



Politechnika Łódzka
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności
Instytut Podstaw Chemii Żywności



***PORÓWNANIE METOD WYODRĘBNIANIA I ANALIZA
LOTNYCH SKŁADNIKÓW DREWNA DRZEW IGLASTYCH
ORAZ NASION CZARNUSZKI***

mgr inż. Anna Wajs

Praca przedłożona
Radzie Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności
Politechniki Łódzkiej
jako rozprawa doktorska

Promotor pracy
Dr hab. Danuta Kalemba, prof. PŁ

Łódź 2006

Praca w części finansowana ze środków Unii Europejskiej: Marie Curie Training Site jako projekt badawczy nr HPMT-CT-2001-00297

Prof. Danucie Kalembie
promotorowi i opiekunowi naukowemu
chciałabym złożyć serdeczne podziękowania
za nieocenioną pomoc w czasie prac
eksperymentalnych i redakcji niniejszej rozprawy

Panom Jaceuszowi i Krzysztofowi Nowakom,
właścicielom Zakładu Zielarskiego Kawon
dziękuję serdecznie za przekazywanie mi
surowca roślinnego do badań

Rodzicom za miłość, wiarę we mnie
i wsparcie w każdym momencie mojego życia

Radkowi z głębi serca dziękuję za
radość każdego dnia i nieocenioną pomoc
podczas wykonywania tej pracy

Magdzie Gąsior za wspaniałą przyjaźń
i *Doktorantom* Instytutu Podstaw Chemii Żywności,
za niezapomniane chwile i naukowe dyskusje

Calemu zespołowi Chemii Bioorganicznej
dziękuję za rodzinną atmosferę i życzliwość na co dzień

Pani Teresie Majdzie
za fachową pomoc w dziedzinie
chromatografii gazowej i spektrometrii mas

*I wish to thank researchers
from Laboratory of Wood and Paper Chemistry,
Åbo Akademi in Turku, Finland,
where I made the analysis of wood of coniferous*

*Prof. Bjarne Holmbom
for being my supervisor in Åbo Akademi
and invaluable research caring during my fellowship*

*Dr. Andrey Pranovich
for the scientific guidance, valuable discussions
and sharing laboratory life with me*

*Prof. Stefan Willför
for research comments and generous help*

*Mr. Markku Reunanen
for many GC-MS analysis*

*Mr. Jarl Hemming
for excellent technical assistance*

*My sincere thanks also to all friends and colleagues from SPK
for creating a warm and helpful atmosphere filled with friendship and guidance
Warm and special thanks to Eija Bergelin*

STRESZCZENIE	4
WSTĘP	5
SKRÓTY STOSOWANE W PRACY	6
1. PRZEGLĄD LITERATURY	7
1.1. Metody wyodrębniania lotnych związków z roślin	7
1.1.1. Metody destylacyjne	7
1.1.1.1. Destylacja z parą wodną.....	7
1.1.1.2. Równoczesna destylacja z parą wodą-ekstrakcja.....	8
1.1.1.3. Inne metody destylacji	9
1.1.2. Metody ekstrakcyjne	9
1.1.2.1. Ekstrakcja konwencjonalna.....	9
1.1.2.2. Ekstrakcja gazami w stanie nadkrytycznym	11
1.1.2.3. Inne metody ekstrakcji	12
1.1.3. Analiza fazy nadpowierzchniowej	13
1.1.4. Mikroekstrakcja do fazy stałej (SPME)	14
1.1.4.1. Metodyka SPME	15
1.1.4.2. Dynamika procesu SPME	17
1.1.4.3. Optymalizacja procesu SPME.....	18
1.1.4.4. Ilościowe oznaczenia metodą SPME	21
1.1.4.5. Zastosowanie SPME	23
1.2. Charakterystyka drzew iglastych oraz ich składników lotnych.....	25
1.2.1. Świerk pospolity.....	30
1.2.2. Sosna zwyczajna	38
1.2.3. Modrzew europejski.....	46
1.3. Charakterystyka roślin rodzaju czarnuszka oraz składników lotnych nasion	50
1.3.1. Czarnuszka siewna	50
1.3.1.1. Lotne składniki nasion czarnuszki siewnej	52
1.3.1.2. Aktywność biologiczna olejku eterycznego z nasion czarnuszki siewnej i jego składników	56
1.3.2. Czarnuszka damasceńska	59
1.3.3. Czarnuszka orientalna	64
2. CEL PRACY	66
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	67
3.1. Metody.....	67
3.1.1. Destylacja z parą wodną – otrzymywanie olejku eterycznego	67
3.1.2. Destylacja frakcjonowana olejku eterycznego	67
3.1.3. Oznaczanie gęstości olejku	67
3.1.4. Ekstrakcja – otrzymywanie konkretów i olejków lotnych.....	67
3.1.5. Ekstrakcja nadkrytyczna	68
3.1.6. Analiza fazy nadpowierzchniowej metodą dynamiczną	69
3.1.7. Mikroekstrakcja do fazy stałej z fazy nadpowierzchniowej	69
3.1.8. Chromatografia gazowa	70

3.1.9. Sprzężenie chromatografii gazowej ze spektrometrią masową.....	71
3.1.10. Chromatografia kolumnowa z przyspieszonym przepływem eluenta.....	71
3.1.11. Chromatografia cienkowarstwowa.....	72
3.1.12. Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego.....	72
3.1.13. Identyfikacja składników	72
3.1.14. Oznaczanie zawartości wody w surowcu roślinnym.....	73
3.1.15. Rozpuszczalniki i odczynniki.....	73
3.1.16. Parametryczny test istotności	74
3.2. Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej olejku eterycznego.....	75
3.2.1. Metoda płytkowa.....	75
3.2.2. Metoda impedymetryczna	75
3.3. Izolowanie i identyfikacja składników olejku eterycznego z nasion czarnuszki siewnej	76
3.3.1. Destylacja frakcjonowana olejku eterycznego.....	76
3.3.2. Chromatografia flesztowa frakcji olejku eterycznego.....	78
3.3.3. Identyfikacja składników	80
3.3.4. Izolowanie, synteza i określenie struktury eterów metylowych <i>trans</i> - i <i>cis</i> -tujan-4-olu ..	82
3.3.4.1. Synteza eterów metylowych <i>trans</i> - i <i>cis</i> -tujan-4-olu z sabinenu	84
3.3.4.2. Synteza <i>trans</i> - i <i>cis</i> -tujan-4-olu z sabinenu	85
3.3.4.3. Synteza eterów metylowych <i>trans</i> - i <i>cis</i> -tujan-4-olu z odpowiednich alkoholi.....	86
3.4. Izolowanie i identyfikacja składników olejku eterycznego z nasion czarnuszki damasceńskiej.....	86
3.4.1. Destylacja frakcjonowana olejku eterycznego.....	88
3.4.2. Chromatografia flesztowa frakcji olejku eterycznego.....	88
3.4.3. Identyfikacja składników	92
4. BADANIA WŁASNE – DREWNO DRZEW IGLASTYCH.....	95
4.1. Zakres badań.....	95
4.2. Materiał.....	95
4.3. Wybór metody wyodrębniania lotnych składników drewna	96
4.3.1. Destylacja z parą wodną drewna świerka pospolitego.....	96
4.3.1.1. Skład chemiczny olejku eterycznego z bielu i twardego świerka pospolitego	97
4.3.2. Analiza fazy nadpowierzchniowej drewna świerka pospolitego	102
4.3.3. Mikroekstrakcja do fazy stałej	104
4.3.3.1. Dobór warunków SPME drewna.....	104
4.3.3.2. Składniki bielu i twardego świerka pospolitego oznaczone metodą HS-SPME.....	106
4.3.3.3. Próby ilościowej analizy metodą HS-SPME.....	109
4.3.4. Porównanie metod wyodrębniania związków lotnych drewna świerka pospolitego	111
4.4. Lotne składniki drewna drzew iglastych analizowane metodą HS-SPME.....	118
4.4.1. Lotne składniki drewna świerka pospolitego	118
4.4.2. Lotne składniki drewna sosny zwyczajnej	126
4.4.3. Lotne składniki drewna modrzewia europejskiego.....	129
4.4.4. Porównanie składników lotnych drewna świerka, sosny i modrzewia	132
4.5. Składniki lotne drewna drzew iglastych – podsumowanie i wnioski.....	139

