

TEOFIL DĄBROWSKI

STUDIA NAD ILOŚCIOWYM I JAKOŚCIOWYM SKŁADEM GARBNIKÓW HERBATY

Dział Higieny Żywności i Żywności WSSE w Gdańsku

Opracowano metodę ilościowego oznaczania garbników w herbatach oraz podano ilość i jakość garbników znajdujących się w herbatach ze stref tropikalnych i podtropikalnych.

Spożycie w Polsce herbaty, znanej u nas od XVII wieku używki, z każdym rokiem wzrasta. Ogólne jej spożycie w roku 1958 wynosiło 2 831 ton. Mimo tak olbrzymiej konsumpcji ten kosztowny, importowany artykuł nie doczekał się szerszego opracowania naukowego i towarzyszącego w naszym piśmiennictwie naukowym. W związku z tym postanowiłem przebadać istniejące na naszym rynku poszczególne gatunki herbat. W celach porównawczych badania swoje rozszerzyłem również na herbaty zielone, które wprawdzie w Polsce nie znalazły amatorów, lecz w krajach Azji i Ameryki Południowej są napojem narodowym.

Poszczególne gatunki herbat pobierałem do badań sukcesywnie od 1957 roku z magazynów Przedsiębiorstwa Obrotu Spożywczymi Towarami Importowanymi w Gdyni.

Niektóre gatunki herbat czarnych i zielonych sprowadziłem z Chin, Indii i Cejlonu. W pracy swej starałem się wykazać różnice istniejące między poszczególnymi gatunkami herbat pod względem budowy morfologicznej liścia, składu chemicznego i własności organoleptycznych.

Wśród związków wchodzących w skład liścia herbacianego oraz w gotowej czarnej herbacie szczególnie ważne miejsce zajmuje zespół garbników, tak zwane taniny herbaciane. Stanowią one złożoną mieszaninę organicznych związków, które wywodzą się od wieloatomowych fenoli i posiadają różne właściwości, począwszy od prostych fenoli i katechin, a skończywszy na wielkocząsteczkowych taninach. Fizjology roślin oraz botanicy nie umieją dotychczas wytłumaczyć ich pochodzenia i znaczenia w życiu komórki roślinnej. Istnieją dwa różne poglądy odnośnie do ich obecności w komórce roślinnej, pierwszy — że stanowią one pewną funkcję w rosnącym organizmie szczególnie przy przemianie rozpuszczalnych białek na nierozpuszczalne, jak również, że służą one do przesuwania węglowodorów w roślinie przez łączenie się w rozpuszczalne glikozydy (1). Drugi pogląd, który po badaniach w ostatnich latach nie wytrzymuje krytyki, jest taki, że stanowią one wydaliny przemian fizjologicznych komórki roślinnej.

Badania ostatnich lat wykazały, iż w komórkach liści młodych znajduje się najwięcej garbników (2, 3, 4). Garbniki roślinne dzieli się na dwie grupy: pirogalolową i pirokatechinową, które różnią się między sobą szeregiem reakcji z solami żelaza, z formaldehydem, octanem ołowiu i miedzi, z wodą bromową i wieloma innymi związkami.

Zagadnienie powstawania garbników w roślinach interesowało wielu fitochemików i fizjologów od wielu lat (*Möller, Kraus, Michel — Durand* (3)).

Dopiero jednak prace *Kursanowa* (5), *Bokuczawy* i *Dżemuhadze* (6), *Błagowieszczęńskiego* (7), a szczególnie *Kriukowej* (8) rzuciły pewne światło na ich zawartość i powstawanie. Prace *Kriukowej* wykazały, że pierścienie polifenolowe powstają z heksozy, dzięki aldolowemu zamykaniu końcowych atomów węgla, tworząc w końcu inozyt i floroglucynę. Badania jej potwierdzone zostały przez *Sakato* i *Matumurę* (9), którzy wykryli w liściach mezoinozyt. *Kursanow* (5), *Nick* (10) oraz *Zapromentow* (11) potwierdzili spostrzeżenia *Kriukowej*. Szczególnie *Zapromentow* używając w swych badaniach węgla radioaktywnego w połączeniu CO_2 udowodnił laboratoryjnie, że synteza katechin w krzewach herbacianych przebiega w liściach.

