

# BADANIA WPLYWU PROCESÓW TERMICZNO-CHEMICZNYCH NA ZAWARTOŚĆ I STRUKTURĘ KWASÓW HUMUSOWYCH - PODSTAWOWEGO SKŁADNIKA PREPARATÓW BOROWINOWYCH

## THE INFLUENCE OF THERMAL AND CHEMICAL PROCESSES ON THE CONTENT AND STRUCTURE OF HUMIC ACIDS - THE BASIC INGREDIENT OF PEAT PREPARATIONS

*Michał Drobnik, Teresa Latour*

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

**Słowa kluczowe:** borowina, procesy technologiczne, preparaty borowinowe, związki humusowe, różniczkowe widmo absorpcji, spektroskopia IR

**Key words:** bath peat, technological processes, peat preparations, humic substances, differential absorption spectra, infrared spectroscopy

### STRESZCZENIE

Badaniom poddano ekstrakty wodne oraz z dodatkiem NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaCl uzyskane w różnych temperaturach z borowiny typu niskiego. Ekstrakty te są podstawowym składnikiem preparatów borowinowych stosowanych w kosmetyce i lecznictwie (past, maści, żeli, emulsji, kremów, toników). Wykreślono w sposób ciągły widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS oraz IR związków humusowych zawartych w tych ekstraktach. W różniczkowych widmach absorpcyjnych IV stopnia w zakresie ultrafioletu i widzialnym promieniowania, porównano charakterystyczne długości fal, przy których występują dobrze rozdzielone piki absorpcyjne badanych i wzorcowych kwasów humusowych. Określono stosunki ilościowe pomiędzy tymi kwasami zawartymi w ekstraktach. Wykorzystując spektrogramy IR kwasów humusowych wyznaczono pasma absorpcji odpowiadające charakterystycznym określonym grupom funkcyjnym i wiązaniom chemicznym. Na podstawie analizy widm absorpcyjnych UV-VIS i IR dokonano oceny wpływu temperatury oraz dodatku związków nieorganicznych na strukturę (typy wiązań, grupy funkcyjne, efekty podstawnikowe w cząsteczce) i zawartość związków humusowych w wyciągach.

### ABSTRACT

Water extracts with supplement NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaCl obtained in different temperatures from peat of low type were examined. These extracts are the basic ingredient of peat preparation applicable in cosmetics and therapeutics (pastes, gels, emulsions, ointments, tonics, creams). The continuous absorption spectra of humid compounds in the UV-VIS and IR range in the extracts were developed. In the differential 4<sup>th</sup> degree absorption spectra in the range UV-VIS the typical wavelengths were compared with separated absorption peaks of examined and standard humic acids. The quantitative proportions among acids in these extracts were determined. Also absorptions bands corresponding to characteristic functional groups and chemical bonds were determined. On the basis of the analysis of UV-VIS and IR absorption spectra the influence of temperature and non organic compounds supplementation on the structure (the bonds types, functional groups, molecular helicity inversion) and the content of humic compounds in water extracts was evaluated.

### WSTĘP

Podstawowym składnikiem preparatów borowinowych stosowanych jako środki farmaceutyczne lub kosmetyczne, są maceraty zawierające związki humu-

sowe pochodzące z torfu leczniczego. Związkom tym przypisuje się, obok różnych składników borowin (m.in. garbników, pektyn, cukrów, białek, bitumin), największą aktywność biologiczną [1, 2, 15].

**Adres do korespondencji:** Michał Drobnik, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, 60-823 Poznań, ul. Słowackiego 8, tel. 61 84 70 182, fax 61 84 34 970; e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl

Związki humusowe powstają w procesach biochemicznych, kondensacji i polimeryzacji produktów rozkładu materiału pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Na ich postać chemiczną mają wpływ m.in. warunki w jakich przebiega proces torfienia (humifikacji) roślin i ich rodzaj, czas trwania humifikacji oraz uwodnienie lokalnego środowiska.

Dotychczasowe badania, zarówno spektroskopowe UV-VIS oraz IR jak i przy użyciu mikroskopii elektronicznej potwierdzają nieregularność i brak powtarzalności struktur kwasów humusowych w różnym materiale torfowym. Świadczy to o różnorodności właściwości fizykochemicznych tych związków. Składają się one z rdzenia aromatycznego usieciowanego aminokwasami, cukrami, peptydami, kwasami alifatycznymi (typu fenoli lub związków zawierających azot w postaci cyklicznej) oraz grup funkcyjnych: karboksylowych, metoksyłowych, aminowych, karbonyłowych i połączeń eterowych, amidowych, estrowych [7, 10, 12, 14, 25].

Czynne działanie biologiczne omawianych kwasów zawartych w preparatach borowinowych w dużym stopniu zależy od sposobu wyizolowania tych kwasów a także od obróbki termicznej [13].

Celem pracy było określenie wpływu temperatury oraz poszczególnych dodawanych związków nieorganicznych na strukturę i zawartość kwasów humusowych w uzyskanych maceratach na podstawie analizy spektroskopowej UV-VIS oraz FT-IR.

## MATERIAŁ I METODY

Badania objęły borowinę złożową, stanowiącą surowiec wyjściowy do produkcji preparatów - oraz uzyskane z niej wodne maceraty z dodatkiem (lub bez) związków nieorganicznych (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl) - zarówno przed jak i po ich obróbce termicznej.

W pierwszym etapie badań analizie fizyko-chemicznej poddano borowinę surową pochodzącą ze złoża „Podemszczyzna” w Horyńcu tj. o udokumentowanych zasobach w kategorii B złóż borowinowych zaliczonych przez Ministerstwo Zdrowia do kopaliny leczniczych [22]. Właściwości fizyko-chemiczne borowiny surowej obejmujące oznaczenie: stopnia humifikacji masy roślinnej torfotwórczej w skali v. Posta, jej wilgotności, zdolności wchłaniania wody, objętości sedymentacyjnej i ogólnej zawartości składników nieorganicznych i organicznych określono metodami ujętymi w Polskich Normach [21].

Maceraty borowinowe (w produkcji preparatów) otrzymywane są w następujący sposób: do surowej borowiny dodawana jest woda destylowana w stosunku wagowym 1:2 (1 cz. borowiny: 2 cz. wody) oraz w stosunku do masy borowiny: 0,125% wag. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i 0,5% wag. NaOH. Proces maceracji trwa 3 dni w temp.

