fo.14	21,55±0,90	9,61±0,81	17,68±4,73	0,79	26,64
Fo.15	28,87±0,42	13,04±1,69	25,95±4,46	0,74	35,05
Fo.16	21,03±0,32	0,43±0,05	25,06±7,62	0,83	21,21
Fo.18	22,35±1,00	8,46±0,10	10,28±2,11	1,19	16,15
Fo.21	52,12±6,37	14,67±0,34	16,00±3,26	1,70	41,16
Fo.22	162,11±1,87	16,33±0,86	16,31±9,16	4,97	79,87
Fo.23	12,86±4,76	0,15±0,05	14,11±1,88	0,90	10,89
FLOS (KWIATY)					
Fl.2	12,72±1,03	0,73±0,07	15,53±9,68	0,78	27,83
Fl.4	16,57±1,54	2,28±0,21	9,56±6,89	1,40	28,55
Fl.5	11,29±0,28	6,24±0,32	11,04±6,19	0,65	53,06
Fl.6	9,49±1,13	1,15±0,25	6,43±5,61	1,25	20,13
Fl.7	13,08±0,92	0,68±0,01	6,09±4,99	1,93	48,24
Fl.8	12,36±0,94	1,25±0,45	8,9±2,51	1,22	17,88
Fl.10	6,41±0,59	1,41±0,13	3,58±4,12	1,28	22,15
In.11	18,52±0,36	2,44±0,06	16,08±8,03	1,00	0,00
In.14	17,69±1,02	1,09±0,01	15,23±4,79	1,08	27,79
In.15	27,37±0,48	1,66±0,06	11,39±2,17	2,10	7,74
An.16	17,16±1,73	1,74±0,07	5,35±2,99	2,42	52,32

An.17	8,55±0,45	1,33±0,01	8,48±7,99	1,28	58,68
FRUCTUS (OWOCE)					
Fr.1	12,34±0,16	1,46±0,10	10,25±7,75	1,05	5,11
Fr.5	9,19±1,83	0,66±0,07	7,22±2,77	1,17	14,25
Fr.6	16,05±0,79	1,47±0,22	13,03±1,59	1,11	9,66
Fr.9	7,49±0,14	0,29±0,02	10,58±8,96	0,69	45,13
Fr.11	11,03±0,98	0,62±0,04	21,18±7,45	0,51	97,64
Fr.12	25,17±1,31	1,24±0,09	18,44±6,54	1,28	21,81
Fr.13	8,35±0,52	0,29±0,06	15,35±9,38	0,53	87,31
Fr.15	2,69±0,48	0,48±0,02	1,16±0,13	1,64	39,03
Fr.21	5,07±0,38	0,38±0,04	1,88±0,74	2,24	55,42
Fr.26	11,50±0,94	0,38±0,04	4,44±2,46	2,39	58,09
Se.31	3,37±0,96	0,41±0,01	2,80±0,51	1,05	4,75
Se.32	7,62±1,70	0,28±0,51	1,88±0,39	3,53	71,65
St.36	13,61±1,02	1,82±0,09	14,27±14,76	0,85	18,22
St.37	21,16±0,60	2,25±0,09	18,07±9,39	1,04	3,97
RADIX (KORZENIE)					
Ra.1	15,82±4,08	1,48±0,05	15,00±0,96	0,95	4,17
Ra.9	4,72±2,26	0,20±0,03	9,01±5,76	0,51	95,13
Ra.10	3,11±0,53	0,22±0,01	8,21±5,11	0,37	171,06
Ra.12	15,39±0,61	0,21±0,04	12,04±1,67	1,26	20,40
Ra.13	17,63±0,86	0,80±0,04	18,91±8,01	0,89	11,80
Ra.18	4,95±0,91	0,27±3,19	6,25±0,92	0,76	31,72
Ra.19	6,70±1,60	0,30±0,30	1,44±1,25	3,85	74,03
Ra.31	11,94±3,84	1,13±0,21	5,41±2,62	1,83	45,23
Ra.32	5,61±0,59	0,19±0,11	10,90±1,37	0,51	97,68
Ra.36	11,76±4,44	0,26±0,05	2,74±0,83	3,92	74,49
RHIZOMA (KŁĄCZA)					
Rh.2	4,66±0,50	0,12±0,02	9,75±5,34	0,47	111,80
Rh.12	7,61±0,25	0,60±0,03	5,65±4,71	1,22	17,87
CORTEX (KORY)					
Co.1	25,97±3,21	0,61±0,07	11,00±8,47	2,24	55,29
Co.4	25,77±0,28	0,30±3,19	36,20±5,07	0,71	41,64

1. CHARAKTERYSTYKA ZAWARTOŚCI ANALIZOWANYCH PIERWIASTKÓW W SUROWCACH LECZNICZYCH

Materiał do badań stanowiły 204 roślinne surowce lecznicze. Analizie poddano takie części morfologiczne rośliny jak: zioła, liście, kwiaty, owoce, korzenie, kłącza i kory. Analizowane surowce pochodziły z różnych zakładów zielarskich na terenie całego kraju, a w szczególności z zakładów zielarskich Labofarm (Starogard Gdański) i Kawon (Gostyń). Sporą grupę stanowiły rośliny dostarczone z Herbapolu (Lublin), Herbaluxu (Warszawa), Flosu (Mokrsko) oraz z zakładu Boguccy (Kraków). Tylko dwa surowce spośród analizowanych pochodziły z zakładu zielarskiego Basco (Wolbórz) oraz jeden z Elandy (Rozpudy).

Zioła stanowią najliczniejszą grupę badanych próbek obejmującą sześćdziesiąt surowców. Z wyjątkiem ziół bylicy bożego drzewka, drapacza lekarskiego, rutwicy, połonicznika, szanty, rdestu ostrogorzkiego i przetacznika, wszystkie pozostałe surowce reprezentowane są przynajmniej przez dwie próbki pochodzące z różnych zakładów zielarskich.

Drugą grupę pod względem liczebności surowców stanowią owoce. Spośród czterdziestu dwóch surowców większość reprezentowana jest przez co najmniej dwie próbki danego owocu. Wyjątek stanowią jedynie owoce głogu, kolendry oraz nasionia kozieradki, płesznika i gorczycy czarnej będące pojedynczymi próbkami.

Niemalże równą pod względem liczebności surowców grupę z owocami stanowią korzenie. Spośród czterdziestu surowców, jedynie trzy, pochodzące z zakładu zielarskiego Labofarm (Starogard Gdański), tj. korzeń arcydzięgla, pięciornika i pokrzywy stanowią pojedyncze próbki.

Grupę kwiatów reprezentuje osiemnaście surowców, w tym pięć próbek kwiatostanów i trzy koszyczki, natomiast wśród kłączy znajduje się czternaście surowców. Oprócz kłącza imbiru, pozostałe reprezentowane są przez co najmniej dwie próbki pochodzące z różnych zakładów zielarskich.

Najmniej liczną grupę analizowanych surowców stanowią kory. Spośród siedmiu surowców jedynie dwa (kora dębu i kaliny) są pojedynczymi próbkami.

We wszystkich analizowanych surowcach oznaczano bor, sód, potas, magnez, wapń, żelazo i cynk. Spośród wymienionych pierwiastków najwyższymi stężeniami wyrażonymi w mg/g suchej masy roślinnej (s.m.), charakteryzują się potas, wapń i magnez. Pozostałe pierwiastki oznaczono na poziomie mg/kg s.m., przy czym największą zawartość, rzędu kilkuset mg/kg s.m., stwierdzono w przypadku sodu.

Wyniki przeprowadzonych analiz zestawiono w Tabeli 15. Podano w niej zakres stężeń oznaczonego pierwiastka, średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe dla każdego surowca. W poszczególnych grupach czerwoną gwiazdką zaznaczono surowce, które ze względu na skrajnie wysokie zawartości któregoś z oznaczanych pierwiastków zostały pominięte w statystycznej ocenie otrzymanych wyników oraz w analizach korelacji, głównych składowych i skupień. W grupie ziół surowcem takim jest ziele tasznika (He.5), wśród liści – liście malwy (Fo.7), bobrka (Fo.12) i pokrzywy (Fo.22). Ponadto, głównie ze względu na bardzo wysokie stężenia sodu, zostały również wyeliminowane z dalszych analiz surowce takie jak koszyczek rumianku (An.18), owoc bzu czarnego (Fr.21), nasiona płesznika (Se.34), korzenie prawoślazu (Ra.2), rzewienia (Ra.24 i Ra.25), żywokostu (Ra.29 i Ra.30) i pięciornika (Ra.34), oraz kłącza tataraku (Rh.8; Rh.9 i Rh.11) i pięciornika (Rh.12 i Rh.13).

1.1 Bor

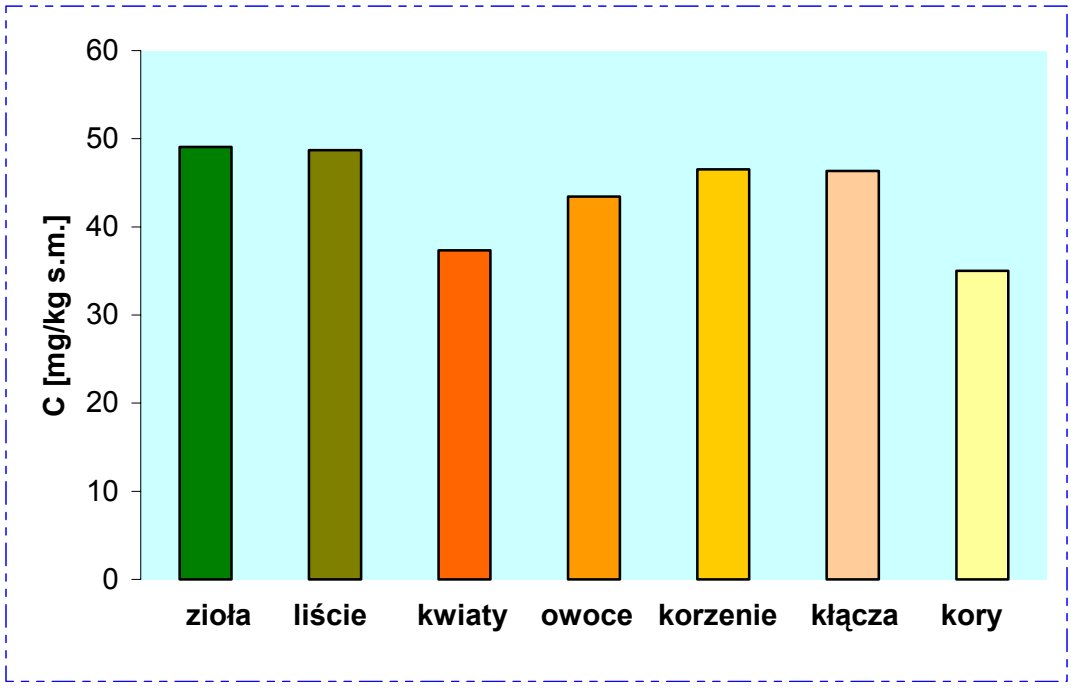
Ocenę statystyczną zawartości boru w analizowanych surowcach roślinnych przedstawiono w Tabeli 20, natomiast średnie stężenie boru w tych surowcach zilustrowano graficznie na Rys. 1. Zawartość oznaczanego mikroelementu w roślinnych surowcach leczniczych kształtuje się na podobnym poziomie, tj. w zakresie od ponad 20 do około 100 mg/kg s.m. surowca. Górną granicę stężeń tego pierwiastka przekroczyło tylko pięć surowców: ziele piołunu (He.2), skrzypu (He.17), krwawnika (He.38), tymianku (He.48) oraz korzeń prawoślazu (Ra.2). Ten ostatni surowiec nie był brany pod uwagę w statystyce opisowej ze względu na skrajnie wysoką zawartość boru, wynoszącą 430,53 mg/kg s.m. W pozostałych próbkach średnia zawartość boru wynosi odpowiednio 156,30; 113,96; 171,38 i 114,85 mg/kg s.m. Najuboższe w bor okazały się owoce maliny (Fr.20), bzu czarnego (Fr.22), a także nasiona gorczycy czarnej (Se.35), w których bor występuje w ilości odpowiednio 19,34; 18,25 i 15,22 mg/kg s.m.

Tabela 20. Statystyka opisowa zawartości boru w poszczególnych grupach roślinnych surowców leczniczych.

Surowiec	Średnia arytmetyczna	Mediana	Rozstęp	Odchylenie standardowe	Minimum	Maksimum
Zioła	49,06	40,93	171,08	30,53	21,23	192,31
Liście	48,71	48,39	78,27	15,78	24,03	102,30
Kwiaty	37,35	36,87	38,77	10,15	21,18	59,95
Owoce	43,45	38,01	78,42	18,98	14,36	92,78
Korzenie	46,51	43,87	93,05	18,06	19,90	112,95
Kłącza	46,33	44,54	86,12	18,30	19,98	106,10
Kory	35,03	34,63	32,32	7,36	20,50	52,82

Należy zaznaczyć, że uzyskane dane odznaczają się dużą zgodnością z wartościami podanymi w piśmiennictwie, według których zawartość boru w roślinach kształtuje się na poziomie od 1 do 115 mg/kg s.m. (Kopcewicz, Lewak, 2002). Biorąc pod uwagę zawartość boru w poszczególnych częściach morfologicznych roślin, analizowane surowce można uszeregować w następującej kolejności:

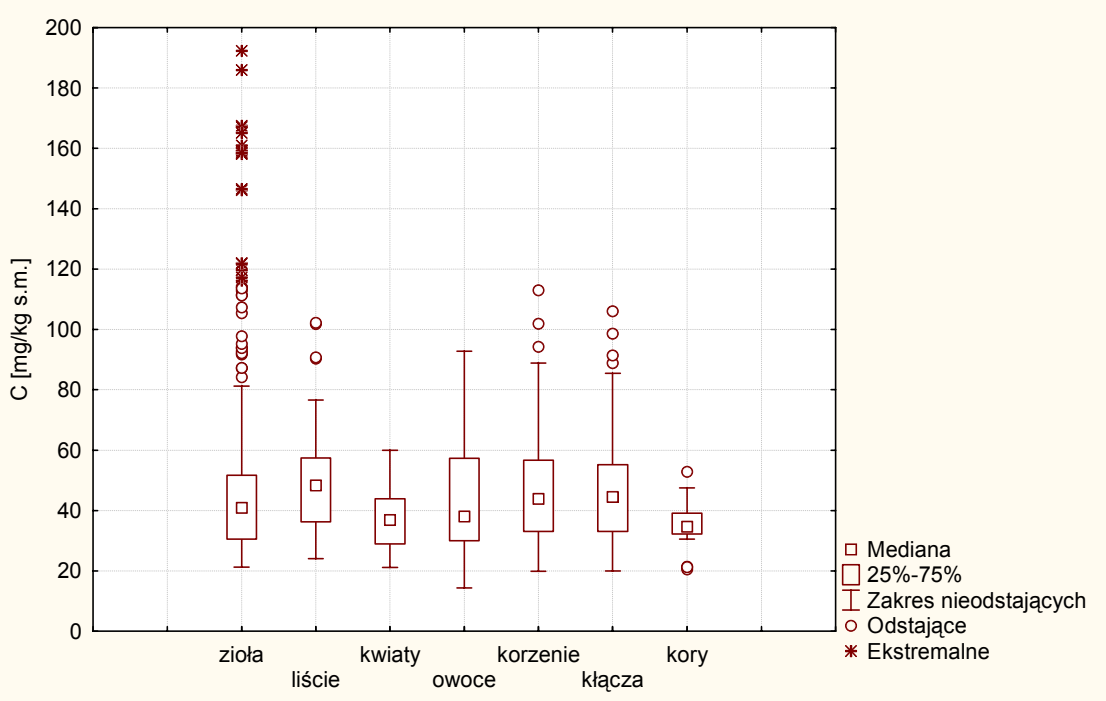
zioła > liście > korzenie > kłącza > owoce > kwiaty > kory



Rys. 1. Średnie arytmetyczne zawartości boru w analizowanych roślinnych surowcach leczniczych.

Z analizy danych zestawionych w Tabeli 20 oraz przedstawionych graficznie na Rys. 2 wynika, że największym rozrzutem wokół średniej arytmetycznej dla danego rodzaju

surowca charakteryzują się zioła, następnie korzenie, kłącza, owoce i liście, natomiast najmniejszym rozrzutem kwiaty i kory. W korzeniu prawoślazu, reprezentowanym przez cztery surowce (Ra.1 – Ra.4) pochodzące z różnych zakładów zielarskich na terenie Polski, średnie stężenie boru waha się w granicach od 26,49 aż do 430,53 mg/kg s.m., a w dwóch surowcach ziół krwawnika (He.37 i He.38) oznaczono bor w ilości 29,10 i 171,38 mg/kg s.m. Porównując uzyskane dane z wartościami podanymi w piśmiennictwie dla korzeni i ziół tego samego gatunku rośliny stwierdzono, że w korzeniu prawoślazu Ražić oznaczył 5,10 mg B/kg s.m., natomiast w zielu krwawnika – 39,90 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005).



Rys. 2. Wykres charakterystyk grupowych dla boru w analizowanych surowcach roślinnych.

Rozpatrując zawartość boru w ziołach stwierdzono, że jego średnie stężenie w tych próbkach mieści się w granicach od ponad 20 do ponad 100 mg/kg s.m. surowca. Najzasobniejsze w ten mikroelement są zioła piołunu (He.2) i krwawnika (He.38), odpowiednio 156,30 i 171,38 mg/kg s.m. Analizując zaś poziom boru w próbkach surowców pochodzących od tego samego gatunku rośliny można stwierdzić, że charakteryzują się one zbliżonym poziomem oznaczanego pierwiastka. Najbardziej widoczne jest to na przykładzie ziela jemioły, reprezentowanego przez trzy surowce (He.58 – He.60) pochodzące z różnych zakładów zielarskich, w których średnie stężenie boru wynosi 39,59; 33,09 i 34,28 mg/kg s.m. Największe zróżnicowanie zawartości boru w obrębie tego samego gatunku rośliny

występuje w przypadku ziela skrzypu, reprezentowanego przez sześć surowców pochodzących z różnych zakładów zielarskich, w których najniższa średnia zawartość boru wynosi 29,01 mg/kg s.m. (He.19), zaś najwyższa – 113,96 mg/kg s.m. (He.17), oraz w zielu rdestu ptasiego, reprezentowanego przez pięć surowców, w których średnie stężenie boru zawarte jest w granicach od 25,50 (He.39) do 87,41 mg/kg s.m. (He.40).

W liściach średnia zawartość boru mieści się w zakresie od ponad 30 do około 70 mg/kg s.m. Wyróżnia się liście najbogatsze i najuboższe w oznaczany pierwiastek. Do pierwszych należą liście podbiału (Fo.6) i pokrzywy (Fo.22), w których oznaczono średnie poziomy boru, odpowiednio 74,06 i 96,33 mg/kg s.m., zaś w drugiej grupie znajdują się liście babki lancetowatej (Fo.14) i brzozy (Fo.3), zawierające bor w ilości odpowiednio 25,70 i 28,16 mg/kg s.m. Analizując poziom oznaczanego pierwiastka w próbkach liści stwierdzono, że w większości przypadków surowce pochodzące od tego samego gatunku rośliny charakteryzują się zróżnicowanym poziomem boru. Jest to szczególnie widoczne na przykładzie liści pokrzywy (Fo.21 i Fo.22), dla których średnie stężenie boru wynosi odpowiednio 34,04 i 96,33 mg/kg s.m. surowca. Jedynie liście szałwi i melisy mają zbliżone poziomy oznaczanego mikroelementu. W liściach szałwi (Fo.18 i Fo.19) średnie stężenie boru wynosi 52,52 i 51,60 mg/kg s.m., a w liściach melisy (Fo.8 i Fo.9) odpowiednio – 42,66 i 39,22 mg/kg s.m. Podobne ilości boru w tych samych surowcach oznaczył Ražić (Ražić et al., 2005). Znaczne rozbieżności otrzymanych wyników w stosunku do danych literaturowych zauważono w przypadku liści mącznicy (Fo.23) i babki lancetowatej (Fo.14).

Wyłączając cztery, najzasobniejsze w bor surowce z grupy liści, różnica między maksymalną a minimalną zawartością oznaczanego pierwiastka zbliża się do wartości uzyskanej dla kwiatów. Wśród kwiatów, kwiat dziewanny (Fl.10) odznacza się najmniejszym średnim stężeniem boru, tj. 22,37 mg/kg s.m. Dla wszystkich surowców z tej grupy średnia zawartość oznaczanego mikroelementu występuje w zakresie od ponad 20 do ponad 50 mg/kg s.m. Dla kwiatów rumianku (Fl.2) i lawendy (Fl.4), średnie stężenie oznaczanego mikroelementu wynosi odpowiednio 28,76 i 33,87 mg/kg s.m. surowca. Dane te są nieznacznie niższe, jednakże tego samego rzędu, tj. kilkudziesięciu mg/kg s.m., w porównaniu do wyników otrzymanych przez Ražić'a (Ražić et al., 2005).

Średnie stężenie boru dla większości próbek owoców mieści się w przedziale od ponad 20 do około 60 mg/kg s.m. W owocu maliny (Fr.20) oraz nasionach gorczycy czarnej (Se.35), stężenie oznaczanego pierwiastka wykracza poza podany przedział i wynosi odpowiednio 19,34 i 15,22 mg/kg s.m. Do wyjątków należą również surowce niezwykle bogate w bor, tj. owoc anyżu (Fr.3), kolendry (Fr.10), owocnia fasoli (Fr.26, Fr.27 i Fr.28)

oraz nasiona płesznika (Se.34) i szyszki chmielu (St.37). W surowcach tych średnia zawartość boru przekracza wartość 60 mg/kg s.m. Stężenie boru rzędu kilkudziesięciu mg/kg s.m. stwierdzono w przypadku owoców kopru włoskiego (Fr.11 i Fr.12) i kminku, reprezentowanego przez cztery surowce (Fr.5 – Fr.8), oraz owocni fasoli (Fr.29 i Fr.30). Ogólnie stwierdzono, że owoce zawierają nieznacznie więcej boru niż kwiaty. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi (Özcan et al., 2004).

W grupie korzeni dla większości surowców średnia zawartość boru oscyluje w granicach od ponad 20 do około 80 mg/kg s.m. Do wyjątków należą jedynie korzenie prawoślazu (Ra.2) i arcydzięgla (Ra.5), w których średnia zawartość tego pierwiastka wynosi odpowiednio 430,53 i 96,46 mg/kg s.m. Analizując poziom oznaczanego pierwiastka w tych próbkach stwierdzono, że w większości przypadków surowce pochodzące od tego samego gatunku rośliny charakteryzują się zbliżonym poziomem boru. Jest to wyraźnie widoczne na przykładzie korzeni goryczki oraz mydelnicy, reprezentowanych przez dwa surowce, które zawierają odpowiednio 36,48 (Ra.12) i 36,25 (Ra.13) mg B/kg s.m. oraz 60,36 (Ra.26) i 53,06 (Ra.27) mg B/kg s.m. Od zasady tej najbardziej odbiegają korzenie prawoślazu, reprezentowane przez cztery surowce. W korzeniu pokrzywy (Ra.35) zaś średnie stężenie boru wynosi 49,22 mg/kg s.m., według danych literaturowych natomiast – 27 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005).

W kłączach ilość oznaczanego pierwiastka jest nieznacznie mniejsza i dla większości surowców mieści się w zakresie od ponad 20 do ponad 60 mg/kg s.m. Wyjątek stanowi jedynie kłącze perzu (Rh.2), w którym średni poziom boru wynosi 91,19 mg/kg s.m. Najuboższym surowcem w oznaczany mikroelement jest kłącze pięciornika (Rh.12) – 22,19 mg/kg s.m.

Średnia zawartość boru w korach jest niska i oscyluje w wąskim zakresie wartości. W większości przypadków waha się w przedziale od około 32 do około 36 mg/kg s.m. surowca. Najbogatsza w ten mikroelement okazała się kora kruszyny (Co.2) – 46,12 mg/kg s.m., zaś najuboższa – kora dębu (Co.4), w której średnie stężenie boru wynosi 21,08 mg/kg s.m.

1.2 Sód, potas, magnez, wapń, żelazo i cynk

Wyniki statystycznej oceny zawartości sodu, potasu, magnezu, wapnia, żelaza i cynku w roślinnych surowcach leczniczych przedstawiono w Tabeli 21, natomiast średnią zawartość analizowanych pierwiastków zilustrowano graficznie na Rys. 3–5.

Tabela 21. Statystyka opisowa zawartości analizowanych pierwiastków w poszczególnych grupach roślinnych surowców leczniczych.

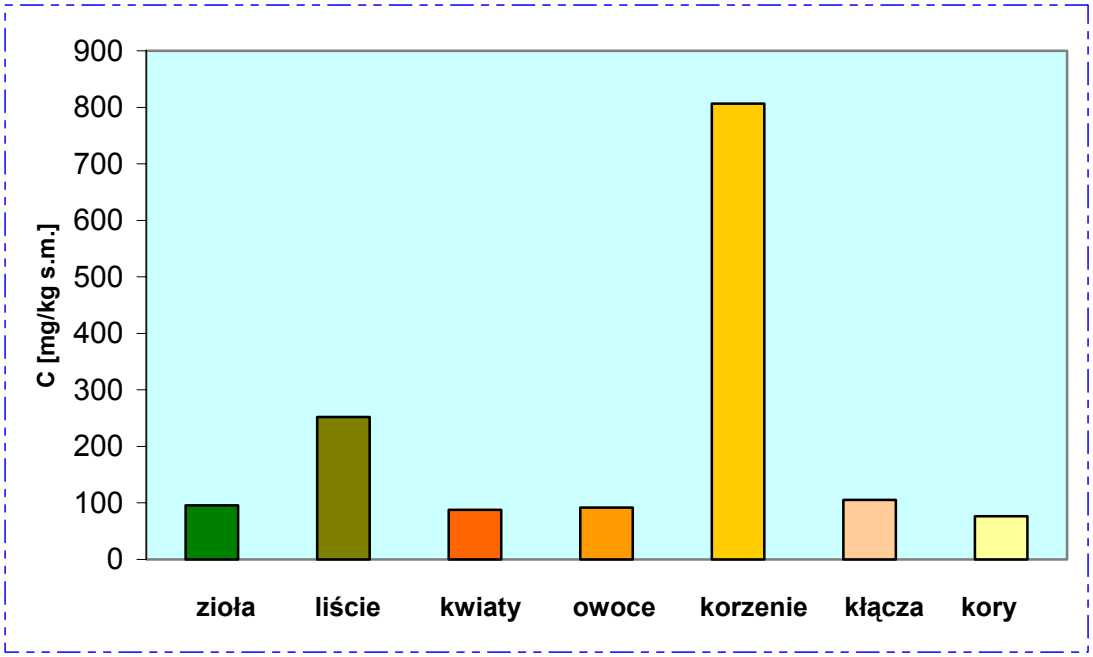
Pierwiastek	Parametry statystyczne	Zioła	Liście	Kwiaty	Owoce	Korzenie	Kłącza	Kory
Sód	średnia arytmetyczna	96,01	252,14	87,53	91,84	806,64	105,31	76,62
	mediana	73,42	58,27	87,78	54,37	557,34	104,03	88,61
	rozstęp	512,93	1547,69	161,10	751,13	3064,03	211,02	77,70
	odchylenie standardowe	80,70	436,37	47,14	133,87	786,00	55,51	22,67
	minimum	18,40	19,27	30,66	11,01	21,21	10,65	21,19
	maksimum	531,34	1566,97	191,76	762,14	4015,23	221,67	98,89
Potas	średnia arytmetyczna	19,12	16,81	22,93	17,09	17,37	19,68	5,07
	mediana	20,06	15,39	23,60	16,32	18,02	20,15	3,50
	rozstęp	49,27	51,09	37,60	33,32	33,51	32,55	12,68
	odchylenie standardowe	9,70	11,10	10,33	5,97	8,82	7,76	3,93
	minimum	2,16	1,54	3,75	5,08	1,99	7,09	0,91
	maksimum	51,43	52,64	41,36	38,41	35,51	39,64	13,59
Magnez	średnia arytmetyczna	3,93	6,09	4,05	3,57	2,55	1,52	2,16
	mediana	3,32	5,84	3,87	3,57	2,24	1,33	2,09
	rozstęp	13,99	14,56	8,01	7,15	6,04	4,05	2,32
	odchylenie standardowe	2,32	2,97	1,91	1,64	1,33	0,90	0,83
	minimum	0,72	0,42	1,42	0,50	0,99	0,22	0,94
	maksimum	14,71	14,98	9,43	7,65	7,03	4,27	3,26
Wapń	średnia arytmetyczna	19,97	26,52	14,08	11,30	10,40	6,71	30,47
	mediana	17,24	24,92	12,07	10,79	8,04	4,96	25,83
	rozstęp	45,00	56,22	41,64	36,51	37,14	26,93	32,79
	odchylenie standardowe	11,04	12,57	8,04	7,03	7,76	4,42	10,37
	minimum	2,79	2,88	3,20	0,48	1,27	1,65	24,00
	maksimum	47,79	59,10	44,85	36,99	38,41	28,58	56,79
Żelazo	średnia arytmetyczna	72,78	84,20	48,20	30,16	127,10	135,45	24,74
	mediana	50,49	61,03	39,15	19,41	98,98	130,072	29,27
	rozstęp	303,41	285,31	84,87	110,69	280,52	229,19	28,59
	odchylenie standardowe	60,03	71,47	21,10	26,48	77,80	70,22	10,59
	minimum	13,40	21,87	24,44	5,59	15,46	26,23	7,53
	maksimum	316,81	307,18	109,31	116,28	295,98	255,42	36,12
Cynk	średnia arytmetyczna	43,80	42,27	40,35	29,95	25,97	24,11	48,82
	mediana	35,02	29,28	41,78	24,69	24,00	26,02	11,91
	rozstęp	127,93	120,35	48,46	77,53	38,46	37,09	156,95

	odchylenie standardowe	25,71	32,11	12,07	18,21	9,88	7,95	54,45
	minimum	18,2	13,93	18,79	9,43	11,23	7,18	11,73
	maksimum	141,83	129,11	56,52	84,58	48,63	158,48	38,56