Oparin (12), *Kursanow* (13), *Bokuczawa* i *Belinowicz* (14) badali zielone liście i czarną herbatę na zawartość frakcji garbników rozpuszczalnych w wodzie, alkoholu, eterze, estrze etylooctowym oraz poszczególnych frakcji wytrącających się od różnych stężeń soli.

W wyniku badań udowodniono, że w herbacie mamy do czynienia zasadniczo z garbnikami grupy pirokatechinowej oraz z niewielką ilością grup pirogalowych. *Watt* znalazł w herbacie 87,4% garbników grupy pirokatechinowej, *Manipuri* 82,7%, *Badamtan* 85,7% (15).

Obie te grupy znajdują się we wszystkich częściach flesza* herbacianego.

Badania nad zidentyfikowaniem budowy garbników i ich ciężarów cząsteczkowych były wprowadzone także przez innych badaczy.

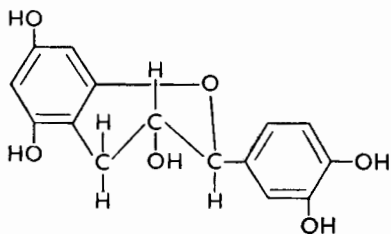
Deijs (1) wyodrębnił taninę z herbat w amorficznej postaci o składzie $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_9$ i ciężarze cząsteczkowym 404. *Nanninga* (1) o składzie $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_9$ i ciężarze cząsteczkowym 400. *Tsujimura* (1) otrzymała krystaliczną formę o składzie $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{12} : 2\text{H}_2\text{O}$ i ciężarze cząsteczkowym 442. *Shaw* i *Jones* (1) zaliczają teotaninę do grupy nielicznych tanin, które można otrzymać w krystalicznej formie. Wyodrębniona przez nich teotannina miała analogiczny skład ilościowy jak u *Deijsa*.

W ostatnich latach dzięki zastosowaniu metod chromatograficznych, badania nad garbnikami herbat poczyniły duży krok naprzód. *Bradfield* i *Penny* (16, 17), *Tsujimura* (18), *Bokuczowa* (3) i wielu innych zdołali wyodrębnić w rozpuszczalnej teotaninie, DL — katechinę, L — epikatechinę, DL — galokatechinę, L — epigalokatechinę, L — galoiloeplikatechinę oraz L — galoiloepigalokatechinę.

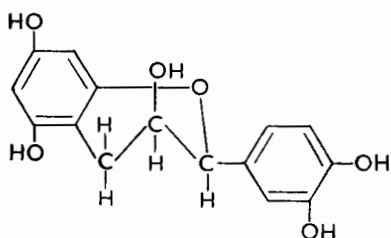
Katechiny mają w swej cząsteczce dwa asymetryczne atomy węgla tworzące diastereomerię. Znane są dlatego obok (+) katechin (\pm) katechiny i (—) katechiny, i obok (—) epikatechin (\pm) i (+) epikatechiny. Ostatnie badania wykazały, że epikatechina występuje jako cis-izomer, a katechina jako trans-izomer (19, 20). Udowodniono modelami, że pierścień heterocykliny w katechinie nie może występować jako płaski, lecz posiada on rodzaj odmiany półfotelowej. Grupa arylova przy C_2 winna, przy rozciągniętej trwałej formie cząsteczki, posiadać konfigurację ekwatorialną.

* Flesz — od francuskiego słowa flèche — strzała, oznacza młodą gałązkę z pączkiem i trzema pierwszymi listkami licząc od pączka.