5. BADANIA WŁASNE – NASIONA ROŚLIN RODZAJU CZARNUSZKA	140
5.1. Zakres badań.....	140
Czarnuszka siewna	140
5.2. Materiał.....	140
5.3. Wydzielanie składników lotnych nasion czarnuszki siewnej.....	141
5.3.1. Destylacja z parą wodną.....	141
5.3.1.1. Otrzymanie i charakterystyka olejku eterycznego czarnuszki siewnej	141
5.3.1.2. Składniki olejku eterycznego czarnuszki siewnej	142
5.3.1.3. Izolowanie, synteza i identyfikacja eterów metylowych <i>trans</i> - i <i>cis</i> -tujan-4-olu	147
5.3.2. Mikroekstrakcja do fazy stałej nasion czarnuszki siewnej.....	155
5.3.2.1. Dobór warunków SPME nasion.....	155
5.3.3. Lotne składniki nasion czarnuszki siewnej wyodrębnione różnymi metodami	156
5.3.4. Porównanie metody SPME z destylacją z parą wodną	161
5.3.5. Porównanie wydajności i składu olejków eterycznych nasion czarnuszki siewnej w zależności od roku i miejsca zbioru	162
5.4. Składniki lotne nasion czarnuszki siewnej – podsumowanie i wnioski	167
Czarnuszka damasceńska	168
5.5. Materiał.....	168
5.6. Wydzielanie składników lotnych nasion czarnuszki damasceńskiej.....	168
5.6.1. Destylacja z parą wodną.....	168
5.6.1.1. Otrzymanie i charakterystyka olejku eterycznego czarnuszki damasceńskiej.....	168
5.6.1.2. Składniki olejku eterycznego z nasion czarnuszki damasceńskiej.....	169
5.6.2. Lotne składniki czarnuszki damasceńskiej wyodrębnione różnymi metodami	175
5.6.2.1. Porównanie metody SPME z destylacją z parą wodną	179
5.7. Składniki lotne nasion czarnuszki damasceńskiej – podsumowanie i wnioski	183
Czarnuszka orientalna	184
5.8. Materiał.....	184
5.9. Wydzielanie składników lotnych nasion czarnuszki orientalnej.....	184
5.9.1. Destylacja z parą wodną.....	184
5.9.1.1. Składniki olejku eterycznego czarnuszki orientalnej	184
5.9.2. Inne metody otrzymywania olejku.....	186
5.9.3. Porównanie metody SPME z destylacją z parą wodną	186
5.10. Składniki lotne nasion czarnuszki orientalnej – podsumowanie i wnioski	188
5.11. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe olejków z nasion <i>N. sativa</i> i <i>N. damascena</i>	189
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	191
7. SPIS TABEL	193
8. SPIS RYSUNKÓW	194
9. SPIS LITERATURY	196
DOROBK NAUKOWY	206

STRESZCZENIE

W części literaturowej pracy omówiłam różne techniki stosowane do wydzielania związków lotnych z roślin. Opisałam zarówno metody stosowane od szeregu lat, jak i te najnowsze. W kolejnym dziale części literaturowej przytoczyłam wyczerpujące dane na temat izolowanych różnymi metodami, poznanych składników lotnych następujących roślin:

- różnych organów drzew gatunku: świerk pospolity (*Picea abies* L.), sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.) i modrzew europejski (*Larix decidua* Mill.)
- nasion roślin rodzaju czarnuszka: czarnuszka siewna (*Nigella sativa* L.), czarnuszka damasceńska (*N. damascena* L.) i czarnuszka orientalna (*N. orientalis* L.).

W badawczej części pracy określiłam jak wydajność i skład mieszaniny związków lotnych badanych roślin zależy od techniki ich wydzielania. Stosowałam metody:

- destylacja z parą wodną i destylacja z parą wodną-ekstrakcja
- destylacja z parą wodną konkretów
- ekstrakcja ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym
- analiza fazy nadpowierzchniowej
- mikroekstrakcja do fazy stałej.

Metodą HS-SPME określiłam szczegółowo skład drewna bielu i twardego świerka pospolitego, sosny zwyczajnej i modrzewia europejskiego. Dotychczas nie przeprowadzono tak szczegółowych badań składu terpenów drewna świerka i sosny, a drewno modrzewia nie było badane. W każdym z badanych gatunków zidentyfikowałam około 100 składników. Stwierdziłam, że skład związków lotnych bielu i twardego w obrębie danego gatunku drzewa jest bardzo podobny. Obserwowałam istotne różnice w składzie frakcji lotnej drewna trzech badanych gatunków.

Określiłam skład olejków eterycznych i lotnych oraz wydzielonych różnymi metodami składników lotnych nasion trzech gatunków czarnuszki. W nasionach *N. sativa* zidentyfikowałam 50 związków (20 po raz pierwszy), głównymi były węglowodory monoterpene, dwa ze składników: etery metylowe *cis*- i *trans*-tujan-4-olu, były nowymi związkami naturalnymi. W nasionach *N. damascena* zidentyfikowałam 63 składniki (44 po raz pierwszy), wśród których dominowały węglowodory seskwiterpenowe, podobnie jak w nasionach *N. orientalis*, w których zidentyfikowałam 27 związków (17 po raz pierwszy). Olejek eteryczny z nasion czarnuszki siewnej różnił się zasadniczo od olejków z dwu pozostałych gatunków. Wydajność i skład związków lotnych każdego gatunku w dużym stopniu zależały od zastosowanej metody wydzielania.

