

BADANIA KWASÓW HUMUSOWYCH W PREPARATACH LECZNICZYCH I KOSMETYCZNYCH PRODUKOWANYCH Z UŻYCIEM BOROWIN

THE EXAMINATION OF HUMIC ACIDS IN THERAPEUTIC AND COSMETIC PRODUCTS MANUFACTURED OF PEAT BASE

Michał Drobnik, Teresa Latour

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Poznań

Słowa kluczowe: borowina, produkty uzdrawiskowe, preparaty borowinowe, związki humusowe, widmo absorpcji, różniczkowe widmo absorpcji

Key words: bath peat, health resorts products, peat preparations, humic substances, absorption spectra, differential absorption spectra

STRESZCZENIE

Celem pracy było zbadanie kwasów humusowych w preparatach leczniczych i kosmetycznych produkowanych z użyciem borowin. Badaniom poddano borowiny surowe, ekstrakty borowinowe, produkty (pasta i kostka borowinowa) oraz preparaty borowinowe tj. maść, emulsja, żele. Wykreślono w zakresie UV-VIS widma absorpcyjne kwasów humusowych wyizolowanych z ww. próbek oraz widma frakcji tych kwasów tj. kwasów hmatomelanowych, fulwonowych i huminowych wyodrębnionych z produktów borowinowych oraz maści borowinowej. Zróżniczkowane IV stopnia widma zawierają dobrze rozdzielone i symetryczne piki przy długościach fali promieniowania elektromagnetycznego, charakterystycznych dla wzorcowych frakcji kwasowych. Na podstawie uzyskanych widm różniczkowych kwasów humusowych dokonano oceny ich udziału w badanym materiale.

ABSTRACT

The aim of this study was the examination of humic acids in therapeutic and cosmetic products manufactured of peat base. The raw peat, peat extracts, products (paste and therapeutic mud cubes) and peat preparations as: ointment, emulsion, gels were examined. The absorption spectra in a range UV-VIS were made for humid acids extracted from above mentioned samples and spectra of these acids fractions. Examined were: hmatomelanolic acids, fluvonic acids and humic acids extracted from product made of peat and peat ointment. The differential 4th degree spectra contain correctly separated and symmetrical peaks of electromagnetic radiation wavelength characteristic for standard acid fractions. On a base of obtained differential spectra of humic acids their quantitative participation in examined materials was estimated.

WSTĘP

Tradycyjna terapia borowinowa oparta jest na stosowaniu borowiny w formie uwodnionej masy do kąpieli całkowitych lub częściowych (nasiadówki, fasony), zawijań, okładów borowinowych.

Działanie farmakologiczne tych zabiegów uzależnia się od wpływu zawartych w borowinach składników organicznych, takich jak: kwasy humusowe, bituminy, garbniki, pektyny, żywice i substancje o charakterze estrogenów [14, 15, 16]. Spośród nich największe zna-

czenie, ze względu na zakres aktywności biologicznej, odgrywają związki humusowe. Dzięki strukturze koloïdowej posiadają one właściwości m.in. absorpcyjne, wymiennikowe [8]. Stwierdzono również działanie przeciwzapalne i bakteriobójcze kwasów humusowych [6, 7].

Od lat sześćdziesiątych ub. wieku stosowane są w leczeniu także odpowiednio przygotowane produkty borowinowe. Ich lecznicze działanie oparte jest na wykorzystywaniu właściwości chemicznych i fizykochemicznych samej borowiny (w postaci pasty

Adres do korespondencji: Michał Drobnik, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 60-823 Poznań, ul. Słowackiego 8, tel. 061 84 70 182, fax 061 84 34 970, e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl

borowinowej) lub mieszaniny borowiny z odpowiednio dobraną solą leczniczą.

Obecnie szereg firm farmaceutycznych jak i kosmetycznych podjęło produkcję preparatów borowinowych tj. środków farmaceutycznych stosowanych głównie zewnętrznie w postaci m.in. balsamów, toników, maści, żeli, kremów - zawierających wyodrębnione z borowiny związki humusowe.

Celem pracy było określenie zawartości w preparatach i produktach borowinowych związków humusowych - kwasów: humusowych, huminowych, hymatomelanowych i fulwonowych jako wskaźników ich przydatności do celów terapeutycznych.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były preparaty borowinowe: maść borowinowa, reumogel, pelogel i emulsja do kąpieli produkowane przez firmę „Sulphur Zdrój” EXIM z Buska Zdroju - z użyciem ekstraktu wodnego z borowiny z dodatkiem soli iwonickiej. Badane produkty borowinowe to: pasty borowinowe produkowane przez firmę „Biochem” z Bochni i „Uzdrowisko Połczyn” S.A. oraz kostka borowinowa (zawierająca szlam i sól iwonicką) wytwarzana przez „Uzdrowisko Iwonicz” S.A.