60°C. Po odwirowaniu wyciągu, dodawany jest do niego NaCl w ilości 0,19% wag. wyjściowej masy borowiny. Następnie macerat poddawany jest procesowi sterylizacji w temp. 121°C /5 min. Tak otrzymany wyciąg w dalszym toku produkcji jest wzbogacany w różne substancje (m.in. metylocelulozę, glicerol) nadające postać farmaceutyczną danemu preparatowi (żel, maść, emulsja) lub uzupełniające jego właściwości (subst. roślinne, zapachowe).

W celu określenia wpływu wyłącznie temp. czy też dodanych substancji nieorganicznych, badaniom poddano również próbki maceratów otrzymane w naszym laboratorium. Próbki te posiadały analogiczny skład (borowina, woda, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaCl) jak opisane wyżej próbki pobrane z produkcji. Poddawane były również maceracji przez 3 dni w temp. 20°C, 60°C, przy różnym udziale dodawanych związków. Szczegółowe rodzaje próbek opisane są w Tabeli 1.

Tabela 1. Ekstrakty borowinowe i temperatury ekstrakcji  
The peat extracts and the temperature of extraction

| Nr próbki       | borowina + woda | z dodatkiem NaOH i Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | z dodatkiem NaCl | temperatura maceracji |      |       |
|-----------------|-----------------|--|------------------|-----------------------|------|-------|
|                 |                 |  |                  | 20°C                  | 60°C | 121°C |
| 1 <sup>2)</sup> | X               | ----   | ----             | X                     | ---- | ----  |
| 2 <sup>2)</sup> | X               | ----   | ----             | ----                  | X    | ----  |
| 3 <sup>2)</sup> | X               | X  | ----             | X                     | ---- | ----  |
| 4 <sup>2)</sup> | X               | X  | ----             | ----                  | X    | ----  |
| 5 <sup>2)</sup> | X               | X  | X                | X                     | ---- | ----  |
| 6 <sup>2)</sup> | X               | X  | X                | ----                  | X    | ----  |
| 7 <sup>1)</sup> | X               | X  | X                | ----                  | ---- | X     |

Objaśnienia:

1) próbki produkcyjne, 2) próbki laboratoryjne

Odczyn maceratów w temp. 20±1°C mierzono za pomocą pH/jonometru typu CI-316 (Elmetron) z wykorzystaniem czujnika temperatury typu PT-100 i elektrody pH-metrycznej typu ERH-11 (Hydromet).

Wykreślono widma FT-IR oraz widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS kwasów humusowych, będących mieszaniną kwasów fulwonowych, hymatomelanowych i huminowych [16].

Dla celów porównawczych analizie widmowej poddano również wzorcowe kwasy humusowe (Fluka) oraz kwasy z borowiny z Horyńca wyodrębnione wg metodyki podanej we wcześniejszym opracowaniu [5].

Widma FT-IR rejestrowano z wykorzystaniem spektrofotometru IR - typ IRAfinity-1 (Shimadzu). Pomiar absorpcji kwasów przeprowadzono w pastylkach z KBr w zakresie liczby falowej 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

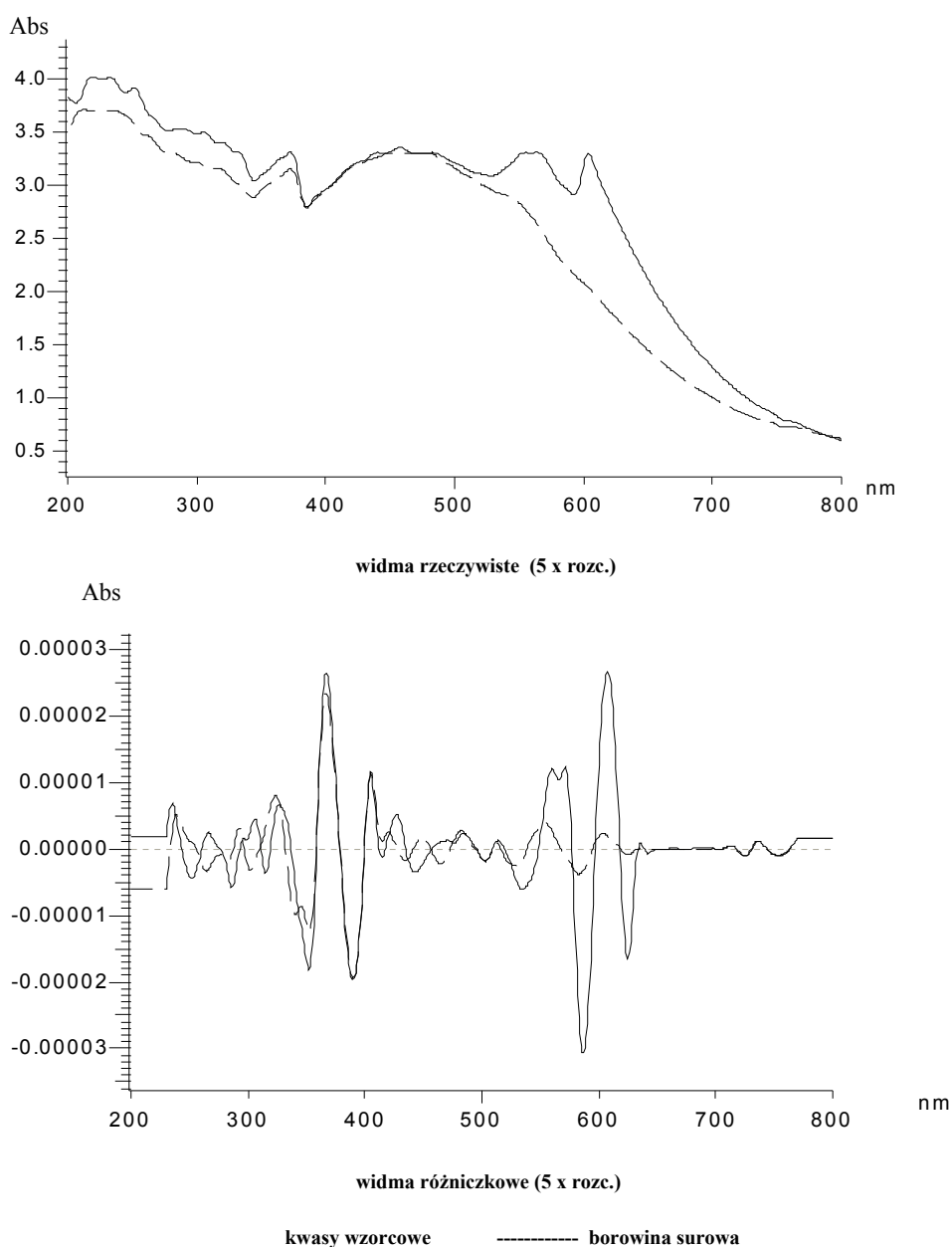
Spektrogramy absorpcyjne związków humusowych, w nadfiolecie i widzialnej części promieniowania elektromagnetycznego wykonano w sposób ciągły w zakresie 200-800 nm, za pomocą spektrofotometru UV-VIS - typ U-1800 (Hitachi). Pomiar absorpcji dokonywano

w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm, przy prędkości skanowania 800 nm/min.