Oceniona została aktywność przeciwdrobnoustrojowa olejków eterycznych z czarnuszki siewnej i damasceńskiej.

WSTĘP

Składniki lotne roślin, będące ich wtórnymi metabolitami, pełnią doniosłą rolę zarówno w życiu roślin, jak i człowieka. W świecie roślin rola związków lotnych sprowadza się głównie do funkcji odstraszających szkodniki lub przyciągających owady. Człowiek wykorzystuje składniki lotne najczęściej w postaci olejków eterycznych, które dzięki właściwościom zapachowym stosowane są do aromatyzowania żywności i napojów oraz w perfumerii i przemyśle kosmetycznym, a ze względu na właściwości lecznicze – w medycynie i aromaterapii. Bogactwo i różnorodność składu związków lotnych roślin uzależniona jest od wielu czynników i jest przyczyną podejmowania szerokich badań analitycznych w celach poznawczych i aplikacyjnych.

Analiza naturalnych składników lotnych roślin zarówno mało znanych, dotąd niezbadanych, jak i szeroko stosowanych, ale poznanych w niedostatecznym stopniu, pozostaje nadal wyzwaniem. Do drugiej grupy produktów roślinnych należy drewno drzew iglastych, takich jak świerk pospolity, sosna zwyczajna i modrzew europejski – cenny surowiec budowlany, emitujący liczne związki lotne, które przedostają się do układu oddechowego ludzi. Nasiona niektórych gatunków rodzaju czarnuszka, m. in. czarnuszka siewna i czarnuszka damasceńska, zawierają związki lotne o cennych właściwościach leczniczych lub zapachowych. Analiza związków lotnych tych surowców była przedmiotem niniejszej pracy.

Ponieważ składniki lotne charakteryzują się różnorodną polarnością, rozpuszczalnością, lotnością i stabilnością termiczną oraz występują często w niskich stężeniach w surowcu, dlatego też nie ma jednej uniwersalnej, a zarazem prostej metody ich wydzielania w celu identyfikacji. W procesie przygotowania próbek do analizy składników lotnych stosowane są metody destylacyjne (np. destylacja z parą wodną) i ekstrakcyjne, a w ostatnich latach również dynamicznie rozwijające się metody sorpcyjne, w tym mikroekstrakcja do fazy tałej. Analizę ilościową i jakościową wydzielonych związków prowadzi się najczęściej metodami: GC z określeniem indeksów retencji i GC-MS.

9. SPIS LITERATURY

- Abdel-Fattah M, Matsumoto K, Watanabe H. 2000. Antinociceptive effects of *N. sativa* and its major component, thymoquinone, in mice, *Eur. J. Pharmacol.* 400, 89-97.
- Aboul-Enein Y, Abou-Basha I. 1995. Simple HPLC method for the determination of thymoquinone in black seed oil (*N. sativa* Linn). *Liquid Chromatography* 18, 895-902.
- Aboutable EA, El-Azzouny AA, Hammerschmidt FJ. 1986. Aroma volatiles of *N. sativa* seeds. *Prog. Essent. Res.*, Proc 16th Int. Symp. Essent. Oils, 49-55. Chem. Abstr. 105, 102316m, 1986.
- Anniesannuals: www.anniesannuals.com/signs/images/gif100s/nigella_orientalis_t.gif
- Assarso A, Akerlund G. Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood. *Svensk. Paper.* 16, 517-525.
- Atta URS, Malik S. 1995. Nigellidine – a new indazole alkaloid from the seeds of *N. sativa*. *Tetrahedron Lett.* 36, 1993-1996.
- Back EB, Allen LH. 2000. *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. TAPPI PRESS. Atlanta.
- Baeckström P, Koutek B, Saman D, Vrkoc J. 1996. A convenient synthesis of *trans*-sabinene hydrate from (-)-3-thujol via highly selective ene reaction of singlet oxygen. *Bioorganic Med. Chem.* 4, 419-421.
- Baltussen E, Cramers CA, Sandra PJF. 2002. Sorptive sample preparation – a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 3-22.
- Bartelt RJ. 1997. Calibration of a commercial solid-phase microextraction device for measuring headspace concentration of organic volatiles. *Anal. Chem.* 69, 364-372.
- Bauer K, Garbe D, Surburg H. 2001. *Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, properties and uses*. Wiley-VCH
- Benyoussef EH, Zouaghi N, Belabbes R, Bessiere JM. 2001. Botanical study of Algerian *Nigella* seeds and analysis of their essential oil. *Riv. Ital. EPPOS* 31, 15-19.
- Berger F. 1964. *Handbuch der Drogenkunde* Band 6, 335-338.
- Bengtsson P, Sanari M. 2004. Evaluation of hydrocarbon emission from heart- and sapwood of Scots pine using a laboratory-scale wood drier. *Holzforschung*, 58, 660-665.
- Berta F, Spupuka J, Chladna A. 1997. The composition of terpenes in needles of *Pinus sylvestris* in a relatively clear and in a city environment. *Biol. Bratislava*, 52, 71-78.
- Blay G, Bargues V, Cardona L, Garcia B, Pedro JR. 2001. Ultrasound assisted reductive cleavage of eudesmane and guaiane γ -enonolactones. Synthesis of 1 α ,7 α ,10 α H-guaian-4,11-dien-3-one and hydrocolorenone from santonin. *Tetrahedron Lett.* 57, 9719-9725.
- Boscherini G, Michelozzi M. 1993. Capillary gas chromatography of the terpene components of *Picea abies* K. *J. High Resol. Chrom.*, 16, 619-620.
- Botanix: <http://botanix.org/botanix/tn/14nigellax>
- Bourrel C, Vilarem G, Michel G, Gaset A. 1995. Etude des propriétés bactériostatiques et fongostatiques en milieu solide de 24 huiles essentielles préalablement analysées (FR) *Riv. Ital. EPPOS* 16, 3-10.

