ROCZNIKI PZH
1963, t. XIV, nr 1

ZBIGNIEW BOŻYK

# BADANIA NAD METODĄ PIJANOWSKIEGO

## VII. DOKŁADNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KWASU L-DEHYDROASKORBINOWEGO W WYCIĄGACH WARZYW I OWOCÓW

Z Zakładu Badania Środków Spożywczych AM w Warszawie

*W rozwinięciu metody Pijanowskiego opracowano prosty sposób oczyszczania wyciągów z warzyw i owoców umożliwiający dokładne oznaczanie kwasów L-askorbinowego i L-dehydroaskorbinowego.*

Jednym z najważniejszych zagadnień w problematyce badania witaminy C jest dokładne oznaczanie kwasu L-dehydroaskorbinowego (KD) obok kwasu L-askorbinowego (KA) w jednej próbce (1, 2, 3).

W związku z tym, że dotychczas nie udało się opracować prostej metody chemicznej bezpośredniego i dokładnego oznaczania KD w roztworze, która mogłaby znaleźć zastosowanie w laboratoriach nie wyposażonych w skomplikowaną i kosztowną aparaturę pomiarową, oznacza się ten związek metodami różnicowymi. Opierają się one, prawie wszystkie bez wyjątku, na założeniu *Emmerie* i *van Eekelena* (4), którzy po raz pierwszy wskazali na możliwość oznaczania tego związku przy zastosowaniu siarkowodoru gazowego. Sposób *Emmerie* i *van Eekelena* polega na redukcji KD i oznaczaniu otrzymywanego KA, np. metodą Tillmansa przy zastosowaniu do miareczkowania 2,6-dwuchlorofenoloindofenolu (DIF).

Również *Pijanowski* (5, 6), proponując metodę siarczkową, wskazał na możliwość wykorzystania zasady Emmerie i van Eekelena do oznaczania KD.

*Mrożewski* (7) w obszernym studium poświęconym metodyce oznaczania KA i KD oraz ustaleniu poziomów zawartości witaminy C w polskich gatunkach i odmianach warzyw i owoców, zastosował metodę zaproponowaną przez *Pijanowskiego.*

W wyniku serii prac (8, 9, 10, 11, 12, 13) poświęconych ocenie metody Pijanowskiego oznaczania sumy KA i KD udowodniono twierdzenie (13), że w nie oczyszczonych wyciągach kwasowych z warzyw i owoców otrzymuje się za pomocą miareczkowania barwnikiem DIF wyniki niższe od rzeczywistych, proponując metodykę usuwania tego źródła błędu przy oznaczaniu KA.

W związku z tym, że zaproponowano przyjęcie metody Pijanowskiego jako obowiązującą w kraju (11) oraz z uwagi na wniosek uznania jej jako metody międzynarodowej * (10), postanowiono przystosować ją do dokładnego oznaczania KA i KD w jednym wyciągu.

---

* Dla Międzynarodowej Organizacji Standaryzacji (I.S.O.).

Z pracy *Bożyka* (13) wynika, że przy zastosowaniu oryginalnej metody Pijanowskiego nie można ściśle oznaczać KD obok KA. Za jej pomocą zawsze wykrywa się KD, ponieważ różne środowiska miareczkowania przed i po redukcji powodują otrzymywanie nieporównywalnych wyników. Jednocześnie wskazano na możliwość wykorzystania oryginalnej metody Pijanowskiego do oznaczania KA i KD, proponując wyznaczanie współczynnika DIF na badanych wyciągach przed i po redukcji z dodatkiem wzorcowego roztworu KA. Ten sposób jest niedogodny (dwa miareczkowania) i jest obarczony większym błędem przypadkowym w porównaniu z tego rodzaju błędami popełnianymi w jednym oznaczeniu. Jego niedogodność polega również na tym, że dla każdego surowca (nawet w ramach jednego rodzaju) należy oznaczać oddzielnie współczynnik roztworu DIF.

Druga możliwość, jaka się zarysowała przy analizie zagadnienia, a która nie została dotychczas zbadana i potwierdzona doświadczalnie, polega na otrzymaniu jednakowego środowiska miareczkowania zarówno przed, jak i po redukcji.