Różniczkowania IV stopnia rzeczywistych widm absorpcji dokonano metodą numeryczną wykorzystując oprogramowanie komputerowe aparatu. Wygładzanie rzeczywistych krzywych absorpcji przeprowadzono metodą *Savistky-Golay'a* - stosując jednakowe we wszystkich przypadkach, wybrane doświadczalnie stopnie czułości (lokalizujące także najszersze i bardzo łagodne piki) oraz ilości punktów użytych do aproksymacji danej krzywej absorpcyjnej. Parametry pracy spektrofotometru, umożliwiające wykreślenie rzeczywistych widm absorpcyjnych oraz dane służące w ich opracowaniu podane są we wcześniejszym doniesieniu [6].

## WYNIKI I DYSKUSJA

Badana borowina surowa charakteryzuje się stopniem humifikacji masy torfowej  $H_5$  w skali *v.Posta*. Jest ona prawidłowo uwodniona (o wilgotności 86,38%), zawiera poniżej 0,1% s. m. części nierozłożonych. Substancje organiczne - humusowe stanowią 80,2% suchej masy, a pozostałość to związki mineralne - w tym 10,8%  $SiO_2$ . Zdolność chłonięcia wody wynosi 10,64 g  $H_2O/1$  g s.m. a objętość sedimentacyjna 19,12  $cm^3/1$  g s. m. Odczyn (pH) wyciągu wodnego wynosił 6,48. Uzyskane wyniki wskazują, że borowina ta posiada właściwości charakterystyczne dla surowca ze złoża typu niskiego [22].



Ryc. 1. Rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne wzorcowych kwasów humusowych oraz zawartych w borowinie surowej ze złoża Podemszczyzna w Horyńcu  
The actual and differential absorption spectra of exemplary humic acids also from raw peat originated from beds called "Podemszczyzna" located in Horyniec

### Analiza rzeczywistych oraz IV stopnia różniczkowych widm absorpcyjnych UV-VIS

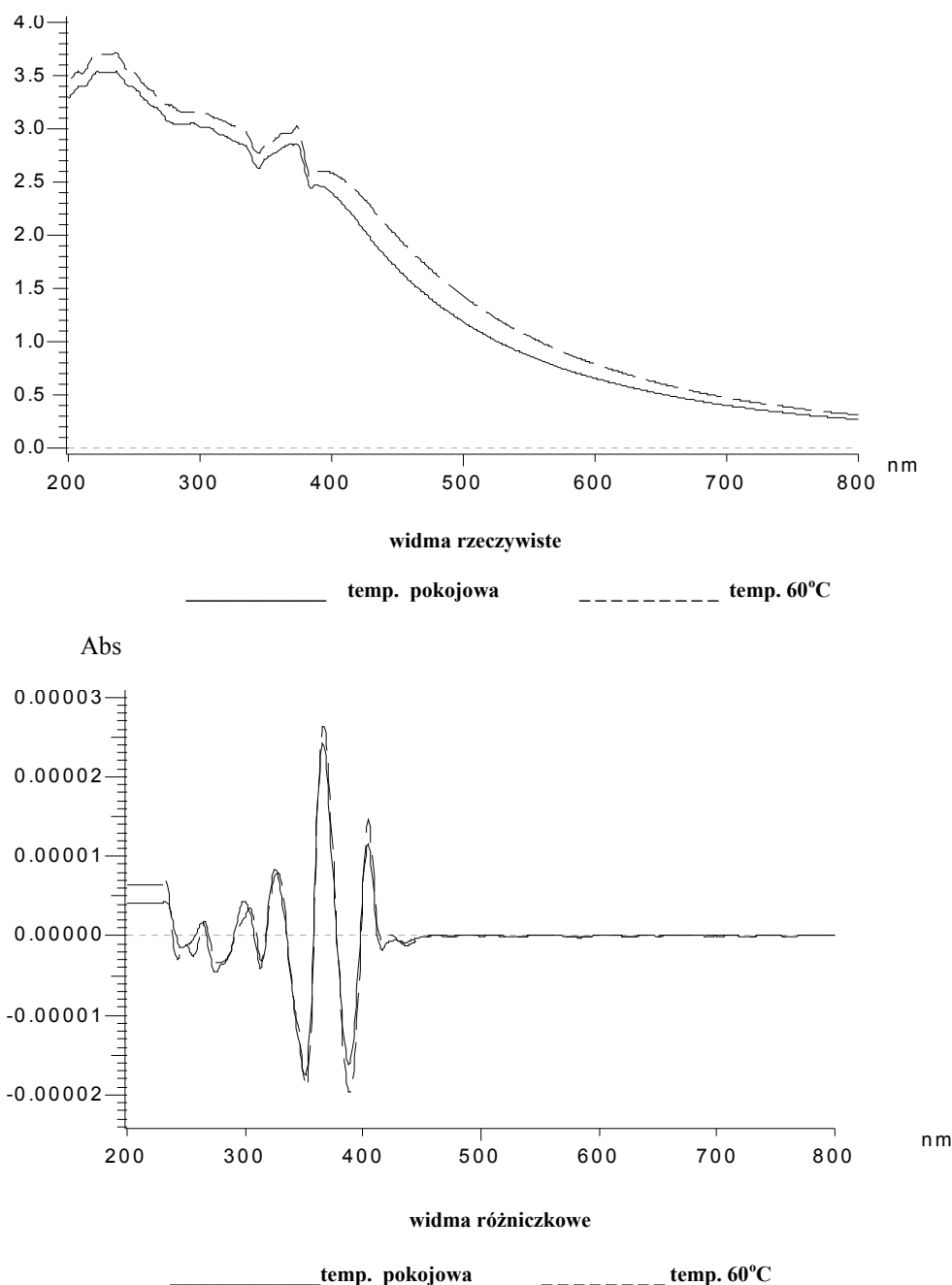
Rzeczywiste oraz różniczkowe widma absorpcyjne wzorcowych kwasów humusowych oraz zawartych w odpowiednio przygotowanej wg [5] próbce borowiny surowej (odwazki 0,1g/10 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/l NaOH) przedstawiono na ryc. 1. Załączone widma dotyczą roztworów 5-krotnie rozcieńczonych.