- Brown HC, Rei MH. 1969. The solventmercuration-demercuration of representative olefins in the presence of alcohols. Convenient procedure for the synthesis of ethers. *J. Amer. Chem. Soc.* 24, 5646-5647.
- Burits M, Bucar F. 2000. Antioxidant activity of *N. sativa* essential oil, *Phytother. Res.* 14, 323-328.
- Buszewski B, Ligor M. 2001. Qualitative and quantitative analyses of volatile organic compounds in wines using SPME-GC. *Chem. Anal.(Warsaw)* 46, 215-222.
- Bülow N. 1998. Umlagerungen von germakren D. Phd Dissertation. Shaker Verlag Aachen.
- Chaintreau A. 2001. Simultaneous distillation-extraction: from birth to maturity – review. *Flavour Fragr. J.* 16, 136-148.
- Chernobrovkina NP, Stepanov AA. 1983. Essential oil content of spruce and pine needles, birch buds and ledum leaves. Konferencja - *Lipdnyi Obmen Drev. Rast. Usloviyakh Sev.* 132-140.
- Ceva-Antunes PMN, Bizzo HR, Alves SM, Antunes OAC. 2003. Analysis of volatile compounds of tapereba (*Spondias mombin* L.) and caja (*Spondias mombin* L.) by simultaneous distillation and extraction (SDE) and Solid Phase Microextraction (SPME). *J. Agric. Food Chem.* 51, 1387-1392.
- Coleman WM, Lawrence BM. 1997. A comparison of selected analytical approaches to the analysis of an essential oil, *Flavour Fragr. J.* 12, 1-8.
- Crooks PA, Worthen DR, Ghosheh OA. 2001. Use of naturally-occurring quinones thymoquinone and dithymoquinone as antineoplastic and cytotoxic agents. *Patent US 6218434 B1* 17.04.2001 6pp.; Chem. Abstr. 134, 290402, 2001.
- Daba MH, Abdel-Rahman MS. 1998. Hepatoprotective activity of thymoquinone in isolated rat hepatocytes. *Toxicol. Lett.* 95, 23-29.
- Da Costa NC, Eri S. 2005. *Identification of aroma chemicals*: 12-30. Rowe DJ. (ed.). Chemistry and technology of flavour and fragrances. Blackwell publishing: Oxford.UK.
- D'Antuono LF, Moretti A, Lovato AFS. 2002. Seed yield, yield components, oil content and essential oil content and composition of *Nigella sativa* L. and *Nigella damascena* L. *Ind. Crops Prod.* 15, 59-69.
- Dauksas E, Veskutonis PR, Sivik B. 2002. Comparison of oil from *Nigella damascena* seed recovered by pressing conventional solvent extraction and carbon dioxide extraction. *J. Food Science* 67, 1021-1024.
- Dedio I. 1999. Rośliny zielarskie w apteczce domowej i w kuchni. *Wiadomości zielarskie.* 5, 10.
- Demirci B, Demirci F, Baser KH. 2004. Headspace-SPME and hydrodistillation of two fragrant *Artemisia* sp. *Flavour Fragr. J.* 19, 395-398.
- Deng X, Peng J, Luo B, Wei M, Hu Wenli, Du Jiawei. 2004. A direct quantitative analysis method for monitoring biogenic volatile organic compounds released from leaves of *Pelargonium hortorum* in situ. *Anal. Bioanal. Chem.* 380, 950-957.
- Dirinck P, de Pooter H, Willaert G, Schamp N. 1984. Application of a dynamic headspace procedure in fruit flavour analysis: 381-401. Schreirer P. (ed.). *Analysis of volatiles: methods – applications*. Walter de Gruyter. New York.

- Dopke W, Fritsch F. 1970. Der alkaloidgehalt von *Nigella damascena* L. *Pharmazie* 25, 69-70.
- Dron A, Guyer DE, Gage DA Lira CT. 1997. Yield and quality of onion flavour obtained by SFE and other methods. *J. Food Eng.* 20, 107-124.
- Dung NX, Thang TD. Extraction and distillation of essential oils. Processing. *Analysis and Application of Essential Oil*. Jirovetz L, Buchbauer G. (eds.). Har Krishan Bhalla Sons, Dehradun. India 2005.
- El-Alfy T, El-Fataty H, Toama M. 1975. Isolation and structure assignment of an antimicrobial principle from the volatile oil of *N. sativa* seeds. *Pharmazie* 30, 109-111.
- El-Dakhahny M. 1963. Studies on the chemical constitution of Egyptian *N. sativa* seeds, II The essential oil. *Planta Med.* 11, 465-470.
- El-Ghorab AH. 2003. Supercritical fluid extraction of the Egyptian Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) leaves and *Nigella sativa* L. seeds volatile oils and their antioxidant activities. *J. Essent. Oil Bearing Plant* 6, 67-77.
- El-Kamali HH, Ahmed AH, Mohammed AS, Yahia AA, El-Tayeb LH. 1998. Antibacterial properties of essential oils from *N. sativa* seeds, *Cymbopogon citratus* leaves and *Pulicaria undulata* aerial parts. *Fitoterapia*, 69, 77-78.
- El Tahir KEH, Ashour MMS, Al.-Harbi MM. 1993. The respiratory effects of the volatile oil of the black seed in Guinea-pigs: Elucidation of the mechanisms of action. *Gen. Pharmac.* 24, 1115-1122.
- El Tahir KEH, Ashour MMS, Al.-Harbi MM. 1993. The cardiovascular actions of the volatile oil of the black seed (*N. sativa*) in rats: elucidation of the mechanism of action. *Gen. Pharmac.* 24, 1123-1131.
- Engel W, Bahr W, Schieberle P. 1999. Solvent assisted flavour evaporation – a new versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. *Eur. Food Res. Tech.* 209, 237-241.
- Englund F, Nussbaum RM. 2000. Monoterpenes in Scots pine and Norway spruce and their emission during kiln drying. *Holzforschung* 54, 449-456.
- Enomoto S, Asano R, Iwahori Y, Narui T, Okada Y. 2001. Hematological studies on black cumin oil from seeds of *N. sativa*. *Biol. Pharm. Bull.* 24, 307-310.
- Erdtman H, Westfelt L. 1963. The neutral diterpenes from pine wood resin. *Acta Chem. Scand.* 17, 1826-1830.
- Faldt J. 2000. *Volatile constituents in conifers and conifer-related wood-decaying fungi*. Doctoral thesis. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm.
- FAO: Corporate Document Repository. *Wood forest products from conifers* 12, 6. www.fao.org
- Farmakopea Polska VI. 2002. PTFarm, Warszawa.
- Ferdous AJ, Islam SN, Asnah M, Hasan CM. 1992. In vitro antibacterial activity of the volatile oil of *N. sativa* seeds against multiple drug-resistant isolates of *Shigella* spp. and isolated of *Vibrio cholerae* and *Escherichia coli*. *Phytother. Res.* 6, 137-140.