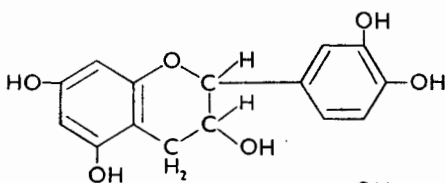
Różnice w strukturalnych wzorach katechin herbacianych spowodowane są różnymi warunkami klimatycznymi i glebowymi, w jakich próbki były wyhodowane. Na tej podstawie *Shaw* (4) sądzi, że niemożli-



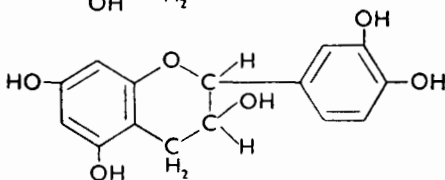
(+)—Katechina



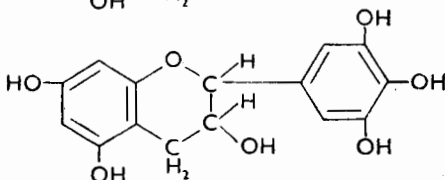
(-)—Epikatechina



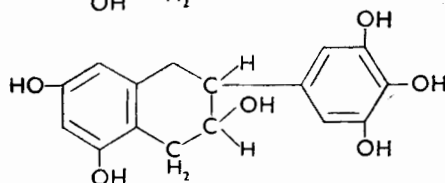
D, L — Katechina



L — Epikatechina



D, L — Galokatechina

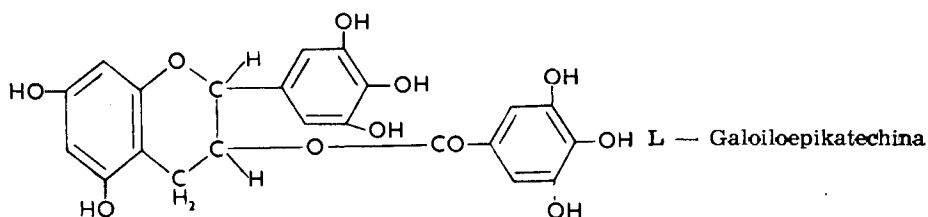
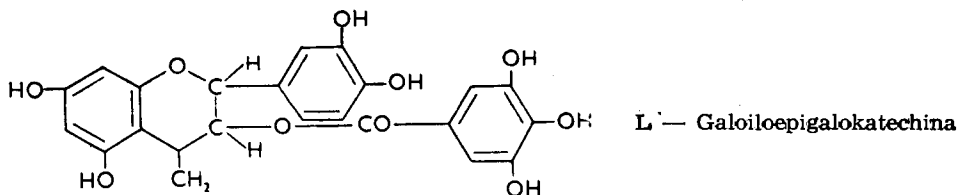


L — Epigalokatechina

wością jest otrzymanie standartowego wzoru teotaniny. Rozbudowa bocznego łańcucha i jego charakter zależy od warunków, w jakich ten liść został wyhodowany. Teotaninę można uważać za skondensowaną tanię pochodną katechin. Garbniki katechinowe mogą powstać drogą fermentacji względnie bez fermentacji. O — polifenolooksydaza przemienia ka-

techiny w nietrwałę, łatwo reagujące o — chinony, z których bez fermentów powstają prawdopodobnie prawdziwe garbniki.

W kondensowanych garbnikach, gdzie występują mieszaniny, wyjaśnienie ich struktury następuje wiele trudności. Wiadomo, że widma absorpcyjne produktów otrzymanych z (+) katechiny i (—) epikatechiny podobne są do garbników z gambiru i katechu.



Ten krótki rys o wysiłkach i badaniach wielu uczonych nad zidentyfikowaniem rodzaju i ilości garbników w herbacie pozwala sądzić, że problem ten nie został całkowicie wyświełtłony. Jak już uprzednio zazaczyłem, skład liści herbaty zależy od wielu czynników. Dlatego też poza innymi badaniami postanowiłem przeprowadzić badania nad zawartością garbników, które przeprowadzałem metodą ekstrakcji wodnej. Oznaczenie ich przeprowadzałem wg metody podanej przez Krauzego (21). Wyniki badań umieściłem w tabeli I.