Z porównania występujących pików wynika, że dla  $\lambda_{\max} = 328\text{nm}$ ,  $367\text{nm}$  oraz  $405\text{nm}$  piki są identyczne. Różnice uwidaczniają się w części widzialnej promieniowania elektromagnetycznego - przy długościach fali

427 nm, 554-571 nm oraz 604-607 nm - piki odpowiadające kwasom wzorcowym mają wielokrotnie większe pola powierzchni oraz ich maksima absorpcji występują przy dłuższych o 3-6 nm długościach fali.

Wpływ temperatury (20°C, 60°C) na rzeczywiste oraz różniczkowe widma absorpcyjne kwasów humusowych w wodnych maceratach (borowina + woda) przedstawiony jest na ryc.2.

Przebieg rzeczywistych widm absorpcyjnych jest podobny - mają one charakter linii monotonicznie malejącej wraz ze wzrostem  $\lambda$ . Krzywa absorpcyjna dotycząca maceratów otrzymanych w temp. 60°C



Ryc. 2. Rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne kwasów humusowych w borowinowych wyciągach wodnych otrzymywanych w temp. 20°C i 60°C  
The actual and differential absorption spectra of humic acids in peat water extracts obtained in temperatures: 20°C and 60°C

przybiera nieco wyższe wartości absorpcji. Z różniczkowych widm absorpcyjnych wynika, iż w maceratach (niezależnie od temp. ich otrzymywania) występują piki identyczne pod względem wielkości i  $\lambda_{\max}$ . W porównaniu z pikami kwasów wzorcowych (ryc.1.) stwierdza się brak pików w zakresie powyżej 450 nm.

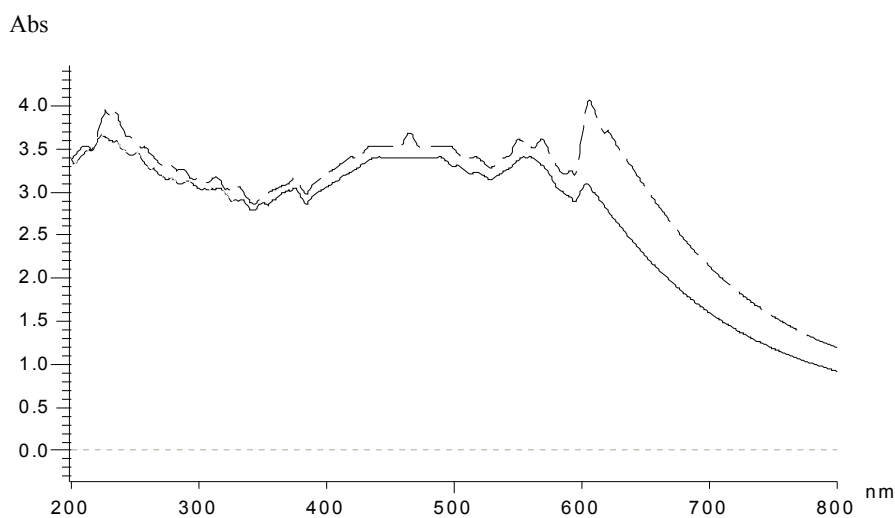
Ryc. 3 ilustruje rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne uzyskane z wyciągów składających się z: borowiny surowej i wody oraz dodatku NaOH i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - otrzymywanych w temp. 20°C i 60°C. Załączone widma dotyczą maceratów 5-krotnie rozcieńczonych.

Rzeczywiste krzywe absorpcyjne omawianych maceratów mają podobny przebieg.

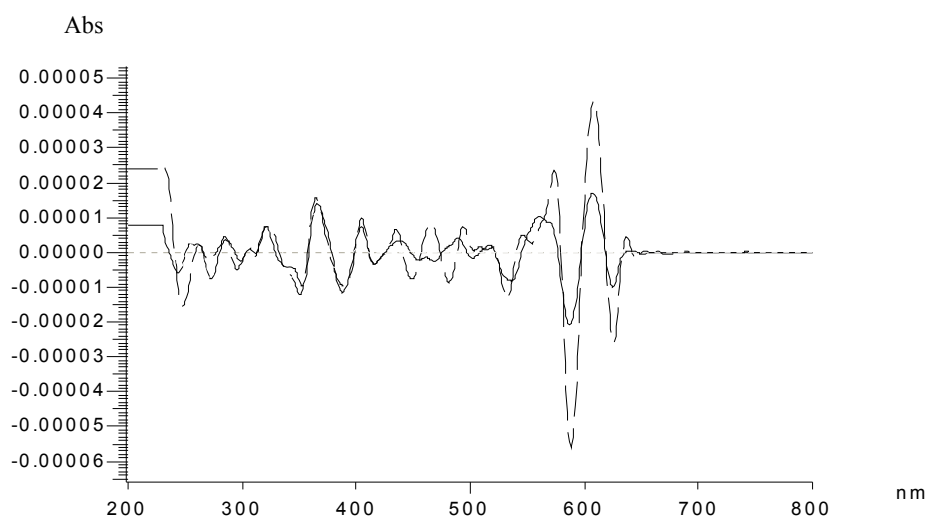
Nie są to krzywe o charakterze monotonicznie malejącym jak w przypadku wodnego wyciągu (ryc. 2) - w zakresie 400-600 nm absorbancja ma  $\pm$  stałą wartość.

W porównaniu z widmami różniczkowymi dot. wyciągu wodnego pojawiły się piki dla  $\lambda > 410$  nm zwłaszcza dla  $\lambda = 574$  nm i  $\lambda = 608$  nm. Większe piki występują w widmach maceratów otrzymywanych w temp. 60°C dla zakresu długości fali 574-608 nm.

Na ryc. 4 przedstawiono rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne uzyskane z maceratów: borowina + woda + NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oraz NaCl otrzymanych



widma rzeczywiste (5 x rozc).



widma różniczkowe (5 x rozc).

————— 20°C

- - - - - 60°C

Ryc. 3. Rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne kwasów humusowych w wyciągach: borowina + woda + NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w temp.: 20°C i 60°C  
The actual and differential absorption spectra of humic acids in extracts: peat + water + NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  obtained in temperatures: 20°C and 60°C

w temp. 20°C, 60°C oraz poddanych procesowi sterylizacji w 121°C. Krzywe absorpcyjne dotyczą roztworów 5-krotnie rozcieńczonych.