- Fico G, Bader A, Flamini G, Cioni PL, Morelli I. 2003. Essential oil of *Nigella damascena* (Ranunculaceae) seeds. *J. Essent. Oil Res.* 15, 57-58.
- Fico G, Braca A, Tome F, Morelli I. 2000. Phenolic derivatives from *Nigella damascena* seeds. *Pharm. Biol.* 38, 371-373.
- Fischer N, Nitz S, Drawert F, 1987. Original flavour compounds and the essential oil composition of marjoram *Majorana hortensis* Moench) *Flavour Fragr J.* 2, 55-61.
- Fischer N, Nitz S, Drawert F. 1988. Original composition of marjoram flavour and its changes during processing. *J. Agric. Food Chem.* 36, 996-1003.
- Fuksman IL. 1990. Composition and content of essential oils in various parts of Norway spruce biomass. *Kosnes Kimija* 5, 83-86.
- Gad M, El-Dakhakhny M, Hassan MM. 1963. Studies on the chemical constitution of Egyptian *N. sativa* L. –oil, *Planta Med.* 11, 134-138.
- Ghosheh O, Houdi A, Crooks A. 1999. High performance liquid chromatographic analysis of the pharmacologically active quinones and related compounds in the oil of the black seed (*N. sativa* L.). *J. Pharm. Biomed. Anal.* 19, 757-762.
- Gildemeister E, Hofmann F. 1956. *Die ätherischen öle*. Schwarzkümmelöl 4, 611-612.
- Giordano L, Calabrese R, Davoli E, Rotilio D. 2003. Quantitative analysis of 2-furfural and 5-methylfurfural in different Italian vinegars by HS-SPME coupled to GC-MS using isotope dilution. *J. Chromatogr. A* 1017, 14-149.
- Galopin C. 2001. A short and efficient synthesis of (±)-*trans*-sabinene hydrate. *Tetrahedron Lett.* 42, 5589-5591.
- Grimm CC, Lloyd SW, Miller JA, Spanier AM. 1997. The analysis of food volatiles using direct thermal desorption: 59-81. Marsisli R.(ed.). *Techniques for analyzing food aroma*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Góra J, Lis A. 2005. *Najcenniejsze olejki eteryczne*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Toruń.
- Góra J, Majda T, Lis A, Tichek A, Kurowska A. 1997. The main constituents of polish commercial essential oils. *Riv. Ital. EPPOS* (Num. Spec.), 761.
- Groth AB. 1958. Investigation of Swedish turpentine. *Svensk papperstidn.* 61, 311.
- Hafizoglu H. 1983. Wood extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with special reference to nonpolar components. *Holzforschung*, 37, 321-326.
- Hannig E, Vishin ML. 1960. Zur wirkungskennntnis des damascenins. *Planta Med.* 2, 185-190.
- Hasanzadeh M, Ramazani M, Golmohammadzadeh S. 2000. Volatile constituents of *N. sativa* seeds. *Orient. J. Chem.* 16, 461-462.
- Hartman TG, Overton SV, Manura JJ, Baker CW, Manos JN. 1991. Short path thermal desorption: food science application. *Food Tech.* 45, 104-105.
- Hawthorne SB, Grabanski CB, Hageman KJ, Miller DJ. 1998. Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 814, 151-160.

- Heemann V, Francke W. 1977. Gas-chromatographic mass spectrometric study of the volatile constituents from the bark of *Picea abies*. *Planta Med.* 32, 342-346.
- Hejnowicz Z. 2002. *Anatomia i histogeneza roślin naczyniowych*. PWN, Warszawa..
- Herba: www.herba.msu.ru/Flora_von_Deutschland/pages/26.html
- Hiroyuki K. 2003. New trends in sample preparation for clinical and pharmaceutical analysis. *Trends Anal. Chem.* 22, 232-244.
- Hodisan V, Hongan D, Oprean R, Pintea A. 1997. Cercetari fitochemice asupra acizilor grasi din *Nigellae damascenae semen*. *Cluj Med.* 70, 638-641.
- Houghton P, Zarka R, Heraz B, Hoult JR. 1995. Fixed oil of *N. sativa* and derived thymoquinone inhibit eicosanoid generation in leukocytes and membrane lipid peroxidation. *Planta Med.* 61, 33-36.
- Isidorov VA, Vinogorova VT, Rafalowski K. 2003. HS-SPME analysis of volatile compounds of coniferous needle litter. *Atmosph. environ.* 37, 4645-4650.
- Jadayil SA, Tukan SKH, Takruri HR. 1999. Bioavailability of iron from four different local food plants in Jordan. *Plant Food Hum. Nutr.* 54, 285-294.
- Jeleń HH, Obuchowska M, Zawirska-Wojtasiak R, Wąsowicz E. 2000. Headspace Solidphase microextraction use for the characterization of volatile compounds in vegetable oils of different sensory quality. *J. Agric. Food Chem.* 48, 2360-2367.
- Jorgensen U, Hansen M, Christensen LP, Jensen K, Kaack K. 2000. Olfactory and quantitative analysis of aroma compounds in elder flower (*Sambucus Nigra* L.) Drink processed from five cultivars. *J Agric. Food Chem.* 48, 2376-2383.
- Joulain D, König WA. 1998. *The Atlas of Spectral Data of Sesquiterpene Hydrocarbons*. E.B-Verlag, Hamburg.
- Kaiser CS, Rompp H, Schmidt PC. 2001. Pharmaceutical applications of supercritical carbon dioxide. *Pharmazie* 56, 907-926.
- Kakuda DY. 2001. Headspace Analysis of Food and Flavors, Theory and Practice. *Trends Food Science Tech.* 12, 392.
- Kataoka H, Lord HL, Pawliszyn J. 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A* 880, 35-62.
- Kataoka H. 2002. Automated sample preparation using in-tube solid-phase microextraction and its application – a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 373, 31–45.
- Kesselmans RPW, Wijnberg JB, Minnaard AJ, Walinga RE, Groot A. 1991. Synthesis of all stereoisomers of eudesm-11-en-4-ol. *J. Org. Chem.* 56, 7237-7244.
- Khan Akram M. 1999. Chemical composition and medical properties of *N. sativa* L. *Inflammopharmacology* 7, 15-35.
- Kim NS, Lee DS. 2002. Comparison of different extraction methods for the analysis of fragrances from *Lavandula* species by gas chromatography – mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 982, 31-47.