Oprócz ilościowego oznaczenia garbników metodą miareczkowania oznaczałem w niektórych herbatach katechiny metodą chromatograficzną. *Bradfield* (22, 23) wydziela katechiny na kolumnie chromatograficznej, *Dżemuhadze* i *Szalniewa* (24) oznaczali katechiny metodą chromatografii bibułowej.

Opierając się na osiągnięciach *Bradfielda*, *Dżemuhadze* i *Szalniewa* częściowo zmodyfikowałem ich metodę, opracowując własną, która polegała na tym, że wyciąg wodny garbników rozdzielałem metodą chromatografii horyzontalnej na bibule Whatman nr 1 pociętą w 6 lub 12 sektorów rozdzielonych między wolną przestrzenią szerokości 4 mm (25). Ilości nanoszonych na punkt wyjściowy katechin wynosiły od 120 do 180 µg. Rozpuszczalnikiem była mieszanina butanolu, kwasu octowego i wody w stosunku objętościowym 4 : 1 : 5. Proces rozwijania przeprowadzałem w eksykatorze próżniowym, w obecności azotu celem zapobieżenia utleniania się katechin. Do oznaczeń jakościowych i ilościowych używałem wyciągów wodnych otrzymanych z 10 g zmielonej herbaty drogą sześciokrotnej ekstrakcji, każdorazowo po 100 ml wody destylowanej. Otrzymane wyciągi zagęszczałem do objętości ca 80—90 ml, następnie odwirowywałem w wirówce z szybkością 3 000 obrotów na minutę celem usunięcia zanieczyszczeń. Ciemnobrunatny płyn znajd

osadu zlewałem i zagęszczałem do objętości 50 ml. Objętość ta stanowiła wyjściowy, przeznaczony do badań roztwór. Wyciągi wodne herbat przechowywałem w lodówce w temp. $+2^{\circ}$.

Tabela I

Zawartość garbników w herbatach chińskich, wietnamskich, indonezyjskich, indyjskich, cejlońskich i gruzińskich (ekstrakcja wodna)

Lp.	Pochodzenie i cecha herbaty	Zawartość garbników w %
1	Chińska — cecha 1011	11,7
2	Chińska — cecha 1022	9,3
3	Chińska — Ulung	10,2
4	Chińska — Ulung 2011	11,0
5	Chińska — Ulung 2012	13,4
6	Chińska — Ulung 2013	12,8
7	Chińska — Yunan 3011	13,6
8	Chińska — Yunan 3012	10,0
9	Chińska — Yunan 3013	13,5
10	Chińska zielona — jaśminowa	16,0
11	Chińska zielona	15,8
12	Chińska zielona — Anhuene	16,9
13	Chińska — cecha keemun	13,9
14	Wietnamska — cecha The Noir	12,6
15	Wietnamska — cecha The Noir 3P	14,8
16	Wietnamska	14,0
17	Indonezyjska — cecha Sumatra	12,2
18	Indonezyjska — cecha Blend 701	13,2
19	Cejlońska — Broken	17,1
20	Cejlońska — cecha 114	15,6
21	Cejlońska — cecha 123	17,1
22	Indyjska — cecha Ridzwag	16,8
23	Indyjska — cecha Assman	16,3
24	Indyjska — cecha Madras	16,6
25	Gruzińska I gat.	14,9
26	Gruzińska II gat.	14,8