Celem niniejszej pracy było uzupełnienie metody Pijanowskiego w celu rozwiązania przedstawionego założenia.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Odczynniki

Roztwór DIF przyrządzano następująco: 250 mg soli sodowej barwnika i 210 mg $NaHCO_3$ rozcierano w moździerzu z małą ilością wody destylowanej, a następnie po dalszym rozcieńczeniu wodą w moździerzu przenoszono do kolby mierniczej o poj. 1000 ml, przesączając przedtem roztwór przez karbowany sączek, a następnie uzupełniano roztwór wodą destylowaną w kolbie do kreski (14).

Roztwory wzorcowe KA otrzymywano po rozpuszczeniu około 20 mg krystalicznego preparatu handlowego KA w 50 ml 3% kwasu szczawiowego.

3% kwas szczawiowy: Do 30 g krystalicznego uwodnionego kwasu szczawiowego $[(COOH)_2 . 2H_2O]$ dodawano 970 ml wody destylowanej.

Pozostałe odczynniki przyrządzano według *Pijanowskiego* (6).

W wyniku przeprowadzonych prób ustalono, że kwas siarkowy i chlorek rtęciowy dodane do wyciągu przed redukcją w takim samym stosunku, jaki wynika z przepisu Pijanowskiego, nie wytrącają substancji wielkocząsteczkowych. Uzyskane przesącze są opalizujące i prawie nie różnią się od wyciągu wyjściowego. Postanowiono zatem sprawdzić, czy odwrócenie kolejności dodawanego siarczku sodowego i chlorku rtęciowego da oczekiwany rezultat. W tym celu rozpuszczono 22,8 mg krystalicznego preparatu handlowego KA w 50 ml 3% roztworu kwasu szczawiowego. Do 25 ml tak przygotowanego roztworu dodano 10 kropli wody bromowej (15). Nadmiar bromu odpędzono w ciągu 5 minut silnym strumieniem powietrza, przepuszczonego uprzednio przez płucz-

kę z wodą. Uzyskany roztwór KA i KD uzupełniono do 50 ml za pomocą 3% kwasu szczawiowego. Z tego roztworu pobrano pipetą trzy próbki po 10 ml (A), do których dodano następujące odczynniki:

I. 10 ml A + 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego + 1,7 ml $H_2O$ + 2,5 ml 95° alkoholu etylowego + 2,5 ml 1-m roztworu octanu ołowiawego.

II. 10 ml A + 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego + 2,5 ml $H_2O$ + 2,5 ml 1-m roztworu chlorku rtęciowego + 1,7 ml roztworu siarczku sodowego.

III. 10 ml A + 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego + 2,5 ml $H_2O$ + 1,7 ml 1-m roztworu siarczku sodowego + 2,5 ml 1-m roztworu chlorku rtęciowego.

Roztwory przygotowane do miareczkowania według trzech przedstawionych schematów oznaczeń uzyskano po oddzieleniu osadów na sączkach z bibuły. 5 ml każdego z uzyskanych przesączów miareczkowano za pomocą mianowanego roztworu DIF.

Przyjmując, że po redukcji (oznaczenie III) otrzymuje się 100% sumy KA i KD, w roztworach I i II oznaczono tylko zawartość KA (przed redukcją). Otrzymano odpowiednio: 11,3 i 16,9%. Gdyby odwrócenie kolejności dodawania siarczku sodowego i roztworu chlorku rtęciowego nie redukowało KD, wówczas wyniki uzyskane w I i II powinny być identyczne. Ponieważ dla II uzyskano w porównaniu z I wynik wyższy o 5,6%, można na tej podstawie wyprowadzić wniosek, że odwrócenie kolejności dodawania siarczku sodowego powoduje jednak częściową redukcję KD. Ten sposób nie może być więc wykorzystany do oczyszczania wyciągów.

Z przedstawionych prób i oznaczeń można było wyciągnąć wniosek, że mechanizm oczyszczania wyciągów w metodzie Pijanowskiego jest związany nierozłącznie z wytrącaniem z wyciągu osadu siarczku rtęciowego, który nie tylko usuwa siarkowodór przeszkadzający w dalszej fazie oznaczania, ale również oczyszcza wyciąg, który staje się klarowny oraz częściowo odbarwiony.