- Kimland B, Norin F. 1972. Wood extractives of common spruce, *Picea abies* (L.) Karst., *Sven Papperstidn* 10, 403-409
- Kjeldsen F, Christenesen LP, Edelendbos M. 2001. Quantitative analysis of aroma compounds in carrot (*Daucus carota* L.) cultivars by capillary gas chromatography using large-volume injection technique. *J. Agric. Food Chem.* 49, 4342-4348.
- Klimek D. 1957. *Olejki eteryczne*. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego. Warszawa.
- Kubeczka KH. 1997. New approaches in essential oil analysis using polymer-coated silica fibres: Franz Ch., Máthé A., Buchbauer G (Ed.) *Essential Oils: Basic and Applied Research*, Allured Publ. Corp. p. 131-146.
- Kubeczka KH, Schultze W. 1987. Biology and chemistry of conifer oils. *Flavour Fragr. J.* 2, 137-148.
- Kokoska L, Halik J, Valterova I, Nepovim A, Rada V, Venek T. 2004. Chemical composition of the essential oil of *Nigella orientalis* L. seeds *Flav. Fragr. J.* 19, 419-420.
- Kozłowski J. 1990. Czarnuszka siewna i gatunki jej pokrewne. *Wiadomości zielarskie*. 7, 19-20.
- Koukos PK, Papadopoulou KI, Papagiannopoulos AD. 2001. Essential oils of the twigs of some conifers grown in Greece. *Holz Roh-Werkstoff*, 6, 437.
- Köhler FE. 1914. Köhler's Medizinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erläuterndem Texte: *Atlas zur Pharmacopoea germanica*, vol. 3, Gera-Untermhaus.
- Kruk I, Michalska T, Lichszeld K, Kładna A. 2000. The effect of thymol and its derivatives on reactions generating reactive oxygen species. *Chemosphere* 41, 1059-1064.
- Kula J, Masarwen A, Góra J. 1996. Main constituents of the sesquiterpene fraction of Polish turpentine. *J. Essent. Oil Res.* 8, 453-454.
- Kurowska A, Kalembe D. 1998. Chemical composition of essential oil of *Larix kaemferi*. *Riv. Ital. EPPOS*, num. spec., 709-715.
- Kurowska A, Kalembe D. 1999. Chemical composition of essential oil of *Larix decidua* Mill. ssp. *Polonica* Domin. *Riv. Ital. EPPOS*, num. spec., 432-439.
- Lawrence BM. 2003. Progress in essential oils. *Perfum. Flavor.* 28, 70-73.
- Lawrence BM. 2001. Progress in essential oils. *Perfum. Flavor.* 26, 72-75.
- Lawrence BM. 1991. Progress in essential oils. *Perfum. Flavor.* 16, 64-67.
- Lindmark-Henriksson M. 2003. *Biotransformation of Turpentine Constituents: Oxygenation and Esterification*. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm.
- Lee XP, Kumazawa T, Sato K, Seno H, Ishii A, Suzuki O. 1998. Improved Extraction of Ethanol from Human Body Fluids by Headspace Solid-Phase Microextraction with a Carboxen-Polydimethylsiloxane-Coated Fiber. *Chromatographia* 47, 593-595.
- Lindskog A, Potter A. 1995. Terpene emission and ozone stress. *Chemosphere* 30, 1171-1181.
- Llompert M, Li K, Figas M. 1999. HS-SPME for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils. *Talanta* 48, 451-459.
- Łomnicki A. 2002. Wprowadzenie do statystyki dla przyrodników. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

- Maarse H, Belz R. 1981. *Handbuch der aroma forschung. Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research*. Akademie Verlag – Berlin.
- Maccchioni F, Cioni PL, Flamini G, Morelli I, Maccioni S, Ansaldi M. Chemical composition of essential oils from needles branches and cones of *Pinus pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from central Italy. *Flavour Fragr. J.* 18, 139-143.
- Mahattanatawee K, Rouseff R, Goodner K, 2004. Quantification of β -damascenone in orange juice using headspace standard addition SPME with selected ion GC-MS. *American Chemical Society National Meeting*. August 23,
- Manninen AM, Utrainen J. Holopainen T, Kainualinen P. 2002a. Terpenoids in the wood of Scots pine and Norway spruce seedling exposed to ozone at different nitrogen availability. *Can. J. For. Res.* 32, 2140-2145.
- Manninen AM, Pasanen P. Holopainen T. 2002b. Comparing the VOC emission between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmosph. Environ.* 36, 1763-1768.
- Martin D, Tholl D, Gershenzos J, Bolmann J. 2002. Methyl jasmonate induces traumatic resin ducts, terpenoid resin biosynthesis, and terpenoid accumulation in developing xylem of Norway spruce stems. *Plant Physiol.*, 129, 1003-1018.
- Martos PA, Saraullo A, Pawliszyn J. 1997. Estimation of air/coating distribution coefficients for SPME using retention indexes from linear temperature-programmed capillary GC. *Anal. Chem.* 69, 402-108.
- Marsili R. 2002. *Flavour, Fragrance and Odour Analysis*. Dean Foods Company, Rockford, Illinois.
- Matich AJ, Rowan DD, Banks NH. 1996. Solid phase microextraction for quantitative headspace sampling of apple volatiles. *Anal. Chem.* 68, 4114-4118.
- Mitchel Z. 1988, Mac Donald. 1984. www.pennine.demon.co.uk/Arboretum/Lade
- Moretti A, D'Antuono LF, Elementi S. 2004. Essential oils of *Nigella sativa* L. and *Nigella damascena* L. seed. *J. Essent. Oil Res.* 16, 182-183
- Morsi NM. 2000. Antimicrobial effect of crude extracts of *N. sativa* on multiple antibiotics resistant. *Acta Microbiol. Polon.* 49, 63-74.
- Mozaffari F, Ghorbanli M, Babai A. Seper M, 2000. The effect of water stress on the seed oil of *N. sativa*. *J. Essent. Oil Res.* 12, 36-38.
- Mullett WM, Pawliszyn J. 2003. The development of selective and biocompatible coatings for solid phase microextraction. *J. Sep. Sci.* 26, 25-260.
- Mumm R, Tiemann T, Schultz S, Hilker M. 2004. Analysis of volatiles from black pine. *Phytochem.* 65, 3221-3230.
- Nagi MN, Khurhid A, Badary OA. 1999. Thymoquinone protects against carbon tetrachloride hepatotoxicity in mice via an antioxidant mechanism. *Biochem. Mol. Int.* 47, 153-159.
- Naik SN, Lentz H, Mahashwari RC. 1989. Extraction of perfumes and flavours plant materials with liquid carbon dioxide liquid-vapor equilibrium conditions. *Fluid Phase Equilib.* 49, 115-126; Chem. Abstr. 111, 201361 (1989).