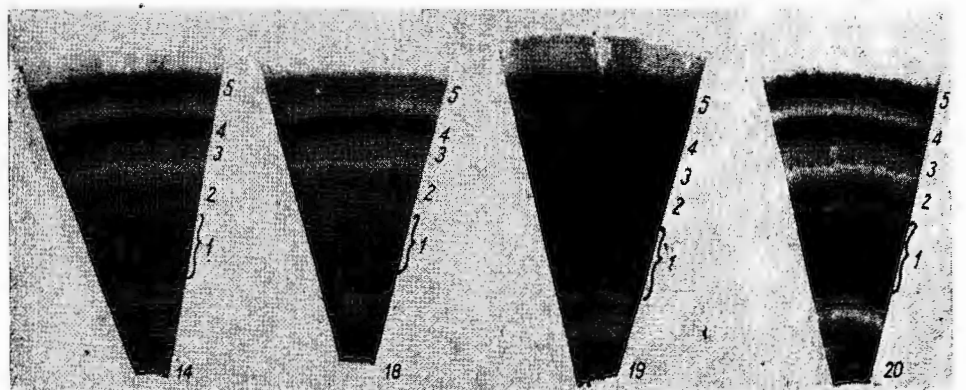
Jako wywoływaczy używałem roztworów:

1. Waniliny 1⁰/₀-owej w 25⁰/₀-owym kwasie solnym. Wszystkie katechiny w zależności od ilości zabarwiły się na czerwono (26).
2. Roztwór wodny 0,3⁰/₀-owego FeCl₃ i 0,3⁰/₀-owego K₃Fe(CN)₆. Wszystkie wielwartościowe fenole zabarwiły się na kolor niebieski (27).
3. Roztwór 2⁰/₀-owego AgNO₃ w 10⁰/₀-owym NH₄OH. Wszystkie związki 1, 2 — 1, 4 — dwuhydroksy i 1, 2, 3 — trójhydroksybenzeny zabarwiają się na kolor od brązowego do czarnego (28).
4. Roztwór 1⁰/₀-owego FeCl₃. Wszystkie związki 1, 2-dwuhydroksybenzeny zabarwiają się na zielononiebieski kolor (29).

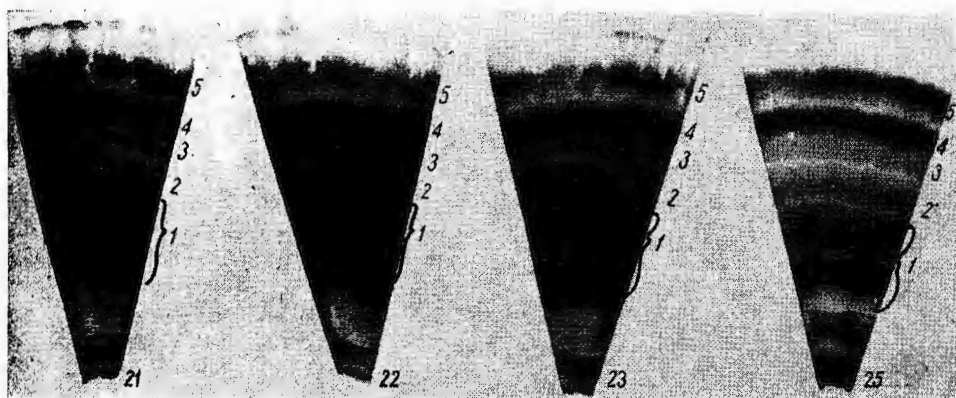
Rozwinięte chromatogramy o kącie 60° przecinałem na połowę otrzymując dwa równe chromatogramy o kącie 30° . Jeden z nich wybarwiłem amoniakalnym roztworem AgNO_3 . Wyrazistość pasm poszczególnych katechin pozwoliła na zakreślenie ołówkiem na drugim bliźniaczym chromatogramie rozmieszczeń szukanych katechin. Wycięte paski eluowałem w gorącej wodzie destylowanej, zagęszczałem do objętości 0,5 ml i zabarwiałem 2% - ową waniliną w 25% - owym kwasie solnym. Zabarwienia powstały jedynie przy L — epigalokatechinie i D,L — galokatechinie. Pozostałe D,L — katechina, L — galoiloepigalokatechina i L — galoiloeplikatechina nie dały czerwonego zabarwienia. Analogiczna sytuacja powstała przy wybarwieniu całego chromatogramu.