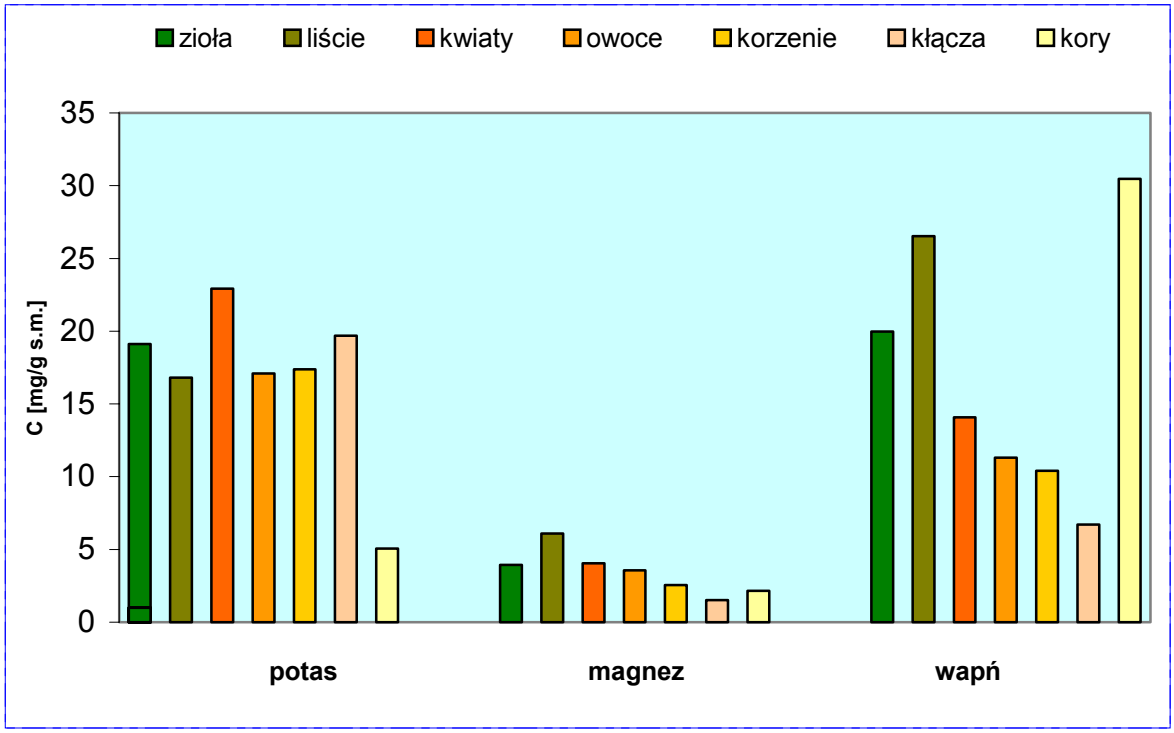
Biorąc pod uwagę zawartość badanych pierwiastków w poszczególnych częściach morfologicznych analizowanych roślin, oznaczane makro- i mikroelementy można uszeregować w następującej kolejności:

potas > wapń > magnez > sód > żelazo > cynk

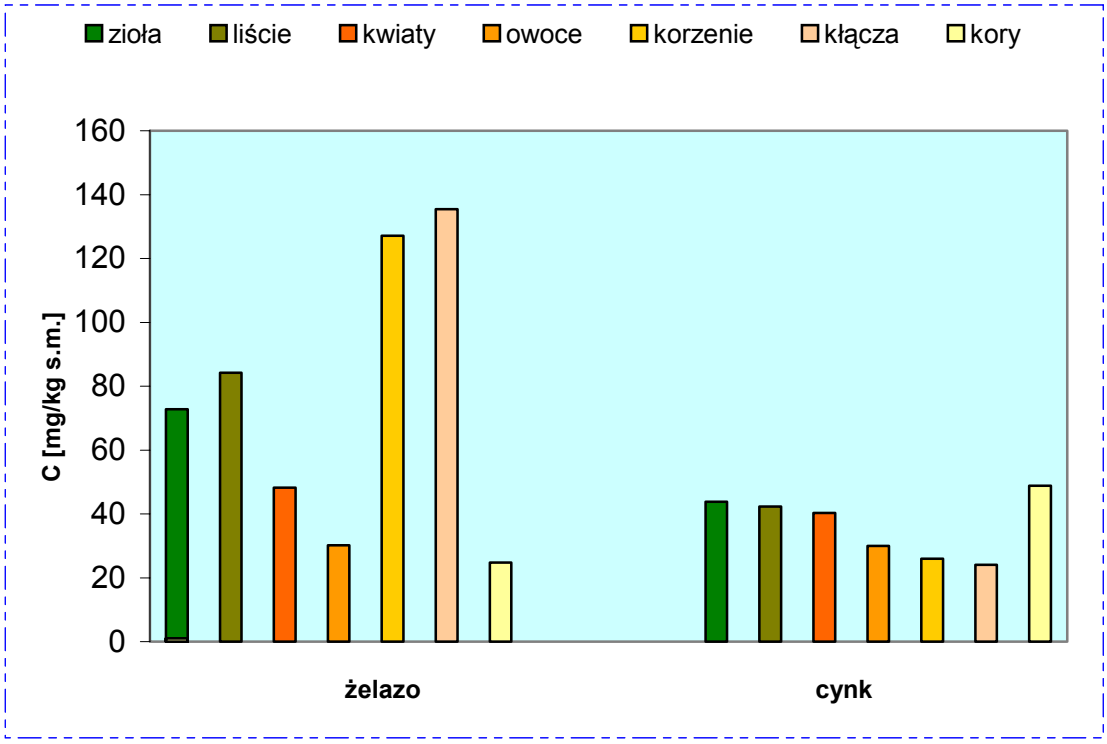
Wyjątek stanowią jedynie zioła, liście i kory, w których zawartość wapnia jest wyższa niż potasu.



Rys. 3. Średnie arytmetyczne zawartości sodu w analizowanych roślinnych surowcach leczniczych.



Rys. 4. Średnie arytmetyczne zawartości potasu, magnezu i wapnia w analizowanych roślinnych surowcach leczniczych.

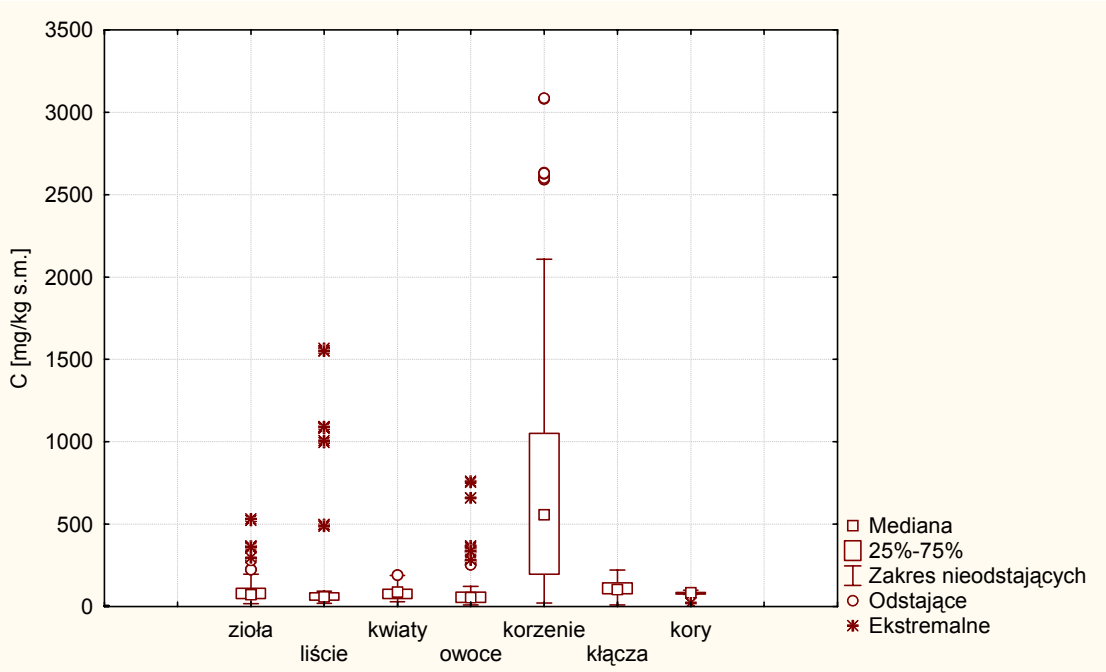


Rys. 5. Średnie arytmetyczne zawartości żelaza i cynku w analizowanych roślinnych surowcach leczniczych.

1.2.1 Sód

Według danych literaturowych zawartość sodu w roślinach mieści się w zakresie od 35 do 1000 mg/kg s.m. (Markert, 1992). Inne źródła podają, iż stężenie tego pierwiastka w roślinach jest bardzo zróżnicowane i ściśle powiązane z ilością sodu pobranego z gleby (Lityński, Jurkowska, 1982). W roślinach pobierających ten pierwiastek w niewielkich ilościach, zawartość sodu jest mniejsza niż 0,1 %. W roślinach pobierających średnie ilości sodu, stężenie tego pierwiastka mieści się w zakresie od 0,2 do 0,5 %, natomiast w roślinach sodolubnych, zawartość sodu mieści się w zakresie od 1,5 do około 2,5 %. Rośliny rosnące na terenach tropikalnej części Afryki oraz pustynnych obszarach Australii zawierają bardzo małe ilości sodu. Podobnie rośliny lecznicze pochodzące z terenów Nigerii są ubogie w ten pierwiastek i zawartość sodu w otrzymanych z nich surowcach mieści się w przedziale od 44 do 640 mg/kg s.m. (Ajasa et al., 2004). Z kolei surowce lecznicze pochodzące z roślin z Egiptu zawierają bardzo duże ilości sodu, w zakresie od 1,22 do 3,45 % (Sheded et al., 2006).

Rozmieszczenie sodu w organizmie rośliny jest nierównomierne i w dużej mierze zależy od gatunku rośliny (Lityński, Jurkowska, 1982). W roślinach sodolubnych ten makroelement łatwo ulega przemieszczaniu i największe jego ilości znajdują się w liściach. Rośliny niesodolubne zaś największe ilości tego pierwiastka gromadzą w korzeniach, z nich bowiem następuje powolne przemieszczanie tego pierwiastka w kierunku pozostałych części morfologicznych roślin.



Rys. 6. Wykres charakterystyk grupowych dla sodu w analizowanych surowcach roślinnych.

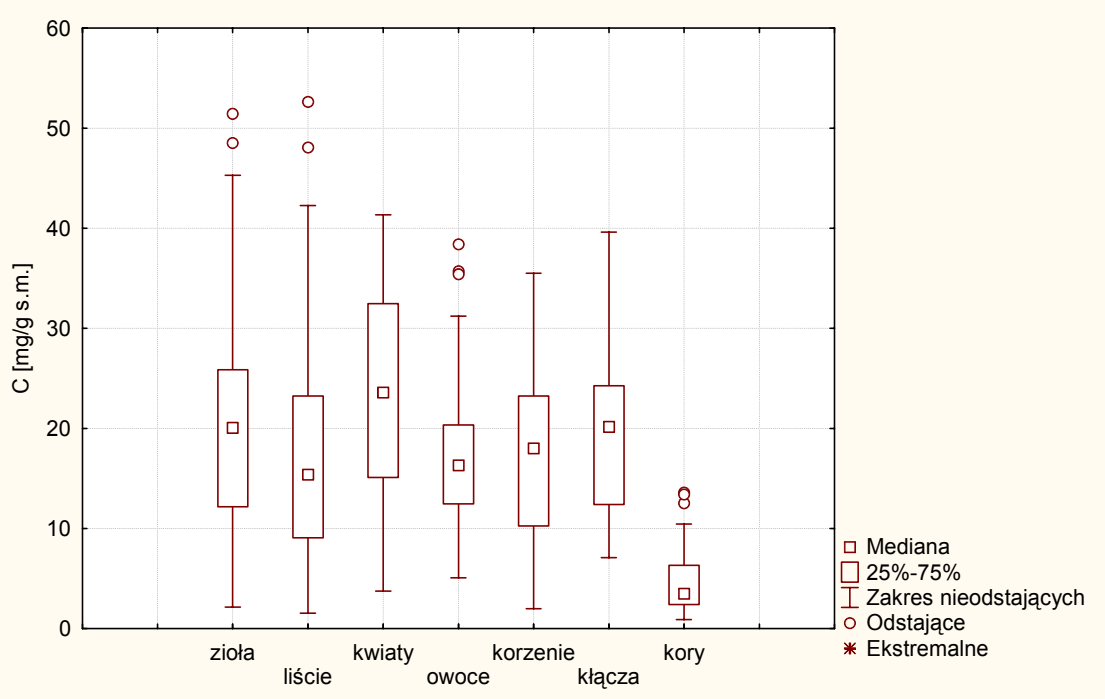
Wśród analizowanych surowców najzasobniejsze w sód są korzenie, co obrazuje Rys. 6. W korzeniach średnie stężenie tego pierwiastka w większości próbek waha się w granicach od ponad 100 do ponad 1000 mg/kg s.m. W korzeniach żywokostu (Ra.29 i Ra.30) stężenie oznaczanego pierwiastka dochodzi nawet do ponad 6000 mg/kg s.m., natomiast w korzeniu rzewienia (He.24) do ponad 4000 mg Na/kg s.m. Ze względu na skrajnie wysoką zawartość sodu w tych korzeniach, zostały one pominięte w statystyce opisowej, analizie korelacji, PCA i CA. Tak duży rozrzut wyników mogą powodować czynniki wpływające na ilość pobieranego sodu. Dużą rolę odgrywa obecność innych jonów w roztworze glebowym (Lityński, Jurkowska, 1982). Takie jony jak Cl^- oraz K^+ wpływają niekorzystnie na proces pobierania sodu, zaś jony azotanowe, fosforanowe i wapnia – podwyższają pobieranie sodu przez rośliny.

W niniejszej pracy średnia zawartość sodu w analizowanych liściach wynosi 252,14 mg/kg s.m. W porównaniu z danymi literaturowymi, w liściach roślin leczniczych pochodzących z Indii średnia ilość oznaczanego makroelementu wynosi 11,96 mg/kg s.m. (Kumar Reddy, Reddy, 1997), natomiast według badań Naidu od 730 do 27000 mg/kg s.m. (Naidu et al., 1999). Na tak znaczne różnice w zawartości sodu w liściach może wpływać typ gleby, gatunek rośliny czy chociażby zawartość dostępnego sodu w glebie (Lityński, Jurkowska, 1982). Nie bez znaczenia jest również wiek liści, wiadomo bowiem, iż w liściach starszych jest więcej sodu niż w młodszych. Niezwykle dużo tego pierwiastka zawierają liście bobrka (Fo.12) – 3318,84 mg/kg s.m., malwy (Fo.7) – 2597,45 mg/kg s.m. i mięty (Fo.10) – 1556,86 mg/kg s.m. W tym ostatnim surowcu Choudhury oznaczył 480 mg Na/kg s.m. (Choudhury et al., 2006). Surowce (Fo.12 i Fo.7) pozostały pominięte w ocenie statystycznej wyników ze względu na zawarte w nich ilości sodu, znacznie przekraczające średni poziom tego pierwiastka w analizowanych próbkach.

Niezwykle zasobne w sód są owoce kopru włoskiego (Fr.11 i Fr.12), borówki czernicy (Fr.15 i Fr.16) oraz owoce bzu czarnego, reprezentowane przez trzy surowce (Fr.21 – Fr.23) pochodzące z różnych zakładów zielarskich, wśród których jeden wyróżnia się niezwykle wysokim stężeniem tego pierwiastka, ponad 2000 mg/kg s.m. Surowca tego (Fr.21) również nie uwzględniono w statystyce opisowej i analizie wielowymiarowej. Wysokie stężenia sodu występują również w zielu tasznika (He.5) – średnio 1127,84 mg/kg s.m., koszyczku rumianku (An.18) – przekraczające wartość 2500 mg/kg s.m., oraz kłączach tataraku (Rh.8 – Rh.11) – od około 1000 aż do ponad 1700 mg/kg s.m. Ze względu na skrajnie wysokie zawartości oznaczanego makroelementu w tych surowcach, zostały one pominięte w statystyce opisowej oraz analizie wielowymiarowej.

1.2.2 Potas

Zawartość potasu w roślinach, w porównaniu z innymi pierwiastkami, jest bardzo wysoka i waha się w granicach od 3 do 80 mg K_2O/g, przy czym w organach wegetatywnych i owocach stężenie tego pierwiastka występuje w zakresie od 20 do 50 mg/g s.m. (Lityński, Jurkowska, 1982), a według Markerta – od 5 do 35 mg/g s.m. (Markert, 1992). Oczywiście znane są rośliny zawierające znacznie większe ilości potasu, jak np. rośliny z południowo-wschodniego Egiptu, w których stężenie tego pierwiastka mieści się w zakresie od 120,20 do 667,00 mg/g s.m. (Sheded et al., 2006).



Rys. 7. Wykres charakterystyk grupowych dla potasu w analizowanych surowcach roślinnych.

Ogólnie, części nadziemne roślin są znacznie bogatsze w potas niż korzenie. Jednakże w okresie wzrostu roślin najbogatsze w potas są stożki wzrostu pędów i korzeni oraz młode liście. Również organy spichrzowe zawierają duże ilości oznaczanego makroelementu.

Wyniki analiz przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy przedstawiono graficznie na Rys. 7. Wynika z nich, że w korzeniach dla większości badanych surowców średnia zawartość potasu mieści się w zakresie od ponad 10 do ponad 20 mg/g s.m. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, według których zawartość potasu w korzeniach waha się od 10 do 50 mg/g s.m. (Chen, Gabelman, 1999).

W grupie liści średnie stężenie potasu dla analizowanych surowców wynosi 15,39 mg/g s.m. Dane literaturowe wskazują, że nieznacznie wyższe wyniki otrzymano dla liści pochodzących z Indii, w których średnia zawartość tego pierwiastka wynosi 23,67 mg/g s.m. (Kumar Reddy, Reddy, 1997). W liściach mięty reprezentowanych przez dwa surowce (Fo.10 i Fo.11), jeden z nich zawiera czterokrotnie mniejszą ilość potasu w porównaniu do drugiego. Do podobnego wniosku można dojść analizując dane literaturowe na temat zawartości potasu w liściach mięty. Zidentyfikowano surowce zarówno o niskiej zawartości potasu, na poziomie kilku mg/g s.m. (Naidu et al., 1999), jak i o zawartości potasu na poziomie kilkudziesięciu mg/g s.m. (Naidu et al., 1999; Choudhury et al., 2006; Balaji et al.,2000; Naga Raju et al., 2006).

Podobne rozbieżności zauważono także w przypadku liści rozmarynu. Średnie stężenie potasu w tym surowcu wynosi 15,37 mg/g s.m. (Fo.16), natomiast dane literaturowe (Ražić et al., 2005; Özcan et al., 2004), wskazują na wartości odpowiednio 21,10 i 9,35 mg/g s.m. Identyczną sytuację stwierdzono ponadto dla liści brzozy, reprezentowanych przez dwa surowce, w których średnia zawartość tego pierwiastka wynosi 47,67 (Fo.3) i 4,23 mg/g s.m. (Fo.4).

Różnice w zawartości potasu w poszczególnych surowcach mogą być spowodowane czynnikami wpływającymi na pobieranie tego pierwiastka z gleby, do których zalicza się gatunek rośliny, zawartości przyswajalnego potasu w glebie, zawartość innych jonów obecnych w glebie, odczyn gleby oraz jej wilgotność, a także aktywność biologiczna i aeracja gleby (Lityński, Jurkowska, 1982). Istotnym czynnikiem wpływającym na zawartość potasu w roślinach jest także nasłonecznienie. Badania literaturowe dowiodły, iż rośliny przebywające przez dłuższy okres czasu w miejscu bez dostępu promieni słonecznych zawierają większe ilości potasu (Murage et al., 1996).

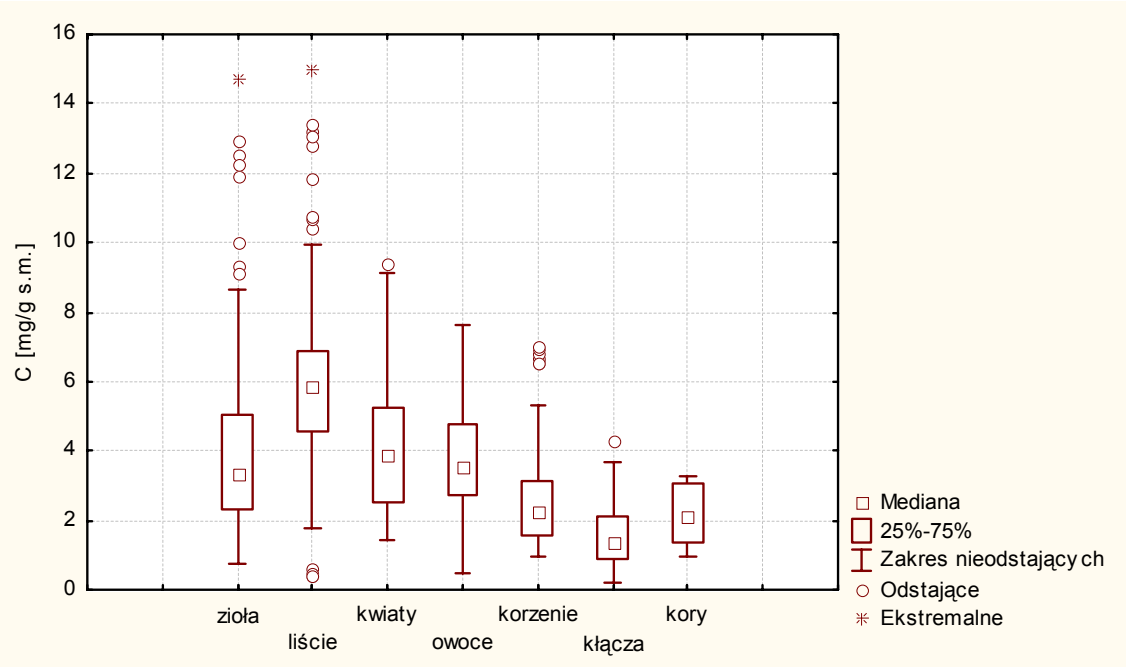
W kwiecie rumianku (Fl.2) i lawendy (Fl.4) średnie stężenie potasu wynosi odpowiednio 38,69 i 32,59 mg/g s.m. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi stwierdzono, że Ražić oznaczył w kwiecie lawendy 24,50 mg K/g s.m., zaś w kwiecie rumianku – 58,90 mg/g s.m. (Ražić et al., 2005). Są to wartości, w pierwszym przypadku niższe, w drugim wyższe od wyników własnych.

Wiadomo, iż najszybciej pierwiastek ten pobierany jest we wczesnych okresach rozwoju roślin, potem intensywność pobierania potasu maleje, a wyraźnie spada w okresie tworzenia się owoców i nasion. Ponadto jony wapnia, magnezu i amonowe mogą znacznie obniżać pobieranie potasu, zaś obecność jonów azotanowych i chlorkowych korzystnie wpływa na ten proces.

Dla większości owoców średnie stężenie potasu zawarte jest w przedziale od ponad 10 do około 30 mg/g s.m. Do wyjątków należą m.in. szyszki chmielu (St.42), najzasobniejsze w oznaczany makroelement, w których średnia zawartość potasu wynosi 35,19 mg/g s.m. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi stwierdzono, że wartości określające stężenie tego pierwiastka są zbliżone. Dla przykładu, w owocach kopru włoskiego oznaczono 12,20 mg K/g s.m. (Ražić et al., 2005), natomiast w tym samym surowcu w niniejszej pracy wykryto 22,46 (Fr.11) i 15,40 mg/g s.m. (Fr.12). Innym przykładem może być owoc anyżu, w którym średnie stężenie potasu wynosi 17,19 mg/g s.m. (Özcan et al., 2004), zaś wyniki oznaczeń przeprowadzonych w niniejszej pracy wskazują na ilości od 16,30 (Fr.1) do 21,13 mg/g s.m. (Fr.4).

1.2.3 Magnez

Zawartość magnezu w roślinach waha się najczęściej w granicach od 0,1 do 1,0 % MgO w suchej masie (Lityński, Jurkowska, 1982), natomiast według Markerta – od 0,1 do 0,9 % (Markert, 1992).



Rys. 8. Wykres charakterystyk grupowych dla magnezu w analizowanych surowcach roślinnych.

Z analizy danych przedstawionych na Rys. 8, a także zestawionych w Tabeli 21 wynika, że liście i zioła charakteryzują się największym rozrzutem wyników, kory zaś

najmniejszym. W grupie ziół średnia zawartość magnezu mieści się w przedziale od około 1 do ponad 8 mg/g s.m. Wyjątek stanowi jedynie ziele skrzypu (He.17), najzasobniejsze w ten pierwiastek, w którym stężenie magnezu dochodzi do ponad 14 mg/g s.m. surowca.

Dla większości liści średnia zawartość magnezu mieści się w zakresie od ponad 2 do około 10 mg/g s.m. Niezwykle bogate w ten pierwiastek są liście malwy (Fo.7), mięty (Fo.10) i pokrzywy (Fo.22), w których oznaczono ilości magnezu w granicach, odpowiednio 9,44–14,98; 8,85–13,09 i 10,77–10,73 mg/g s.m. Próbki te bez trudu można zidentyfikować na Rys. 8. W liściu mięty stężenie magnezu jest dwukrotnie wyższe w porównaniu do wartości uzyskanych przez Łozak – 5,77 mg Mg/g s.m. (Łozak et al., 2002), oraz przez Choudhury – 4,87 mg Mg/g s.m. (Choudhury et al., 2006). Zawartość oznaczanego pierwiastka w liściu mącznicy (Fo.23) wynosi 0,48 mg/g s.m. i jest znacznie niższa w porównaniu z danymi literaturowymi, zgodnie z którymi stężenie magnezu w tym liściu jest równe 1,30 mg/g s.m. (Ražić et al., 2005).

Różnicę w ilości oznaczonego makroelementu w surowcach pochodzących od tego samego gatunku rośliny mogą powodować czynniki wpływające na absorpcję magnezu, m.in. wiek liści – w liściach starszych jest więcej tego pierwiastka niż w liściach młodszych. Znaczną rolę odgrywać może także nasłonecznienie liści. Wykazano, iż ilość magnezu jest niższa w liściach roślin będących przez dłuższy czas w zaciemnionym miejscu (Murage et al., 1996).

Uzyskane w ramach niniejszej pracy wyniki są w większości przypadków zgodne z wartościami podanymi w piśmiennictwie. I tak np. w dwóch surowcach liści melisy (Fo.8 i Fo.9) oznaczono średnie stężenia magnezu, odpowiednio 6,24 i 5,27 mg/g s.m., w liściach rozmarynu (Fo.16) natomiast – 2,83 mg/g s.m. Podobne wartości można znaleźć w publikacji (Ražić et al., 2005), który w liściach melisy oznaczył 6,70 mg Mg/g s.m., zaś w liściach rozmarynu – 2,30 mg/g s.m.

W większości kwiatów średnia zawartość oznaczanego makroelementu mieści się w granicach od około 2 do około 6 mg/g s.m. W kwiatach lawendy (Fl.4) średnie stężenie magnezu wynosi 3,61 mg/g s.m. Zawartość oznaczanego makroelementu w surowcach pochodzących od tego samego gatunku rośliny jest zgodna z danymi literaturowymi (Ražić et al., 2005), natomiast w przypadku kwiatów rumianku (Fl.17 i Fl.18), uzyskane wyniki są nieznacznie niższe w porównaniu z danymi literaturowymi. Różnicę tą mogą powodować czynniki wpływające na absorpcję magnezu, m.in. pora roku, podczas której zbiera się rośliny (Ražić et al., 2003). Przeprowadzone badania dowiodły, że liście i kwiaty pochodzące ze

zbiorów letnich zawierają większe ilości magnezu niż surowce pochodzące ze zbiorów jesiennych.

Wśród owoców średnie stężenie magnezu dla większości próbek mieści się w przedziale od ponad 1 do około 6 mg/g s.m. Zawartość magnezu podobnego rzędu, tj. kilku mg/g, jest zgodna z danymi literaturowymi (Trętowska et al., 1998).

Również w przypadku korzeni uzyskane wyniki są zbliżone do danych literaturowych. Dla przykładu, w korzeniu pokrzywy (Ra.35) średnie stężenie tego pierwiastka wynosi 2,94 mg/g s.m., według danych literaturowych – 2,10 mg/g s.m. W korzeniu prawoślazu oznaczono magnez w ilości średnio 3,50 mg/g s.m. (Ražić et al., 2005). W niniejszej pracy surowiec ten reprezentowany jest przez cztery próbki, dwie (Ra.2 i Ra.3) pochodzące z Labofarmu (Starogard Gdański), oraz po jednej pochodzącej – (Ra.1) z Kawonu (Gostyń) oraz (Ra.4) z zakładu zielarskiego Boguccy (Kraków). Wśród wymienionych surowców, trzy z nich mają zbliżony do danych literaturowych poziom magnezu, natomiast czwarty surowiec z firmy Labofarm (Starogard Gdański) zawiera dwukrotnie większą ilość oznaczanego makroelementu, mieszczącą się w zakresie od 6,52 do 6,68 mg/g s.m. Ta różnica w obrębie próbek pochodzących od tego samego gatunku rośliny może wynikać z odmiennych warunków glebowo-klimatycznych, na których uprawiano analizowane rośliny.

Niezwykle bogate w magnez są również kłącza perzu (Rh.1 i Rh.7) – 3,97 i 2,74 mg/g s.m., pięciornika (Rh.13) – 2,41 mg/g s.m. oraz kłącza imbiru (Rh.14) – 2,48 mg/g s.m.

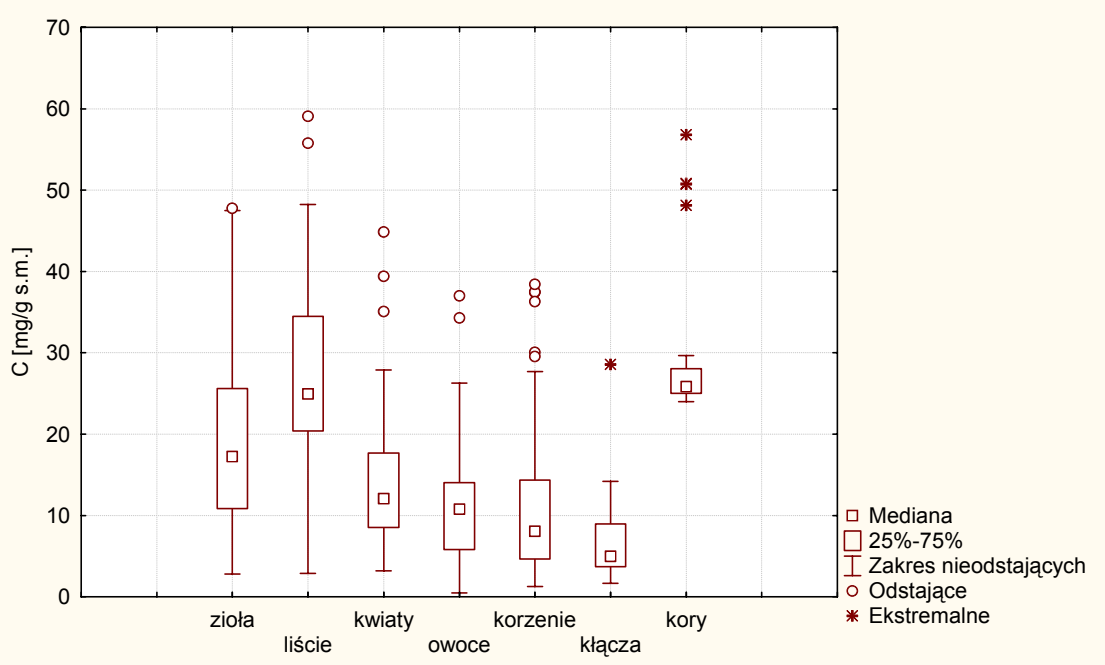
1.2.4 Wapń

Zawartość wapnia w roślinie waha się w granicach od 0,05 do 4,50 % CaO (Lityński, Jurkowska, 1982), według innych źródeł około 1 % (Markert, 1992), przy czym bogatsze w wapń są rośliny dwuliścienne niż jednoliścienne. Szczególnie bogate w ten makroelement są rośliny z gatunków należących do *Urticaceae*, *Papilionaceae*, *Plantaginaceae* i *Rosaceae*. W roślinach pochodzących z południowo-wschodniej części Egiptu oznaczono wapń w zakresie od 0,50 do 2,71 % (Sheded et al., 2006).