Właściwości fizyko-chemiczne i chemiczne wykorzystywanych borowin złożowych, do produkcji

preparatów, obejmujące m.in. stopień humifikacji w skali v. Posta, odczyn wodny wyciągu borowinowego, wilgotność, zdolność wchłaniania wody, objętość sedymentacyjną oraz ogólną zawartość składników nieorganicznych i organicznych oznaczono metodami zalecanymi w Polskich Normach [10].

Badania zawartości związków humusowych w analizowanych próbkach przeprowadzono z wykorzystaniem różniczkowych widm absorpcyjnych wyizolowanych kwasów: humusowych, huminowych, hymatomelanowych i fulwonowych.

Omawiane kwasy wyodrębniano z próbek stosując selektywną ekstrakcję: alkaliczną (kwasy humusowe łącznie oraz kwasy huminowe); kwasową (kwasy fulwonowe); alkoholową (kwasy hymatomelanowe). W przypadku maści w pierwszym etapie badań wykonano ekstrakcję benzenową w celu usunięcia jej podłoża.

Wykonano spektrogramy - o charakterze ciągłym w zakresie długości 250-700 nm promieniowania elektromagnetycznego z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS Hitachi U-1800, przy pomiarach w kuwetach kwarcowych $d = 1$ cm i prędkości skanowania 800 nm/min. Różniczkowania IV rzędu [4, 9] uzyskanych i wygładzonych metodą *Savitsky-Golay'a* rzeczywistych widm absorpcyjnych dokonano metodą numeryczną korzystając z oprogramowania komputerowego UV-Solutions.

Szczegółowe dane dotyczące warunków przygotowania próbek do analiz, w tym m.in. rodzaju, ilości,

Tabela. 1. Rodzaj, skład, sposób stosowania badanych preparatów i produktów borowinowych - podany przez Producentów
Type, composition and means of applying of the examined peat preparations and products - announced by their Producers

L.p.	Rodzaj preparatu	Skład	Sposób stosowania	Producent - miejscowość
1	Iwonicka kostka borowinowa	85% borowiny 5% szlamu iwonickiego 10% iwonickiej soli jodobromowej	do okładów	„Uzdrowisko Iwonicz” S.A., m. Iwonicz-Zdrój
2	pasta borowinowa - w formie plastrów	borowina typu wysokiego	do okładów	„Biochem” - Wytwórnia Środków Biochemicznych, m.Bochnia
3		borowina typu wysokiego	do okładów	„Uzdrowisko Połczyn” S.A. m. Połczyn-Zdrój
4	reumogel - żel	wodny wyciąg borowinowy (48,0g); metyloceluloza (2,0g); etanol 70% (1,2g) mentol (0,1 g); hydroksybenzoesan etylu (0,2 g); woda destylowana ad 100g	do wcierań	Przedsiębiorstwo Farmaceutyczne „Sulphur Zdrój Exim”, m. Busko Zdrój
5	pelogel – borowinowy żel stomatologiczny	wodny wyciąg borowinowy (1:2) 80%; 86% glicerol – 10%; hydroksybenzoesan etylu 0,2%; olejek mięty pieprzowej – 0,5%; 70% etanol-6,3%; metyloceluloza q.s.	masowanie dziąseł	
6	maść borowinowa	wyciąg wodny borowinowy (40,0%); aseptina A (0,1 %), olejek sosnowy (0,5%), maść cholesterolowa/podłoże (59,4%).	do wcierań	
7	borowina SPA - emulsja do kąpieli z zagęszczonego wodnego wyciągu borowinowego	Aqua dest. Peat extract; PEG-7 Glyceryl Cocotate; 1,2 Propanodiol; Pinus Silvestris; Methylocelulose; PEG-40 Hydrogenat Casor Oil; Phenonip.	do kąpieli (50-100 cm ³ / wannę wody)	

kolejności użytych rozpuszczalników oraz parametrów pracy spektrometru (stopni czułości, liczby punktów wziętych do aproksymacji krzywych absorpcyjnych) umożliwiającą uzyskanie widm absorpcyjnych kwasów zarówno z borowin surowych jak i past borowinowych podane są we wcześniejszym opracowaniu [2]. Do badań próbek użyto: 50 cm³ wyciągu borowinowego oraz 20 g żelu, emulsji, pelogelu i maści borowinowej. W przypadku maści zastosowano najpierw ekstrakcję benzenową (w 100 cm³), następnie jak w pozostałych analizach: alkaliczną, alkoholową i kwasową.