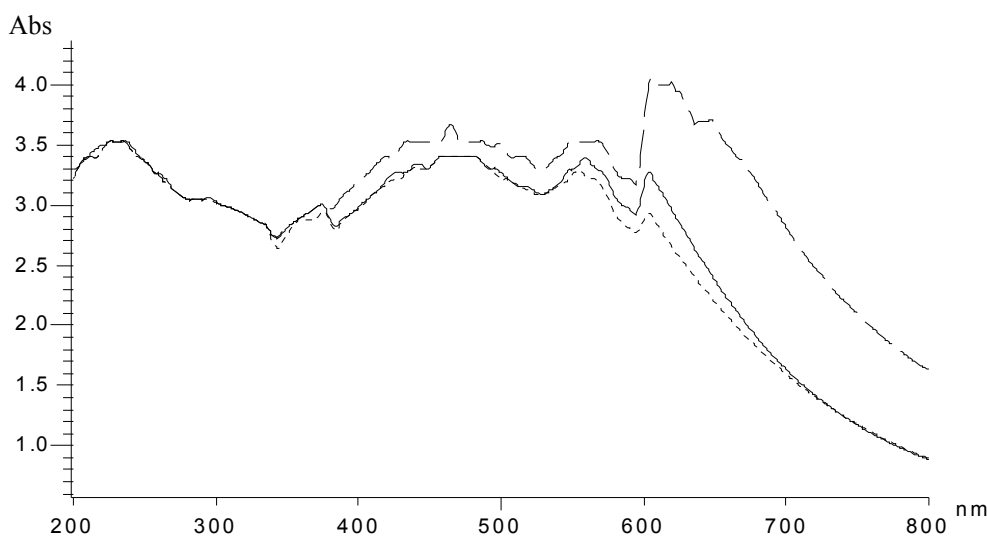
Wszystkie trzy linie są blisko siebie położone i mają charakter podobny jak w maceratach bez NaCl. W różniczkowych widmach największe piki występują w maceratach ogrzewanych do temp. 60°C, następnie 20°C i sterylizacji. W zakresie 550-610 nm pola powierzchni pików kwasów humusowych występujących w maceracie sterylizowanym są ok. 2-krotnie mniejsze od oznaczonych w pozostałych temperaturach. W ultrafiolecie najwyższe piki uzyskiwano dla wyciągu po

sterylizacji. W zakresie 400-550 nm piki mają przybliżone powierzchnie niezależnie od temp. maceracji.

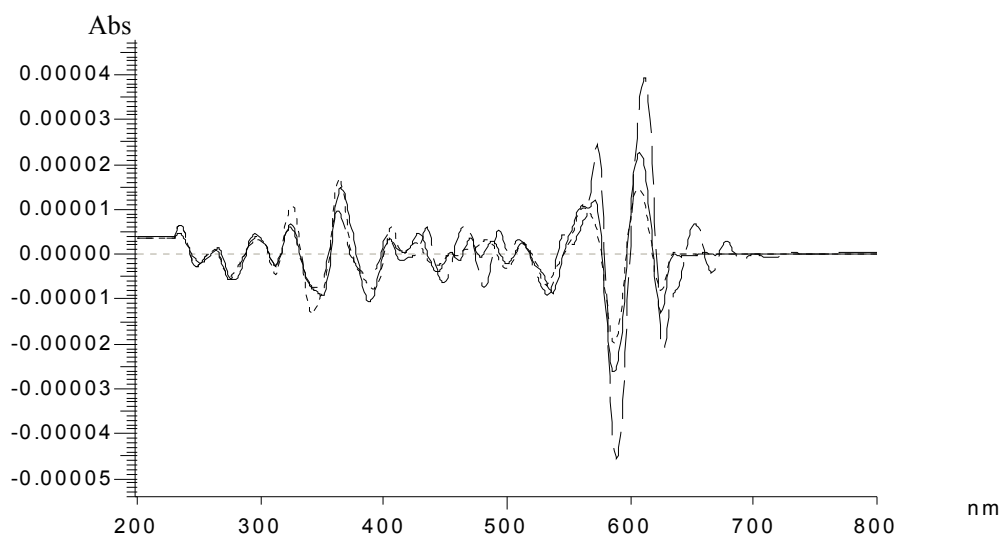
Stosunek  $A_{465}/A_{665}$  w maceracie otrzymanym w temp. pokojowej wynosi 1,6013 a po sterylizacji w temp. 121°C wynosi 1,7055. Odczyn wodnego maceratu w temp. 20-60°C z 3,68-3,78 w wyniku dodawanych substancji mineralnych podwyższa się do 8,96 co zwiększać może rozpuszczalność związków humusowych.

#### Analiza widm absorpcyjnych FT-IR

Widma w podczerwieni kwasów humusowych analizowano w zakresie 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .



widma rzeczywiste (5 x rozc).