Rozmieszczenie wapnia w roślinie jest nierównomierne. Części nadziemne są zasobniejsze w wapń w porównaniu z korzeniami. Analizowane w niniejszej pracy liście charakteryzują się najwyższą zawartością wapnia spośród badanych części morfologicznych roślin, w których średnie stężenie tego pierwiastka wynosi 26,52 mg/g s.m. Wyniki te pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi, według których zawartość tego makroelementu w liściach wynosi średnio 45 mg/g s.m. (Bernadac et al., 1996). W liściach roślin indyjskich

zawartość wapnia jest nieznacznie niższa – 22,01 mg/g s.m. (Kumar Reddy, Reddy, 1997), według badań Naidu mieści się ona w granicy od 3,70 do 29 mg/g s.m. (Naidu et al., 1999).

Rozmieszczenie wapnia w analizowanych surowcach roślinnych przedstawiono na Rys. 9. Można na nim zauważyć, że kory i liście zawierają największe średnie ilości tego makroelementu.



Rys. 9. Wykres charakterystyk grupowych dla wapnia w analizowanych surowcach roślinnych.

Na uwagę zasługuje liść pokrzywy (Fo.22), w którym stężenie oznaczanego makroelementu mieści się w przedziale od 160,25 do 164,70 mg/g s.m. Ze względu na skrajnie wysokie stężenie wapnia, surowiec ten został pominięty w statystycznej ocenie uzyskanych wyników. W liściach rozmarynu (Fo.16) natomiast średnie stężenie wapnia wynosi 21,03 mg/g s.m. Wartość ta jest wyższa w porównaniu z danymi literaturowymi, zgodnie z którymi pierwiastek ten występuje na poziomie około 10 mg/g s.m. (Özcan et al., 2004; Ražić et al., 2005).

Różnice pomiędzy wynikami opisującymi stężenie wapnia w liściach mogą być spowodowane m.in. zawartością w glebie wapnia wymiennego, stopniem wysycenia wapniem kompleksu sorpcyjnego, rodzajem koloidów glebowych oraz ilością i rodzajem innych zaadsorbowanych kationów (Lityński, Jurkowska, 1982). W nieznacznym stopniu na ilość wapnia w liściach wpływa również ich wiek, wiadomo bowiem, iż liście starsze są zasobniejsze w ten pierwiastek niż młodsze. W liściu mięty (Fo.10) średnie stężenie wapnia

wynosi 16,72 mg/g s.m. Podobnego rzędu wyniki w tym surowcu otrzymali Choudhury i Balaji, odpowiednio 12,40 i 16,50 mg/g s.m. (Choudhury et al., 2006; Balaji et al., 2000).

W grupie owoców średnia zawartość wapnia dla większość próbek mieści się w przedziale od ponad 2 do ponad 20 mg/g s.m. Niezwykle zasobne w ten makroelement są nasiona płesznika (Se.34), w których stężenie wapnia mieści się w granicach od 34,29 do 36,99 mg/g s.m. W owocach bzu czarnego, reprezentowanych przez trzy surowce (Fr.21 – Fr.23), średnie stężenie wapnia waha się w granicach od 5,07 do 5,59 mg/g s.m. Dane literaturowe podają dla tego surowca wartości 3,98 mg/g s.m. (Trętowska et al., 1998). W owocach kopru włoskiego (Fr.11 i Fr.12) średnia zawartość wapnia wynosi 11,03 i 25,17 mg/g s.m. Według badań Ražić'a – 7,60 mg Ca/g s.m. surowca (Ražić et al., 2005), czyli wartość niższą od wyników badań własnych. Różnice te mogą być spowodowane czynnikami wpływającymi na zawartość wapnia w owocach, jak np. typ i skład pierwiastkowy gleby na której uprawiano rośliny, odmienna pora roku zbiorów surowców, czy chociażby umiejscowienie danego owocu na roślinie (Saure, 2005).

W zielu krwawnika, reprezentowanym przez dwa surowce (He.37 i He.38) pochodzące z różnych zakładów zielarskich, średnia zawartość wapnia wynosi 4,96 i 8,56 mg/g s.m. Ražić natomiast otrzymał nieznacznie niższe stężenia tego pierwiastka dla ziela krwawnika, jednakże na tym samym poziomie kilku mg Ca/g (Ražić et al., 2005). W zielu fiołka trójbarwnego, reprezentowanego przez sześć surowców (He.52 – He.57) pochodzących z różnych zakładów zielarskich, dwa z nich zawierały około 10 mg Ca/g s.m. Podobnego rzędu wynik otrzymał Tiraşoğlu – 10,28 mg Ca/g s.m. (Tiraşoğlu et al., 2006).

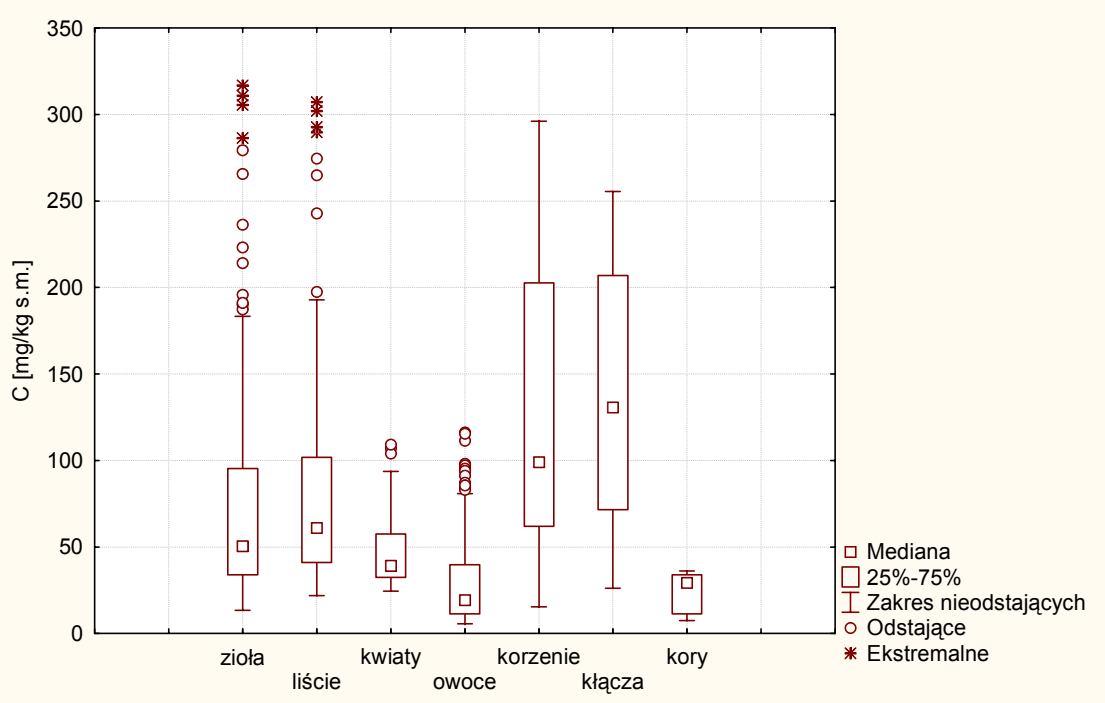
W grupie kwiatów najbogatszy w wapń jest kwiat głogu (Fl.1), w którym zawartość tego pierwiastka mieści się w przedziale od 35,06 do 44,85 mg/g s.m. surowca. W kwiatach lawendy (Fl.4) i rumianku (Fl.2) stężenie oznaczanego makroelementu wynosi odpowiednio 16,57 i 12,72 mg/g s.m. Niższe ilości wapnia w surowcach pochodzących od tego samego gatunku rośliny można znaleźć w literaturze (Ražić et al., 2005).

W grupie kłączy średnia zawartość wapnia mieści się w granicach od ponad 3 do około 10 mg/g s.m. Jedynym wyjątkiem od tej zasady jest kłącze perzu (Rh.6), dla którego średnie stężenie wapnia wynosi 21,39 mg/g s.m. Wśród kor niezwykle bogata w oznaczany pierwiastek jest kora kaliny (Co.7), dla której stężenie tego pierwiastka mieści się w zakresie od 48,11 do 56,79 mg/g s.m.

1.2.5 Żelazo

Zawartość żelaza w roślinach jest niezwykle zróżnicowana. Według Beláková najmniejsze średnie stężenie tego mikroelementu w surowcach leczniczych wynosi 271,30 mg/kg s.m., natomiast największe – 1197,30 mg/kg s.m. (Beláková et al., 1995). W surowcach roślinnych pochodzących z Nigerii stężenie żelaza mieści się w zakresie od 36 do 241 mg/kg s.m., przy czym najczęściej powtarzające się wartości oscylują w granicach od 121 do 188 mg/kg s.m. (Ajasa et al., 2004). Niezwykle bogate w żelazo są rośliny pochodzące z południowo-wschodniej części Egiptu. Zawierają one oznaczany pierwiastek średnio w zakresie od 261 do 1200 mg/kg s.m. (Sheded et al., 2006).

Według danych literaturowych najzasobniejsze w ten pierwiastek są zielone części roślin, zawierające od 100 do 800 mg Fe/kg s.m. surowca (Lityński, Jurkowska, 1982). W przypadku roślin żelazolubnych, ilość tego mikroelementu może dochodzić nawet do wartości kilku tysięcy mg/kg s.m. Znacznie mniejsze ilość żelaza zawierają korzenie, bulwy i nasiona. Liście natomiast są zasobniejsze w żelazo niż owoce (Trętowska et al., 1998), co jest zgodne z wynikami uzyskanymi w ramach niniejszej pracy.



Rys. 10. Wykres charakterystyk grupowych dla żelaza w analizowanych surowcach roślinnych.

Najzasobniejsze w oznaczany mikroelement jest ziele rdestu ptasiego (He.39 – He.43), w którym w trzech spośród pięciu surowców tego ziela, pochodzących z różnych zakładów zielarskich, średnie stężenie żelaza przekracza 200 mg/kg s.m. i wynosi odpowiednio 311,11;

224,63 i 277,17 mg/kg s.m., przy czym jak to wynika z danych przedstawionych na Rys. 10, są to wartości ekstremalne. W niniejszej pracy średnia zawartość żelaza w analizowanych liściach wynosi 84,20 mg/kg s.m. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi dla liści roślin stanowiących suplement diety dla cukrzyków, średnia ilość żelaza w tych liściach waha się w granicach od ponad 300 do około 800 mg/kg s.m. (Naga Raju et al., 2006).

W liściach roślin pochodzących z Indii pierwiastek ten występuje w ilości od 80 do 750 mg/kg s.m. (Naidu et al., 1999), zaś liście roślin pochodzących ze wschodniej części Afryki, zawierają ten mikroelement w ilości średnio od 45,70 do 325,10 mg/kg s.m. (Omolo et al., 1997). W liściach mięty, reprezentowanych przez dwa surowce (Fo.10 i Fo.11), pochodzące z różnych zakładów zielarskich, średnia ilość żelaza wynosi dla próbki pochodzącej z Labofarmu (Starogard Gdański) – 108,53 mg/kg, zaś dla drugiej pochodzącej z Kawonu (Gostyń) – 100,64 mg/kg s.m. Dane literaturowe wskazują, że w liściu mięty oznaczono 405 mg Fe/kg s.m. (Ražić et al., 2005), oraz 108 mg Fe/kg s.m. (Choudhury et al., 2006). W liściach szałwi natomiast, reprezentowanych przez dwa surowce (Fo.18 i Fo.19), średnie stężenie żelaza wynosi – w pierwszym 260,74 mg/kg, natomiast w drugim – 48,96 mg/kg s.m. Dane literaturowe wskazują na zawartość tego pierwiastka w liściu szałwi rzędu 331,00 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005), lub 294,40 mg/kg s.m. (Başgel, Erdemoğlu, 2006).

Różne stężenie żelaza w liściach może być spowodowane m.in. faktem, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta poziom absorpcji żelaza przez rośliny (Rivero et al., 2003). Ponadto liście są tą częścią morfologiczną roślin, która jest bardzo czuła na zanieczyszczenia powietrza i w związku z tym w pobliżu dróg o wysokim natężeniu ruchu, próbki liści będą zawierały większe ilości żelaza, niż ten sam materiał zebrany z regionów o niskim natężeniu ruchu drogowego (Trętowska et al., 1998).

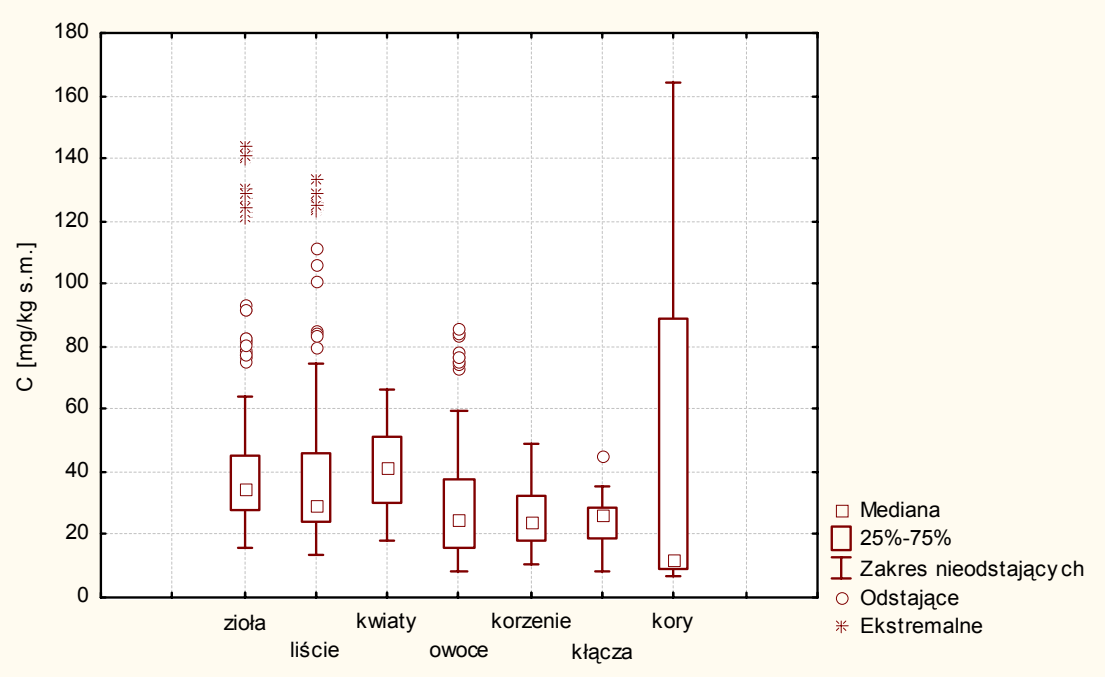
W grupie owoców niezwykle zasobne w żelazo są nasiona płesznika (Se.34) i owoce anyżu (Fr.2), w których średnia zawartość żelaza wynosi odpowiednio 228,87 i 114,40 mg/kg s.m. Otrzymane wyniki są w większości przypadków zbliżone do danych literaturowych. Dla przykładu, w owocach kopru włoskiego średnia zawartość żelaza wynosi 57,00 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005), w niniejszej pracy natomiast uzyskano wartości 21,54 i 57,74 mg/kg s.m. (Fr.11 i Fr.12). Innym przykładem mogą być owoce kminku, w których oznaczono 46,70 mg Fe/kg s.m. (Özcan et al., 2004), w niniejszej pracy natomiast średnie stężenie tego mikroelementu mieści się w zakresie od 18,77 do 51,62 mg/kg s.m. (Fr.5 – Fr.8). Niekiedy otrzymane wyniki są niższe w porównaniu z danymi literaturowymi, np. w owocach bzu czarnego oznaczono średnio 51,50 mg Fe/kg s.m. (Trętowska et al., 1998), natomiast w niniejszej pracy – oznaczono żelazo w zakresie od 15,58 do 20,35 mg/kg s.m. (Fr.21 – Fr.23).

Różnice te mogą być spowodowane przez czynniki wpływające na pobieranie i przemieszczanie żelaza w roślinie. Ważny jest wiek i gatunek rośliny oraz zaopatrzenie jej w przyswajalne formy tego składnika (Lityński, Jurkowska, 1982).

W korzeniu pokrzywy (Ra.35) oznaczono średnio 163,96 mg Fe/kg s.m., natomiast dane literaturowe wskazują na wartości 317,00 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005). W korzeniu prawoślazu, reprezentowanym przez cztery surowce, średnia zawartość oznaczanego pierwiastka waha się w granicach od 54,57 (Ra.2) do 245,33 mg/kg s.m. (Ra.4). Na takie zróżnicowanie wyników dla próbek pochodzących od tego samego gatunku rośliny może wpływać m.in. obecność niektórych jonów w glebie. Niekorzystnie wpływa na pobieranie żelaza wysokie stężenie fosforanów w podłożu oraz nadmiar niektórych kationów, takich jak mangan, miedź, nikiel, molibden, wanad lub kobalt.

1.2.6 Cynk

W zależności od gatunku rośliny oraz jej zaopatrzenia w przyswajalne formy tego mikroelementu, zawartość cynku w roślinie mieści się w granicach od 20 do ponad 200 mg/kg s.m. (Lityński, Jurkowska, 1982).



Rys. 11. Wykres charakterystyk grupowych dla cynku w analizowanych surowcach roślinnych.

Rozmieszczenie cynku w analizowanych surowcach prezentuje Rys. 11. W ziołach, stanowiących najliczniejszą grupą analizowanych surowców, średnia zawartość cynku mieści

się w przedziale od 20 do około 80 mg/kg s.m. Podobne wyniki otrzymano dla ziół pochodzących z południowo-wschodniej części Egiptu, w których zawartość cynku kształtuje się w granicach od 15,40 do 73,30 mg/kg s.m. (Sheded et al., 2006). Ziele jemioły, reprezentowane przez trzy surowce (He.58 – He.60), okazało się najbogatsze w oznaczany mikroelement. W próbkach tych zawartość cynku dochodzi nawet do ponad 120 mg/kg s.m. surowca (He.58).

W grupie liści, w większości surowców średnia zawartość cynku waha się w zakresie od ponad 20 do około 46 mg/kg s.m. Podobne wyniki odnośnie stężenia tego pierwiastka w liściach można znaleźć w literaturze (Kumar Reddy, Reddy, 1997; Naga Raju et al., 2006; Naidu et al., 1999). Niezwykle zasobne w cynk są liście brzozy (Fo.3 i Fo.4), w których stężenie tego mikroelementu przekracza 120 mg/kg s.m. surowca, przy czym jak to wynika z danych przedstawionych na Rys. 11, są to wartości ekstremalne. W liściach mięty pieprzowej (Fo.11) oznaczono cynk w ilości średnio 29,61 mg/kg s.m., w liściach melisy, reprezentowanych przez dwa surowce (Fo.8 i Fo.9), odpowiednio 29,32 i 20,28 mg/kg s.m., zaś w liściach rozmarynu (Fo.16) – 13,93 mg/kg s.m. Zawartość cynku w liściach mięty pieprzowej, melisy i rozmarynu jest zgodna z danymi literaturowymi (Ražić et al., 2005; Łozak et al., 2002; Choudhury et al., 2006).

W korzeniach średnie stężenie cynku w większości surowców oscyluje w przedziale od kilkunastu do około 48 mg/kg s.m. Do wyjątków należy jedynie korzeń rzewienia (Ra.25) i pięciornika (Ra.34), w których zawartość cynku mieści się w zakresie, odpowiednio od 340,20 do 347,10 mg/kg s.m. i od 148,53 do 160,42 mg/kg s.m. Surowce te zostały pominięte w statystycznej ocenie wyników ze względu na skrajnie wysokie stężenie cynku.

Zgodnie z danymi literaturowymi, w korzeniu prawoślazu średnie stężenie cynku wynosi 17,50 mg/kg s.m., zaś w korzeniu pokrzywy – 17,70 mg/kg s.m. (Ražić et al., 2005), gdy tymczasem w ramach tej pracy oznaczono nieznacznie wyższy poziom tego pierwiastka, np. w korzeniu pokrzywy (Ra.35) – 32,88 mg/kg s.m.

Różnice te mogą być spowodowane czynnikami wpływającymi na pobieranie cynku z gleby. Duże znaczenie ma odczyn gleby (Lityński, Jurkowska, 1982). Badania dowiodły, że rośliny pochodzące z gleb kwaśnych zawierają więcej cynku niż rośliny uprawiane na glebach o wyższej wartości pH, natomiast wapnowanie obniża stężenie tego pierwiastka. Ponadto w roślinach rosnących na glebach bogatych w cynk, jak również na terenach o dużym natężeniu ruchu drogowego i zakładów przemysłowych, stężenie tego pierwiastka może być znacznie wyższe, nawet ponad 1200 mg/kg s.m. (Lityński, Jurkowska, 1982; Odukoya et al., 2000).

2. ANALIZA KORELACJI

Zależność pomiędzy dwiema zmiennymi x i y można opisać za pomocą tzw. współczynnika korelacji liniowej (r). Współczynnik ten przyjmuje wartości z przedziału <-1, 1> i jest miernikiem siły związku prostoliniowego pomiędzy dwiema wielkościami mierzalnymi. W przypadku, gdy r = 0 występuje zupełny brak związku korelacyjnego między badanymi zmiennymi x i y, natomiast gdy r = │1│ wówczas zależność korelacyjna przechodzi w zależność funkcyjną (Stanisz, 2000). Znak współczynnika korelacji informuje o kierunku korelacji, i tak, gdy r = 1, zachodzi ściśle zależność liniowa, a wzrost wartości zmiennej x powoduje wzrost wartości zmiennej y. Gdy natomiast r = -1, również zachodzi zależność liniowa, jednakże wzrost wartości zmiennej x powoduje zmniejszenie wartości zmiennej y.

Zawsze należy sprawdzić, czy współczynnik korelacji różni się istotnie od 0. W tym celu porównuje się jego wartość z wartością krytyczną R_k, zależną od liczby pomiarów. W przypadku, gdy $|r| \geq R_k$ dla określonego prawdopodobieństwa zależność jest istotna (Czermiński et al., 1992; Doerffel, 1989).

Wartości współczynników korelacji liniowej dla badanych par pierwiastków w analizowanych grupach surowców roślinnych zestawiono w Tabeli 22. Z kolei na Rys. 12–18 przedstawiono wykresy macierzowe korelacji dla wszystkich analizowanych pierwiastków. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że w badanym materiale roślinnym występuje 25 korelacji dla 16 różnych par pierwiastków. Najwięcej, 6 korelacji, występowało w owocach, najmniej natomiast, zaledwie 2 korelacje, w ziołach. W tej ostatniej grupie interakcje pomiędzy pierwiastkami mogą być zakłócone przez zawartość mikro- i makroelementów w łodydze, która nie jest szczególnie aktywna metabolicznie.

W analizowanych surowcach roślinnych stwierdzono 18 istotnych statystycznie, dodatnich korelacji. Najsilniejszą dodatnią korelację, o wartości współczynnika r = 0,85 zanotowano między magnezem, a stężeniem wapnia w korzeniach. Dodatnie korelacje dla pary tych makroelementów występują także w grupie owoców i ziół. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi (Konieczyński, Wesołowski, 2007; Ražić et al., 2005; Ražić et al., 2003). Synergiczne oddziaływanie pomiędzy magnezem, a stężeniem wapnia może być wynikiem przynależności do tej samej grupy układu okresowego, oraz podobieństwem wymiarów promieni jonów uwodnionych (Markert, 1993).

Duże wartości współczynnika korelacji uzyskano w kłączach dla takich par pierwiastków jak B/Fe (r = 0,64), Na/Fe (r = 0,60) i K/Fe (r = 0,63), oraz w korach dla par pierwiastków K/Fe i Zn/Fe, odpowiednio 0,71 i 0,68. W liściach, należących do najbardziej

aktywnych metabolicznie części morfologicznych roślin, należałoby spodziewać się wysokich wartości współczynnika korelacji dla analizowanych pierwiastków. W ramach niniejszej pracy istotną statystycznie korelację w liściach uzyskano dla par pierwiastków B/Fe, Na/Mg oraz Na/K. W dwóch pierwszych przypadkach pierwiastki skorelowane są ze sobą dodatnio, natomiast w ostatnim – ujemnie.

Tabela 22. Wartości współczynników korelacji liniowej (r) dla analizowanych pierwiastków w surowcach roślinnych.

Pary pierwiastków	Zioła (0,25)	Liście (0,42)	Kwiaty (0,45)	Owoce (0,30)	Korzenie (0,33)	Kłącza (0,60)	Kory (0,67)
B/K	-0,37		-0,44		0,44		
B/Mg			0,54				
B/Fe		0,49		0,35		0,64	
B/Zn			0,51				
Na/K		-0,51					
Na/Mg		0,43					
Na/Fe						0,60	
K/Mg					-0,47		-0,80
K/Ca				0,34	-0,46		
K/Fe				0,37		0,63	0,71
K/Zn					0,51		
Mg/Ca	0,32			0,67	0,85		
Mg/Fe							-0,86
Mg/Zn				0,35			
Ca/Fe				0,45			
Fe/Zn							0,68
Suma korelacji	2	3	3	6	4	3	4

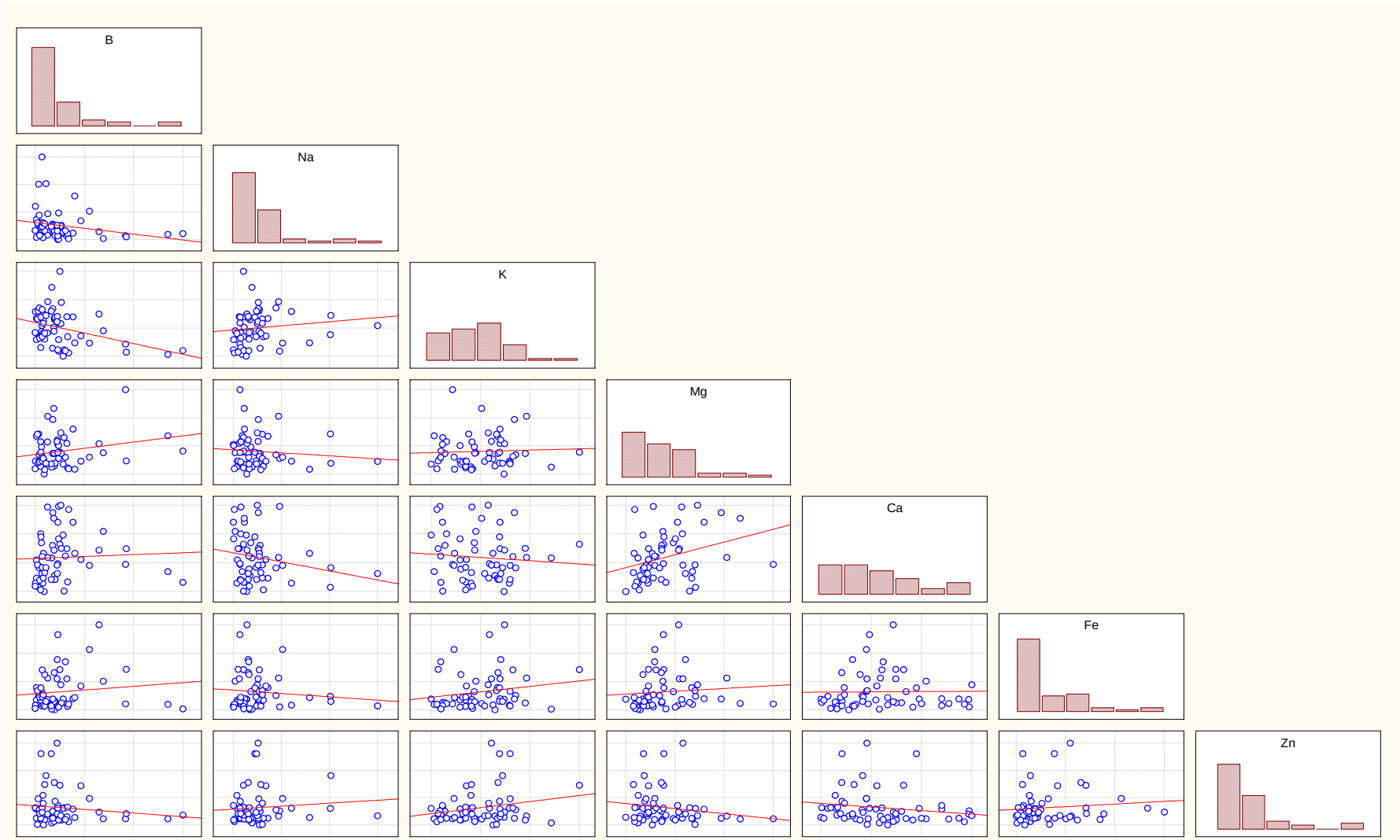
W nawiasach podano krytyczną wartość R_k
$|r| \geq R_k$ dla p = 95%

Występowanie ujemnych korelacji dla par pierwiastków może być wynikiem antagonizmu między tymi pierwiastkami. Z analizy wartości współczynników korelacji podanych w Tabeli 22 wynika, że najsilniejsze ujemne korelacje stwierdzono pomiędzy magnezem, a stężeniem potasu (r = -0,80) i żelaza (r = -0,86) w korach. Wśród

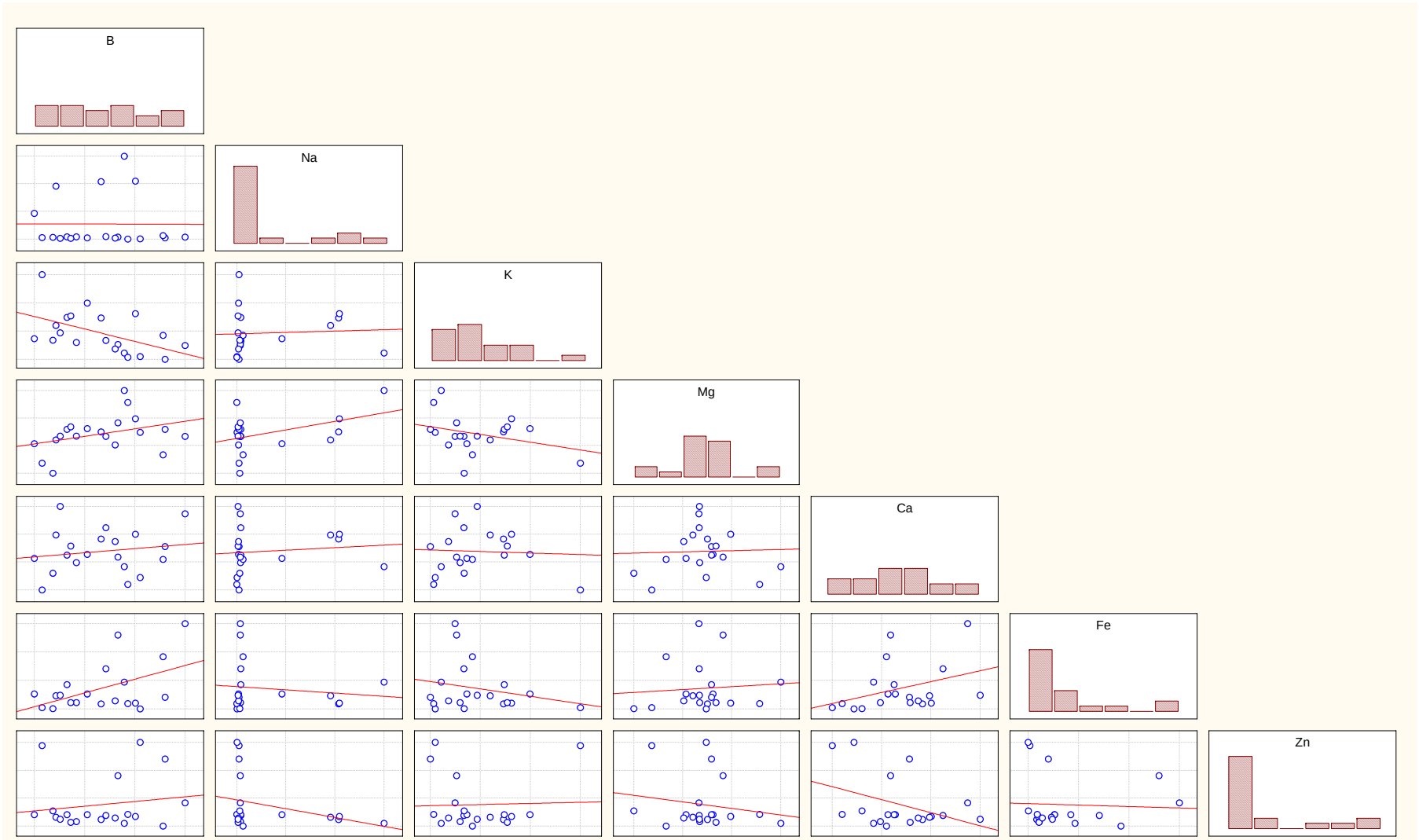
analizowanych części morfologicznych roślin jedynie owoce i kłącza charakteryzowały się brakiem istotnych statystycznie ujemnych korelacji.