W tabeli 1 przedstawiono rodzaje produktów wytwarzanych na bazie borowiny wraz z informacją dot. składu produktu handlowego i sposobu jego użytkowania.

Borowina typu wysokiego z Czarnego Dunajca jest wykorzystywana do produkcji Iwonickiej Kostki Borowinowej przez „Uzdrowisko Iwonicz” S.A oraz pasty borowinowej produkowanej przez firmę „Biochem”. Do produkcji pasty borowinowej w „Uzdrowisku Połczyn” S.A. wykorzystuje się borowinę typu wysokiego z miejscowego złoża „Bronowo”. Wyciągi borowinowe otrzymywane ze złoża borowiny Podemszczyzna w Horyńcu (typ niski) stanowią surowiec do wytwarzania preparatów borowinowych zarówno farmaceutycznych jak i kosmetycznych firmy „Sulphur”. Wyciągi borowinowe z tego złoża wzbogacane są dodatkiem soli iwonickiej tj. leczniczej soli jodkowo-bromkowej zawierającej głównie chlorki, węglany, wodorowęglany. Dodatek tej soli o odczynie alkalicznym powoduje również zwiększenie efektywności procesu ekstrakcyjnego z uwagi na wzrost rozpuszczalności związków humusowych [5].

Wg informacji załączonych do instrukcji użytkowania, podanych przez producentów, Iwonicka Kostka Borowinowa zawiera w przeliczeniu na suchą masę 45% części organicznych oraz 55% części nieorganicznych, w tym 6% jonu Cl⁻, a pasty borowinowe zawierają w granicach 98,5 - 99,0% substancji organicznych oraz 1,0 - 1,5% substancji mineralnych (zwłaszcza krzemionki).

WYNIKI

Z danych dotyczących właściwości fizykochemicznych borowin złożowych przedstawionych w tabeli 2, wynika, że odczyn ich wyciągów wodnych mieścił się w granicach 4,1- 6,8. Objętość sedymentacyjna była zawarta w przedziale 16,25 - 42,07 cm³/1g s.m.; chłonność wody wynosiła 9,15 - 17,53 g H₂O/1g s.m i wilgotność 83,9 - 92,1%. Badane borowiny cechują się wysoką zawartością substancji organicznych wynoszącą 74,5 - 98,9%. Stopień humifikacji (rozkładu) torfu wyrażony w skali von Posta zawarty jest w przedziale H₃-H₈, co świadczy o różnicach w przebiegu procesu tworzenia się torfowiska i rodzaju roślinności torfotwórczej [1].

Na podstawie powyższych danych należy stwierdzić, że surowcem wyjściowym do otrzymania badanych preparatów i produktów borowinowych są borowiny zarówno typu wysokiego jak i typu niskiego spełniające kryteria fizyko-chemiczne określone dla borowin przydatnych do celów leczniczych [13].

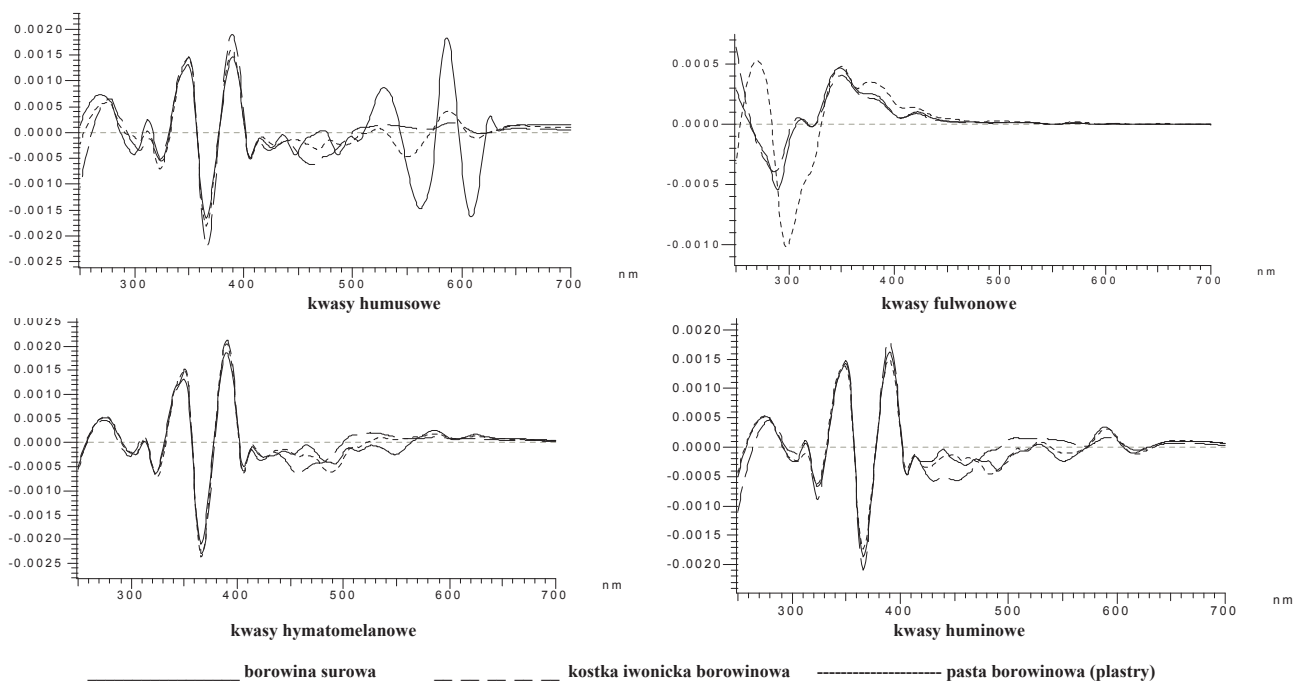
Wykreślone rzeczywiste widma absorpcyjne kwasów: humusowych, huminowych, hymatomelanowych i fulwonowych, izolowanych z próbek, mają kształt linii monotonicznie malejących wraz ze wzrostem długości fali promieniowania elektromagnetycznego i nie uwidaczniają rozdzielonych pików. W opracowaniu, na rycinach przedstawiono tylko różniczkowe IV rzędu widma absorpcyjne ww. kwasów, których linie zawierają dobrze rozdzielone, symetryczne piki przy różnych pasmach promieniowania w zakresie UV-VIS.