Postanowiono zatem sprawdzić, czy w warunkach metody Pijanowskiego wytrącenie siarczanu ołowiawego z wyciągu ma ten sam efekt, co wytrącanie siarczku rtęciowego.

W wyniku wstępnych prób ustalono, że dodanie octanu ołowiawego do wyciągów, do których uprzednio dodano kwasu siarkowego, wytrąca substancje wielkocząsteczkowe wraz z białym osadem $PbSO_4$. Uzyskane przesącze są klarowne, tak jak po usunięciu $H_2S$ z wyciągów za pomocą $HgCl_2$. Postanowiono zatem rozwinąć badania w opisanym kierunku.

Szybkość utleniania KA w środowisku uzyskanym po wytrąceniu osadu siarczanu ołowiawego. Do 30 ml roztworu 50 mg KA w 3% roztworze kwasu szczawiowego dodano 10,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego, 7,5 ml 95° alkoholu etylowego oraz 7,5 ml 1-m roztworu octanu ołowiawego. Po każdym dodatku roztwór dokładnie mieszano ruchem kołowym. Następnie przesączono, a uzyskany przesącz wymieszano i po 6 minutach od momentu dodania octanu ołowiawego poddano okresowemu miareczkowaniu za pomocą roztworu DIF. Miareczkowano 5 ml próbki odmierzone pipetą. W celu potwierdzenia uzyskanych wy-

ników wykonano drugą podobną serię oznaczeń. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. I.

Tabela I

Szybkość utleniania KA w środowisku uzyskanym po wytrąceniu osadu siarczanu ołowiawego

| Czas badania przesączu w minutach | Zawartość KA w badanej próbce w % | |
|---|---|---|
| | pierwsza seria oznaczeń | druga seria oznaczeń |
| 0 | 100,0 | 100 |
| 5 | 100,5 | 100 |
| 10 | 100,3 | — |
| 15 | 100,3 | — |
| 20 | 100,0 | 98,5 |
| 25 | — | 100 |
| 30 | 100,0 | 98,5 |

Wpływ wytrącania siarczanu ołowiawego na zawartość KA w badanym wyciągu. W następnej fazie badań należało przekonać się, czy wytrącanie osadu nie ma wpływu na straty KA. Postanowiono przeprowadzić oznaczenia na konkretnym wyciągu. W tym celu 20 g ziemniaka rozdrobniono w Turmiksie w ciągu 2 minut z 100 ml 3% roztworu kwasu szczawiowego. Z uzyskanego wyciągu (W) pobrano po oddzieleniu się części stałych w cylindrze cztery próbki po 10 ml. Oznaczenia zawartości KA zostały w nich wykonane według czterech poniżej przedstawionych schematów:

I. Do 10 ml (W) dodano kolejno następujące odczynniki: 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego + 2,5 ml 95° alkoholu etylowego + 3,5 ml roztworu wzorcowego KA + 2,5 ml 1-m roztworu octanu ołowiawego. Roztwory przesączono i oznaczono literą A. Oznaczano w nich łącznie KA dodany wraz z roztworem wzorcowym oraz KA zawarty w wyciągu ziemniaka.

II. Do 10 ml 3% kwasu szczawiowego dodano odczynniki według schematu I. Uzyskane przesącze oznaczono literą B. Oznaczano w nich zawartość KA dodanego wraz z roztworem wzorcowym KA.

III. Do 10 ml (W) dodano odczynniki w ilościach i w kolejności, jak podano w schemacie I, z tą różnicą, że zamiast 3,5 ml roztworu wzorcowego KA dodano 3,5 ml 3% kwasu szczawiowego. Uzyskane przesącze oznaczono literą C. Oznaczano w nich KA zawarty w badanych wyciągach.

IV. Do 10 ml (W) dodano roztwory w ilościach, jak podano w schemacie I, z tą różnicą, że 3,5 ml roztworu wzorcowego KA dodano na końcu, a więc po wytrąceniu siarczanu ołowiawego. Przesącze oznaczono literą D. Oznaczano w nich, podobnie jak w schemacie I, łącznie KA dodany wraz z roztworem wzorcowym oraz KA zawarty w wyciągu ziemniaka. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tab. II.