Dla pięciu par pierwiastków istotne statystycznie korelacje nie występowały w ogóle. Nie zauważono zależności pomiędzy stężeniem wapnia a zawartością boru, sodu i cynku, oraz stężeniem sodu a zawartością boru i cynku.

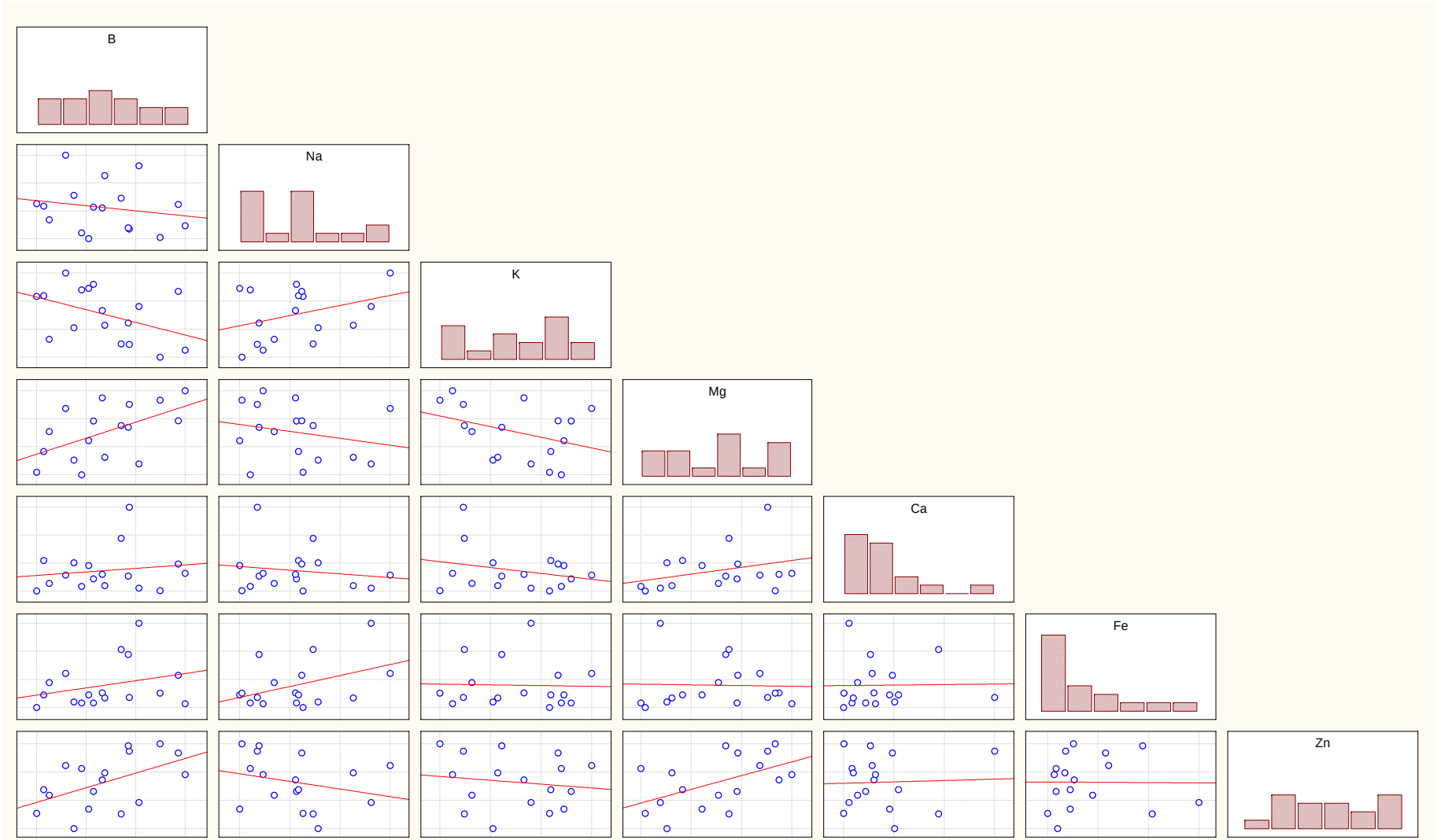
W poszukiwaniu zależności między pierwiastkami należy być świadomym, iż wiele korelacji może być zakłóconych przez obecność wyników ekstremalnych i odstających. Ponadto decydujące znaczenie może mieć pozyskiwanie do analizy materiału roślinnego w odpowiednim okresie cyklu wegetacyjnego roślin.



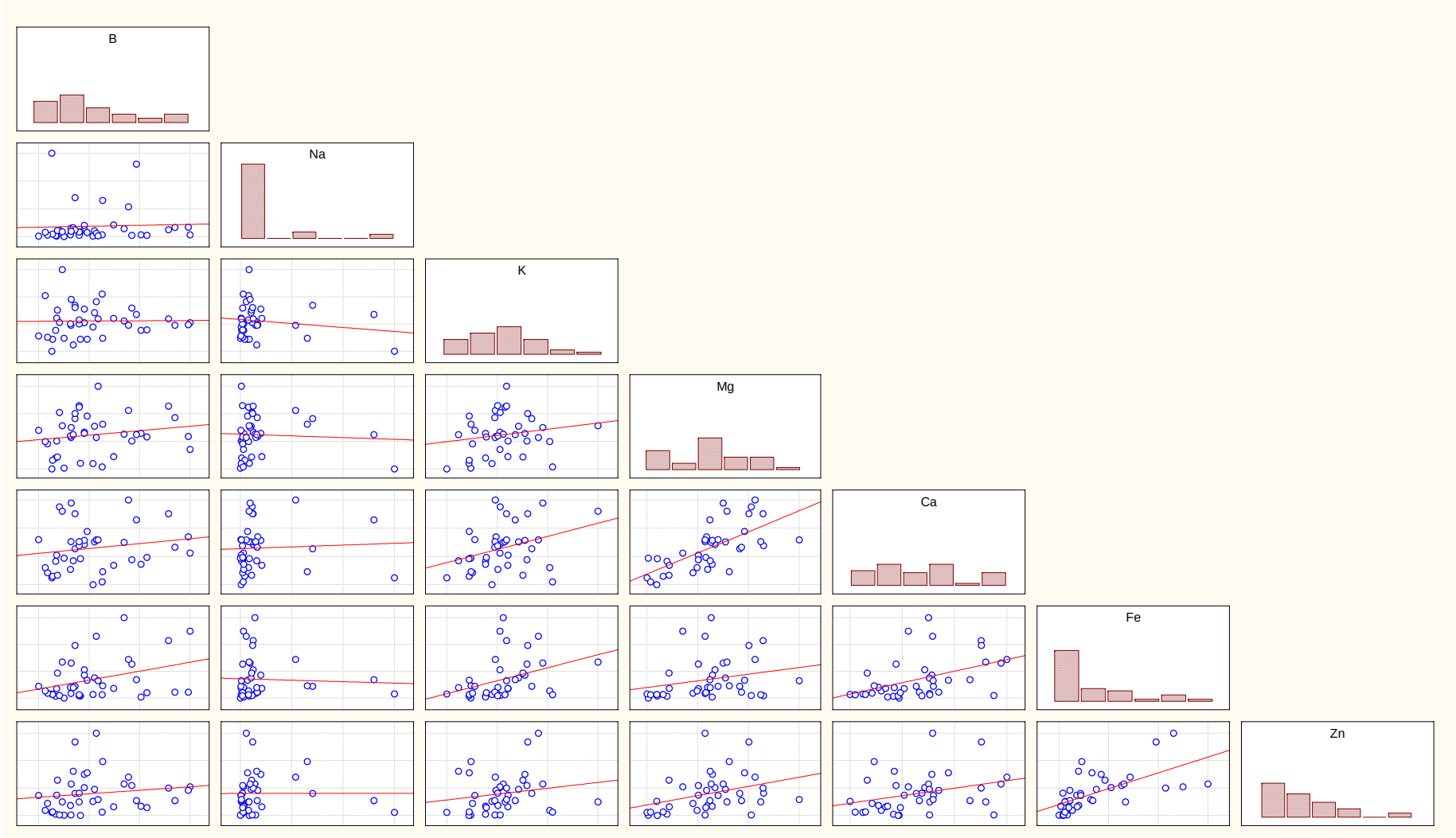
Rys. 12. Wykres macierzowy korelacji dla ziół.



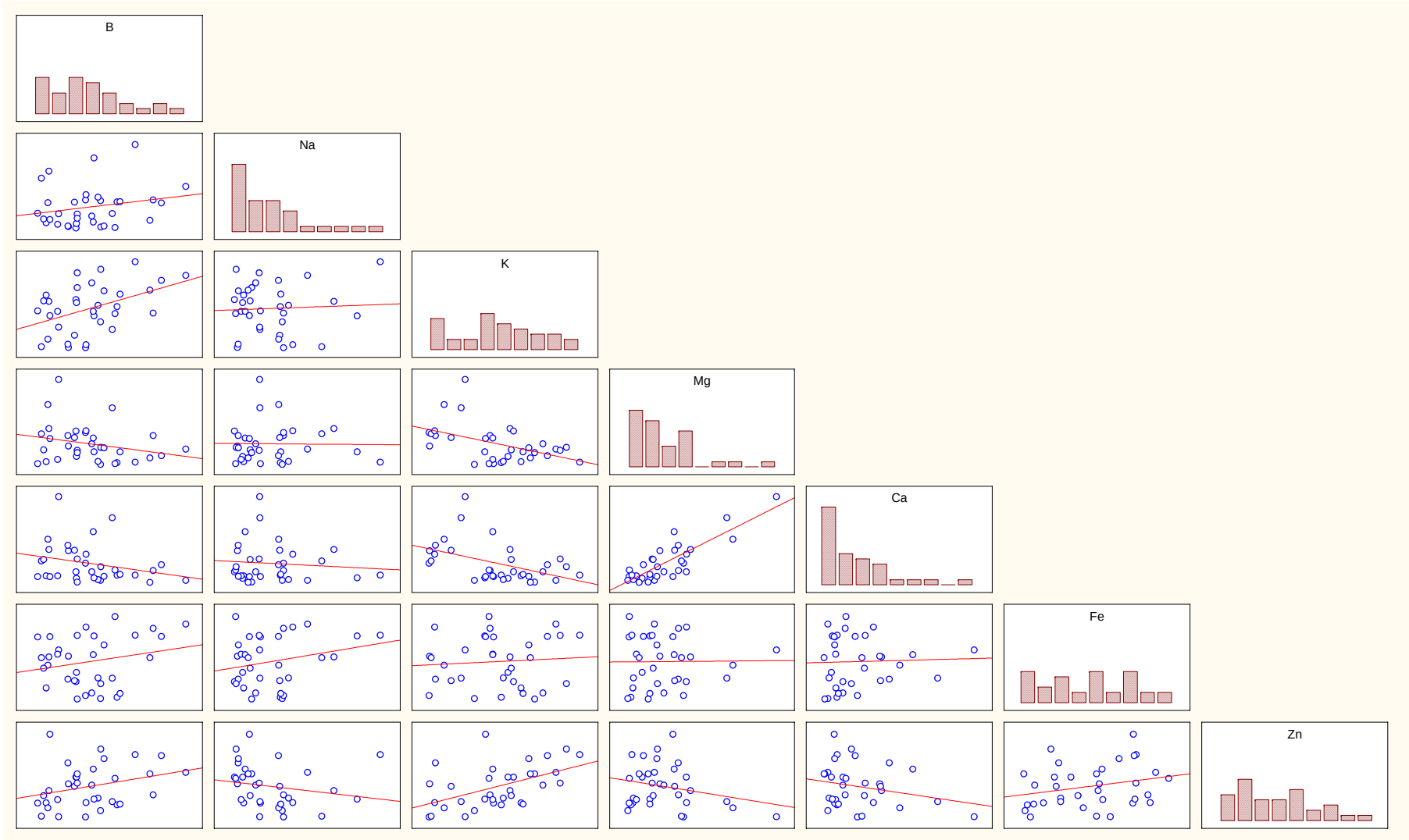
Rys. 13. Wykres macierzowy korelacji dla liści.



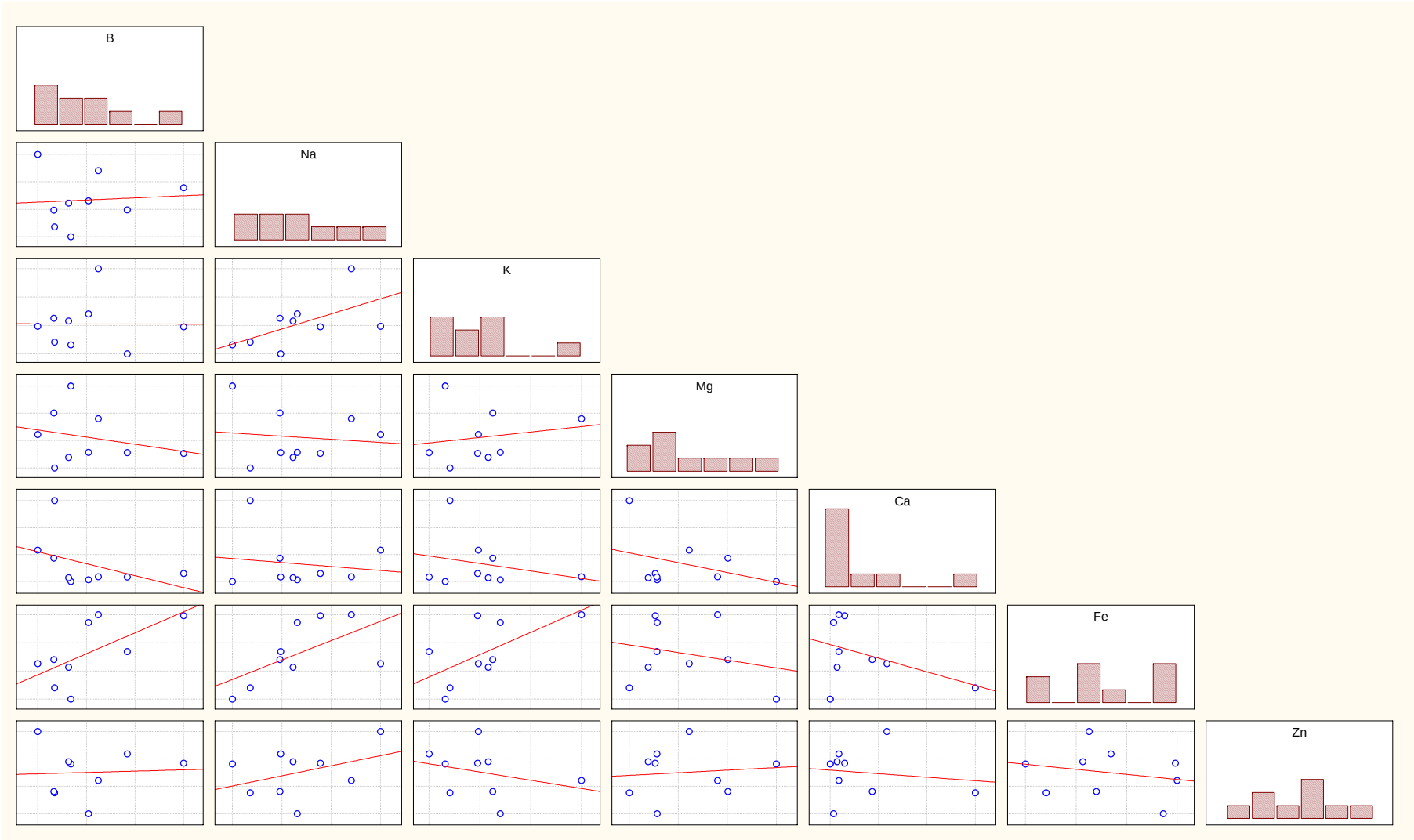
Rys. 14. Wykres macierzowy korelacji dla kwiatów.



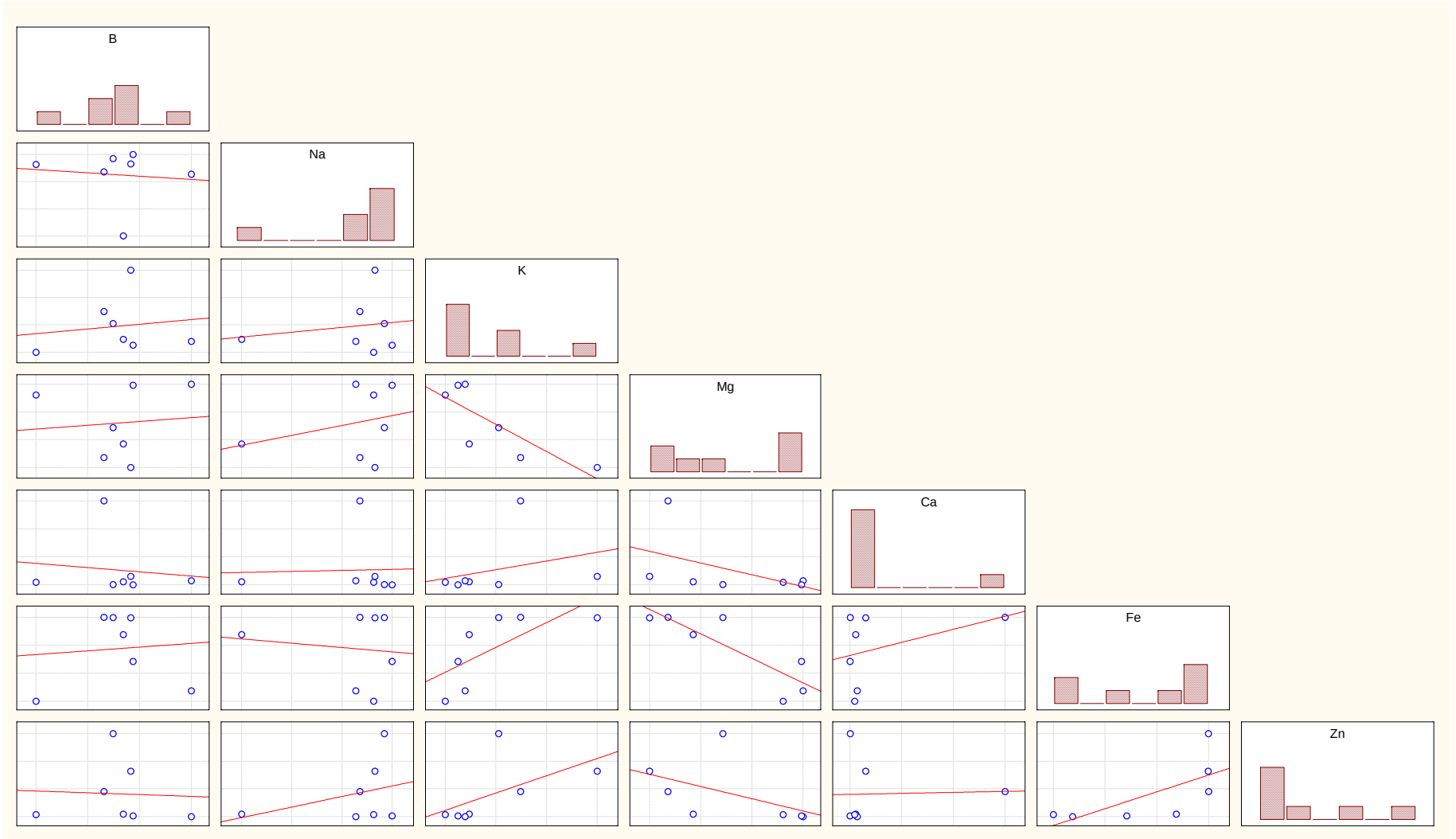
Rys. 15. Wykres macierzowy korelacji dla owoców.



Rys. 16. Wykres macierzowy korelacji dla korzeni.



Rys. 17. Wykres macierzowy korelacji dla kłączy.



Rys. 18. Wykres macierzowy korelacji dla kor.

3. ANALIZA GŁÓWNYCH SKŁADOWYCH

Wśród metod statystycznych służących do interpretacji wielowymiarowej matrycy danych doświadczalnych, bardzo przydatna jest analiza głównych składowych (komponentów) (*Principal Component Analysis,* PCA). Metoda ta, wprowadzona przez Pearson'a w roku 1901, posiada wiele zalet. Dzięki jej zastosowaniu jest możliwe przedstawienie trudnych do wyobrażenia zjawisk zachodzących w wielowymiarowej matrycy danych doświadczalnych na przejrzystych dwu- lub trójwymiarowych wykresach. Ponadto umożliwia redukcję liczby zmiennych doświadczalnych definiując nowe zmienne objaśniające, tzw. główne składowe (Dąbkowski, 2000; Otto, 1999).

W literaturze znajduje się wiele przykładów zastosowania PCA do interpretacji wyników analiz chemicznych roślin leczniczych i uzyskiwanych z nich surowców (Wesołowski et al., 2003; Wesołowski, Konieczyński, 2003; Konieczyński, Wesołowski, 2007; Suchacz, Wesołowski, 2006).

Przykładem zastosowania PCA do klasyfikacji materiału roślinnego na podstawie zawartości makro- i mikroelementów w owocach pochodzących z różnych upraw czarnej jagody (*Vaccinium corimbosus* L.), czerwonej porzeczki (*Ribes rubrum* L.), maliny (*Rubus idaeus* L.) i wiśni (*Prunus avium* L.) są także badania Plessi (Plessi et al., 1998). Przeprowadzone obliczenia PCA wykazały, że różne rodzaje owoców można łatwo zidentyfikować na podstawie poziomu zawartych w nich metali. Wskazuje to, że czynniki genetyczne determinują zawartość pierwiastków w komórce roślinnej. W przypadku pierwszej głównej składowej czynnikiem dyskryminującym badane owoce jest zawartość P, K i Ca, podczas gdy Zn i Na dla drugiej głównej składowej. Z kolei Ražić et al. (Ražić et al., 2003) w celu uzyskania pełnej informacji, którą niesie w sobie zawartość 9 pierwiastków śladowych w poszczególnych częściach morfologicznych jeżówki purpurowej (*Echinacea purpurea*), zastosowali techniki analizy głównych składowych i skupień. Przeprowadzone badania wykazały, że pierwiastki śladowe w jeżówce purpurowej są skorelowane, nie stwierdzono jednak wyraźnej różnicy w zawartości pierwiastków między zbiorami letnim i jesiennym.

Pierwsza główna składowa (PC1) jest kombinacją zmiennych charakteryzujących się największą wariancją, tzn. wyjaśnia największą część zmienności w stężeniach badanych pierwiastków. Druga główna składowa (PC2) jest natomiast kombinacją zmiennych oryginalnych pomniejszonych o tę część zmienności, którą definiowała PC1, a która ma

największą wariancję dla wszystkich funkcji liniowych tych zmiennych. W stosunku do PC1, druga główna składowa (PC2) jest ortogonalna. Kolejne główne składowe można zdefiniować w analogiczny sposób.

Zastosowanie analizy głównych komponentów do doświadczalnego zbioru danych przedstawionego w formie macierzy **D** o wymiarach **n** x **p**, gdzie **n** stanowi liczbę obserwacji (wierszy), natomiast **p** jest liczbą zmiennych (kolumn), prowadzi do obliczenia macierzy, ładunków głównych komponentów **L** (*principal component loadings*) oraz macierzy wartości głównych komponentów **F** (*principal component scores*) (Zalewski, 1985). Ładunki głównych komponentów zawarte są w macierzy **L** o wymiarach **p** x **k**, zaś wartości komponentów są zawarte w macierzy **F** o wymiarach **n** x **k**, przy czym **k** oznacza liczbę ortogonalnych komponentów głównych obliczoną dla danego zbioru. Zazwyczaj liczba głównych komponentów jest równa lub mniejsza niż liczba zmiennych doświadczalnych **p**.

W niniejszej pracy metodę głównych składowych użyto w celu interpretacji danych uzyskanych z badań nad składem pierwiastkowym surowców stosowanych w lecznictwie. Analizie poddano siedem macierzy. Próbki badanych ziół, liści, kwiatów, owoców, korzeni, kłączy i kor stanowią wiersze i nazwano je obiektami. Kolumny natomiast stanowią wyniki analiz chemicznych – średnie zawartości siedmiu analizowanych pierwiastków.

Wyniki obliczeń PCA zestawiono w Tabeli 23. Podano w niej wymiary macierzy dla badanych grup surowców oraz wartości własne i procent wariancji wyjaśnionej przez trzy pierwsze główne składowe. Z analizy tych danych wynika, iż PC1 opisuje największą część rozpatrywanej zmienności w korach (ponad 46 %), nieco mniejszą w przypadku korzeni (ponad 38 %), zaś najmniejszą w ziołach (ponad 26 %).

Tabela 23. Wymiary macierzy i wyniki obliczeń PCA dla analizowanych grup surowców.

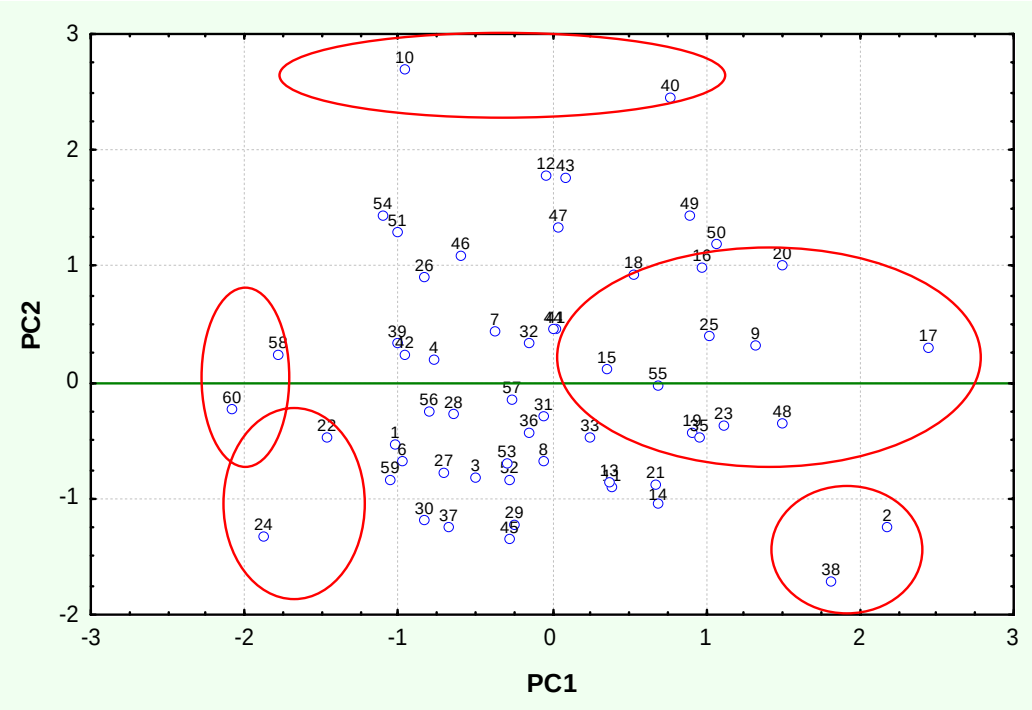
Surowiec	Wymiary macierzy n x p	Wartości własne			Wariancja [%]			Skumulowana wariancja [%]	
		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3	PC1 i PC2	PC1, PC2 i PC3
Zioła	59 x 7	1,82	1,28	1,11	26,01	18,42	15,94	44,43	60,37
Liście	20 x 7	2,15	1,61	1,29	30,71	23,03	18,44	53,74	72,19
Kwiaty	17 x 7	2,55	1,43	1,05	36,49	20,42	15,00	56,91	71,92
Owoce	40 x 7	2,62	1,13	1,02	37,48	16,24	14,63	53,72	68,36
Korzenie	34 x 7	2,68	1,37	1,17	38,36	19,60	16,76	57,96	74,73
Kłącza	9 x 7	2,58	1,43	1,32	36,93	20,54	18,96	57,47	76,43
Kory	7 x 7	3,24	1,33	1,12	46,41	19,04	16,12	65,45	81,58

W wyjaśnieniu zmienności dla grupy liści, kwiatów i kłączy wysoki udział bierze druga główna składowa (od ponad 20 do ponad 23 % wariancji). Jeśli chodzi o trzecią główną składową, to dla każdej z analizowanych grup surowców wyjaśnia ona ponad 14 % zmienności. Dla liści, kwiatów, owoców, korzeni i kłączy PC1 i PC2 opisują łącznie ponad 50 % badanej zmienności, natomiast dla kor ponad 65 %.