Ryc.1-3 przedstawiają różniczkowe IV rzędu widma absorpcyjne poszczególnych frakcji kwasów wyodrębnionych z badanych borowin świeżych, kostki borowinowej, past, wyciągu borowinowego oraz maści borowinowej.

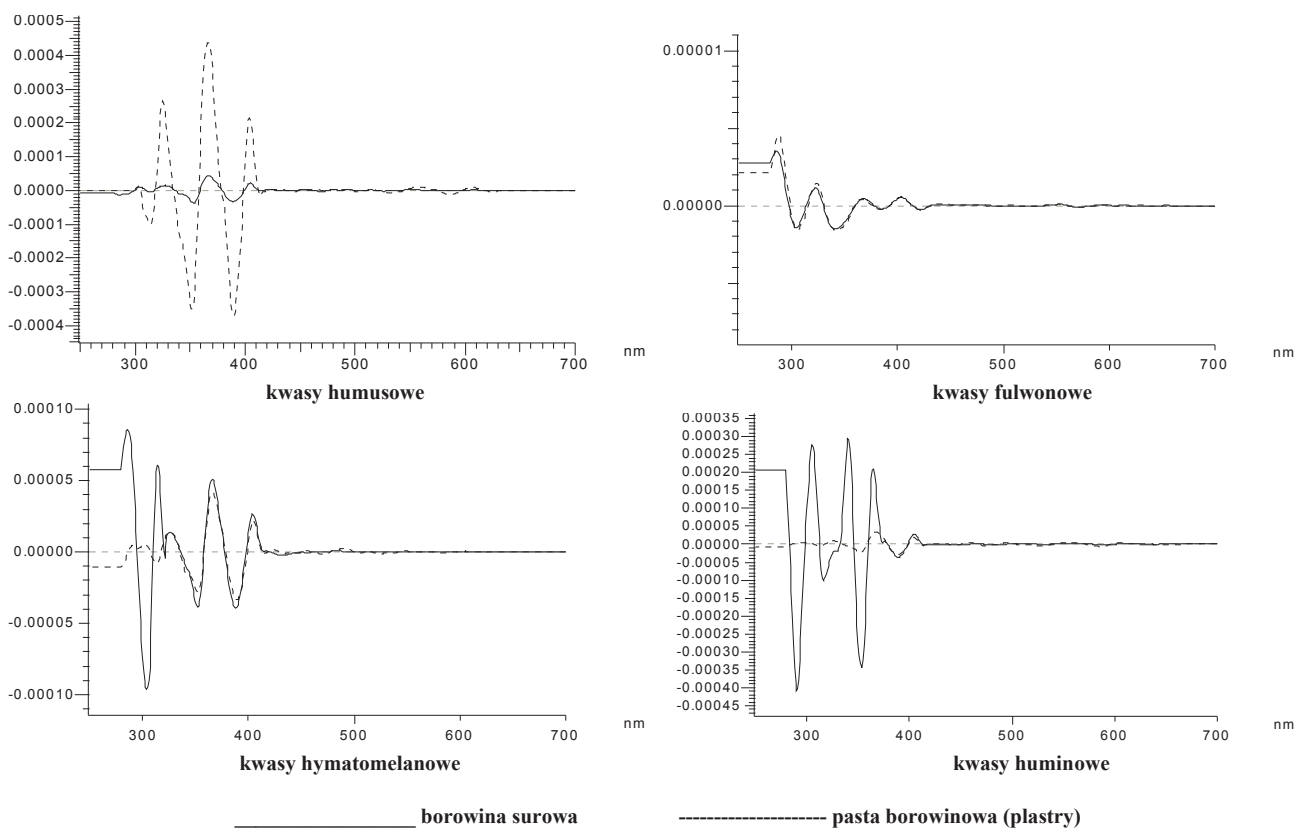
Położenie pików w widmach wyżej przedstawionych odpowiada charakterystycznym długościom fal, przy których występują piki uzyskane w analizie wzorcowych kwasów: humusowych, hymatomelanowych, huminowych i fulwonowych [2]. Widma frakcji kwasowych uzyskanych z kostki i pasty nie różnią się od widma dla tych kwasów dla borowiny surowej z Czarnego Dunajca. Zmiany obserwowano jedynie w zakresie 500-600 nm w widmach kwasów humusowych - nastąpiło zmniejszenie pól powierzchni pików uzyskanych