Ryc. 1. Chromatogramy katechin. (Rozpuszczalnik n-butanol + kwas octowy + woda w stosunku obj. 4:1:5, bibuła Whatman nr 1. Wywoływacz 2% AgNO_3 w 10% - owym NH_4OH). Lp. 1. Herbata chińska — cecha 1011. Lp. 4. Herbata chińska Ulung — cecha 3011. Lp. 7. Herbata chińska Yunan — cecha 3S11. Lp. 10. Herbata chińska jaśminowa. Lp. 13. Herbata chińska — cecha Keemun. Znaczenie numerów pasm: 1) L — epigalokatechina, 2) D,L — galokatechina, 3) L — epikatechina + D,L — katechina, 4) L — galoiloepigalokatechina, 5) L — galoiloeplikatechina.



Ryc. 2. Chromatogramy katechin. (Rozpuszczalnik n-butanol + kwas octowy + woda w stosunku obj. 4:1:5, bibuła Whatman nr 1. Wywoływacz 2% AgNO_3 w 10% - owym NH_4OH). Lp. 14. Herbata wietnamska — cecha thè Noir. Lp. 18. Herbata indonezyjska — cecha Blend 701. Lp. 19. Herbata cejlońska — Broken. Lp. 20. Herbata cejlońska — cecha 114. Znaczenie numerów pasm: 1) L — epigalokatechina, 2) D,L — galokatechina, 3) L — epikatechina + D,L — katechina, 4) L — galoiloepigalokatechina, 5) L — galoiloeplikatechina.



Ryc. 3. Chromatogramy katechin. (Rozpuszczalnik n-butanol + kwas octowy + woda w stosunku obj. 4:1:5, bibuła Whatman nr 1. Wywoływacz 2% AgNO₃ w 10%-owym NH₄OH). Lp. 21. Herbata cejlońska — cecha 123. Lp. 22. Herbata indyjska — cecha Rüdzwag. Lp. 23. Herbata indyjska — cecha Assam. Lp. 25. Herbata gruzińska gat. I. Znaczenie numerów pasm: 1) — L — epigalokatechina, 2) D,L — galokatechina, 3) L — epikatechina + D,L — katechina, 4) L — galoileogalokatechina, 5) L — galoileopikatechina.

Równocześnie przeprowadzałem wywoływanie chromatogramów wodnym roztworem 0,3%-owego FeCl₃ z 0,3%-owym K₃Fe(CN)₆, uzyskując wyraźne rozdzielanie i wybarwienie pasm katechin na kolor niebieskozielony. Elucja ich alkoholem etylowym, wodą oraz rozcieńczonym kwasem solnym i siarkowym nie dały rezultatu. Jedynie elucja gorącą wodą w ciągu 10 godzin spowodowała częściowe przejście wybarwionych wszystkich katechin do roztworu wodnego. Na skutek niecałkowitej elucji metodę tę zaniechałem. Analogiczna sprawa zaistniała z chromatogramami wybarwionymi amoniakalnym roztworem azotanu srebra. Wybarwione chromatogramy roztworem 2%-owym AgNO₃ w 10%-owym amoniaku fotografowałem.

Ich wyrazistość i trwałość w okresie około 24 godzin pozwala na ściśle i dokładne określenie wartości R_f dla poszczególnych katechin. Według moich wyliczeń wartości R_f dla poszczególnych katechin przy użyciu rozpuszczalnika n-butanol, kwas octowy, woda w stosunku objętościowym 4:1:5 wynoszą:

L — epigalokatechina	0,54
D,L — galokatechina	0,62,
L — epikatechina	0,71,
D,L — katechina	0,71,
L — galoileopigalokatechina	0,78,
L — galoileopikatechina	0,87.

Wg Zapromentowa i Sobolowej (30) wartości te są inne. Jest to całkiem uzasadnione, gdyż w swych badaniach używali oni innej bibuły chromatograficznej (leningradzkiej) oraz odmiennych proporcji objętościowych rozpuszczalnika. Stosunek objętości rozpuszczalnika n-butanol, kwas octowy, woda wynosił u nich 40:12:29.