W ramach niniejszej pracy przedstawiono rozmieszczenie przestrzenne analizowanych próbek surowców w układzie dwuwymiarowym (PC1 vs PC2), podobnie jak wykresy prezentujące wpływ zmiennych oryginalnych na dwie pierwsze główne składowe (W1 vs W2). W celu zapewnienia czytelnej prezentacji graficznej badanych próbek na wykresach PC1 vs PC2, surowce oznaczono jedynie cyframi arabskimi, pomijając oznaczenie rodzaju surowca – He (Herba), Fo (Folium), Fl (Flos), Fr (Fructus), Ra (Radix), Rh (Rhizoma) i Co (Cortex).

3.1 PCA dla ziół

Na Rys. 19 przedstawiono rozmieszczenie przestrzenne próbek ziół w dwuwymiarowym układzie PC1 vs PC2. W prawej dolnej części wykresu znajduje się ziele piołunu (He.2) i krwawnika (He.38). Próbki te wyraźnie odbiegają od pozostałych surowców pochodzących od tych samych gatunków roślin (He.3 i He.37), ze względu na wysokie stężenie boru. W lewej, centralnej części wykresu zlokalizowane są zioła jemioły (He.58 i He.60), zróżnicowane przez pierwszą główną składową ze względu na wysokie stężenia sodu i cynku w tych surowcach. Trzeci surowiec ziela jemioły (He.59), zlokalizowany jest bliżej centralnej części wykresu ze względu na niższe poziomy cynku, potasu, sodu i magnezu w stosunku do dwóch poprzednio wymienionych surowców.



Rys. 19. Wykres PC1 względem PC2 dla ziół.

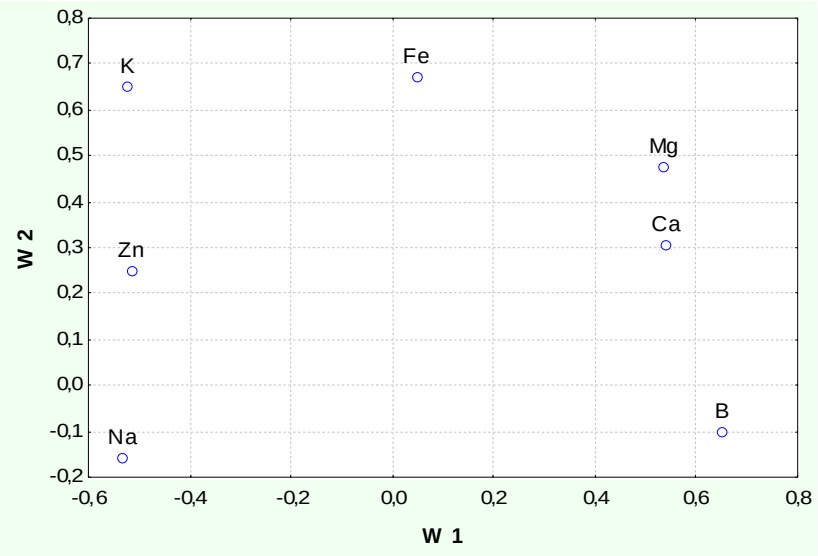
Ziele skrzypu reprezentuje sześć surowców (He.15 – He.20). Z wykresu wynika, że próbki te mają zbliżone wartości współrzędnej PC1, a jedynie próbka He.17 odbiega od pozostałych surowców należących do tego samego gatunku, przyjmując przy tym największe wartości PC1 ze względu na wysokie stężenia boru i magnezu w tej próbce.

Ziele świetlika reprezentują cztery surowce (He.21 – He.24), pochodzące z różnych zakładów zielarskich na terenie Polski. Z analizy ich rozmieszczenia na Rys. 19 wynika, że próbki te rozdzieliły się na dwie podgrupy. Pierwsza z nich, zajmująca obszar w zakresie dodatnich wartości współrzędnej PC1, zawiera surowce He.21 i He.23, o dużej zawartości wapnia i magnezu, a małej sodu. Do drugiej podgrupy, położonej na obszarze ujemnych wartości współrzędnej PC1, należą próbki He.22 i He.24, charakteryzujące się wysokimi stężeniami wyłącznie sodu.

Spośród sześciu surowców reprezentujących ziele fiołka trójbarwnego (He.52 – He.57), jeden z nich (He.54) odbiega od pozostałych próbek, przyjmując dodatnie wartości współrzędnej PC2 ze względu na wysokie stężenia cynku i żelaza. Reszta surowców fiołka trójbarwnego nie została zróżnicowana ani przez PC1, ani przez PC2, i znajduje się w centralnej części wykresu.

Najwyższe wartości drugiej głównej składowej wyróżniają ziele glistnika (He.10) i rdestu ptasiego (He.40). Pierwszy z tych surowców reprezentowany jest przez cztery próbki, zaś drugi – przez pięć próbek, pochodzących z różnych zakładów zielarskich. Analizując

rozmieszczenie tych surowców na Rys. 19 wyraźnie widać, że próbki He.10 i He.40 odbiegają od pozostałych surowców pochodzących od tych samych gatunków roślin ze względu na wysoką zawartość żelaza. Pozostałe surowce w grupie ziół nie zostały zróżnicowane przez dwie pierwsze główne składowe i zajmują centralną część wykresu. Charakteryzują się one zbliżonymi zakresami stężeń wszystkich analizowanych pierwiastków.



Rys. 20. Wykres ładunków głównych komponentów dla ziół.

Z analizy danych przedstawionych na Rys. 20 wynika, że wartości pierwszej głównej składowej determinowane są głównie przez stężenie boru oraz w mniejszym stopniu przez stężenia magnezu, wapnia, potasu, cynku i sodu, przy czym trzy ostatnie pierwiastki korelują ujemnie z wartościami PC1. Druga główna składowa jest natomiast determinowana przede wszystkim przez stężenie żelaza, a w mniejszym stopniu przez stężenie potasu, który wykazuje dodatnią korelację z wartościami PC2.

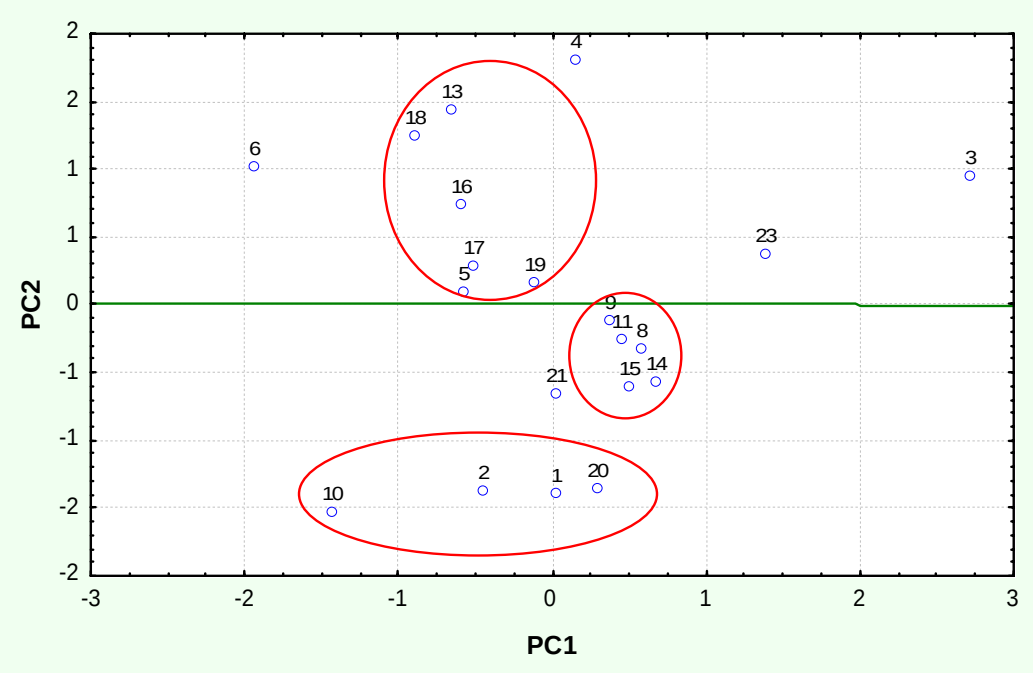
3.2 PCA dla liści

Liście mięty reprezentowane są przez dwa surowce (Fo.10 i Fo.11), pochodzące z różnych zakładów zielarskich. Analizując rozmieszczenie tych próbek na Rys. 21 można łatwo zauważyć, iż surowce te nie mają zbliżonych wartości ani pierwszej, ani drugiej głównej składowej. Wskazuje to na duże zróżnicowanie składu pierwiastkowego obu surowców. Próbka Fo.10 została zróżnicowana przez drugą główną składową ze względu na wysokie stężenie sodu, podobnie zresztą jak liście prawoślazu (Fo.1 i Fo.2) i senesu (Fo.20).

Surowce te zajmują dolną część wykresu, natomiast próbka liści mięty (Fo.11) umiejscowiona jest w jego centralnej części.

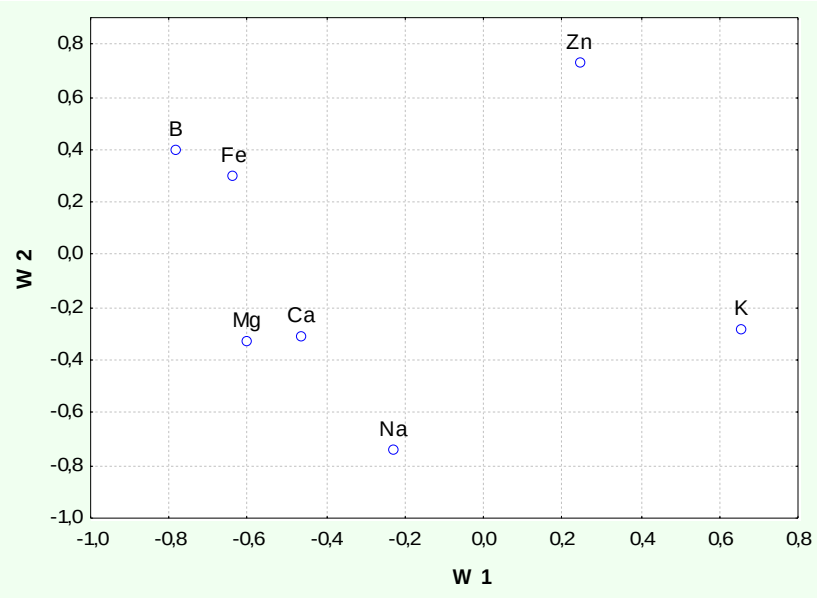
Liście podbiału reprezentowane są przez dwa surowce (Fo.5 i Fo.6), pochodzące z różnych zakładów zielarskich. Próbki te, pomimo iż pochodzą od tego samego gatunku rośliny, to jednak zostały zróżnicowane przez PC1 ze względu na wysokie stężenie żelaza i cynku w próbce Fo.6.

Podobną sytuację stwierdzono w przypadku liści brzozy (Fo.3 i Fo.4). Próbka Fo.3 została zlokalizowana w zakresie wysokich wartości PC1 ze względu na duży poziom potasu, a małą ilość magnezu i wapnia. Surowiec Fo.4 znajduje się natomiast w zakresie najwyższych wartości PC2, z powodu wysokiego stężenia cynku. Pozostałe surowce zajmują centralną część wykresu i nie zostały zróżnicowane przez PC1 i PC2.



Rys. 21. Wykres PC1 względem PC2 dla liści.

Jak wynika z przedstawionych na Rys. 22 wartości ładunków pierwszej głównej składowej, zmienność wśród liści determinuje w największym stopniu stężenie boru. W przeciwieństwie do ziół, jest ono jednak ujemnie skorelowane z wartościami PC1. W mniejszym stopniu wartości PC1 determinowane są przez stężenia żelaza i magnezu, także ujemnie skorelowanych, oraz przez stężenie potasu. Na współrzędną PC2 zdecydowany wpływ wywiera stężenie cynku oraz w mniejszym stopniu sodu, który jest ujemnie skorelowany z wartościami PC2. W małym stopniu obie główne składowe determinowane są przez stężenie wapnia.



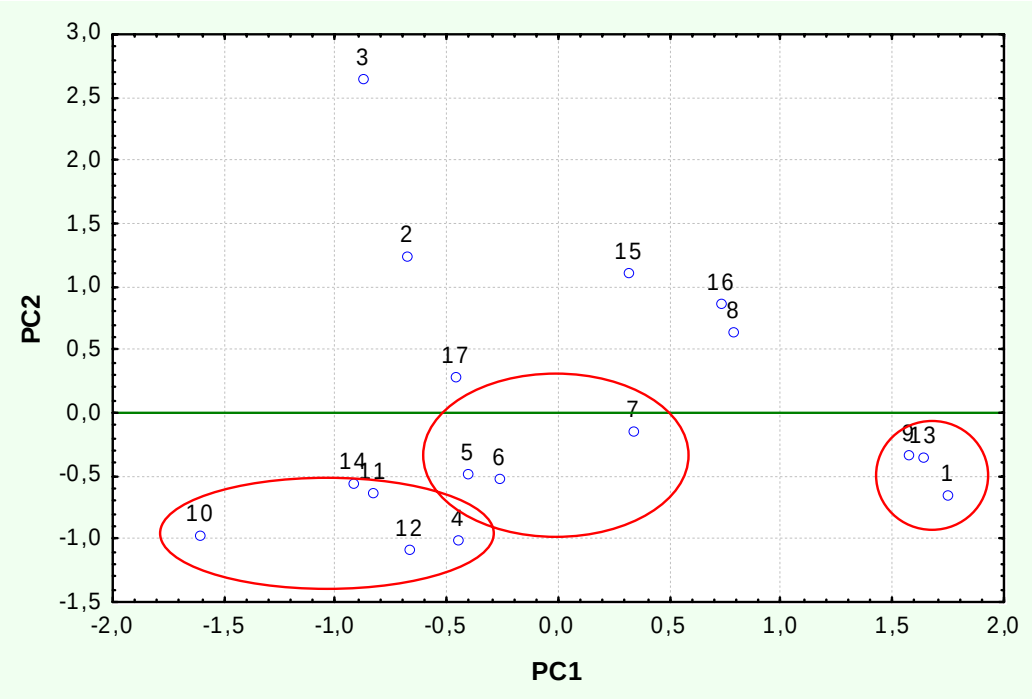
Rys. 22. Wykres ładunków głównych komponentów dla liści.

3.3 PCA dla kwiatów

Rozmieszczenie próbek kwiatów na wykresie dwuwymiarowym PC1 vs PC2 przedstawiono na Rys. 23. Najwyższe wartości współrzędnej PC2 wyróżniają kwiat kasztanowca (Fl.3), charakteryzujący się wysokim stężeniem żelaza.

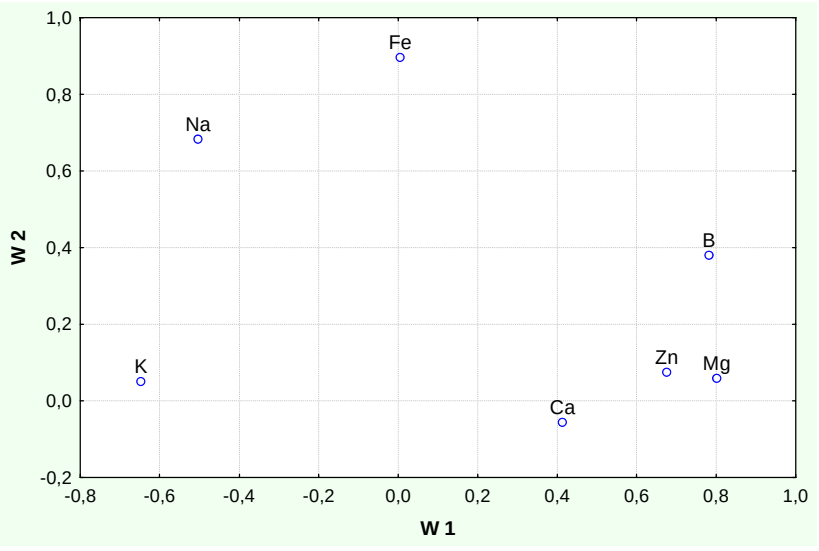
Kwiatostan kocanki reprezentowany jest przez dwa surowce (In.12 i In.13). Próbki te pochodzą z różnych zakładów zielarskich na terenie Polski i choć należą do tego samego gatunku rośliny, różnice w ich składzie pierwiastkowym są wyraźne. Pierwszy z tych surowców (In.12), znajduje się w obszarze ujemnych wartości współrzędnej PC1, razem z kwiatem dziewanny (Fl.10) i lawendy (Fl.4). Surowce te zostały zróżnicowane przez drugą główną składową ze względu na wysokie stężenie potasu i wapnia. Druga próbka kwiatostanu kocanki (In.13) zlokalizowana jest w prawej dolnej części wykresu. Podobnie jak kwiat głogu (Fl.1) i wiązówki (Fl.9), odróżnia się od pozostałych surowców wysokim stężeniem magnezu i cynku. Surowce te posiadają bardzo zbliżone wartości zarówno pierwszej jak i drugiej głównej składowej.

Próbki kwiatostanu lipy (In.14 i In.15) odznaczają się różnymi wartościami współrzędnych PC1 i PC2. Surowiec (In.14) zlokalizowany jest w lewej dolnej części wykresu ze względu na wysoką zawartość sodu. Druga próbka kwiatostanu lipy (In.15), znacznie uboższa w ten makroelement, zajmuje centralną część wykresu.



Rys. 23. Wykres PC1 względem PC2 dla kwiatów.

Z analizy danych przedstawionych na Rys. 24 wynika, że pierwiastki takie jak magnez, bor, cynk i potas mają bardzo duży udział w determinowaniu wartości pierwszej głównej składowej. Należy jednak pamiętać, że potas jest ujemnie skorelowany z PC1. Główny zaś ciężar ładunku PC2 w kwiatach jest zdeterminowany przede wszystkim przez stężenie żelaza, a w mniejszym stopniu przez stężenie sodu. Podobnie jak w przypadku liści, niewielki wpływ na obie główne składowe wywiera wapń.



Rys. 24. Wykres ładunków głównych komponentów dla kwiatów.

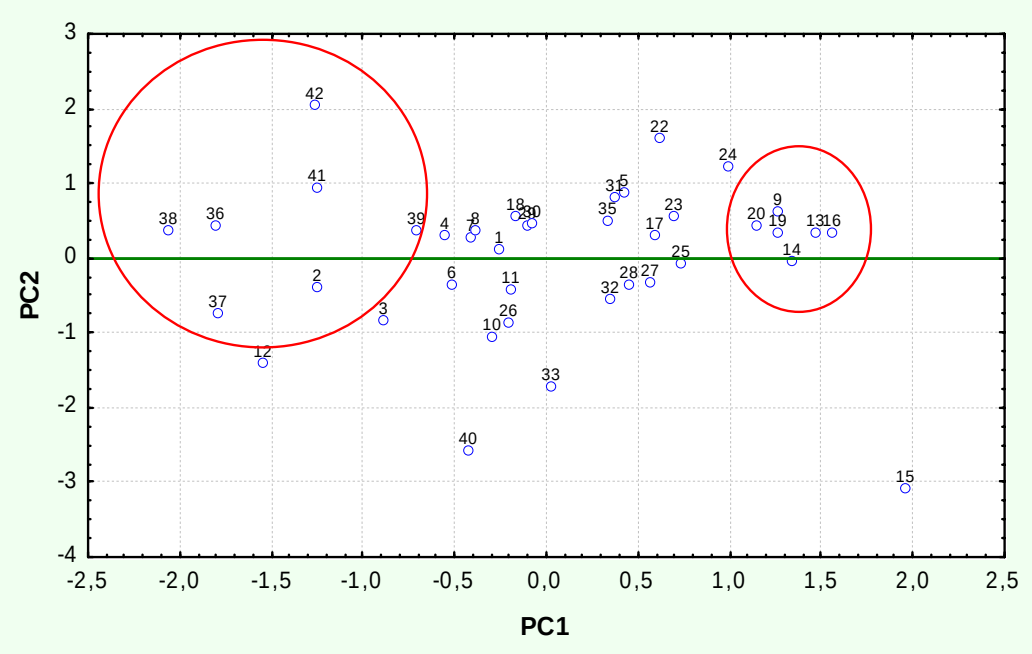
3.4 PCA dla owoców

Jak wynika z analizy Rys. 25, przedstawiającego rozmieszczenie próbek owoców w dwuwymiarowym układzie PC1 vs PC2, najwyższe wartości pierwszej głównej składowej wyróżniają owoce borówki czernicy (Fr.15), charakteryzujące się wysokim stężeniem sodu.

Surowce pochodzące od tego samego gatunku botanicznego w większości przypadków charakteryzują się podobnymi wartościami współrzędnych PC1 i PC2, co wskazuje na zbliżony skład pierwiastkowy. Przykładem mogą być próbki owoców jałowca (Fr.13 i Fr.14), lub maliny (Fr.19 i Fr.20), zlokalizowane w prawej, centralnej części wykresu.

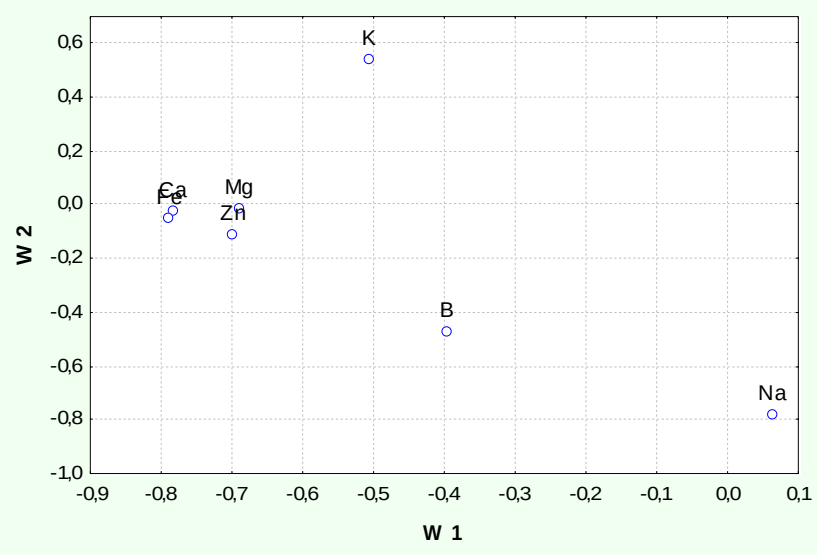
Szyszki chmielu reprezentowane są przez siedem surowców (St.36 – St.42), pochodzących z różnych zakładów zielarskich. Zlokalizowane są w prawej, górnej części wykresu. Próbki te cechuje podobny skład pierwiastkowy, z wyjątkiem jednej próbki St.40. Została ona zróżnicowana przez drugą główną składową ze względu na wysokie stężenie sodu i boru.

Surowce owoców kopru włoskiego (Fr.11 i Fr.12) charakteryzują się podobnymi wartościami współrzędnej PC2. Próbka Fr.11 zlokalizowana jest w centralnej części wykresu, zaś próbka Fr.12 – w lewej, dolnej części wykresu, co spowodowane jest dużą ilością wapnia i cynku w tym surowcu. Pozostałe surowce nie zostały zróżnicowane przez dwie pierwsze główne składowe i zajmują centralną część wykresu. Charakteryzują je zbliżone zakresy stężeń wszystkich analizowanych pierwiastków.



Rys. 25. Wykres PC1 względem PC2 dla owoców.

Z analizy wartości ładunków głównych składowych przedstawionych na Rys. 26 wynika, że wartości pierwszej głównej składowej są zdeterminowane ujemnie głównie przez wysokie stężenia wapnia, żelaza, magnezu i cynku, natomiast główny ciężar ładunku PC2 w owocach jest zdeterminowany pierwiastkami takimi jak sód i potas, przy czym sód koreluje ujemnie z wartościami PC2. Bor jest natomiast pierwiastkiem, który w podobnym stopniu wpływa na obie główne składowe, korelując z nimi ujemnie.



Rys. 26. Wykres ładunków głównych komponentów dla owoców.

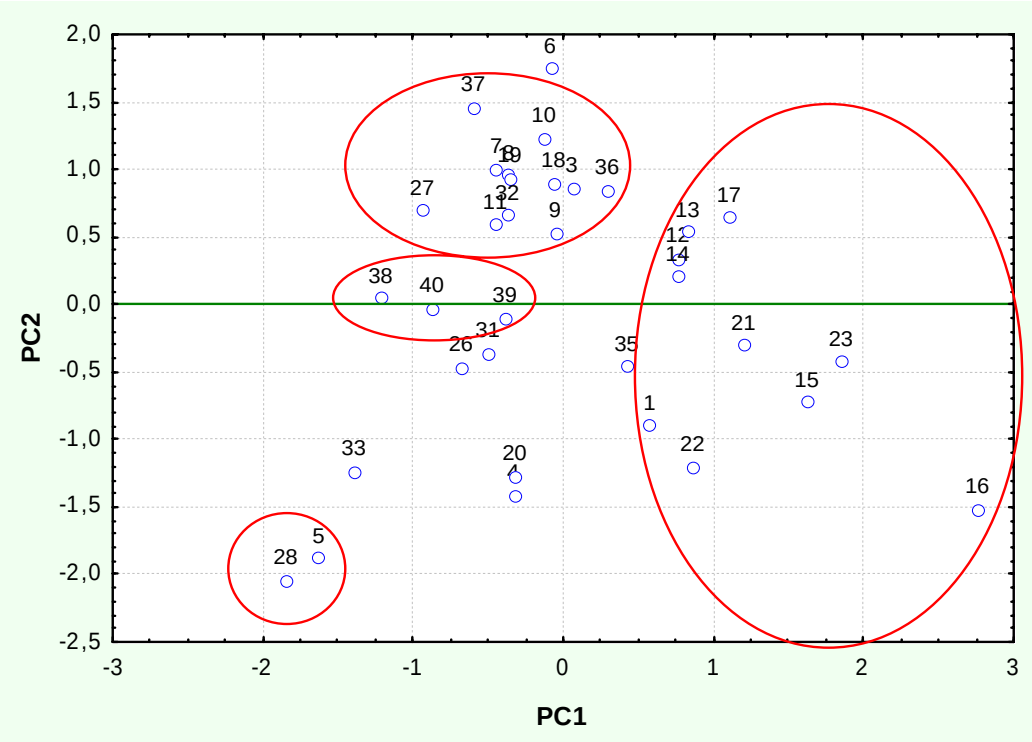
3.5 PCA dla korzeni

Na Rys. 27 przedstawiono rozmieszczenie przestrzenne próbek analizowanych korzeni w dwuwymiarowym układzie PC1 vs PC2. W obszarze najbardziej ujemnych wartości zarówno pierwszej, jak i drugiej głównej składowej, znajdują się korzenie arcydzięgla (Ra.5) i żywokostu (Ra.28), charakteryzujące się dużą zawartością przede wszystkim sodu i żelaza.

Korzeń lukrecji reprezentują cztery surowce (Ra.14 – Ra.17). Zlokalizowane są one w prawej, centralnej części wykresu za wyjątkiem próbki Ra.16, która została zróżnicowana przez pierwszą główną składową ze względu na wysoką zawartość wapnia i magnezu w tym surowcu. W prawej części wykresu znajdują się również surowce korzeni wilżyny (Ra.21 – Ra.23), odznaczające się zbliżonymi wartościami współrzędnych PC1 i PC2.

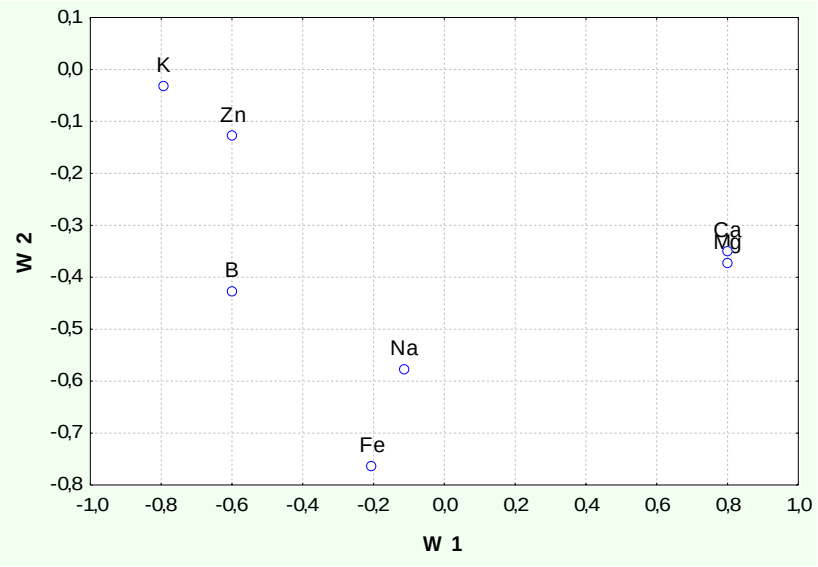
Korzeń kozłka reprezentowany jest przez pięć surowców (Ra.36 – Ra.40), pochodzących z różnych zakładów zielarskich. Trzy z nich (Ra.38, Ra.39 i Ra.40) zlokalizowane są w centralnej części wykresu. Charakteryzują się wysokim stężeniem żelaza i posiadają zbliżone wartości współrzędnych PC1 oraz PC2. Pozostałe dwa korzenie kozłka

(Ra.36 i Ra.37) znajdują się w górnej części wykresu i wyróżniają się wyższym stężeniem sodu w porównaniu z pozostałymi surowcami, pochodzącymi od tego samego gatunku rośliny. Pozostałe surowce należące do grupy korzeni nie zostały zróżnicowane ani przez pierwszą, ani przez drugą główną składową i zajmują centralną część wykresu.



Rys. 27. Wykres PC1 względem PC2 dla korzeni.

Analiza wartości ładunków głównych składowych przedstawionych na Rys. 28 wskazuje, że wartości PC1 są determinowane głównie przez stężenia wapnia i magnezu, oraz ujemnie skorelowane stężenie potasu, a w mniejszym stopniu cynku i boru. Natomiast wartości PC2 determinowane są przede wszystkim przez stężenie żelaza i w mniejszym stopniu sodu. Oba pierwiastki korelują ujemnie z wartościami PC2.