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne borowin- podstawowego surowca badanych produktów, preparatów torfowych
Physicochemical properties of peats – the basic material of examined peat products, preparations

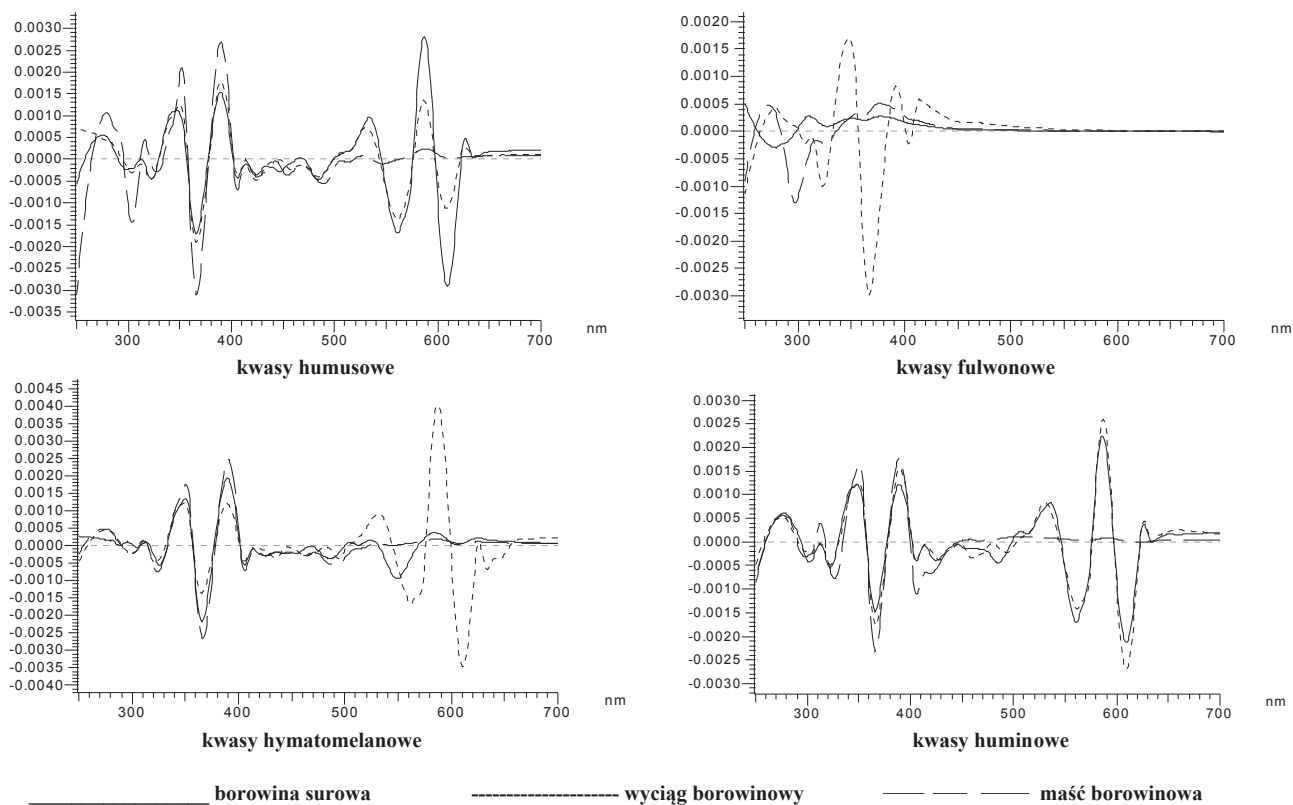
Nazwa złoża (gmina)	Stopień humifikacji w skali v. Posta	Typ genetyczny borowiny	Odczyn (pH)	Objętość sedymentacyjna (cm ³ /1g s.m.)	Chłonność wody (g H ₂ O/ 1g s.m.)	Zawartość (%)		
						wody	substancji organicznych	substancji nieorganicznych
Podemszczyzna (Horyniec)	H ₄₋₅	niski	6,80	16,15	9,15	83,90	74,5	25,5
Bronowo (Połczyn)	H ₃₋₄	wysoki	6,40	36,25	21,46	92,10	98,9	1,1
(Czarny Dunajec)	H ₇₋₈	wysoki	4,90	42,07	17,53	89,90	97,1	2,9