* Ze względu na ograniczoną ilość miejsca w tekście podaję jedynie chromatogramy o bardziej charakterystycznym obrazie.

Niemożliwość dokładnej ilościowej eluacji poszczególnych katechin zmusiła mnie do określenia wizualnego natężenia barw i wielkości planu na chromatogramach wybarwionych amoniakalnym roztworem azotanu srebra. Na podstawie ścisłej obserwacji zdołałem ustalić, że herbaty chińskie i gruzińskie Lp. 1, 4, 7, 10, 13 i 25 (ryc. 1 i 3) zawierają większe natężenie L — epikatechiny, D, L — galokatechiny z D, L — katechiną w przeciwieństwie do L — galoiloepigalokatechiny i L — galoiloeepikatechiny. W herbatach wietnamskich, indonezyjskich, cejlońskich i indyjskich ryc. 2 i 3 Lp. 14, 18, 20, 21 i 22, istnieje zależność odwrotna, zmniejszona jest ilość L — epikatechiny. D, L — galokatechiny i L — epikatechiny z D, L — katechiną, natomiast obserwuje się większe natężenie barw na pasmach z L — galoiloepigalokatechiną i L — galoiloeepikatechiną.

Silne zabarwienie chromatogramów z herbaty cejlońskiej — Broken ryc. 2 Lp. 19 oraz herbaty indyjskiej — Assam ryc. 3, Lp. 23 świadczy jedynie o dużej zawartości ogólnej ilości garbników, co zresztą ma potwierdzenie przy ilościowym określaniu garbników metodą miareczkową (patrz tabela II). Zestawienie średniej zawartości garbników oraz katechin podaje w tabeli II.

Tabela II

Zestawienie średniej zawartości garbników (oznaczonych met. miareczkową) oraz katechin (oznaczonych met. chromatograficzną) w herbatach z poszczególnych krajów

Herbata	Srednia zawartość garbników w %	L—epigalokatechyna	D,L—galokatechyna	L—epikatechyna D,L—katechyna	L—galoiloe-pigalokatechyna	L—galoiloeepikatechyna
Chińskie czarne	11,9	+++	++ (+)	+	+++	++
Chińskie zielone	16,2					
Wietnamskie	13,8	+	+ (+)	+ (+)	+++ (+)	+++
Indonezyjskie	12,7	+ (+)	++	+ (+)	++++	++ (+)
Cejlońskie	16,6	+ (+)	+ (+)	+ (+)	++++	++ (+)
Indyjskie	16,5	++	++	+ (+)	++++	++ (+)
Gruzińskie	14,8	+++	++	+ (+)	+++ (+)	++ (+)

Wyjaśnienie znaków

++++±	bardzo dużo	++	średnio
+++ (+)		+ (+)	mniej niż średnio
+++	dużo	+	w niewielkiej ilości
++ (+)	więcej niż średnio		

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Reasumując wyniki badań nad ilościowym i jakościowym składem garbników w przebadanych herbatach należy stwierdzić, że herbaty pochodzące z rejonów podtropicalnych i tropikalnych (Indie, Cejlon, Wiet-

nam, Indonezja) zawierają zwiększone ilości L — galoiloepigalokatechiny i L — galoiloepikatechiny.

Natomiast herbaty chińskie i gruzlińskie strefy północne zawierają mniej L — galoiloepigalokatechin i L — galoiloepikatechin natomiast większe ilości L — epigalokatechin, D, L — galokatechin i L — epikatechin z D, L — katechiną. Ilościowy skład garbników zależy jest również od położenia geograficznego i klimatu. Herbaty chińskie zawierają średnio 11,9% garbników natomiast cejlońskie i indyjskie średnio 16,5%.