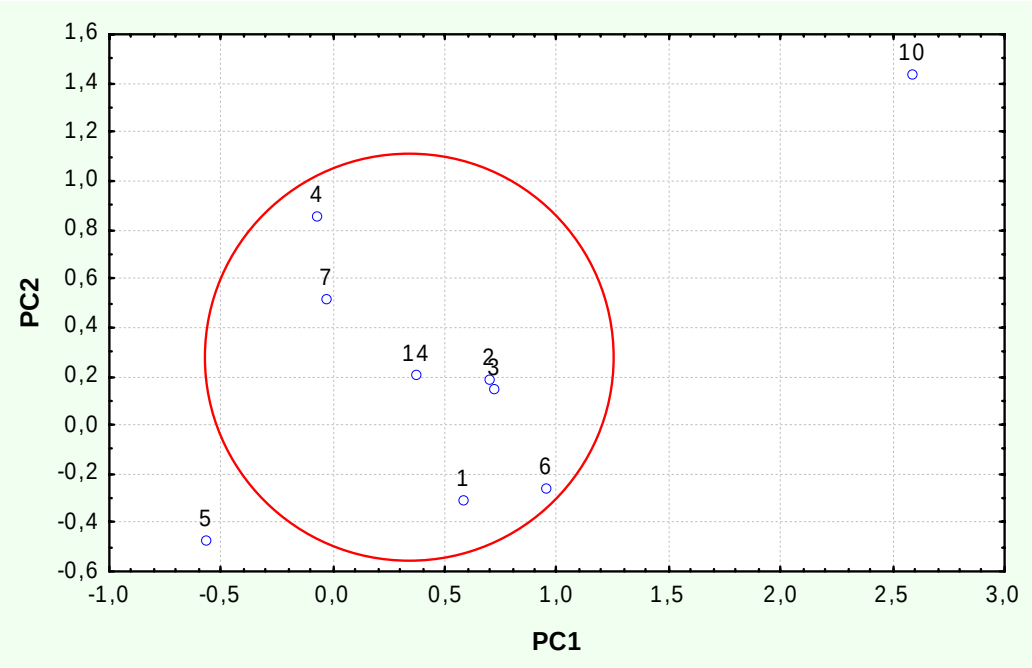


Rys. 28. Wykres ładunków głównych komponentów dla korzeni.

3.6 PCA dla kłączy

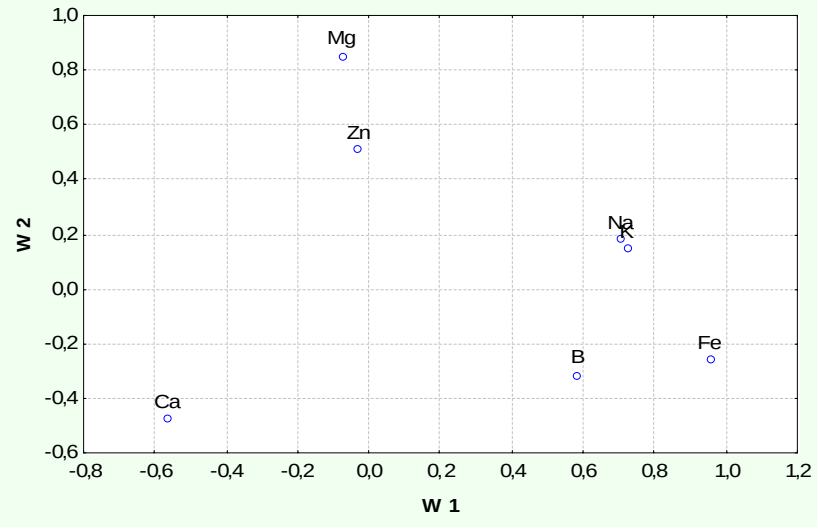
Graficzna interpretacja przedstawionego na Rys. 29 rozmieszczenia przestrzennego próbek kłączy w dwuwymiarowej przestrzeni wskazuje, że w prawym, górnym obszarze wysokich wartości PC1 zlokalizowany jest pojedynczy surowiec kłącza tataraku (Rh.10), charakteryzujący się wysoką zawartością sodu.

Kłącze perzu reprezentowane jest przez siedem surowców (Rh.1 – Rh.7), pochodzących z różnych zakładów zielarskich na terenie Polski. Zajmują one lewą, dolną część wykresu i mieszczą się w przedziale wartości PC1 od -0,1 do 1,0. Wyjątek stanowi jedynie próbka Rh.5, która z powodu wysokiego stężenia boru znajduje się przy najbardziej ujemnych wartościach pierwszej jak i drugiej głównej składowej.



Rys. 29. Wykres PC1 względem PC2 dla kłączy.

Analiza przedstawionych na Rys. 30 wartości ładunków głównych składowych wykazała, że na zmienność wśród kłączy największy wpływ wywiera stężenie żelaza. Pierwiastek ten w decydującym stopniu wyznacza wartość PC1. Istotny wpływ na rozmieszczenie surowców wzdłuż osi PC1 wywiera także stężenie sodu i potasu, oraz w mniejszym stopniu boru. Na wartości współrzędnej PC2 zdecydowany wpływ ma stężenie magnezu i w mniejszym stopniu cynku. Wapń, podobnie jak w przypadku liści i kwiatów, nie wywiera większego wpływu na rozmieszczenie przestrzenne analizowanych próbek.

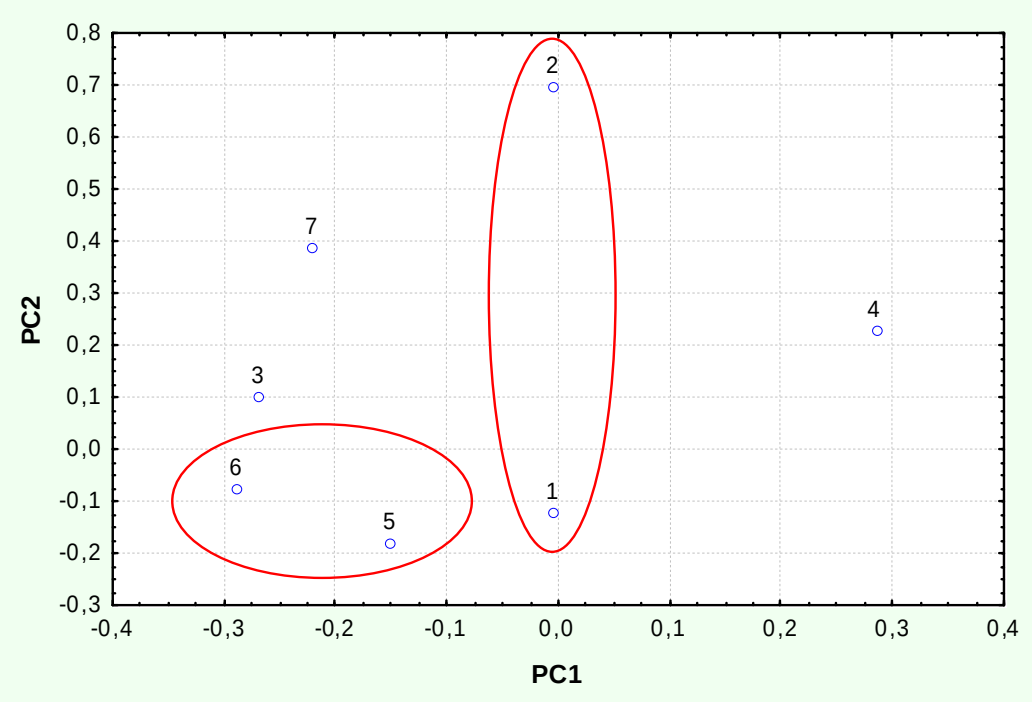


Rys. 30. Wykres ładunków głównych komponentów dla kłączy.

3.7 PCA dla kor

Rozmieszczenie próbek kor przedstawione w dwuwymiarowym układzie PC1 i PC2 na Rys. 31 jest najprostsze do interpretacji wśród rozpatrywanych grup surowców. Być może przyczyną tego jest niewielka liczba analizowanych próbek. Odzwierciedleniem tej sytuacji jest sumaryczna wartość wariancji wyjaśnianej dla kor przez dwie pierwsze główne składowe – 65,45 %. Pierwsza zmienna ma zdecydowany wpływ na lokalizację kory dębu (Co.4). Jest to jedyny surowiec spośród analizowanych kor, który znajduje się w zakresie dodatnich wartości pierwszej głównej składowej.

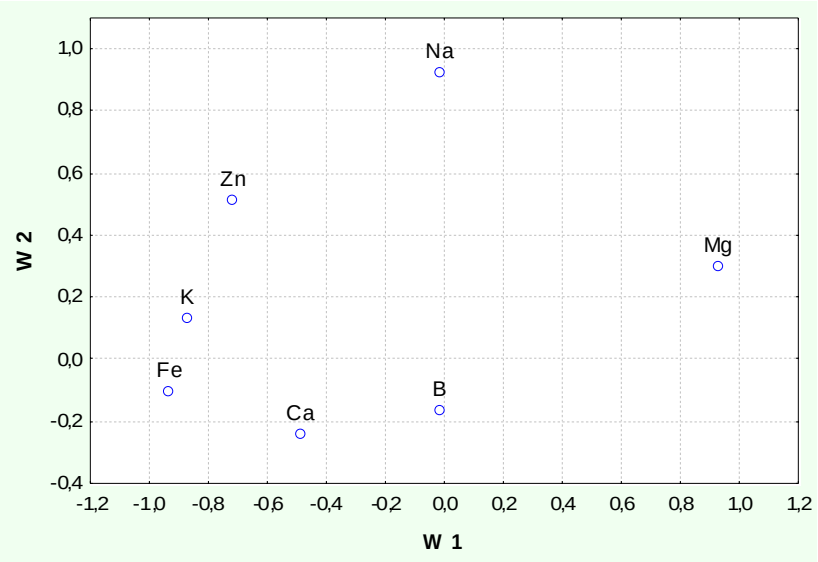
Korę kruszyny reprezentują trzy surowce (Co.1 – Co.3). Próbki te, pomimo że pochodzą od tego samego gatunku rośliny, zostały zróżnicowane przez drugą główną składową ze względu na różnicę zawartości sodu w trzech surowcach, kora Co.2 zawiera prawie 4-razy tyle sodu co próbki Co.1 i Co.3. Prawą dolna część wykresu zajmują surowce kory wierzby (Co.5 i Co.6), charakteryzujące się podobnymi wartościami współrzędnych PC1 i PC2.



Rys. 31. Wykres PC1 względem PC2 dla kor.

Analizując wartości ładunków głównych składowych na Rys. 32, uwidacznia się istotny wpływ magnezu oraz ujemnie skorelowanego żelaza, potasu i cynku na zróżnicowanie analizowanych próbek kor wzdłuż osi PC1. Na rozkład próbek kor wzdłuż osi PC2 istotny

wpływ ma natomiast stężenie sodu. Bor, podobnie jak w przypadku owoców, jest ujemnie skorelowany z oboma głównymi komponentami, i nie wywiera istotnego wpływu na rozmieszczenie surowców w przestrzeni dwuwymiarowej.



Rys. 32. Wykres ładunków głównych komponentów dla kor.

4. ANALIZA SKUPIEŃ

Analiza skupień (*Cluster Analysis*, CA) obejmuje szereg metod służących do odkrywania i tworzenia przejrzystych struktur graficznych z danych obserwacji. Termin ten po raz pierwszy został wprowadzony w pracy Tryon w roku 1939 (Semmar et al., 2005; Yücel, Demir, 2004; Einax et al., 1997).

Bezpośrednim punktem wyjścia do prowadzenia analizy skupień są odległości lub podobieństwa występujące pomiędzy badanymi obiektami (Semmar et al., 2005). Można je poszukiwać za pomocą technik hierarchicznych i niehierarchicznych. W obu przypadkach istnieje możliwość wyboru metod aglomeracyjnych lub strategii dzielących. Wybierając metody aglomeracyjne, obiekty traktowane jako jednoelementowe skupienia, łączone są ze sobą w kolejne skupienia na podstawie wartości funkcji podobieństwa. Oznacza to, że im większe podobieństwo wykazują obiekty, tym wcześniej są ze sobą połączone. Strategie dzielące natomiast są metodami polegającymi na dzieleniu wyjściowego zbioru obiektów na dwa podzbiory, a następnie każdego z uzyskanych podzbiorów na dwa kolejne, itd. Każdy taki podział prowadzi do wyodrębnienia dwóch różnych rozłącznych podzbiorów

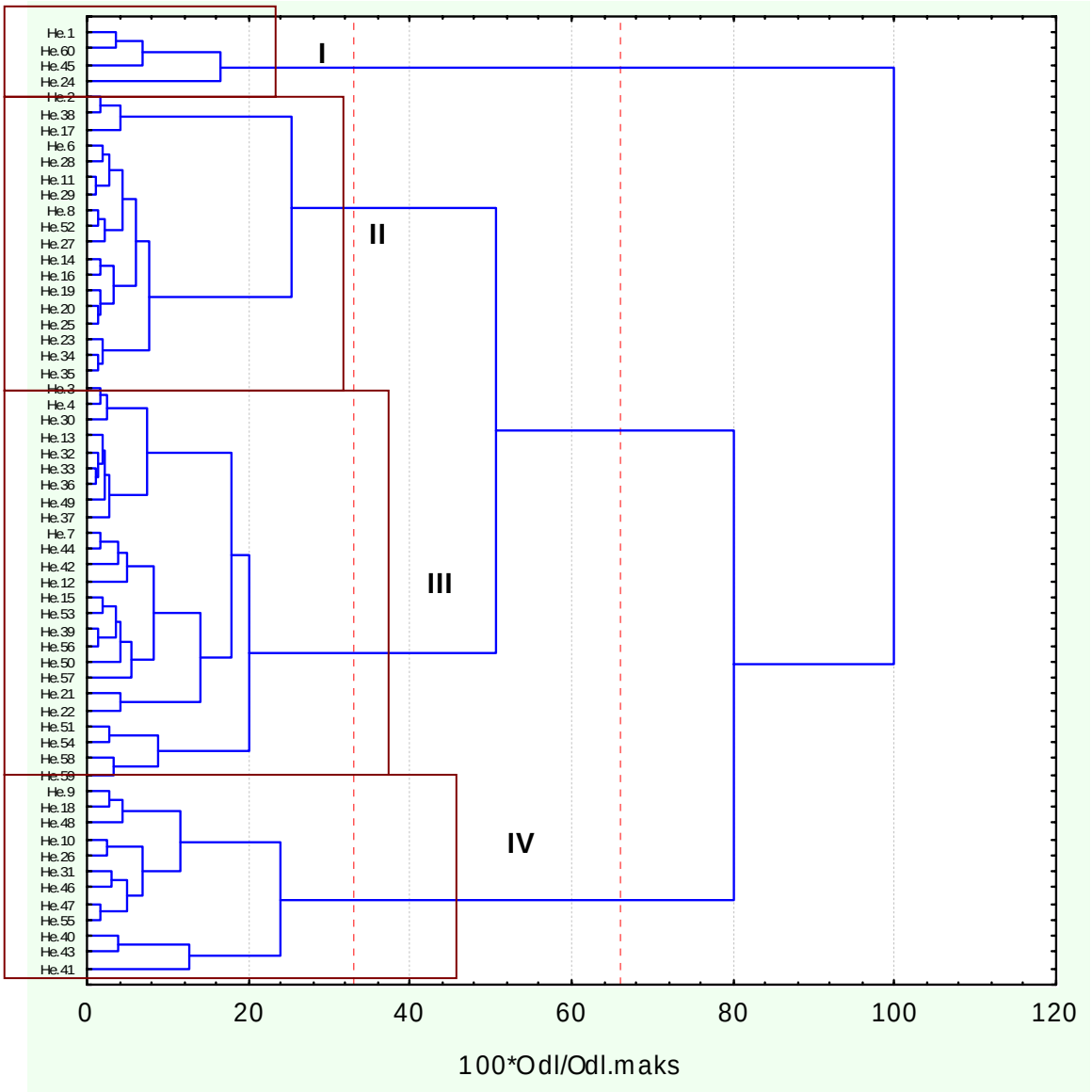
grupowanych obiektów. Dzielenie zostaje zakończone w chwili, gdy dalszy podział doprowadza do wyodrębnienia podzbiorów, które nie są dostatecznie różne. Wynik skupiania hierarchicznego przedstawiany jest graficznie w formie tzw. dendogramu. Jest to diagram przypominający swym wyglądem drzewko.

W ramach niniejszej pracy zastosowano metodę Warda jako metodę aglomeracyjną. Służy ona do oszacowania odległości pomiędzy skupieniami, wykorzystując podejście analizy wariancji. Inaczej ujmując, metoda ta zmierza do minimalizacji sumy kwadratów odchyleń dowolnych dwóch skupień, które mogą zostać sformowane na każdym etapie. Metoda ta jest bardzo efektywna, choć zmierza do tworzenia skupień o małej wielkości. Jako miarę odległości zastosowano odległość euklidesową, czyli odległość geometryczną w przestrzeni wielowymiarowej. Jest to najczęściej wybierany typ odległości. Miara ta pozwala na czytelną interpretację odległości między obiektami. Im mniejsze odległości występują między skupieniami, tym surowce wchodzące w skład tych skupień wykazują większe podobieństwo pod względem składu ilościowego pierwiastków.

W obliczeniach techniką analizy skupień wykorzystano te same macierze danych, którymi posłużono się w analizie głównych składowych. We wszystkich dendogramach, względną miarę odległości wyrażono w procentach odległości maksymalnej, natomiast determinację ważnych skupień określono z użyciem indeksu Sneatha na poziomie 33 i 66 % maksymalnej miary odległości, co zaznaczono na Rys. 33–46 za pomocą linii przerywanych.

4.1 Analiza skupień dla surowców roślinnych

Na Rys. 33 przedstawiono dendogram obrazujący wynik obliczeń techniką analizy skupień dla ziół. Wynika z niego, że próbki ziół zostały podzielone na cztery skupienia.



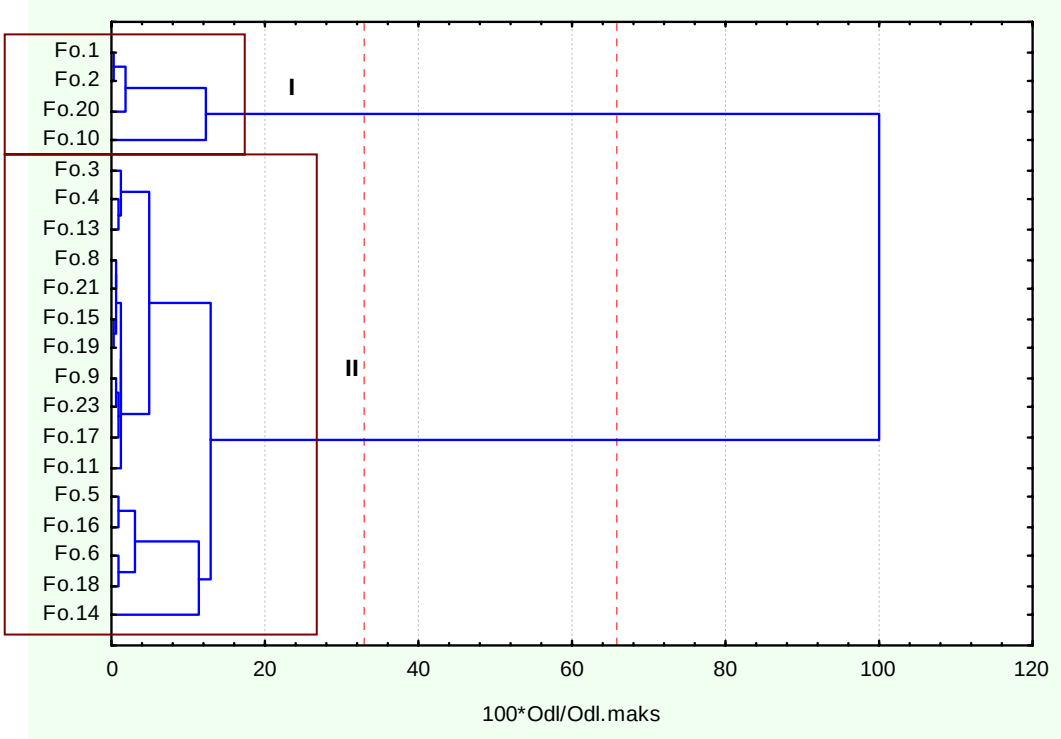
Rys. 33. Dendogram dla ziół.

Skupienie I zostało połączone z pozostałymi surowcami w maksymalnej odległości. W jego skład wchodzi ziele bylicy bożego drzewka (He.1), jemioły (He.60), ruty (He.45) i świetlika (He.24), dla których wspólnym mianownikiem jest większa zawartość sodu i cynku. Porównując z wynikami PCA przedstawionymi na Rys. 19, próbki te mieszczą się w wąskim przedziale wartości PC2, od -0,25 do -1,25.

Skupienia II i III połączone są ze sobą w odległości nie przekraczającej 66 % odległości maksymalnej, co wskazuje że surowce wchodzące w skład tych grup mają najbardziej zbliżoną zawartość pierwiastków w porównaniu z próbkami skupienia I i IV. Ostatnie skupienie – IV, zostało utworzone z dwunastu surowców, o największej zawartości żelaza. Trzy próbki ziela rdestu ptasiego (He.40, He.41 i He.43) są najbardziej odległe od

pozostałych surowców z grupy IV, zapewne ze względu na przynależność do tego samego gatunku botanicznego.

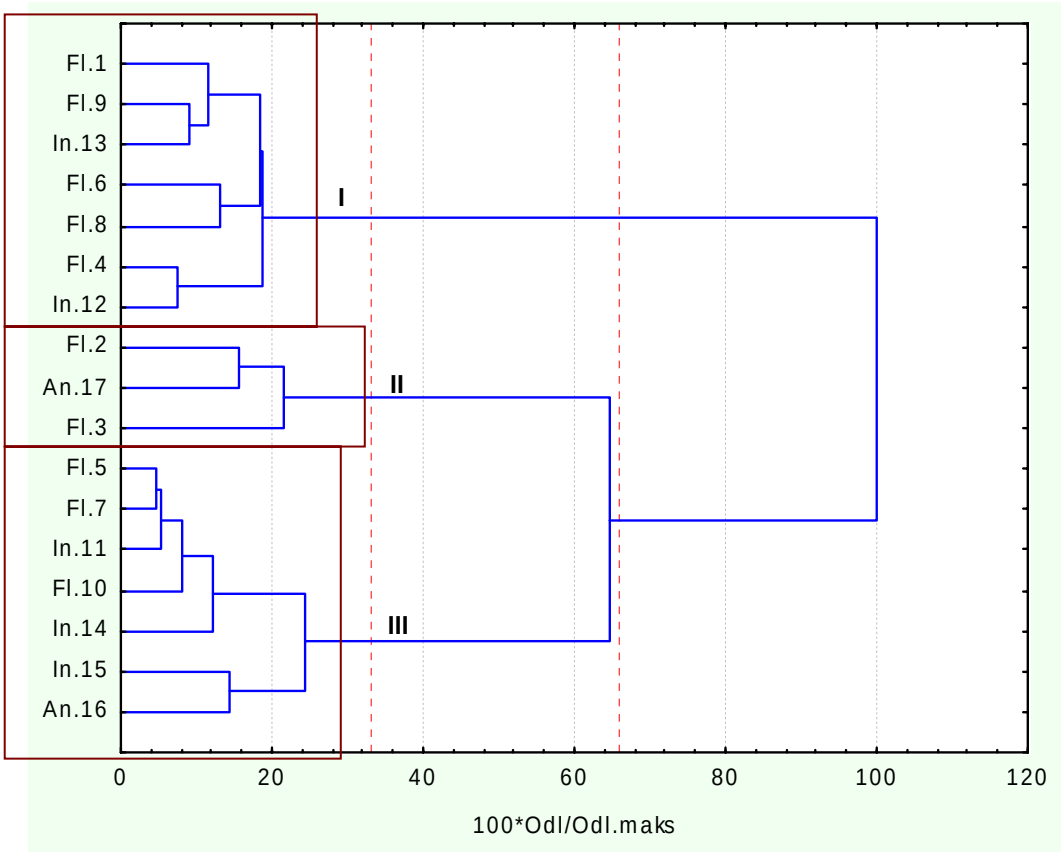
Na Rys. 34 przedstawiono dendogram dla liści. Widoczne są na nim dwa skupienia o wiązaniu poniżej 33 % odległości maksymalnej. Utworzone przez liście prawoślazu (Fo.1 i Fo.2), senesu (Fo.20) i mięty (Fo.10) skupienie I zostało połączone z pozostałymi surowcami w maksymalnej odległości, co związane jest z większą zawartością sodu i magnezu w tych surowcach. Na Rys. 21 przedstawiającym wyniki obliczeń PCA z łatwością można odnaleźć te próbki, bowiem odróżniają się od pozostałych surowców tym, że osiągają najniższe wartości drugiej głównej składowej. Surowce należące do skupienia II natomiast różnią się nieznacznie między sobą, co związane jest ze zbliżonym składem pierwiastkowym tych próbek.



Rys. 34. Dendogram dla liści.

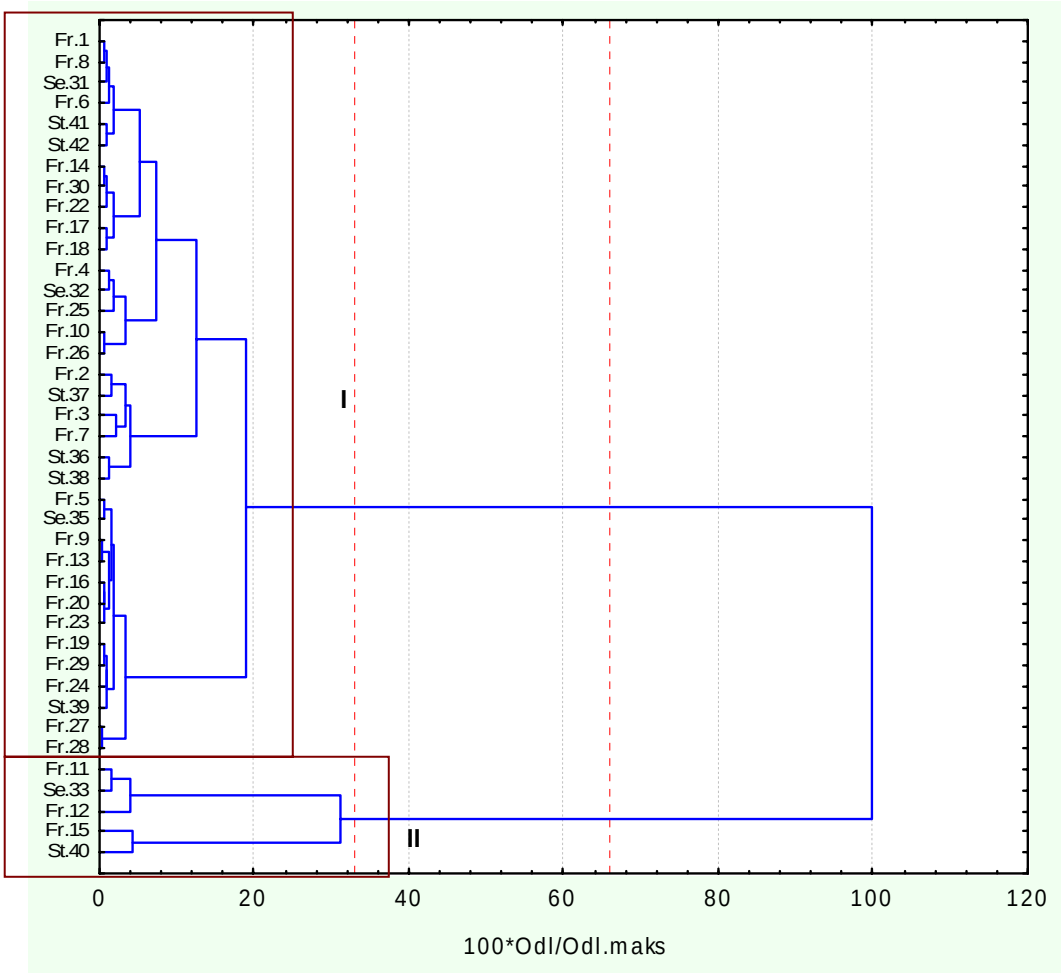
Próbki kwiatów przedstawione na Rys. 35 zostały sklasyfikowane do trzech skupień o wiązaniu poniżej 33 % odległości maksymalnej. Skupienie I, najbardziej odległe od pozostałych surowców, obejmuje próbki o większej zawartości boru i cynku. Można tu wyróżnić kwiaty wiązówki (Fl.8 i Fl.9), głogu (Fl.1), bzu czarnego (Fl.6), lawendy (Fl.4) oraz kwiatostany kocanki (In.12 i In.13). Skupienie II tworzą kwiaty rumianku (Fl.2), kasztanowca

(Fl.4) i koszyczka rumianku (An.17) o największej zawartości sodu. Pozostałe próbki kwiatów, o większej zawartości potasu i wapnia tworzą skupienie III.



Rys. 35. Dendogram dla kwiatów.

Analiza dendogramu przedstawionego na Rys. 36 wykazała, że wśród próbek owoców widoczne są tylko dwa skupienia o wiązaniu poniżej 33 % odległości maksymalnej. Mniej liczne skupienie II, najbardziej odległe od pozostałych surowców, utworzyły próbki o największej zawartości sodu. Do grupy tej należą owoce kopru włoskiego (Fr.11 i Fr.12), borówki czernicy (Fr.15), nasiona lnu (Se.33) oraz szyszki chmielu (St.40). Na dwuwymiarowym wykresie PC1 vs PC2 (Rys. 25) surowce te leżą w obszarze ujemnych wartości drugiej głównej składowej. Skupienie I natomiast tworzą próbki, położone w większości przypadków w obszarze dodatnich wartości PC2, zawierające większe ilości potasu, żelaza, wapnia, magnezu i cynku.