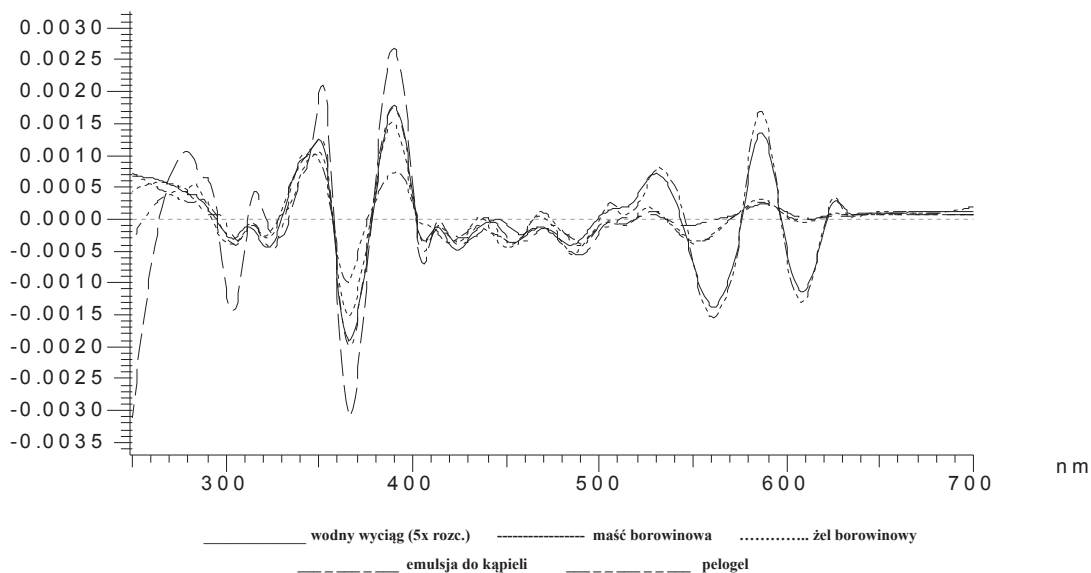
Ryc.1 Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne wyizolowanych frakcji związków humusowych z borowiny surowej z Czarnego Dunajca oraz wyprodukowanej pasty i kostki borowinowej
The 4th degree differential absorption spectra of separated fractions of humic compounds of raw peat excavated in Czarny Dunajec and manufactured paste and therapeutic mud cubes



Ryc. 2. Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne wyizolowanych frakcji związków humusowych z borowiny surowej z Połczyna Zdroju oraz wyprodukowanej pasty borowinowej
The 4th degree differential absorption spectra of separated fractions of humic acids of raw peat excavated in Połczyn Zdrój and manufactured there peat paste



Ryc. 3 Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne wyizolowanych frakcji związków humusowych z borowiny surowej z Horyńca oraz wyciągu i maści borowinowej.
The 4th degree differential absorption spectra of separated fractions of humic acids of raw peat excavated in Horyniec and extracts as well as peat ointment



Ryc. 4. Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne kwasów humusowych zawartych w preparatach borowinowych
The 4th degree differential absorption spectra of humic acids contained in peat products

z tych produktów. W widmach dotyczących produktów z Połczyzna zmiany ilościowe między borowiną surową a pastą obserwowano dla kwasów humusowych i huminowych w zakresie 300-400 nm. Zmiany w tym zakresie długości fali obserwowano także dla kwasów fulwonowych oraz w zakresie 550-600 nm dla kwasów hymatomelanowych wyekstrahowanych z maści borowinowej wyprodukowanej z borowiny z Horyńca.