- NIST Standard Reference Database. 2005 June, nr 69. *National Institute of Standards and Technology*.
<http://webbook.nist.gov>
- Nitz S, Fischer N, Drawert F. 1985. Über gebundene aromastoffe in pflanzen I. Mitt. L. Flüchtige terpenverbindungen aus gebunden vorstufen in *Majorana hortensis* Moench. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 9, 87-94.
- Norin T, Winell B. 1972. Extractives from the bark of common spruce *Picea abies* L. Karst. *Acta. Chem. Scand.* 26, 2289-2296.
- Ochocka RJ, Sybilska D, Asztemborska M, Kowalczyk J, Geranowicz J. 1991. Approach to direct chiral recognition of some terpenic hydrocarbon constituents of essential oils by gas chromatography systems via alpha-cyclodextrin complexation. *J. Chromatogr.* 543, 171-178.
- Orav A, Kalais T, Koel M. 1996. Analysis of terpenoic composition of conifer needles oils by steam distillation/extraction, gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatographia* 43, 215-219.
- Orav A, Kalais T, Koel M. 1998. Simultaneous distillation, extraction and supercritical fluid extraction for isolating volatiles and other materials from conifer. *J. Essent. Oil Res.* 10, 387-393.
- Ozel MZ, Gogus F, Hamilton JF, Lewis AC. 2004. The essential oil of *Pistacia vera* L. at various temperatures of direct thermal desorption using comprehensive gas chromatography coupled with Time-of Flight Mass Spectrometry. *Chromatogr.* 60, 79-83.
- Paris M, Clair G, Unger J. 1979. Recherche des principes odoranta des graines de Nigella de Damas. *Riv. Ital. EPPOS.* 5, 225-227.
- Pawiliszyn J. 1997. *Solid Phase Microextraction -Theory and Practice*. Wiley VCH: New York.
- Penalver A, Pocurull E; Borrull F; Marce RM. 1999. Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 18, 557-568.
- Person M. 2003. *Chemodiversity and functions of monoterpene hydrocarbons in conifers*. Ph.D. Thesis. Royal Institute of Technology (KTH): Stockholm.
- Philips MA, Croteau RB. 1999. Resin-based defenses in conifers. *Trends Plant Sci.* 5, 1360-1385.
- Pohiola J, Hiltunen R, Schantz M. 1989. Variation and inheritance of terpenes in Scot pine. *Flavour Fragr. J.* 4, 121-124.
- Mała encyklopedia leśna*, Polskie Towarzystwo Leśne. 1980. PWN, Warszawa.
- Purzyńska A, Modzelewska A, Isidorov V. 2005. Wyznaczanie współczynników K_{fg} alifatycznych alkoholi, związków karbonylowych i estrów w układzie powietrze – włókno CAR/PDMS. VII *Polska Konferencja Chemii Analitycznej* Toruń 3-7.07.2005. Materiały konferencyjne: str.385.
- Rao TS, Nigam SS. 1978. Chemical and microbial examination of the essential oil from the seeds of *N. sativa*. *Indian Perfum.* 22, 232-238; Chem. Abstr. 92, 82213n (1980).
- Rathee P, Mishra S, Kaushal R, 1982. Antimicrobial activity of essential oil, fixed oil and unsaponifiable matter of *N. sativa*. *Indian J. Pharmac.* 1/2, 8-10.
- Reineccius G. 1994. *Source book of flavour*. 2nd edition: Chapman & Hall. New York, London.
- Reunanen M, Ekman R, Hafizoglu H. 1996. Composition of tars from softwoods and birch. *Holzforschung* 50, 118-120.

- Reverchon E. 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercrit. Fluids* 10, 1-37.
- Richter BE, Jones BA, Ezzel JL, Porter NL, Avdalovic N, Pohl C. 1996. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Anal. Chem.* 68, 1033-1039.
- Rivero RT, Topiwala V. 2004. Quantitative determination of formaldehyde in cosmetics using a combined solid phase microextraction – isotope dilution mass spectrometry method. *J. Chromatogr. A* 1029, 217-222.
- Roussis V, Petrakis P, Ortiz A, Mazomenos BE. 1995. Volatile constituents of needle of five pinus species grown in Greece. *Phytochem.* 39, 357-361.
- Rumak AV, Khan VA. 1989. Chemical composition of essential oils of plants of the genus *Schizonepeta*. *Chem. Nat. Compd.*(Engl.Transl.). 25, 254-255.
- Salem LM, Hossain SM. 2000. Protective effect of black cumin oil from *N. sativa* against murine cytomegalovirus infection. *Int. J. Immunopharmacol*, 22, 729-740.
- Scheffer JC. 1996. Various methods for the isolation of essential oils. *Phytother. Res.* 10, S6-S7.
- Schneider S. 1992. Die Ätherischen Öle von *Hedychium gardnerianum*, *Artemisia sibiri*, *Cabralea cangerana*. 124-174. Phd Dissertation. Technischen Universität, Berlin.
- Schmidt-Vogt H. 1997. *Die Fichte*, Verlag Paul Parey, Hamburg and Berlin. p. 647.
- Soutwell IA, Stiff IA. 1989. Ontogenetical changes in monoterpenoids of *Melaleuca alternifolia* leaf. *Phytochemistry* 28, 1047-1051.
- Stevens R. 1999. An introduction to the cumulative subject Index. *Flavour Fragr. J.* 14, 260-261.
- Strzelecka H., Kamińska J., Kowalski J., Wawelska E. 1987. *Chemiczne metody badań roślinnych surowców leczniczych*. PZWL, Warszawa.
- Tammela P, Nygren M, Laakso I, Hopia A, Vuorela M, Hiltunen R. 2003. Volatile compound analysis of ageing *Pinus sylvestris* L. (Scot pine) seeds. *Flavour Fragr. J.* 18, 290-295.
- Taskinen J. 1974. Composition of the essential oil of sweet marjoram obtained by distillation with steam and by extraction and distillation with alcohol-water mixture. *Acta Chem. Scand.* B 28, 1121-1128.
- Theodoridis G, Koster EHM, de Jong GJ. 2000. Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples. *J. Chrom. B: Biomed. Sci. Appl.* 745, 49-82.
- Tołpa S, Radomski J. 1980. *Botanika*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- Tsitsimpikou C, Petrakis PV, Ortiz A, Harvala C, Roussis V. 2001. Volatile needle terpenoids of six *Pinus* species. *J. Essent. Oil Res.* 13, 174-178.
- Tuszyńska-Kownacka D. 1987. Na początku są nasiona. *Wiadomości zielarskie* 5, 22.
- Ucar G, Balaban M, Usta M. Volatile needle and wood extracts of oriental spruce. 2003. *Flavour Fragr. J.* 18, 368-375.
- Üstün G, Kent L, Cekin N, Civelekoglu H. 1990. Investigation of the technological properties of *N. sativa* seed oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 59-60.