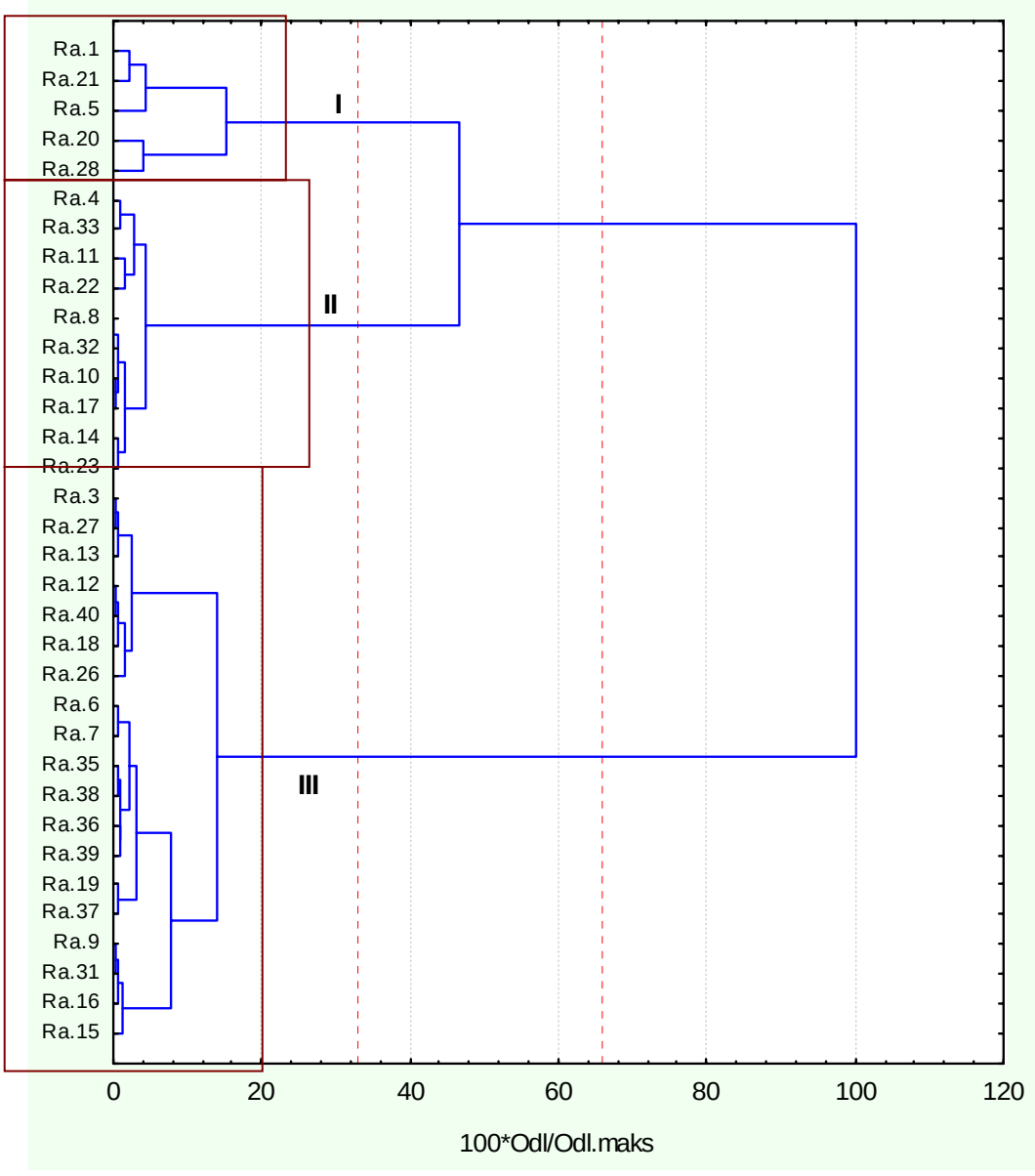


Rys. 36. Dendogram dla owoców.

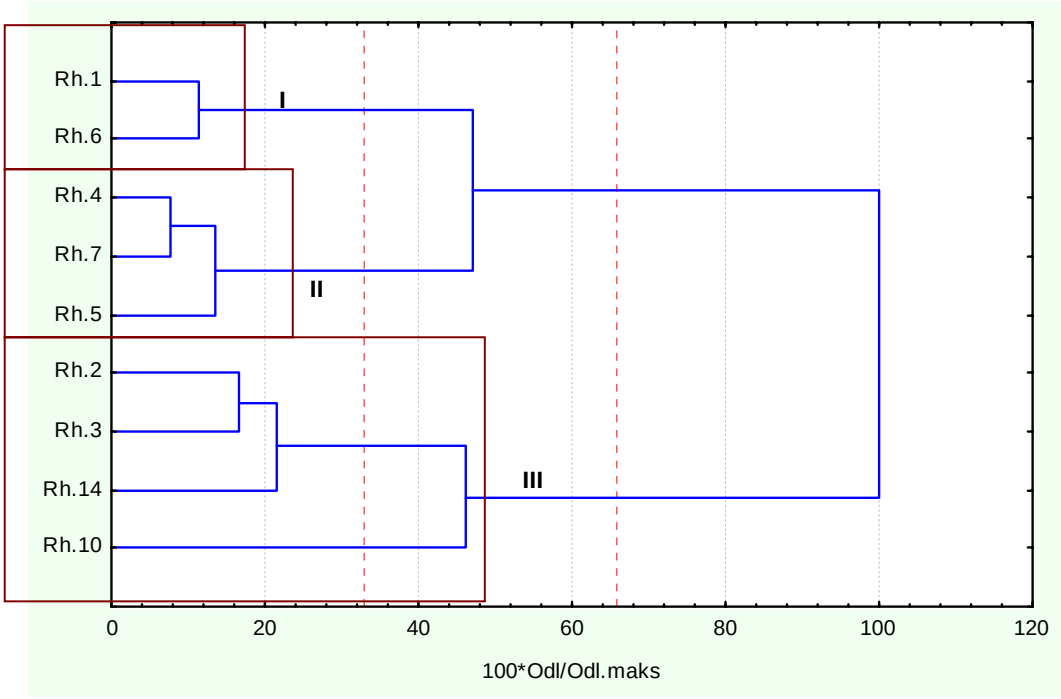
Wśród przedstawionych na Rys. 37 próbek korzeni, można wskazać trzy skupienia na poziomie poniżej 33 % odległości maksymalnej. Pierwsze skupienie zostało utworzone przez korzenie prawoślazu (Ra.1), wilżyny (Ra.21), łopianu (Ra.5), lubczyka (Ra.20) i żywokostu (Ra.28), czyli surowców o większej zawartości przede wszystkim sodu i w mniejszym stopniu żelaza. Skupienie II tworzą próbki korzeni o dużej zawartości boru i w mniejszym stopniu sodu. Wyróżnić tu można korzenie cykorii (Ra.8, Ra.10 i Ra.11), lukrecji (Ra.14 i Ra.17), mniszka (Ra.32 i Ra.33), prawoślazu (Ra.4) oraz wilżyny (Ra.22 i Ra.23). Pozostałe surowce tworzące skupienie III są najbardziej odległe od pozostałych próbek ze względu na większą ilością cynku i magnezu w tych surowcach.

Przedstawione na Rys. 38 próbki kłączy zostały zgrupowane w trzy skupienia, przy czym dwa z nich znajdują się na poziomie poniżej 33 % odległości maksymalnej, natomiast trzecie skupienie powstało na poziomie powyżej 33 % odległości maksymalnej. Skupienia I i II zostały utworzone przez próbki kłączy perzu, pochodzące z różnych zakładów zielarskich na terenie Polski. Skupienie I zostało utworzone przez surowce pochodzące z firmy Kawon

(Gostyń) – Rh.1 i Herbapol (Lublin) – Rh.6, natomiast w skład skupienia II wchodzą próbki kłączy perzu z Herbaluxu (Warszawa) – Rh.4 i Rh.5 oraz z zakładu Boguccy (Kraków) – Rh.7. Skupienie III zostało utworzone przez surowce o większej zawartości potasu oraz sodu i w mniejszym stopniu żelaza. Do skupienia tego należą kłącza perzu (Rh.2 i Rh.3) pochodzące z zakładu zielarskiego Labofarm (Starogard Gdański), oraz kłącza tataraku (Rh.10) z Herbapolu (Lublin) i imbiru (Rh.14) z firmy Boguccy (Kraków).

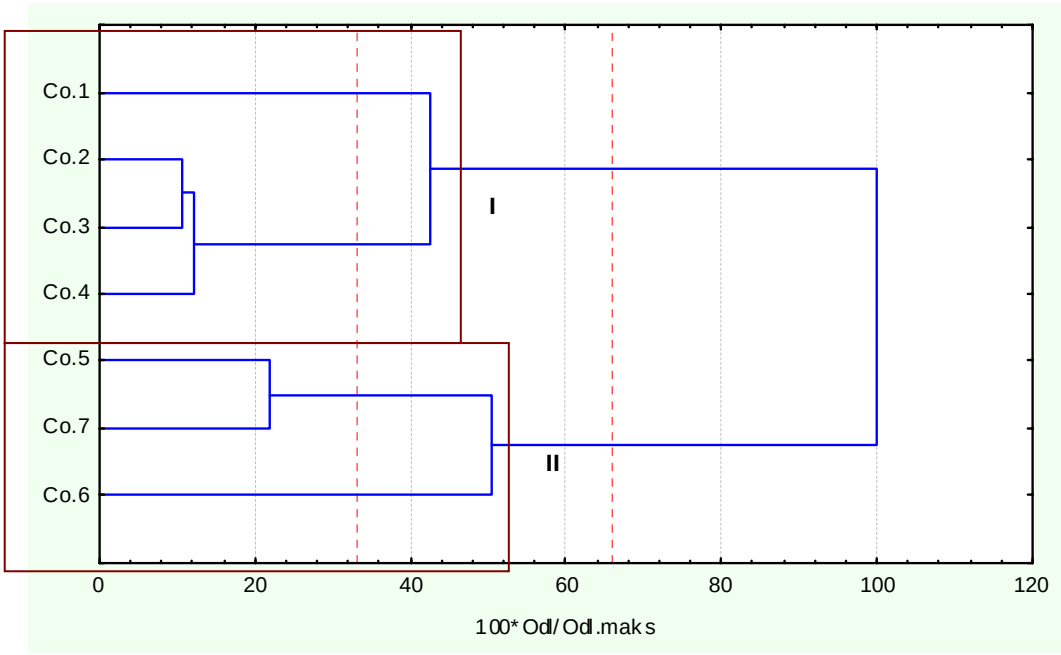


Rys. 37. Dendogram dla korzeni.



Rys. 38. Dendogram dla kłączy.

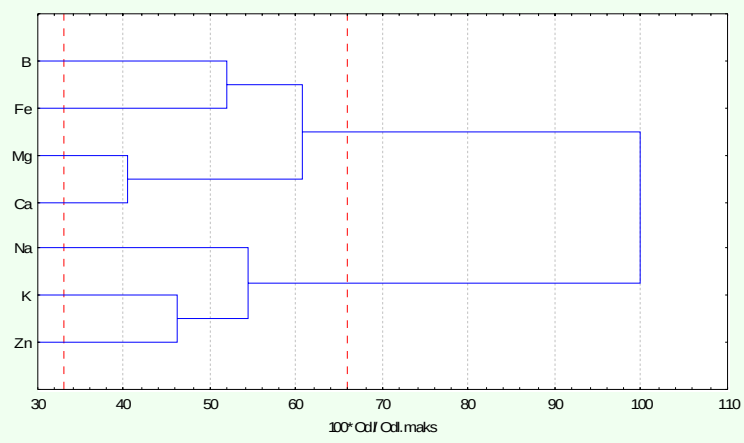
Jak przedstawia Rys. 39, dla kor zostały utworzone dwa skupienia na poziomie wiązania poniżej 66 % odległości maksymalnej. Do skupienia I należą kory kruszyny (Co.1 – Co.3) i dębu (Co.4), surowce o małej zawartości potasu, żelaza i cynku. Skupienie II zawiera surowce o wyższej zawartości wymienionych pierwiastków i o większej wariancji. Do skupienia tego zostały włączone kory wierzby (Co.5 i Co.6) oraz kaliny (Co.7).



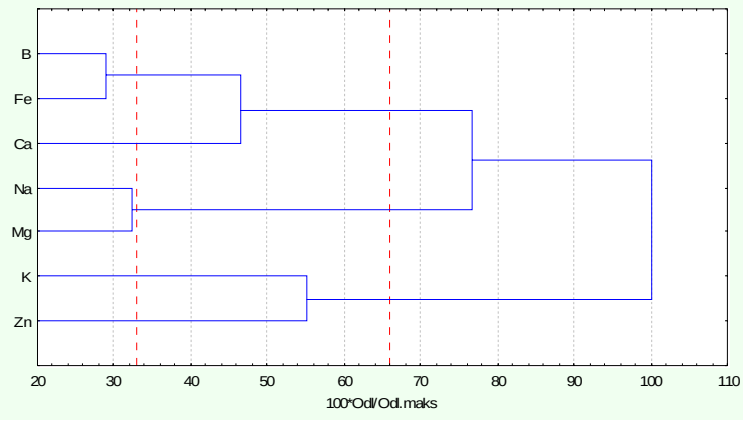
Rys. 39. Dendogram dla kor.

4.2 Analiza skupień dla pierwiastków

Analizę skupień zastosowano także do grupowania pierwiastków w poszczególnych częściach morfologicznych analizowanych roślinnych surowców leczniczych. Jako miarę odległości wybrano odległość 1-r Pearsona, opartą m.in. na wartościach współczynnika korelacji, oraz zastosowano metodę Warda. Interpretacja przedstawionych na Rys. 40–46 wyników dowodzi, że analiza skupień uzupełnia w pewien sposób wyniki analizy korelacji, tym samym potwierdzając informacje na temat zależności między analizowanymi pierwiastkami. Na ten fakt wskazują skupienia utworzone na najniższym poziomie wiązania, opisujące często pary pierwiastków, które charakteryzują wysokie wartości współczynników korelacji. Dla przykładu, dla kor para pierwiastków K/Fe wykazywała współczynnik korelacji r = 0,71. Wartość ta była najwyższa w tej grupie i wiązanie pomiędzy wymienionymi pierwiastkami powstało w najmniejszej odległości, co można zauważyć analizując Rys. 46.

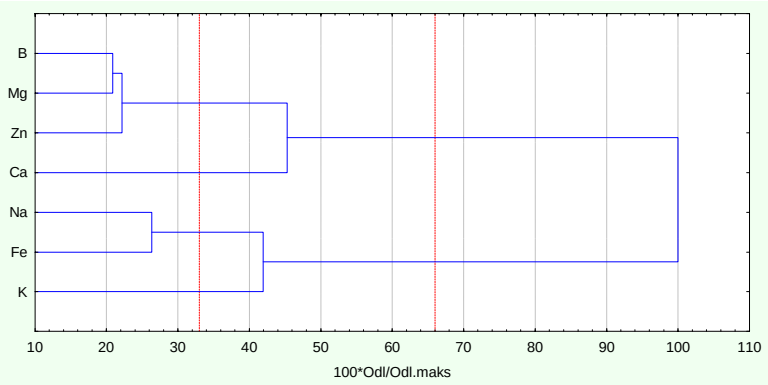


Rys. 40. Dendogram dla pierwiastków w ziołach.

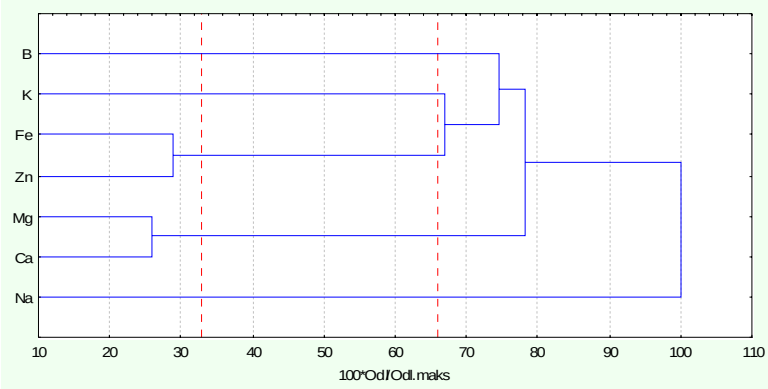


Rys. 41. Dendogram dla pierwiastków w liściach.

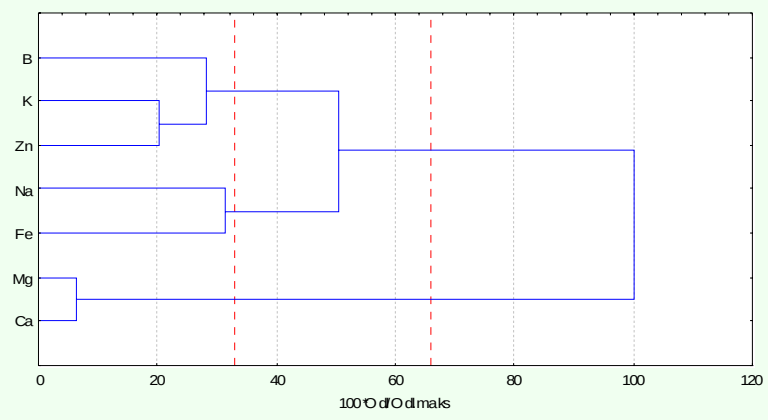
Podobna sytuacja występuje również w przypadku innych surowców, i tak np. w owocach dla pary Mg/Ca (r = 0,67), w korzeniach dla pary Mg/Ca (r = 0,85) i K/Zn (r = 0,51), w kłączach dla pary B/Fe (r = 0,64), w kwiatach dla pary B/Mg (r = 0,54). We wszystkich tych przypadkach wiązania powstały na najniższym poziomie odległości maksymalnej.



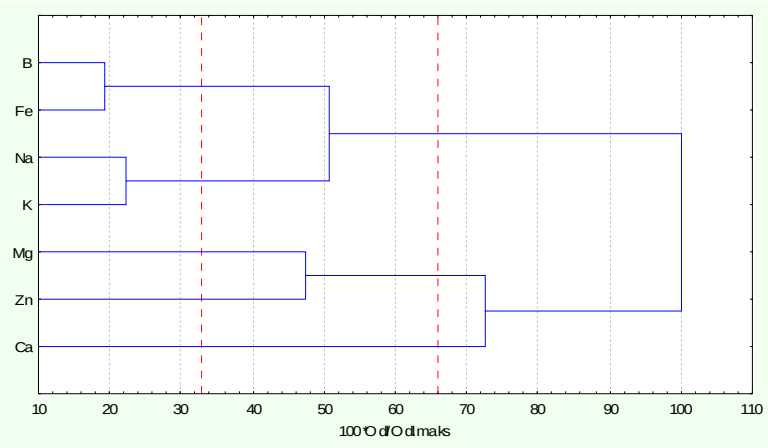
Rys. 42. Dendogram dla pierwiastków w kwiatach.



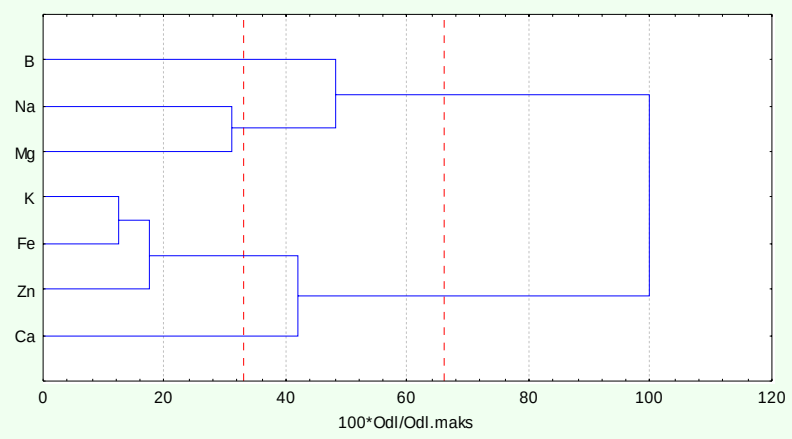
Rys. 43. Dendogram dla pierwiastków w owocach.



Rys. 44. Dendogram dla pierwiastków w korzeniach.



Rys. 45. Dendogram dla pierwiastków w kłączach.



Rys. 46. Dendogram dla pierwiastków w korach.

Analiza korelacji wykazała ujemne wartości współczynnika korelacji pomiędzy pierwiastkami znajdującymi się w różnych skupieniach i powiązanych ze sobą powyżej 66 % odległości maksymalnej. Dla przykładu, w korzeniach pierwiastki takie jak magnez i wapń (Rys. 44), jeśli korelowałyby (Tabela 22) z pozostałymi pierwiastkami, to tylko ujemnie (K/Mg, K/Ca). Podobną sytuację można zauważyć również w innych grupach surowców.

Wiązania utworzone na niskim poziomie odległości świadczą o istnieniu pewnych zależności pomiędzy pierwiastkami. Czasami może być to zależność prostoliniowa, niekiedy w przypadkach, gdy analiza korelacji nie wykazała zależności liniowej, a w dendogramie widoczne jest skupienie na niskim poziomie odległości, wówczas może to wskazywać na istnienie związku między pierwiastkami o charakterze innym niż korelacja liniowa.

5. CHARAKTERYSTYKA ZAWARTOŚCI Na, K, Mg i Ca W NAPARACH I ODWARACH ORAZ W POZOSTAŁOŚCI PO ICH SPORZĄDZENIU

Napary przyrządzane są głównie z surowców zawierających substancje czynne, które mogą zostać rozłożone przez enzymy roślinne w wyższych temperaturach. Zalanie tych surowców wrzątkiem unieczynnia enzymy, natomiast krótszy czas ogrzewania pozwala na zachowanie aktywności substancji czynnych o większej wrażliwości na wysoką temperaturę. W przypadku, gdy surowiec nie zawiera substancji wrażliwych na działanie enzymów lub wysokich temperatur, oraz nie jest surowcem śluzowym, należy sporządzić z niego odwar.

Zawartość pierwiastków w naparach zależy od wielu parametrów, m.in. od składu matrycy organicznej ziół, zawartości minerałów oraz od pH wody użytej do przygotowania naparów (Ajasa et al., 2004; Başgel, Erdemoğlu, 2006). Badania wykazały, iż dodatek soku cytrynowego w postaci np. plastra cytryny, zwiększa zawartość niektórych metali jak np. cynku czy ołowiu (Sędrowicz et al., 1996).

W ramach niniejszej pracy z 63 roślinnych surowców leczniczych sporządzono 21 napary i 42 odwary. Następnie w ekstraktach wodnych oraz pozostałości po ich sporządzeniu oznaczono sód, potas, magnez i wapń. Stężenie analizowanych pierwiastków wyrażono w jednostkach mg/kg roztworu w przypadku sodu i mg/g roztworu dla pozostałych makroelementów, przyjmując gęstość badanych roztworów za równą 1 g/ml. To podejście umożliwia sumowanie zawartości pierwiastków w naparach lub odwarach z ich zawartością w pozostałości. Uzyskane tym sposobem wyniki umożliwiają porównanie całkowitej zawartości oznaczanych makroelementów z sumą ich zawartości w naparach lub odwarach i w pozostałości po ich sporządzeniu. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabelach 16–19, zaś średni poziom wybranych pierwiastków w naparach i odwarach zamieszczono w Tabeli 24.

Tabela 24. Średni poziom sodu, potasu, magnezu i wapnia w naparach i odwarach z roślinnych surowców leczniczych.

	n	Średni poziom stężeń			
		Na	K	Mg	Ca
		[mg/kg]	[mg/g]		
napary	21	140,32	26,65	3,30	9,36
odwary	42	154,00	27,45	7,01	15,25

gdzie n – liczba próbek

Analizowane napary i odwary w większości przypadków stosowane są do picia i tylko nieliczne z nich, jak ekstrakty z ziela świetlika, kory dębu, liści szałwi, czy kłączy pięciornika stosuje się zewnętrznie.

Rozpatrując wyniki analiz dla sodu, największe średnie stężenie tego pierwiastka zawierały napary z ziela bylicy bożego drzewka (He.1), drapacza lekarskiego (He.12) i koszyczka rumianku (An.17), odpowiednio 229,59; 192,70 i 130,12 mg/kg. Szczególnie bogate w sód okazały się również odwary z ziela świetlika (He.22), korzenia cykorii (Ra.10) oraz mniszka (Ra.32), w których średnia zawartość sodu przekraczała 200 mg/kg i wynosiła odpowiednio: 227,62; 251,62 oraz 264,41 mg/kg. Najmniejsze ilości analizowanego biopierwiastka zawierały napary z korzenia lubczyka (Ra.18) – 0,13 mg/kg i liści mięty pieprzowej (Fo.11) – 0,59 mg/kg, oraz odwary z kwiatów krwawnika (Fl.5) – 0,59 mg/kg.

We wszystkich sporządzonych naparach i odwarach średnia zawartość potasu nie przekracza 20 mg/g. Wyjątek stanowiły jedynie odwary z liści babki lancetowatej (Fo.14), kwiatów krwawnika (Fl.5), a także napary z zioła drapacza lekarskiego (He.12). W wymienionych ekstraktach stężenie oznaczonego makroelementu dochodziło nawet do ponad 30 mg/g. Ubogimi w ten pierwiastek były odwary z korzeni goryczki (Ra.13), liści mącznicy (Fo.23), kwiatostanu lipy (In.15) oraz napary sporządzone z owoców kminku (Fr.5), w których średnia zawartość oznaczonego pierwiastka nie przekroczyła 2 mg/g.

Analizując średnią zawartość magnezu w naparach i odwarach, w większości przypadków była ona mniejsza od 3 mg/g. Do wyjątków należały odwary z ziela tysiącznika (He.7), liści porzeczki czarnej (Fo.15) i kwiatów krwawnika (Fl.5) oraz napary z ziela drapacza lekarskiego (He.12). Najbardziej ubogie w oznaczany pierwiastek okazały się napary z liści rozmarynu (Fo.16), natomiast wśród odwarów – odwary z liści mącznicy (Fo.23), kwiatostanów głogu (In.11), owoców jałowca (Fr.13), nasion lnu (Se.32) i kory dębu (Co.4). W ekstraktach tych średnia zawartość magnezu była mniejsza od 0,2 mg/g.

Odwołując się do danych literaturowych, Başgel oznaczył magnez i wapń w naparach sporządzonych z roślinnych surowców leczniczych, pochodzących z Turcji (Başgel, Erdemoğlu, 2006). Przeprowadzone badania wykazały, iż zawartość magnezu w tych naparach mieściła się w granicach od 610 do 2078 mg/kg, co pokrywa się z wynikami uzyskanymi w ramach niniejszej pracy. Najbardziej bogate w magnez okazały się liście pokrzywy. Zawartość wapnia była znacznie mniejsza. Napary, pomimo iż przygotowane zostały z surowców roślinnych niezwykle bogatych w ten pierwiastek, odznaczały się niską zawartością wapnia, w granicach od 9,65 do 17,74 mg/kg w naparze z pokrzywy.

Stężenie wapnia i magnezu w naparach z liści mięty i pokrzywy oznaczył także Łozak (Łozak et al., 2002). Badania przeprowadzone przez niego wykazały, ze w naparze z liści mięty stężenie wapnia i magnezu jest porównywalne i wynosi, odpowiednio 2871 ± 107 mg/kg i 2219 ± 99 mg/kg.

Analizowane ekstrakty wodne były niezwykle zasobne w wapń. Wśród naparów największe średnie ilości tego pierwiastka zawierał napar z liści podbiału (Fo.5) – 14,89 mg/g, natomiast wśród odwarów – odwary z liści pokrzywy (Fo.21 i Fo.22) i porzeczki czarnej (Fo.15), odpowiednio 14,67; 16,33 i 13,04 mg/g. Najbardziej ubogie w wapń okazały się odwary z kłączy perzu (Rh.2), korzeni mniszka (Ra.32) oraz liści mącznicy (Fo.23), w których średnia zawartość tego makroelementu była mniejsza niż 0,2 mg/g. Porównując napary i odwary pod względem zawartości oznaczanych pierwiastków można stwierdzić, iż napary zawierają więcej makroelementów. Do wyjątków należy jedynie magnez, którego większe ilości oznaczono w odwarach.

W literaturze można znaleźć wiele przykładów dotyczących oznaczania pierwiastków w wodnych ekstraktach sporządzanych z roślinnych surowców leczniczych. Ciekawym przykładem są badania przeprowadzone na ekstraktach uzyskanych z ziela dziurawca zwyczajnego, który jest powszechnie stosowany jako środek wspomagający w łagodnych stanach depresyjnych (Gomez et al., 2004). W surowcu tym oznaczono stężenia najważniejszych makroelementów. W największych ilościach występował potas (820 – 1100 mg/kg), podczas gdy herbatki i nalewki sporządzone z tego zioła zawierały go w ilości od 44,000 do 70,000 μg/l. Sodu było znacznie mniej, od 400 do 640 mg/kg w tabletkach i zielu dziurawca, zaś w wodnych roztworach tego surowca od 30,000 do 45,000 μg/l. Biorąc pod uwagę stężenia wapnia i magnezu, pierwiastki te oznaczono w następującym zakresie, wapń – od 100 do 500 mg/kg w zielu i tabletkach oraz od 80 do 5200 μg/l w herbatkach i nalewkach, natomiast magnez – od 30 do 200 mg/kg w stałych próbkach i od 15,000 do 53,000 μg/l w wodnych roztworach dziurawca.

Zarówno napary jak i odwary są dobrym źródłem uzupełniającym dzienne zapotrzebowanie na te niezbędne dla organizmu człowieka pierwiastki. Przeprowadzone badania wykazały, że w zależności od gatunku rośliny, najmniej dostarcza się organizmowi sodu, około 0,1 % dziennego zapotrzebowania na ten pierwiastek, najwięcej zaś wapnia – w naparach od 0,65 do 80 % dziennego zapotrzebowania na ten makroelement, natomiast pijąc odwary nawet do 90 %. Wniosek ten zgodny jest z danymi literaturowymi (Lemberkovics et al., 2002). Ilości dostarczanych do organizmu najważniejszych makroelementów poprzez picie naparów i odwarów badał także Łozak. Stwierdził on, iż w naparach z liści pokrzywy

ilości wapnia odpowiadają od 13 do 19 % dziennego zapotrzebowania organizmu człowieka na ten makroelement (Łozak et al., 2002).

Znając zawartość pierwiastków w pozostałości po sporządzeniu naparów i odwarów, można rozpoznać relacje pomiędzy całkowitym stężeniem pierwiastka w surowcu, a jego zawartością w naparze/odwarze i w pozostałości po ich sporządzeniu. Podane w Tabelach 16–19 wartości współczynnika (a/b + c), określają zgodność oznaczeń całkowitego stężenia wybranych makroelementów w surowcach roślinnych (a) z sumą ich zawartości w naparach i odwarach (b) oraz w pozostałości po ich sporządzeniu (c). W najlepszym przypadku współczynnik ten powinien być równy jedności, a wówczas całkowita ilość pierwiastka stanowi sumę jego ilości w naparze bądź odwarze i pozostałości po ich sporządzeniu. W przypadku, gdy wartość współczynnika (a/b + c) jest większa od jedności, wówczas a < (b + c), natomiast gdy współczynnik ten ma wartość mniejszą od jedności, to a > (b + c).

Rozpatrując zgodność oznaczeń dla wybranych pierwiastków stwierdzono, że w przypadku sodu najlepszą zgodność całkowitej ilości tego pierwiastka z sumą jego zawartości w naparze/odwarze i pozostałości uzyskano dla ziela szanty (He.39) – 1,02; kwiatu dziewanny (Fl.10) – 1,04; kwiatu krwawnika (Fl.5) – 1,05 oraz korzenia kozłka (Ra.36) – 1,03. Największą różnicą w oznaczeniach charakteryzuje się liść babki lancetowatej (Fo.14) oraz korzeń mniszka (Ra.32). Liście i owoce należą do tych części morfologicznych surowców, dla których zgodność oznaczeń jest największa.

Analizując dane dla potasu, dla takich surowców jak liść melisy (Fo.11), owoc jałowca (Fr.13), owoc kopru włoskiego (Fr.11) i kwiat krwawnika (Fl.5) otrzymano największą zgodność oznaczeń, wynoszącą odpowiednio 1,03; 1,07; 0,96 i 1,05. Rozpatrując zaś poszczególne części morfologiczne roślin, zioła stanowią tą grupę, w obrębie której zgodność oznaczeń jest największa.