Stosując przedstawioną selektywną ekstrakcję rozpuszczalnikową nie wyizolowano wszystkich frakcji kwasowych z żelu, emulsji do kąpieli i pelogelu.

Ryc. 4 ilustruje różniczkowe widma wyizolowanych tylko kwasów humusowych z tych preparatów w porównaniu z wyciągiem borowinowym.

Z porównania tego wynika, iż maksima absorpcji występują przy określonych charakterystycznych dla tych związków długościach fali promieniowania, tj: 277-284 nm, 347-352 nm, 388-392 nm oraz 528-533 nm i 586-588 nm. Z uwagi na rozcieńczenie, do analizy widmowej największe wartości absorpcji kolejnych pików odnoszą się do wyciągu borowinowego. Spośród analizowanych gotowych produktów, wielkość powierzchni pików obserwowanych w ultrafiolecie (przy $\lambda = \sim 350$ nm oraz $\lambda = \sim 390$ nm) odnosi się kolejno do: maści borowinowej, żelu borowinowego, emulsji oraz w najmniejszym zakresie do pelogelu. Dla tego preparatu obserwowane są największe piki w zakresie widzialnym promieniowania (dla $\lambda = 530$ nm i $\lambda = 586$ nm).

DYSKUSJA

Wg danych z 1975 roku w 17 uzdrowiskach, zabiegi peloidowe wydawano wówczas w największej liczbie w postaci zawijań oraz kolejno w postaci kąpieli borowinowych i fasonów [3]. Obecnie spośród 44 polskich uzdrowisk, peloidoterapię stosuje się w 31 uzdrowiskach. Zwiększyła się liczba zabiegów z użyciem pasty borowinowej oraz preparatów borowinowych [12].

Pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania preparatów borowinowych w leczeniu uzdrowiskowym ukazały się w latach sześćdziesiątych ub. wieku. Wyniki badań klinicznych nad stosowaniem kąpieli z zawieszoną pastą lub okładów w schorzeniach reumatycznych, ginekologicznych i dermatologicznych referowane były podczas Zjazdów Balneologicznych w Salzburgu i Franciszkowych Łazienkach w 1960 roku oraz w Baden-Baden i Bremenie w 1962 roku [17].

Pasty borowinowe są produktami otrzymywanymi przez homogenizację odpowiednio dobranej borowiny i zmieszanie jej z wodą w ilości nie większej niż naturalna chłonność tego surowca. Zabieg z użyciem pasty borowinowej o temperaturze niższej (37 - 38°C) w stosunku do tradycyjnego zabiegu z borowiną surową jest

mniej obciążający, stąd możliwość rozszerzenia zakresu stosowania peloterapii również na takie przypadki, w których tradycyjne zabiegi borowinowe są przeciwwskazane [11]. Zabiegi z udziałem past borowinowych zmniejszają kilkadziesiąt-krotnie zużycie tworzywa, nie wymagają znacznych ilości ciepła do jego ogrzania, nie stwarzają konieczności organizowania przez uzdrowisko procesu regeneracji i usuwania borowiny pozabiegowej z uzdrowiska. Pasta borowinowa w opakowaniu (materiał półprzepuszczalny) jest wygodnym preparatem do stosowania także w leczeniu pozauzdrawiskowym np. w szpitalach, zakładach fizykoterapii czy też w warunkach domowych.

W skład preparatów borowinowych (farmaceutycznych i kosmetycznych tj. żeli, maści do wcierań, past do zębów, kremów, emulsji, szamponów) oprócz ekstrahowanych z borowiny związków humusowych wchodzi również współdziałające ze składnikami borowiny dodawane ekstrakty roślinne np. - olejek sosnowy, olejek mięty pieprzowej czy też i innego pochodzenia: metyloceluloza, aseptyna, glicerol (wpływające na napięcie powierzchniowe, rozpuszczalność tłuszczów, działające przeciwbakteryjnie).

Na podstawie wyżej przedstawionych wyników, należy stwierdzić, że w badanych produktach borowinowych lub preparacie borowinowym (maści) występują związki humusowe m.in. w postaci kwasów: humusowych, huminowych hymatomelanowych i fulwonowych. Związki humusowe występują również w pozostałych badanych preparatach tj. reumogelu, pelogelu i emulsji, przy czym nie określono w nich udziału poszczególnych frakcji kwasowych, z uwagi na utrudnienia metodyczne. Wynikają one prawdopodobnie z dodawania do ww. preparatów m.in. metylocelulozy - jako zagęszczacza i emulgatora. Związek ten jest hydrofilowym wielkocząsteczkowym polimerem tworzącym w wodzie roztwory koloidalne o wysokiej lepkości, mające zdolności do wiązania substancji czynnych i przedłużania ich oddziaływania w miejscu zastosowania tj. na skórze lub błonie śluzowej. Powstający związek kompleksowy (solwatowany żel) utworzony przez polimer i alkohol wielowodorotlenowy (glicerol) na zasadzie połączeń wodorowych, dzięki grupom polarnym w obu komponentach jest trwały.