- Wajs A, Kalembe D. 2003. Czarnuszka siewna (*Nigella sativa* L.) skład chemiczny i aktywność biologiczna. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej. Chemia Spożywcza i Biotechnologia*. 67, 121-141.
- Wady L, Bunte A, Pehrson C, Larsson L. 2003. Use of gas chromatography-mass spectrometry/solid phase microextraction for the identification of MVOCs from moldy building material. *J. Microbiol. Methods*. 52, 325-332.
- Wampler TP. 1997. Analysis of food volatiles using headspace-gas chromatographic techniques: 27-59. R. Marsili (ed.), *Techniques for analyzing food aroma*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Westfelt L. 1966a. High-boiling neutral constituents from the wood of *Pinus sylvestris* L. *Acta Chem. Scand.* 20, 2829-2840.
- Westfelt L. 1966b. High-boiling constituents of Swedish sulphate turpentine (*Pinus sylvestris* L.) *Acta Chem. Scand.* 20, 2841-2851.
- Westfelt L. 1966c. α -, γ -, ε -Muurolene, major sesquiterpenes of the wood of *Pinus sylvestris* L. and Swedish sulphate turpentine. *Acta Chem. Scand.* 20, 2852-2864.
- Wolski T, Najda M. 2004. Lipidy i olejki eteryczne występujące w owocach (nasionach) z rodzaju *Nigella* SP. *Aromaterapia* 38, 18-25.
- Wolski T, Najda M. 2004. Zawartość i skład lipidów oraz olejków eterycznych w owocach (nasionach) czarnuszki damasceńskiej (*N. damascena* L.) *Aromaterapia* 40, 1-23.
- Veren DA, McCall JP, Butcher DJ. 2000. Solid phase microextraction for the determination of volatile organic in the foliage of Fraser fir (*Abies fraseri*). *Microchemical J.* 65, 269-276.
- Vichi S, Pizzale L, Conte LS, Buxaderas S, Lopez-Tomames E. 2003. Solid-Phase Microextraction in the analysis of Virgin olive oil volatile fraction: Characterization of virgin olive oils from two district geographical areas of northern Italy. *J. Agric. Food Chem.* 51, 6564-6571.
- Vilegas JHY, Lanca FM, Vilegas W. 1995. Application of a home-made supercritical fluid extraction system to the study of essential oils. *Flavour Fragr. J.* 9, 39-43.
- Vuorela H, Pohiola J, Krause C, Hiltunen R. 1989. Application of headspace gas chromatography in essential oil analysis. Part IX. Selective loss of terpene compounds during hydrodistillation. *Flavour Fragr. J.* 4, 117-120.
- Zawirska-Wojtasiak R, Wąsowicz E. 2002. Estimation of the main dill seeds odorant carvone by solid-phase microextraction and gas chromatography. *Flavour Fragr. J.* 46, 357-359.
- Zini AC, Augusto F, Christensen E, Smith BP, Caramo EB, Pawliszyn J. 2001. Monitoring biogenic volatile compounds emitted by *Eucalyptus citrodora* using SPME. *Anal. Chem.* 73, 4729-4735.
- Zini AC, Augusto F, Christensen E, Caramo EB, Pawliszyn J. 2002. SPME applied to the study of volatile organic compounds emitted by three species of *Eucalyptus* in situ. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7199-7205.
- Zombonin CG. 2003. Coupling solid-phase microextraction to liquid chromatography. A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 375, 73-80.
- Yang MJ, Orton ML, Pawliszyn J. 1997. Quantitative determination of caffeine in beverages using a combined SPME-GC/MS method. *J. Chem. Educ.* 74, 1130-1132.

DOROBEK NAUKOWY

Spis publikacji

- Wajs A, Pranovich A, Reunanen M, Willför S, Holmbom B. 2006. Characterization of volatile organic compounds (VOCs) in stemwood using solid phase microextraction (SPME). *Phytochem. Anal.* 17, 91-101.
- Wajs A, Pranovich A, Reunanen M, Willför S, Holmbom B. (Marzec 2006, przyjęty do druku). Headspace-SPME analysis of the sapwood and heartwood of *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, and *Larix decidua*. *J. Essent. Oil Res.*
- Wajs A, Pranovich A, Reunanen M, Willför S, Holmbom B. 2004. Solid phase microextraction, dynamic headspace and hydrodistillation – methods for analysis of volatiles in wood. *8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Printed in “Kipografija Tërse” Ltd. p. 335-338. Riga/Latvia.
- Wajs A, Kalembe D. 2003. Czarnuszka siewna (*Nigella sativa* L.): Skład chemiczny i aktywność biologiczna. *Zeszyty Naukowe P.L., Chemia Spożywcza i Biotechnologia* 67, 123-136.
- Stoyanowa A, Georgiev E, Wajs A, Kalema D. 2003. A comparative investigation on the composition of the volatiles from seeds of *Nigella sativa* L. from Bulgaria. *J. Essent. Oil-Bearing Plant.* 6, 207-209.
- Wawrzyniak P, Iwanek D, Kalembe D, Wajs A, Siedlanowski M. 2003. Wpływ stopnia wysuszenia surowca na jakość ekstraktu z nasion czarnuszki siewnej (*Nigella sativa* L.). *X Sympozjum Suszarnictwa*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej. str.655-663.

Doniesienia na konferencje

- Wajs A, Bonikowski R, Kalembe D. Isolation and structure determination of two new monoterpenoids from the essential oil of *Nigella sativa* L. – *5th International Symposium on Chromatography of Natural Products*. 19-22.06.2006 Lublin.
- Wajs A, Wojtunik I, Kalembe D. Zastosowanie mikroekstrakcji do fazy stałej (HS-SPME) w analizie lotnych związków organicznych z ekstraktów z nasion czarnuszki siewnej (*Nigella sativa* L.). *VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej*. 3-7.07.2005 Toruń.
- Wajs A, Pranovich A, Reunanen M, Willför S, Holmbom B. 2004. Solid phase microextraction (SPME), dynamic headspace and hydrodistillation – methods for analysis of volatiles in wood. *8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. 22-25.08.2004 Riga/Latvia.
- Wajs A, Pranovich A, Reunanen M, Willför S, Holmbom B. Solid phase microextraction (SPME), dynamic headspace and hydrodistillation – methods for analysis of volatiles in wood. *Åbo Akademi Process Chemistry Group - Annual Meeting*. 19.08.2004 Turku/Åbo, Finland.
- Wawrzyniak P, Iwanek D, Kalembe D, Wajs A, Siedlanowski M. Wpływ stopnia wysuszenia surowca na jakość ekstraktu z nasion czarnuszki siewnej (*Nigella sativa* L.). *X Sympozjum Suszarnictwa*. 17-19.09.2003 Łódź.
- Wawrzyniak P, Kalembe D, Wajs A. Ekstrakcja nadkrytycznym dwutlenkiem węgla z matrycy ciała stałego pochodzenia roślinnego. *IV Kongres Technologii Chemicznej* 8-12.09.2003 Łódź.
- Wajs A, Sielatycka K, Góra J, Kalembe D. Composition of essential oil and fixed oil of *Nigella sativa* L. seeds. *3rd International Symposium on Chromatography of Natural Products*. 12-15.06.2002 Lublin.
- Wajs A, Góra J, Kalembe D. Skład chemiczny i aktywność biologiczna olejku eterycznego z czarnuszki siewnej (*Nigella sativa* L.). *VII Sesja Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Jakość i Prozdrowotne Cechy Żywności – Nauka w Praktyce*. 21- 22.05.2002 Wrocław.