Dla magnezu najlepszą zgodność oznaczeń całkowitej zawartości tego makroelementu z sumą jego ilości w naparach/odwarach i pozostałości po ich sporządzeniu otrzymano dla koszyczka rumianku (An.17) – 1,00; owoców kopru włoskiego (Fr.12) – 0,99, oraz w nieznacznie mniejszym stopniu dla zioła bylicy bożego drzewka (He.1) i kwiatostanu głogu (In.11) – 0,98. Najmniejszą zgodność oznaczeń otrzymano dla kwiatów rumianku (Fl.2) i korzeni cykorii (Ra.10), w których sumując ilości magnezu w ekstraktach wodnych i ich pozostałości otrzymano wartość o połowę mniejszą od całkowitej zawartości tego makroelementu w analizowanych surowcach. Rozpatrując poszczególne części morfologiczne surowców, najmniejsza zgodność oznaczeń charakteryzuje liście. W porównaniu z danymi literaturowymi zgodność oznaczeń całkowitej zawartości magnezu w liściu mięty z sumą ilości

tego makroelementu w naparze i pozostałości po jego sporządzeniu wyniosła 0,98, natomiast dla wapnia – 0,93 (Łozak et al., 2002). Dla tego ostatniego pierwiastka najlepszą zgodnością otrzymano w przypadku kwiatostanu głogu (In.11) – 1,0; nasion kozieradki (Se.31) – 1,05; korzeni prawoślazu (Ra.1) – 0,95 oraz kwiatostanu lipy (In.14) – 1,08. Liść pokrzywy (Fo.22) jest tym surowcem, dla którego zgodność oznaczeń jest najmniejsza. Rozpatrując poszczególne części morfologiczne analizowanych surowców, największą zgodnością oznaczeń charakteryzują się liście i kwiaty, natomiast najmniejszą – korzenie.

W Tabelach 16–19 zamieszczono także błąd względny oznaczeń. Błąd względny definiowany jest jako stosunek błędu bezwzględnego do wartości rzeczywistej mierzonej wielkości. Wyrażony jest wzorem

$$\delta_x = \frac{\Delta}{\upsilon} = \frac{|x - \upsilon|}{\upsilon} ,$$

gdzie:

x – wartość mierzona

υ – wartość rzeczywista mierzonej wielkości

Niekiedy określany jest mianem błędu procentowego, gdyż najczęściej wyrażony jest w procentach. Znajomość błędu względnego służy głównie do poglądowej oceny metodyki oznaczeń, a w mniejszym stopniu charakteryzuje sam wynik pomiaru. W niniejszej pracy założono, że wartość rzeczywistą stanowi całkowita zawartość oznaczanych pierwiastków. Analizując uzyskane wyniki, dla większości roślinnych surowców leczniczych błąd względny oznaczania jest mniejszy niż 30 %. Kwiaty i owoce są tymi częściami morfologicznymi, dla których wartości błędu względnego były najniższe, natomiast najwyższe wartości błąd ten przyjmował dla korzeni.

1. Uzyskane wyniki dla oznaczeń boru wskazują, ze największe ilości tego pierwiastka zawierają zioła i liście, natomiast najniższe – kwiaty i kory. Analizując średnią zawartość boru w surowcach roślinnych, stanowiących tę samą część morfologiczna rośliny, można zidentyfikować te surowce, które potrafią kumulować większe ilości oznaczonego mikroelementu. Należą do nich ziela skrzypu, nostrzyka, tymianku, kwiaty wiązówki, owocnie fasoli, korzenie mniszka, czy chociażby kłącza perzu.

2. Niektóre surowce stanowią bogate źródło makro- i mikroelementów niezbędnych dla człowieka. Zioła, liście i kwiaty mogą być źródłem boru, potasu i magnezu. Z kolei korzenie obfitują w żelazo i sód, zwłaszcza korzenie wilżyny i żywokostu. Kory wierzby i kaliny natomiast stanowią cenne źródło wapnia i cynku.

3. Analiza korelacji pozwoliła wyodrębnić pary pierwiastków, które korelują ze sobą w największym stopniu. Należą do nich dodatnio skorelowane pary Mg/Ca w owocach i korzeniach, Fe/Zn i K/Fe w korach, oraz ujemnie skorelowane – K/Mg i Mg/Fe w korach.

4. W oparciu o wyniki analizy głównych składowych i skupień wyodrębniono surowce roślinne charakteryzujące się zbliżonym składem, co najmniej dwóch analizowanych pierwiastków. Uzyskane wyniki wskazują, że surowce te pochodzą najczęściej od roślin tego samego gatunku. Tendencje te potwierdziła interpretacja wyników PCA zawartości pierwiastków w tym samym materiale.

5. Określono zawartość sodu, potasu, magnezu i wapnia w naparach i odwarach sporządzonych z surowców roślinnych oraz w ich pozostałości. Uzyskane wyniki wskazują, ze wodne ekstrakty sporządzone wg receptury zamieszczonej na opakowaniu, w zależności od gatunku rośliny mogą w dość dobrym stopniu pokrywać dzienne zapotrzebowanie organizmu na wapń i magnez.

6. Zbadano zgodność oznaczeń całkowitej zawartości pierwiastków w roślinnych surowcach leczniczych w porównaniu z sumą ich zawartości w wodnych ekstraktach i pozostałości, dzięki czemu można było wyróżnić surowce roślinne cechujące się najwyższą i najniższa zgodnością oznaczeń dla danego pierwiastka.

7. Przy założeniu, że całkowita zawartość pierwiastka w materiale roślinnym stanowi wartość rzeczywistą, określono błąd względny oznaczeń. Jego wartość była najmniejsza w grupie owoców i kwiatów, natomiast największa dla korzeni.

Adusumilli P.S., Ben-Porat L., Pereira M., Roesler D., Leitman M., 2004, *The prevalence and predictors of herbal medicine use in surgical patients*, Surgical Forum, 198, 583-590.

Ajasa A.M.O., Bello M.O., Ibrahim A.O., Ogunwande I.A., Olawore N.O., 2004, *Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria*, Food Chemistry, 85, 67-71.

Alcázar A., Pablos F., Martin M.J., González A.G., 2002, *Multivariate characterization of beers according to their mineral content*, Talanta, 57, 42-52.

Azevedo Tumang C. de, Caseri de Luca G., Nunes Fernandes R., Reis B.F., Krug F.J., 1998, *Multicommutation in flow analysis exploiting a multizone trapping approach: spectrophotometric determination of boron in plants*, Analytica Chimica Acta, 374, 53-59.

Aznarez J., Ferrer A., Rabadan J.M., Marco L., 1985, *Extractive spectrophotometric and fluorimetric determination of boron with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediaol and carminic acid*, Talanta, 32, 1156-1158.

Balaji T., Acharya R.N., Nair A.G.C., Reddy A.V.R., Rao K.S., Naidu G.R.K., Manohar S.B., 2000, *Determination of essential elements in ayurvedic medicinal leaves by k_0 standardized instrumental neutron activation analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 243, 783-788.

Başgel S., Erdemoğlu S.B., 2006, *Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey*, Science of the Total Environment, 359, 82-89.

Beláková M., Havránek E., Bumbálová A., 1995*, Heavy metals and some other elements in medicinal plants. Determined by X-ray fluorescence analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 201, 431-437.

Bent S., Ko R., 2004, *Commonly used herbal medicines in the Unites States: A review*, The American Journal of Medicine, 116, 478-485.

Bernadac A., Jean-Baptiste I., Bertoni G., Morard P., 1996, *Changes in calcium contents during melon (Cucumis melo L.) fruits development*, Scientia Horticulturae, 66, 181-189.

Biego G.H., Joyeux M., Hartemann P., Debry G., 1998, *Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France*, The Science of the Total Environment, 217, 27-36.

Biernat J., Pieczyńska J., 2000, *Rola boru w uprawie roślin i żywieniu zwierząt oraz występowanie w produktach spożywczych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 33, 201-208.

Bolaňos L., Lukaszewski K., Bonilla I., Blevins D., 2004, *Why boron?*, Plant Physiology et Biochemistry, 42, 907-912.

Borkowska-Burnecka J., 2000, *Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP – AES*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 368, 633-637.

Botelho G.M.A., Curtius A.J., Campos R.C., 1994, *Determination of boron by electrothermal atomic absorption spectrometry: testing different modifiers, atomization surfaces and potential interferents*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 1263-1267.

Brown P.H., Bellaloui N., Wimmer M.A., Bassil E.S., Ruiz J., Hu H., Pfeffer H., Dannel F., 2002, *Boron in plant biology*, Plant biology, 4, 205-223.

Caldas E.D., Machado L.L., 2004, *Cadmium, mercury and lead in medicinal herbs in Brazil*, Food and Chemical Toxicology, 42, 599-603.

Caliskaner Z., Karaayvaz M., Ozturk S., 2004, *Misuse of a herb: stinging nettle (Urtica urens) induced severe tongue oedema*, Complementary Therapies in Medicine, 12, 57-58.

Carrero P., Burguera J.L., Burguera M., Rivas C., 1993, *A time-based injector applied to the flow injection spectrophotometric determination of boron in plant materials and soils*, Talanta, 40, 1967-1974.

Cass H., 2004, *Herbs for the nervous system: ginkgo, kava, valerian, passionflower*, Seminars in Integrative Medicine, 2, 82-88.

Castillo J.R., Mir J.M., Bendicho C., Martinez C., 1985, *Determination of boron in vegetal matter by atomic absorption spectroscopy using direct atomization of methyl borate as volatile phase*, Atomic Spectroscopy, 6, 152-155.

Chen J., Gabelman W.H., 1999, *Morphological and physiological characteristics of tomato roots associated with potassium – acqustion efficiency*, Scientia Horticulturae, 83, 213-225.

Choudhury R.P., Kumar A., Garg A.N., 2006, *Analysis of Indian mint (Mentha spicata) for essential, trace and toxic elements and its antioxidant behaiour*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 41, 825-832.

Czermiński J.B., Iwaszkiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., 1992, *Metody statystyczne dla chemików*, PWN, Warszawa.

Dąbrowski J., 2000, *O problemie redukcji wymiarów (dla „niestatystyków")*, Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, Kraków.

Davis S.M., Drake K.D., Maier K.J., 2002, *Toxicity of boron to the duckweed, Spirodella polyrrhiza*, Chemosphere, 48, 615-620.

De Andrade J.C., Ferreira M., Baccan N., 1988, *Spectrophotometric determination of boron in plants using monosegmented continuous flow analysis*, Analyst, 113, 289-293.

De Smet P.A.G.M., 2004, *Health risks of herbal remedies: an update*, Clinical Pharmacology and Therapeutics, 76, 1-17.

Dembitsky V.M., Smoum R., Al-Quntar A.A., 2002, *Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algea and microorganisms*, Plant Science, 163, 931-942.

Doerffel K., 1989, *Statystyka dla chemików analityków*, WNT, Warszawa.

Economou A., Themelis D.G., Bikou H., Tzanavaras P.D., Rigas P.G., 2004, *Determination of boron in water and pharmaceuticals by sequential-injection analysis and fluorimetric detection*, Analytica Chimica Acta, 510, 219-224.

Einax J.W., Zwanziger H.W., GeiB S., 1997, *Chemometrics in Environmental Analysis*, 153-165.

Ernst E., 1998, *Harmless herbs? A review of the recent literature*, The American Journal of Medicine, 104, 170-177.

Ernst E., 2002, *Toxic heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines*, Trends in Pharmacological Sciences, 23, 136-139.

Ernst W.H.O., 1995, *Sampling of plant material for chemical analysis*, The Science of the Total Environment, 176, 15-24.

Evans S., Krähenbühl U., 1994, *Boron analysis in biological material: microwave digestion procedure and determination by different methods*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 349, 454-459.

Evans S., Meisel T., 1994, *Low blank determination of boron in geochemical materials*, Analytica Chimica Acta, 298, 267-270.

Ferran J., Bonvalet A., Casassas E., 1988, *New masking agents in the azomethine-H method for boron determination in plant tissues*, Agrochimica, 32, 171-181.

Ferrara L., Montesano D., Senatora A., 2001, *The distribution of minerals and flavonoids in the tea plant (Camellia Sinesi)*, Il Farmaco, 56, 397-401.

Fotyma M., Mercik S., 1995, *Chemia rolna*, PWN, Warszawa.

Fujita Y., Hata T., Nakamaru M., Iyo T., Yoshino T., Shimamura T., 2005, *A study of boron adsorption onto activated sludge,* Bioresource Technology, 96, 1350-1256.

Garcia Campana A.M., Barrero F.A., Ceba M.R., 1992, *Spectrofluorimetric determination of boron in soils, plants and natural waters with alizarin red S*, Analyst, 117, 1189-1191.

Garcia I.L., Hernández Córdoba M., Sánchez-Pedreno C., 1985, *Sensitive method for the spectrophotometric determination of boron in plants and water using crystal violet*, Analyst, 110, 1259-1262.

Goldbach H.E., Rerkasem B., Wimmer M.A., Brown P.H., Thellier M., Bell R.W., 2002, *Boron in plant and animal nutrition*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Gomes D.M.C., Segundo M.A., Lima J.L.F.C., Rangel A.O.S.S., 2005, *Spectrophotometric determination of iron and boron in soil extracts using a multi-syringe flow injection system*, Talanta, 66, 703-711.

Gomez M.R., Cerutti S., Olsina R.O., Silva M.F., Martinez L.D., 2004, *Metal content monitoring in Hypericum perforatum pharmaceutical derivatives by atomic absorption and emission spectrometry*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 34, 569-576.

Gong B., Liu Y., Xu Y., Li Z., Lin T., 1995, *Direct determination of boron in a cobalt-based alloy by graphite furnace-atomic absorption spectrometry*, Talanta, 42, 1419-1423.

Halberstein R.A., 2005, *Medicinal plants: historical and cross-cultural usage patterns*, Annals of Epidemiology, 15, 686-699.

Hernández G.G., Hardisson de La Torre A., Arias L.J.J., 1996, *Boron, sulphate, chloride and phosphate contents in musts and wines of the Tacoronte-Acentejo D.O.C. region (Canary Islands)*, Food Chemistry, 60, 339-345.

Hu H., Brown P.H., 1997, *Absorption of boron by plant roots*, Plant and Soil, 193, 49-58.

Ishii T., Matsunaga T., 1996, *Isolation and characterization of a boron-rhamnogalacturonan-II complex from cell walls of sugar beet pulp*, Carbohydrate Research, 284, 1-9.

Itakura T., Sasai R., Itoh H., 2005, *Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization*, Water Research, 39, 2543-2548.

Jávor J., Küzmös-Szabó K., Kovács-Hadady K., 1984, *Determination of boron impurities in syrups containing lactulose*, Pharmazie, 39, 758-759.

Kabata–Pendias A., Pendias H., 1999, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa.

Kaneko S., Ishii T., Matsunaga T., 1997, *A boron-rhamnogalacturonan-II complex from bamboo shoot cell walls*, Phytochemistry, 44, 243-248.

Konieczyński P., Wesołowski M., 2007, *Total phosphorus and its extractable form in plant drugs. Interrelation with selected micro- and macroelements*, Food Chemistry, 103, 210-216.

Kopcewicz J., Lewak S., 2002, *Fizjologia roślin*, PWN, Warszawa.

Krejčová A., Černohorský T., 2003, *The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method*, Food Chemistry, 82, 303-308.

Krug F.J., Mortatti J., Pessenda L.C.R., Zagatto E.A.G., Bergamin H., 1981, *Flow injection spectrophotometric determination of boron in plant material with azomethine-H*, Analytica Chimica Acta, 125, 29-35.

Kumar A., Nair A.G.C., Reddy A.V.R., Garg A.N., 2005, *Availability of essential elements in Indian and US tea brands*, Food Chemistry, 89, 441-448.

Kumar Reddy P.R., Jayarama Reddy S., 1997, *Elemental concentrations in medicinally important leafy materials*, Chemosphere, 34, 2193-2212.

Kurtoğlu V., Kurtoğlu F., Coşkun B., 2001, *Effects of boron supplementation of adequate and inadequate witamin D3 – containing diet on performance and serum biochemical characters of broiler chickens*, Research in Veterinary Science, 71, 183-187.

Larrey D., 1997, *Hepatotoxicity of herbal remedies*, Journal of Hepatology, 26, 47-51.

Lehto T., Kallio E., Aphalo P.J., 2000, *Boron mobility in two species*, Annals of Botany, 86, 547-550.

Lemberkovics E., Czinner E., Szentmihályi K., Bals A., Szőke E., 2002*, Comparitive evaluation of Helichrysi flos herbat extracts as dietary sources of plant polyphenols, and macro- and microelements*, Food Chemistry, 78, 119-127.

Leśniewicz A., Jaworska K., Żyrnicki W., 2006, *Macro- and micro-nutrients and their bioavailability in polish herbal medicaments*, Food Chemistry, 99, 670-679.

Li Q., Zhang T., 2007, *A novel method of the determination of boron in the presence of a little methanol by discoloring spectrophotometry in pharmaceutical and biological samples*, Talanta, 71, 296-302.

Lityński T., Jurkowska H., 1982, *Żyzność gleby i odżywianie się roślin*, PWN, Warszawa.

Łozak A., Sołtyk K., Ostapczuk P., Fijałek Z., 2002, *Determination of selected trace elements in herbs and their infusions*, The Science of the Total Environment, 289, 33-40.

Marengo E., Aceto M., 2003, *Statistical investigation of the distribution of metals in Nebbiolo-based wines*, Food Chemistry, 81, 621-630.

Markert B., 1992, *Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystem*, Vegetatio, 103, 1-30.

Markert B., 1993, *Interelement correlations detectable in plant samples based on data from reference materials and highly accurate research samples*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 345, 318-322.

Melnyk L., Goncharuk V., Butnyk I., Tsapiuk E., 2005, *Boron removal from natural and wastewater using combined sorption/membrane process*, Desalination, 2005, 147-157.

Mir J.M., Martinez C., 1986, *Fluorimetric determination of boron at microgram level*, Talanta, 33, 541-543.

Miyamoto S., Sutoh M., Shiomoto A., Yamazaki S., Nishimura K., Yonezawa C., Matsue H., Hoshi M., 2000, *Determination of boron in animal materials by reactor neutron induced prompt gamma-ray analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 244, 307-309.

Moore J.A., Expert Scientific Committee, 1997, *An assessment of boric acid and borax using the IEHR EVALUATIVE process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agents*, Reproductive Toxicology, 11, 126-160.

Murage E.N., Sato Y., Masuda M., 1996, *Relationship between dark period and leaf chlorosis, potassium, magnesium and calcium content of young eggplants*, Scientia Horticulturae, 66, 9-16.

Murray F.J., 1995, *A human health risk assessment of boron (boric acid and borax) in drinking water*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 22, 221-230.

Naga Raju G.J., Sarita P., Ramana Murty G.A.V., Ravi Kumar M., Seetharami Reddy B., John Charles M., Lakshminarayana S., Seshi Reddy T., 2006, *Estimation of trace elements in some anti-diabetic medicinal plants using PIXE technique*, Applied Radiation and Isotopes, 64, 893-900.

Naidu G.R.K., Denschlag H.O., Mauerhofer E., Porte N., Balaji T., 1999, *Determination of macro, micro nutrient and trace element concentrations in Indian medicinal and vegetable leaves using instrumental neutron activation analysis*, Applied Radiation and Isotopes, 50, 947-953.

Nielsen F.H., 1997, *Boron in human and animal nutrition*, Plant and Soil, 193, 199-208.

Nielsen F.H., 2000, *The emergence of boron as nutritionally important throughout the life cycle*, Nutrition, 16, 512-514.

Nowka R., Eichardt K., Welz B., 2000, *Investigation of chemical modifiers for the determination of boron by electrothermal atomic absorption spectrometry*, Spectrochimica Acta, Part B, 55, 517-524.

Nyomora A.M.S., Sah R.N., Brown P.H., 1997, *Boron determination in biological materials by inductively coupled emission and mass spectrometry: effects of sample dissolution methods*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 357, 1185-1191.

Odukoya O.O., Arowolo T.A., Bamgbose O., 2000, *Pb, Zn and Cu levels in tree barks as indicator of atmospheric pollution*, Environment International, 26, 11-16.

Ogner G., 1980, *Automatic determination of boron in plants*, Analyst, 105, 916-919.

Olędzka R., Sędrowicz Ł., 1999, *Badania zawartości składników mineralnych w kawie i jej naparach*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 32, 397-402.

Omolo O.J., Chhabra S.C., Nyagah G., 1997, *Determination of iron content in different parts of herbs used traditionally for anaemia treatment in East Africa*, Journal of Ethnopharmacology, 58, 97-102.

Oshima M., Fujimoto K., Motomizu S., Tôei K., 1982, *Extraction-spectrophotometric determination of boron with 2,6-dihydroxybenzoic acid and 4-(4-diethyl-amino-phenylazo)-N-methylpyridinium iodide, with application to steels*, Analytica Chimica Acta, 134, 73-80.

Özcan M., 2004, *Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey*, Food Chemistry, 84, 437-440.

Öztürk N., Kavak D., 2005, *Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies*, Journal of Hazardous Materials, B127, 81-88.

Papadakis I.E., Dimassi K.N., Bosabalidis A.M., Therios I.N., Patakas A., Giannakoula A., 2004a, *Effects of B excess on some physiological and anatomical parameters of "Navelina" orange plants grafted on two rootstocks*, Environmental and Experimental Botany, 51, 247-257.

Papadakis I.E., Dimassi K.N., Bosabalidis A.M., Therios I.N., Patakas A., Giannakoula A., 2004b, *Boron toxicity in "Clementine" mandarin plants grafted on two rootstocks*, Plant Science, 166, 539-547.

Pavlovich N., 1999, *Herbal remedies: The natural approach to combating stress*, Journal of PeriAnesthesia Nursing, 14, 134-138.

Pawa S., Ali S., 2006, *Boron ameliorates fulminant hepatic failure by counteracting the changes associated with the oxidative stress*, Chemico-Biological Interactions, 160, 89-98.

Pellerin P., Doco T., Vidal S., Williams P., Brillouet J., O'Neill M.A., 1996, *Structural characterization of red wine rhamnogalacturonan II*, Carbohydrate Research, 290, 183-197.

Perica S., Brown P.H., Connell J.H., Nyomora A.M.S., Dordas C., Hu H., 2001, *Foliar boron application improves flower fertility and fruit set of olive*, Hort Science, 36, 714-716.

Pillay A.E., Williams J.R., El Mardi M.O., Hassan S.M., Al-Hamdi A., 2005, *Boron and the alternate-bearing phenomenom in the date palm (Phoenix dactylifera)*, Journal of Arid Environment, 62, 199-207.

Plessi M., Bertelli D., Rastelli G., Albasini A., Monzani A., 1998, *Fruits of ribes, rubus, vaccinium and prunus genus. Metal contents and genome*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 361, 353-354.

Rainey C.J., Nyquist L.A., Christensen R.E., 1999, *Daily boron intake from the American diet*, Journal of the American Dietetic Association, 99, 335-340.

Ražić S., Onjia A., Dogo S., Slavković L., Popović A., 2005, *Determination of metal content in some herbal drugs – Empirical and chemometric approach*, Talanta, 67, 233-239.

Ražić S., Onjia A., Potkonjak B., 2003, *Trace elements analysis of Echinacea purpurea – herbal medical*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 33, 845-850.

Rivero R.M., Sánchez E., Ruiz J.M., Romero L., 2003, *Influence of temperature on biomass, iron metabolism and some related bioindicators in tomato and watermelon plants*, Journal of Plant Physiology, 160, 1065-1071.

Rosolem C.A., Costa A., 2000, *Cotton growth and boron distribution in the plant as affected by a temporary deficiency of boron*, Journal of Plant Nutrition, 23, 815-825.

Ruiz J.M., Bretones G., Baghour M., Ragala L., Belakbir A., Romero L., 1998, *Relationship between boron and phenolic metabolism in tobacco leaves*, Phytochemistry, 48, 269-272.

Sabbe W.E., 1992, *Determination of boron in plants by azomethine-H method*, Southern Cooperative Series Bulletin, 368, 51-53.

Sahin I., Nakiboğlu N., 2006, *Voltammetric determination of boron by using Alizarin Red S*, Analytica Chimica Acta, 572, 253-258.

Sandroni V., Smith C.M.M, Donovan A., 2003, *Microwave digestion of sediment, soils and urban particulare matter for trace metal analysis*, Talanta, 60, 715-723.

Sato S., 1983, *Extraction-spectrophotometric determination of boron with mandelic acid and malachite green*, Analytica Chimica Acta, 151, 465-472.

Saure M.C., 2005, *Calcium translocation to fleshy fruit: its mechanism and endogenous control*, Scientia Horticulturae, 105, 65-89.

Sędrowicz Ł., Olędzka R., Czajkowska M., Gurdak E., 1996, *Badanie wpływu warunków naparzania na zawartość cynku, kadmu, manganu, miedzi, niklu i ołowiu w naparach herbacianych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 29, 353-360.

Semmar N., Bruguerolle B., Boullu-Ciocca S., Simon N., 2005, *Cluster analysis: an alternative method for covariate selection in population pharmacokinetic modeling*, Journal of Pharmacokinetics and Pharmacodynamics, 32, 333-358.

Sharma K.R., Srivastava P.C., Srivastava P., Singh V.P., 2006, *Effect of farmyard manure application on boron adsorption-desorption characteristics of some soils*, Chemosphere, 65, 769-777.

Sheded M.G., Pulford I.D., Hamed A.I., 2006, *Presence of major and trace elements in seven medicinal plants growing in the South-Eastern Desert, Egypt*, Journal of Arid Environments, 66, 210-217.

Snodgrass W.R., 2001, *Herbal products: risks and benefits of use in children*, Current Therapeutic Research, 62, 724-735.

Solomonos N.W., Ruz M., 1997, *Zinc and iron interaction: conspects perspectives in the developing world*, Nutrition Research, 17, 177-185.

Sotiropoulos T.E., Therios I.N., Dimassi K.N., 1999, *Calcium application as a means to improve tolerance of kiwifruit (Actinidia deliciosa* L.*) to boron toxicity*, Scientia Horticulturae, 81, 443-449.

Stanisz A., 2000, *Przystępny kurs statystyki z wykorzystaniem programu STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, Tom II, StatSoft Polska Sp.z.o.o., Warszawa.

Stickel F., Patsenker E., Schuppan D., 2005, *Herbal hepatotoxicity*, Journal of Hepatology, 43, 901-910.

Suchacz B., Wesołowski M., 2006, *The recognition of similarities in trace elements content in medicinal plants using MLP and RBF neural networks*, Talanta, 69, 37-42.

Szczepaniak W., 2002, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa.

Tiraşoğlu E., Söğüt Ö., Apaydm G., Aylikcii V., Damla N., 2006, *Elemental concentration analysis in some plant samples by EDXRF at Trabzon*, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 102, 396-401.

Trętowska J., Oprządek K., Syrocka K., 1998, *Zawartość biopierwiastków i metali toksycznych w liściach i owocach bzu czarnego (Sambucus Nigra) z Siedlec i okolic*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 31, 61-66.

Turek M., Dydo P., Trojanowska J., Campen A., 2007, *Adsorption/co-precipitation-reverse osmosis system for boron removal*, Desalination, 205, 192-199.

Van Staden J.F., Tsanwani M., 2002, *Determination of boron as boric acid in eye lotions using a sequential injection system*, Talanta, 58, 1103-1108.

Van Staden J.F., Van der Merwe T.A., 2000, *Automated in situ preparation of azomethine-H and the subsequent determination of boron in fertilizer process and water effluent streams with sequential injection analysis*, Analyst, 125, 2094-2099.

Wang L., Qi T., Zhang Y., 2006, *Novel organic-inorganic hybrid mesoporous materials for boron adsorption*, Colloids and Surfaces A, 275, 73-78.

Wesołowski M., Arceusz A., 2005, *Zawartość boru w ziołach, liściach, kwiatach i owocach roślin leczniczych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 38, 253-257.

Wesołowski M., Arceusz A., Radecka I., 2006, *Bor i wapń w liściach i owocach roślinnych surowców leczniczych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 39, 677-681.

Wesołowski M., Konieczyński P., Mędrzycka V., 2001, *Content and distribution of non – metals in flowers and inflorescences of medicinal plants*, Chemical Analysis (Warsaw), 46, 697–706.

Wesołowski M., Konieczyński P., 2003, *Thermoanalytical, chemical and principal component analysis of plant drugs*, International Journal of Pharmaceutics, 262, 29-37.

Wesołowski M., Suchacz B., Konieczyński P., 2003, *The application of artificial neural networks for the selection of key thermoanalytical parameters in medicinal plants analysis*, Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 6, 811-820.

Wester R.C., Hui X., Hartway T., Maibach H.I., Bell K., Schell M.J., 1998, *In Vivo Percutaneous absorption of boric acid, borax, and disodium actoborate tetrahydrate in humans compared to in Vitro Absorption in human skin from infinite and finite doses*, Toxicological Sciences, 45, 42-51.

Wieser M.E., Iyer S.S., Krouse H.R., Cantagallo M.I., 2001, *Variations in the boron isotope composition of Coffee arabica beans*, Applied Geochemistry, 16, 317-322.

Wieteska E., Zióek A., Drzewińska A., 1996, *Extraction as a method for preparation of vegetable samples for the determination of trace metals by atomic absorption spectrometry*, Analytica Chimica Acta, 330, 251-257.

Wood J., Nicholson K., 1995, *Boron determination in water by ion-selective electrode,* Environment International, 21, 237-243.

Wu C.D., Wei Guo-Xian, 2002, *Tea as a functional food for oral health*, Nutrition, 18, 443-444.

Yücel Y., Demir C., 2004, *Principal component analysis and cluster analysis for the characterisation of marbles by capillary electrophoresis*, Talanta, 63, 451-459.

Zaijun L., Qijun S., Zhenwei C., Qin W., Juan Z., 2005, *1-(2,3,4-trihydroxy-benzyliden-eamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as reagent for spectrophotometric determination of boron in plants*, Talanta, 65, 1307-1312.

Zaijun L., Yuling Y., Jiaomai P., Jan T., 2001, *1-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in ceramic materials*, Analyst, 126, 1160-1163.

Zaijun L., Zhengwei C., Jian T., 2006, *The determination of boron in food and seed by spectrophotometry using a new reagent 3,4-dihydroxyazomethine H*, Food Chemistry, 94, 310-314.

Zaijun Li, Zhu Z., Jan T. Hsu Chung-Gin, Jiaomai P., 1999, *4-methoxy-azomethine-H as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in plants and soils*, Analytica Chimica Acta, 402, 253-257.

Zalewski R.I., 1985*, Analiza głównych komponentów i jej zastosowanie w chemii. Podstawy matematyczne*, Wiadomości Chemiczne, 39, 475-488.

Zhao D., Oosterhuis D.M., 2002, *Cotton carbon exchange, nonstructural carbohydrates, and boron distribution in tissues during development of boron deficiency*, Field Crops Research, 78, 75-87.