WNIOSKI

1. Przedstawiona metoda różniczkowych widm absorpcyjnych jest przydatna do oznaczania zawartości kwasów humusowych w preparatach (maść, pelogel, żel, reumogel) i produktach borowinowych (kostka, pasta).
2. Spośród badanych preparatów borowinowych największą zawartość kwasów humusowych zawiera kolejno

- w: maści borowinowej, żelu, emulsji, pelogelu.
3. Zawartość badanych frakcji kwasów humusowych w paście borowinowej wyprodukowanej z borowiny z Czarnego Dunajca jest większa aniżeli w paście z borowiny ze złoża Bronowo.
 4. Zastosowana metodyka rozdziału związków humusowych w pelogelu, reumogelu i emulsji - jest nieskuteczna.

PIŚMIENNICTWO

1. *Dowgiałło J., Karski A., Potocki I.*: Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 1969 r.
2. *Drobnik M., Latour T.*: Wykorzystanie różniczkowych widm absorpcyjnych UV-VIS do oznaczania niektórych związków humusowych w torfach leczniczych. *Roczn. PZH* 2009, 60(3), 221-228.
3. *Glinka M., Górniok A.*: Aktualny stan gospodarki i leczniczych zabiegów borowinowych w uzdrowiskach Polski. *Baln. Pol.* 1975, 20, 3-4, 283-291.
4. *Gołębiowska D.*: Spektrometria absorpcyjna w zakresie UV/VIS. Parametry i sposoby analizy widm absorpcji związków humusowych. *Opr. Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych. AR, Szczecin*, 2004, 15-25.
5. *Górniok A., Latour T., Nowacka A., Glinka M.*: Wpływ wód mineralnych i leczniczych na rozpuszczalność niektórych substancji organicznych zawartych w borowinie typu wysokiego. *Problemy Uzdrowiskowe*, 1980, 9 (155), 109-115.
6. *Klöcking R., Hofman R., Mücke D.*: Tierexperimentelle Untersuchungen zur entzündungshemmende Wirkung von Humaten. *Arzneimittel-Forsch.* 1968, 18, 941-942.
7. *Kłosowska T.*: Badania nad bakteriobójczym działaniem borowin. *Acta Microbiol. Pol.* 1972, 28, 607-612.
8. *Lishtvan I.I., Puntus F.A., Naumova G.W., Dolidovitch E.F.*: Die Anwendung vor Torfen und Mudden der chemischen und Peloid-Therapie. Wirkungmechanismen der Moortherapie. *Telma* 1975, 5, 277-307.
9. *Mikłowska J., Gołębiowska D.*: Zastosowanie czwartych pochodnych do analizy widm absorpcji kwasów huminowych w zakresie UV/VIS. *Zeszyt Probl. Post. Nauk Roln.* 1993, 411, 213-220.
10. PN-Z-11003-3. Borowiny. Analiza fizyczno-chemiczna i mikrobiologiczna.
11. *Ponikowska I., Zieliński Z., Straburzyński G.*: Kliniczne i metaboliczne skutki stosowania pasty borowinowej u chorych z reumatoidalnym zapaleniem stawów. *Baln. Polska* 1981, 26, 1-4, 67-78.
12. *Ponikowska I.*: Charakterystyka uzdrowisk polskich. W: *Kompendium Balneologii. Kierunki i wskazania do leczenia uzdrowiskowego.* Wyd. Adam Marszałek, Toruń 2001, 181-225.
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13.04.2006r w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. *Dz. U. Nr 80, poz. 565.*
14. *Quentin K.E.*: Zur Chemie der estrogen wirksamen Stoffe im Torf. *Torf. Arch. Physik. Therapie u. Balneol.* 1960, 6, 433.
15. *Smockiewiczowa A., Chojecka H.*: Badania frakcji borowinowych na zawartość ciał rujotwórczych. *Baln. Pol.* 1963, 12, 38-42.
16. *Souci S.W.*: Neurere Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung des Badetorfes als Grundlage seiner balneotherapeutischen Bewwertung. *Heilbad u. Kurort* 1956, 8, 43.
17. *Szmytówna M.*: Osiągnięcia w zakresie preparatów borowinowych i zastosowanie ich w lecznictwie. *Baln. Pol.* 1962, 11, 65-68.

Otrzymano: 26.10.2010

Zaakceptowano do druku: 07.03.2011