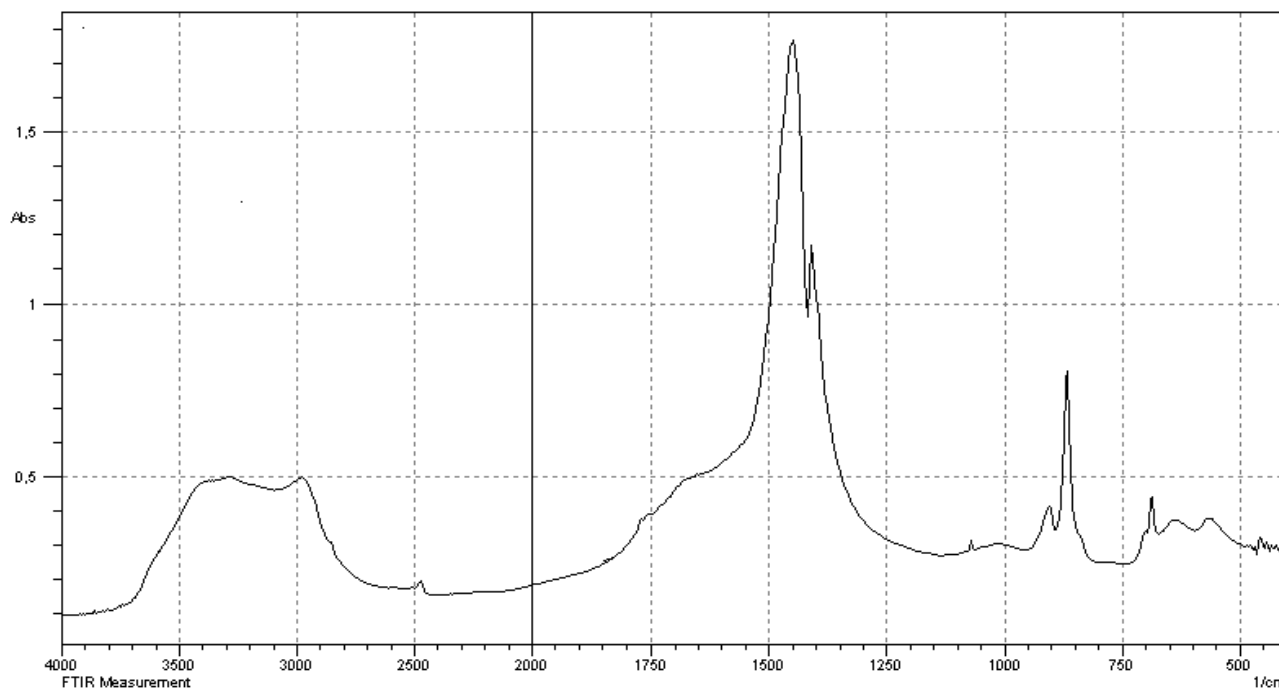


widma różniczkowe (5 x rozc).

————— 20°C      - - - - - 60°C      - · - · - · 121°C

Ryc. 4. Rzeczywiste i różniczkowe widma absorpcyjne kwasów humusowych w wyciągach: borowina + woda + NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + NaCl w temp.: 20°C, 60°C i po sterylizacji w 121°C

The actual and differential absorption spectra of humic acids in extracts: peat + water + NaOH +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + NaCl obtained in temperatures: 20°C and 60°C and after sterilization in 121°C



Ryc. 5. Widma FT-IR kwasów humusowych wyodrębnionych z borowiny surowej ze złoża Podemszczyzna  
FT-IR spectra of humic acids separated from raw peat originated from beds called "Podemszczyzna" located in Horyniec

Rycina 5 ilustruje spektrogram tych kwasów uzyskany w wyniku ekstrakcji alkalicznej z borowiny surowej ze złoża Podemszczyzna.

Na spektrogramie stwierdzono obecność pasm absorpcyjnych przy liczbie falowej  $2970\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  (najsilniejsze),  $1410\text{ cm}^{-1}$  oraz  $870\text{ cm}^{-1}$ .

Na ryc. 6a, 6b, 6c przedstawiono widma absorpcyjne wyciągów borowinowych otrzymanych z udziałem różnych związków nieorganicznych w temperaturze maceracji  $60^{\circ}\text{C}$  oraz najbardziej wzbogaconego w te związki wyciągu poddanego procesowi sterylizacji.

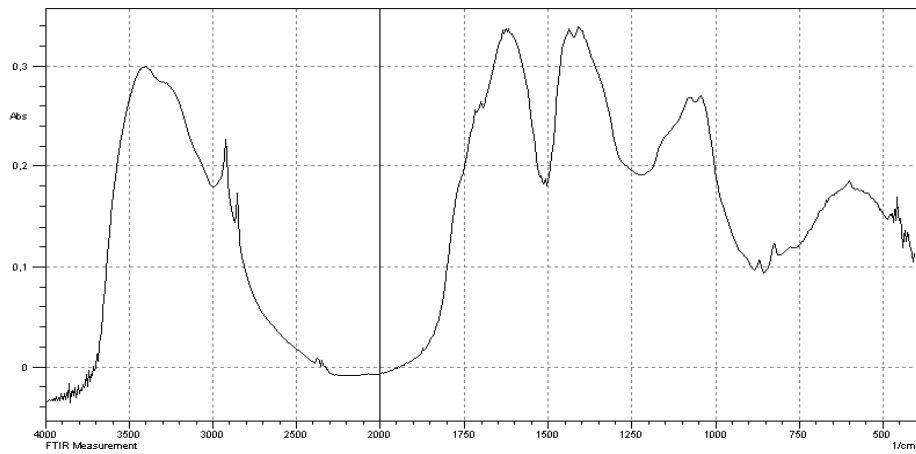
Spektrogramy wyżej przedstawionych wyciągów mają podobny przebieg. Najsilniejsze pasma absorpcji obserwowane są w zakresie  $3380\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ , średnie  $1050\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ . W próbkach „B” i „C” dot. maceratów wzbogaconych w zakresie  $2800\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$  obserwowany jest łagodniejszy spadek linii widmowej aniżeli w próbce „A” – uzyskanej z borowiny macerowanej samą wodą destylowaną. Dla próbki maceratu wzbogaconej dodatkiem NaCl wartości absorpcji są mniejsze od pozostałych próbek; pojawia się także pik dla pasma  $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$ . Obrazy widm IR wyodrębnionych kwasów humusowych wykazują podobny charakter jak wzorca [19].

Badane maceraty borowinowe powstają z udziałem trzech związków mineralnych: NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i NaCl. Rodzaj oraz ilość tych związków naśladuje ich zawartość w leczniczej jodobromowej soli iwonickiej. Sól ta dodawana była do tej pory do borowiny surowej w produkcji preparatów borowinowych [4], w których frakcje kwasów humusowych, tj. kwasy fulwonowe,

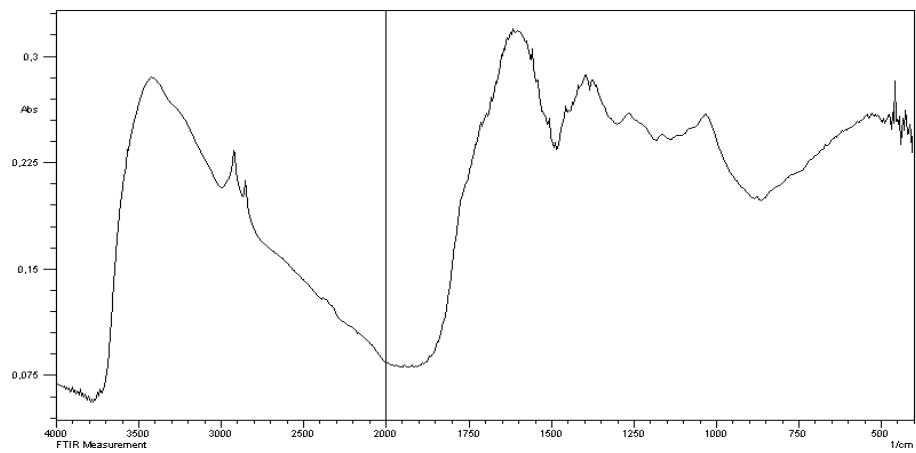
-hymatomelanowe i -huminowe zostały wcześniej dokładnie rozpoznane [6]. Dodawane substancje oprócz wzbogacania wyciągu w sole mineralne powodują (poprzez wzrost pH roztworu) zwiększenie rozpuszczalności kwasów humusowych a tym samym podniesienie efektywności procesu ekstrakcyjnego borowiny [10]. Podwyższenie wartości pH powoduje też wzrost aktywności antyutleniającej wyciągów borowinowych [19]. Na podstawie wyników ekstrakcji przeprowadzonej z udziałem NaCl (w określonym stężeniu) przedstawionych w innych opracowaniach [9, 17] stwierdzono, że obecność chlorku sodowego w wodzie wzbogaca macerat w substancje białkowe, nie wpływając negatywnie na postać chemiczną tych związków.