Tabela II

Zawartość KA w badanych wyciągach ziemniaka na podstawie zużytej do miareczkowania ilości ml 2,6-dwuchlorofenoloindofenolu

| Lp. | Wyciąg z roztworem wzorcowym KA, dodanym przed wytrąceniem siarczanu ołowiawego | Roztwór podstawowy z dodanym roztworem wzorcowym KA | Wyciąg bez roztworu wzorcowego KA | Wyciąg z roztworem wzorcowym KA, dodanym po wytrąceniu siarczanu ołowiawego |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,30 | 3,10 | 0,25 | 3,30 |
| 2 | 3,25 | 3,05 | 0,23 | 3,25 |
| 3 | 3,27 | 3,05 | 0,23 | 3,30 |
| 4 | 3,10 | 2,90 | 0,20 | — |

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Po ustaleniu, że wytrącenie siarczanu ołowiawego w opisanych środowiskach klaruje wyciągi i częściowo odbarwia je, należało przede wszystkim stwierdzić, czy w tak otrzymanych przesączach KA jest stabilny, podobnie jak to ustalono w przypadku kwasowych roztworów i wyciągów KA, których nie poddawano procesowi oczyszczania (12).

Z tab. I wynika, że KA jest stabilny w warunkach opisanej metody. Należało zatem przekonać się czy tworzenie się siarczanu ołowiawego ma wpływ na stężenie KA w badanych wyciągach. Można było przewidzieć, że nie ulegnie ono zmianie, co potwierdzono doświadczalnie (tab. II). Wynika to z porównania wyników uzyskanych w oznaczeniach typu I z wynikami uzyskanymi z oznaczeń typu IV.

W doświadczeniach, których wyniki zestawiono w tab. II, udowodniono jednocześnie, że nie ma różnicy w dwóch możliwych metodach dokładnego oznaczania KA w wyciągu przed redukcją, a opisanych we wstępie niniejszej pracy. Opisany w części doświadczalnej sposób stwarza zatem możliwość dokładnego oznaczania KD obok KA za pomocą metody Pijanowskiego. W poprzednich pracach (8, 9, 11) zwrócono uwagę, że metoda Pijanowskiego nadaje się do dokładnego oznaczania zawartości sumy KA i KD w badanych wyciągach. Wykazano jednak (13), że za jej pomocą nie można oznaczać ściśle żadnego ze składników aktywnej biologicznie witaminy C.

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki mogą być podstawą do stwierdzenia, że oryginalna metoda Pijanowskiego, uzupełniona opisaną metodyką oznaczania KA w wyciągu przed redukcją, stanowi pierwszą w piśmiennictwie metodę, za pomocą której można oznaczać dokładnie KA i KD w jednym wyciągu.

Do założeń tej metody nie można mieć zastrzeżeń, które nasuwają się przy analizie podstaw teoretycznych dotychczas proponowanych metod, za pomocą których próbowano oznaczać poszczególne fizjologicznie czynne składniki witaminy C. Na tym miejscu wypada podkreślić, że nawet do metody polarograficznej, która wydawała się być jedynie dokładną przy oznaczaniu KA i KD (1), sprecyzowano zastrzeżenia (12).

Ze względu na to, że opisana metoda łącznie z metodą Pijanowskiego nadaje się do dokładnego oznaczania zarówno KA, jak i KD w jednym wyciągu, proponuje się ustanowienie jej jako metody obowiązującej w kraju oraz zaproponowanie jej do przyjęcia jako międzynarodowej metody I.S.O.

Jedną z zalet opisanego sposobu oczyszczania wyciągów roztworem octanu ołowiawego (przy wytrącaniu $PbSO_4$) jest znaczne odbarwianie wyciągów, co w wielu przypadkach umożliwia pominięcie stosowania nitrobenzenu do miareczkowania. Zwrócił na to uwagę *Pijanowski* (l.c.) przy oczyszczaniu wyciągów chlorkiem rtęciowym (przy wytrącaniu HgS). Przy badaniu opisaną metodą intensywnie zabarwionych owoców i warzyw otrzymuje się wyciągi barwne, które należy miareczkować w takich przypadkach metodą Mrożewskiego.