Т. Домбровски

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД КОЛИЧЕСТВЕННЫМ И КАЧЕСТВЕННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЧАЕ

Содержание

Автор исследовал дубильные вещества в чае китайском, армянском, индийском, цейлонском, вьетнамском и индонезийском. Констатировал что чай из северных климатических поясов совмещают в среднем от 11,9% до 14,8% дубильных веществ и небольшие количества L-галоилоэпигалокатехина и L-галоилоэпикатехина.

T. Dąbrowski

STUDIES ON THE COMPOSITION OF TANINE FRACTION IN THE TEA

Summary

When studying the composition of different kinds of tea from China, Gruzja, India, Ceylon, Vietnam and Indonesia the author has found that the teas from northern areas contain 11.9—14.8% of tanine substances and small amounts of 1-galoyloepigalactocatechine and 1-galoyloepicatechine — to the contrary with the teas from subtropical and tropical areas which contain 13.8—16.6% of tanine substances and greater amounts of the above catechines.

PIŚMIENNICTWO

1. Woroncow W. E.: Biochimia czaja, Piszczepromizdat, Moskwa 1946. —
2. Edent T.: Tea, Longmans, Londyn 1958. — 3. Bokuczawa M. A.: Biochimia czaja i czajnego proizvodstwa, Izdatelstwo Akademii Nauk SSSR, Moskwa 1958. —
4. Shaw W. S., Jones: Theotannin, Madras 1932. — 5. Kursanow A. L.: Izwestia Akademii Nauk SSSR, Seria biologizcheskaja, 44, 2, 1951. — 6. Bokuczawa M. A., Dżemuhadze K. M.: Biochimia czain. proizw., 143, sb. 5, 1946. — 7. Błagowieszczęński A. W.: idem, 140, sb. 1, 1935. — 8. Kriukowa N. N.: idem, 41, sb. 5, 1946. —
9. Sakato Y., Matumura T.: J. Agr. chem. Soc. Japan, 262, 23, 1950, cyt. wg Bokuczawy. — 10. Nick E.: Pharmazie, 940, 8, 1953.
11. Zapromentow M. N.: Fizjologia rastenii, 51, 5, 1958, cyt. wg Bokuczawy. —
12. Oparin A. J.: Biochimia czain, proizw., 7, 3, 1937. — 13. Kursanow A. L.: Biochimia, 188, 8, 1943. — 14. Bokuczawa M. A., Belinowicz A. M.: Biochimia czain.

proizw., 15, 5, 1946. — 15. *Dżemuhadze K. M.*: Osnovy biochimizeskogo kontrola czainogo proizvodstwa, Akademia Nauk SSSR, Moskwa 1958. — 16. *Bradfield A. E., Penny M.*: J. Chem. Sov., 32, 7, 1947. (część pierwsza). — 17. *Bradfield A. E., Penny M.*: idem, 2249, 456, 1948. (część druga). — 18. *Tsujimura M.*: Food, 192, June, 1955. — 19. *Freudenberg K.*: Angew. Chem., 728, 67, 1955. — 20. *Roberts E. A. H.*: Chem. and Ind., 1551, 631, 1955.

21. *Krauze S.*: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, Warszawa 1948. — 22. *Bradfield A. E.*: Chem. and Ind., 242, 1946. — 23. *Bradfield A. E., Penny M.*: J. Chem. Soc., 32, 1947. — 24. *Dżemuhadze K. M., Szalniewa G. A.*: Biochimia, 336, 20, 1955. — 25. *Dąbrowski T., Zawistowski S., Wierzchowski J.*: Roczniki PZH, 1960. Praca w druku. — 26. *Freudenberg K.*: Tannin — Cellulose — Lignin, Springer, Berlin 1933. — 27. *Barton G. M., Evans R. S., Gardner J. A. F.*: Nature, 249, 170, 1952. — 28. *Hermann K.*: Pharm. Zebtralh., 56, 95, 1956. — 29. *Janicki J., Żurakowski M., Filipek Z.*: Garbnik roślinny, PWT, Warszawa 1951. — 30. *Zapromentow M. N., Sobolewa G. A.*: DAN, 1205, 96, 1954.