Warunkiem przydatności preparatów borowinowych dla celów leczniczych typu past, zawiesin, wyciągów jest ich odpowiedni skład chemiczny oraz stan mikrobiologiczny. Szczególną uwagę zwraca się na czystość bakteriologiczną, ponieważ za pomocą np. past próbuje się leczyć owrzodzenia, trudno gojące się rany i choroby przyzębia a wyciągi borowinowe stosuje się też doustnie. Ponieważ odczyn alkaliczny maceratu może sprzyjać rozwojowi bakterii [26], w produkcji omawianych preparatów borowinowych - po procesie maceracji stosowany jest proces sterylizacji ( $121^{\circ}\text{C}$ ).

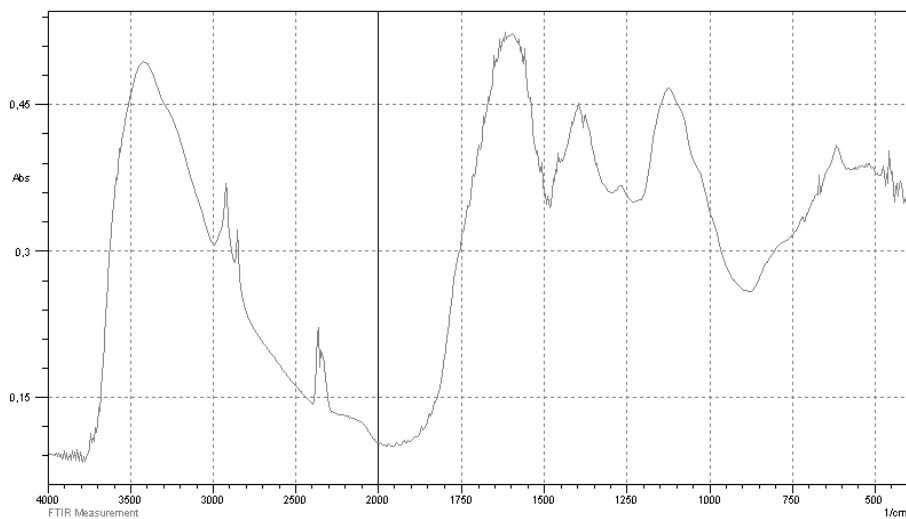
Wpływ temperatury na strukturę związków humusowych zawartych w borowinie na złożu czy też w maceratach otrzymywanych w różnych temperaturach jest przedstawiony w wielu doniesieniach [np. 3, 4, 11, 18]. Różnice interpretacyjne wynikają z zastosowania różnych rodzajów i ilości ekstrahentów, różnych temperatur

borowina + H<sub>2</sub>O, 60°C

Ryc. 6a. Widma FT-IR kwasów humusowych w maceratach otrzymanych w temp. 60°C  
 FT-IR spectra of humic acids separated from macerations obtained in temperature 60°C

borowina + H<sub>2</sub>O + NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 60°C

Ryc. 6b. Widma FT-IR kwasów humusowych w maceratach otrzymanych w temp. 60°C  
 FT-IR spectra of humic acids separated from macerations obtained in temperature 60°C

borowina + H<sub>2</sub>O + NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (60°C) + NaCl (121°C)

Ryc. 6c. Widma FT-IR kwasów humusowych w maceratach otrzymanych w temp. 60°C oraz po sterylizacji w temp. 121°C  
 FT-IR spectra of humic acids separated from macerations obtained in temperature 60°C and after in sterilization in 121°C



czy typów borowin jako surowca wyjściowego czy też różnego czasu maceracji.

W wielu opracowaniach zwraca się uwagę na zakresy temperatur w jakich przygotowuje się borowiny do zabiegów kąpielowych (40-45°C; max. 60°C) [26], czy też zabiegów specjalnych (ginekologicznych), w których ze względu na konieczność spełniania kryteriów mikrobiologicznych borowina poddawana jest sterylizacji w 120°C przez 20 min. W wyniku przegrzania może wystąpić unieczynnienie aktywności estrogenów zawartych zwłaszcza we frakcji bituminowej [26]. Z drugiej strony stwierdza się, że kwasy huminowe oraz niektóre ich sole cechują się dużą odpornością na działanie wysokich temperatur (150-250°C); a wpływ wysokiej temperatury nie powoduje znaczących zmian w ich strukturze, grupy funkcyjne zostają nienaruszone [24].

Österberg i in. [20] wykazali, że kwasy huminowe w borowinie złożowej są podatne na transformację strukturalną w zakresie temperatur od 4 do 22°C. Następuje wówczas wzrost ich rozmiarów fraktalnych D, co w konsekwencji prowadzi do uwolnienia cząsteczek wody z molekuł kwasów i uwolnienia jonów wodorowych.

W opracowaniu dotyczącym wpływu temperatury i składników chemicznych na procesy biochemiczne zachodzące w preparatach borowinowych (pasta, wyciąg - pochodzące z borowiny typu wysokiego) stwierdzono, że przegrzanie pasty w wysokiej temp. (110°C) nie wpływa destruktywnie na jej składniki odpowiedzialne za efekt hamowania metabolizmu drożdży [8].

W wyciągach borowinowych otrzymanywanych z borowiny z dodatkiem leczniczej jodobromowej soli iwonickiej obserwowano wraz ze wzrostem temperatury w jakiej przebiegał proces maceracji (50°C, 80°C i 123°C) wzrost absorbancji roztworów w zakresie ultrafioletu. Przy  $\lambda=665\text{nm}$  (pasma odnoszącego się do wiązania chininowego) następował w temp. 50-80°C spadek a w temp. 80-123°C wzrost wartości absorpcji [4].