## Opis wykonania różnicowego oznaczania zawartości KD w kwasowych wyciągach z warzyw i owoców

1. Oznaczanie zawartości sumy KA i KD. Zawartość sumy KA i KD (po redukcji) oznacza się według metody Pijanowskiego (6). W celu zachowania porównywalności metody z opisaną w 2 punkcie oznaczenie wykonuje się jak następuje:

Do 10 ml wyciągu, przeniesionego pipetą do kolbki stożkowej o poj. 50 ml, dodaje się 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego i po wymieszaniu 1,75 ml 1-m roztworu siarczku sodowego. Po wymieszaniu kolbkę zamyka się korkiem gumowym i odstawia na okres 10 minut. Po 10 minutach dodaje się 2,5 ml 1-m roztworu chlorku rtęciowego oraz 5,75 ml wody destylowanej (11,5 ml w przypadku analizowania 5 ml wyciągu). Po dokładnym wymieszaniu osad siarczku rtęciowego oddziela się na sączku ilościowym o średnicy 7 cm. Uzyskany przesącz jest klarowny; w przypadku wyciągów zabarwionych — częściowo odbarwiony. Do 5 lub 10 ml uzyskanego przesączu dodaje się odpowiednio 10 lub 20 ml wody i miareczkuje roztworem mianowanego DIF.

2. Oznaczanie zawartości KA (przed redukcją). Do 10 ml wyciągu, przeniesionego pipetą do kolbki stożkowej o poj. 50 ml, dodaje się kolejno następujące odczynniki: 3,5 ml 1-n roztworu kwasu siarkowego, 2,5 ml 1-m roztworu octanu ołowiawego i 5 ml wody (10 ml w przypadku analizowania 5 ml wyciągu). Po każdym dodatku zawartość kolbki stożkowej dokładnie miesza się ruchem kołowym. Po dodaniu octanu ołowiawego wydziela się osad *. Zawartość kolbki miesza się intensywnie, zawsze ruchem kołowym, w ciągu około 10 sekund, a następnie dodaje 2,5 ml 95° alkoholu etylowego. Po wymieszaniu przenosi się zawartość kolbki na karbowany sączek bezpopiołowy o średnicy 7 cm. Uzyskany przesącz jest klarowny; w przypadku wyciągów zabarwionych — częściowo odbarwiony. Do 5 lub 10 ml uzyskanego przesączu dodaje się odpowiednio 10 lub 20 ml wody i miareczkuje roztworem mianowanego DIF.

---

* Osad jest serowaty, ciągnący, co jest spowodowane obecnością substancji wielkocząsteczkowych.

3. Obliczenie zawartości KD. W celu obliczenia zawartości KD w wyciągu, przy zachowaniu metodyki opisanej w punkcie 1. i 2., od ilości mililitrów DIF zużytej do zmiareczkowania części zredukowanego wyciągu (punkt 1.) odejmuje się ilość mililitrów uzyskaną przed redukcją (punkt 2.). Przy obliczeniach uwzględnia się rozcieńczenie 10 ml wyciągu (zarówno przy redukcji, jak i przy oczyszczaniu wyciągu).

UWAGA: W przypadku uzyskania przesączów barwnych, nie nadających się do miareczkowania, oznaczenie przeprowadza się metodą Mrożewskiego (7).

## WNIOSKI

1. Za pomocą opisanej w niniejszej pracy metody można usuwać z kwasowych wyciągów warzyw i owoców częściowo barwniki oraz substancje wielkocząsteczkowe, przeszkadzające w oznaczeniu KA, co umożliwia uzyskanie bardzo podobnego środowiska otrzymywanego po redukcji wyciągów metodą Pijanowskiego.

2. W środowisku przesączu, uzyskanego po wytrąceniu siarczanu ołowiawego z wyciągu, KA jest stabilny w okresie niezbędnym do wykonania oznaczenia.

3. Opisana metodyka oczyszczania wyciągów przed redukcją w połączeniu z metodą Pijanowskiego umożliwia dokładne oznaczanie KA obok KD w jednym wyciągu.

4. Proponuje się ustanowienie opracowanej metody w połączeniu z metodą Pijanowskiego jako normy państwowej oznaczania kwasów L-askorbinowego i L-dehydroaskorbinowego oraz zaproponowanie jej jako międzynarodowej metody I.S.O.

З. Божик

## ИССЛЕДОВАНИЯ НАД МЕТОДОМ ПИЯНОВСКОГО
### VII. Точное определение количества 1-дегидроаскорбиновой кислоты в вытяжках овощей и фруктов

Содержание

Автор, основываясь на своих прежних трудах, представил простую и общедоступную химическую методику точного определения 1-аскорбиновой и 1-дегидроаскорбиновой кислот в одной вытяжке.

Эта методика является расширением и дополнением методики Пияновского, опирающейся на восстановлении 1-дегидроаскорбиновой кислоты сереводородом возникающим в вытяжке, действием серной кислоты на раствор сернокислого натрия. После восстановления (10 минут) избыток сероводорода удаляется добавкой хлорной ртути. Осадок удаляется фильтрованием, а соответствующее количество фильтрата — титруют 2,6-дихлорфенолиндофенолом. В одной пробе определяют 1-аскорбиновую кислоту, а после удаления из вытяжки мешающих реакции элементов, при помощи осаждения уксуснокислого свинца — сернокислым свинцом, который очищает и частично обесцвечивает вытяжку.

Z. Bożyk

## STUDIES ON PIJANOWSKI'S METHOD

### VII. Accurate determination of l-dehydroascorbic acid content in fruit and vegetable extracts


Summary

Author, on the basis of previous studies, has described a simple and suitable for poorly equipped laboratories method for accurate determination of l-ascorbic and l-dehydroascorbic acids, both in the same extract. The method consists of reduction of dehydroascorbic acid with $H_2S$ liberated in the extract due to the reaction of $H_2SO_4$ and $Na_2S$. This is really the development and supplementation of Pijanowski's method. After the reduction (10 minutes) the excess of $H_2S$ is precipitated with $HgCl_2$, HgS filtered off on filter paper and a part of filtrate is titrated with 2,6-dichlorophenolindophenol. In the separate sample l-ascorbic acid is determined after removing of interfering substances with ledous acetate. Precipitation of ledous sulphate yields clarification and decolourization of the extract.


## PIŚMIENNICTWO


1. *Bożyk Z.:* Studia nad polarograficznym oznaczaniem witaminy C. Praca kandydacka. Akademia Medyczna w Warszawie, 1958. — 2. *Krauze S., Bożyk Z.:* Mitt. Gebiete Lebensm. u. Hyg., 50, 228, 1959; Roczniki Państw. Zakł. Hig., 9. 501, 1959. — 3. *Bączyk S.:* Studia nad ilościowym oznaczaniem kwasu L-askorbinowego i produktów jego rozpadu. Praca habilitacyjna. Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, 1960. — 4. *Emmerie A., van Eekelen M.:* Biochem. J., 28, 1153, 1934. — 5. *Pijanowski E.:* Bull. Acad. Sci. Polon., Sekcja II, 1, 73, 1953. — 6. *Pijanowski E.:* Przemysł Rolny i Spożywczy, 8, 410, 1954. — 7. *Mrożewski S.:* Zeszyty Naukowe SGGW-Rolnictwo, 2, 1, 1957. — 8. *Krauze S., Bożyk Z., Ociepka W.:* Roczniki Technologii i Chemii Żywności, 7, 37, 1961. — 9. *Bożyk Z., Goch H.:* Roczniki Technologii i Chemii Żywności, 7, 51, 1961. — 10. *Bożyk Z.:* Roczniki Technologii i Chemii Żywności, 7, 63, 1961.

11. *Bożyk Z.:* Roczniki Państw. Zakł. Hig., 12, 113, 1961. — 12. *Bożyk Z.:* Roczniki Państw. Zakł. Hig., 11, 143, 1960. — 13. *Bożyk Z.:* Roczniki Państw. Zakł. Hig., 13, 295, 1962. — 14. A.O.A.C. Seventh Edition, Washington, 787, 1950. — 15. Farmakopea Polska, wyd. III, PZWL Warszawa 1954.