Niewielki 6,5% wzrost stosunku  $A_{465}/A_{665}$  w maceracie po sterylizacji w temp. 121°C w porównaniu z temp. pokojową może świadczyć o nieznacznym zmniejszeniu masy cząsteczkowej, spadku spolimeryzowania jądra aromatycznego kwasów humusowych i zmniejszeniu zawartości ugrupowań aromatycznych przy zwiększeniu alifatycznych [3, 11, 18].

## WNIOSKI

1. Na podstawie różniczkowych widm absorpcyjnych IV rzędu w zakresie UV-VIS można stwierdzić, że podwyższona temperatura (60°C) maceratów wodnych nie wpływa na stężenie kwasów humusowych

w nich zawartych.

2. Dodatek NaOH i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  powoduje zwiększenie zawartości kwasów humusowych oraz wzbogacenie ich widm absorpcyjnych w piki w zakresie 550-650 nm występujące w kwasach wzorcowych i w badanej borowinie złożowej.
3. Podwyższona temperatura i dodatek związków mineralnych (NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) łącznie pozwalają na optymalne wykorzystanie użytego surowca borowinowego. Dodatek NaCl nie wpływa na stężenie wyekstrahowanych kwasów humusowych.
4. Proces sterylizacji powoduje nieznaczne obniżenie stopnia spolimeryzowania jądra aromatycznego kwasów humusowych, ale jest konieczny dla zapewnienia wymagań mikrobiologicznych.
5. Z uzyskanych widm IR wynika, że stosowane w procesie produkcji preparatów borowinowych procesy termiczne i chemiczne nie wpływają w sposób istotny na strukturę kwasów humusowych

## PIŚMIENNICTWO

1. Banaszkiwicz W., Drobniak M.: Wpływ borowiny naturalnej i roztworu kwasów huminowych na niektóre wskaźniki przemiany materii i równowagi kwasowo-zasadowej u zwierząt doświadczalnych. Roczn. PZH 1994, XLV, 353-360.
2. Beer A.M., Sagorchev P., Lukanov J.: Isolation of biologically active fractions from the water-soluble components of fulvic and ulmic from peat. Phytomedicine 2002, 9, 659-666.
3. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.: Information provided on humic substances by  $E_{4/6}$  ratios. Soil Sci Soc, Am. J. 1977, 352-358.
4. Drobniak M., Latour T., Krawczyk N.: Badania preparatów borowinowych z wykorzystaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS. Roczn. PZH 2007, 58(4), 657-666.
5. Drobniak M., Latour T.: Wykorzystanie różniczkowych widm absorpcyjnych UV-VIS do oznaczania niektórych związków humusowych w torfach leczniczych. Roczn. PZH 2009, 60(3), 221-228.
6. Drobniak M., Latour T.: Badania kwasów humusowych w preparatach leczniczych i kosmetycznych produkowanych z użyciem borowin. Roczn. PZH - w druku.
7. Gonet S.S.: Struktura substancji humusowych. Zesz. Probl. Post. Rol. 1993, 411, 188-194.
8. Górniak A., Latour T., Nowacka A.: Badania wpływu niektórych składników chemicznych zawartych w paście i wyciągu borowinowym na procesy biochemiczne zachodzące w tych preparatach. Balneologia Polska 1975, XX, 3-4, 273-281.
9. Górniak A., Latour t., Nowacka A., Glinka M.: Wpływ wód mineralnych i leczniczych na rozpuszczalność niektórych substancji organicznych zawartych w borowinie typu wysokiego. Prob. Uzdrow. 1980, 9, 155, 109-115.

10. *Grasset L., Ambles A.*: Structure of humin and humic acid from an soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis. *Org. Geochem.* 1998, 29(4), 881-891.
11. *Ilnicki P.*: Torfowiska i torf. Wyd. AR Poznań, 2002, s. 436-475.
12. *Kawatsuka S., Tsutsuki K., Kumada K.*: Elementary composition of humic acids. *Chemical Studies on soil humic acids. J. Soil. Sci. Plant. Nutr.* 1978, 24, 337-347.
13. *Knauff H., Fuchs V., Küchnert M.*: Chemische Isolierung von Huminsäuren aus Natur-stoffen unter Berücksichtigung toxisch wirkender Nebenprodukte. *Mat. Symposium "Torf in der Medizin" Bad Elster, 22-24 IX 1981, I, 43-58.*
14. *Lehtonen K., Hänninen K., Ketola M.*: Structurally bounds lipids in peat humic acid. *Organic Geochemistry* 2001, 32, 33-43.
15. *Lishtvan I.I., Puntus F.A., Naumova G.W., Dolidovitch E.F.*: Die Anwendung vor Torfen und Mudden der chemischen und Peloid-Therapie. *Wirkungsmechanismen der Moortherapie. Telma,* 1975, 5, 277-307.
16. *Listvan I.I.*: Chemische Torfsubstanzen und Torfprodukte - Erfahrungen aus Weissrussland. *Telma* 1996, 26, 163-170.
17. *Mackiewicz S., Górniok A.*: Występowanie i właściwości białek zawartych w borowinie. *Wiad. Uzdrow.* 1965, 2-4, 307-316.
18. *Maryganova V.*: Impast of various genesis on chemical structure of peat humic Substances. *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Peat Congr. Quebec, 2000, 618-626.*
19. *Migala-Zawada J.*: Właściwości antyoksydacyjne kwasów huminowych oraz wybranych preparatów borowinowych. *Praca doktorska, 2007, Poznań, UM.*
20. *Österberg R., Szajdak L., Mortensen K.*: Temperature-dependent restructuring of fractal humic acids : a proton-dependent process. *Environ. Int.* 1994, 20, 1, 70-80.
21. PN-Z-11003-3. Borowiny. Analiza fizyczno-chemiczna i mikrobiologiczna.
22. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 lutego 2006r w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (Dz. U. Nr 32 poz. 220).
23. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 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).
24. *Senesi N.*: Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. *Anal. Chim. Acta,* 1990, 232, 51-75.
25. *Senesi N.*: Molecular and Quantitative Aspects of chemistry of Fulvic Acid and Its Interactions with Metal Ions and Organic Chemicals. *Anal. Chim. Acta* 1992, 232, 51-75.
26. *Sobolewska A., Sztanke M., Pasternak K.*: Składniki borowiny i jej właściwości lecznicze. *Balneologia Polska,* 2007, 2, 93-98.

Otrzymano: 12.05.2011

Zaakceptowano do druku: 29.08.2011