

M. KLACZYŃSKA

BŁĘKIT BROMOTYMOŁOWY JAKO WSKAŹNIK DO OZNACZANIA OGÓLNEJ KWASOWOŚCI KRAJOWYCH WIN OWOCOWYCH I JAGODOWYCH

Z Oddziału Badania Żywności P. Z. H. — Łódź

Powszechnie stosowana metoda oznaczania ogólnej kwasowości w winie polega na miareczkowaniu wina wolnego od dwutlenku węgla mianowanym roztworem NaOH. Koniec miareczkowania poznaje się przenosząc kroplę wina na papierek lakmusowy lub azolitminowy. Wystąpienie niebieskiej barwy dokoła obwodu kropli świadczy o zakończeniu reakcji zobojętniania. Jest to sposób ogólnie stosowany w przypadkach, gdy barwa miareczkowanego roztworu zaciemnia barwę wskaźnika i nie pozwala na uchwycenie punktu przejściowego.

Metoda powyższa, często w analizach chemicznych stosowana, ma wady.

Lakmus nie jest substancją jednorodną, składa się z kilku składników. Azolitmina jest najczulszym wskaźnikiem wchodzącym w skład lakmusu. Zalecane przez różnych autorów metody oczyszczania lakmusu i przyrządzania papierków azolitminowych, w zasadzie mało różnią się między sobą. Tym niemniej czułość papierków zależy od sposobu oczyszczania. Zmiana barwy papierka występuje w różnym pH w zależności od gatunku lakmusu.

W przypadku miareczkowania tego samego płynu wobec różnych papierków lakmusowych ulega wahaniu objętość ługu, potrzebna do wywołania niebieskiej barwy. Jeśli większa liczba osób miareczkuje ten sam płyn z zastosowaniem jednakowych papierków, mogą zejść błędy subiektywne, powodowane miareczkowaniem do niejednakowego natężenia niebieskiej barwy.

Ujemną cechą jest również częste przenoszenie płynu na papierek i związany z tym pewien, aczkolwiek mały, ubytek roztworu.

Ponadto należy wspomnieć, że czułość wszelkich papierków wskaźnikowych jest na ogół mniejsza niż czułość roztworów odpowiednich wskaźników, gdyż w chwili zwilżania papierka zanieczyszczenia bibuły zmieniają pH badanego roztworu.

Wyżej przytoczone cechy papierków lakmusowych są powodem szukania innego sposobu oznaczania kwasowości barwnych roztworów.

Zastosowanie elektromiareczkowania daje wyniki znacznie ściślejsze, ale przeszkodą do szerokiego rozpowszechnienia tej metody jest dość złożona i kosztowna aparatura. Najlepszym rozstrzygnięciem byłoby zastąpienie papierków lakmusowych innym wskaźnikiem, który można by było wprowadzać do roztworu.

W czasopiśmie „Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene“ (1947 Band XXX VIII Heft 4/5) ukazał się artykuł *Melchera* pod tytułem „Zur Bestimmung der Gesamtsäure im Wein“, w którym autor proponuje miareczkowanie ciemno zabarwionego wina wobec błękitu bromotymolowego i przytacza dodatnie wyniki swoich doświadczeń. Miareczkowanie jednakowych próbek wina wobec błękitu bromotymolowego wykonane przez kilka osób dało o wiele mniej rozbieżne wyniki (około 0,1 g/l) niż miareczkowanie z zachowaniem tych samych warunków wobec papierków lakmusowych (do 0,7 g/l).

Materiałem doświadczalnym *Melchera* były wina gronowe. Wina produkowane w Polsce są przeważnie owocowe i jagodowe, różniące się składem chemicznym od win gronowych.

Celem niniejszej pracy było sprawdzenie przydatności błękitu bromotymolowego jako wskaźnika do miareczkowania win owocowych i jagodowych produkcji krajowej oraz porównanie tych wyników z wynikami po zastosowaniu papierków azolitminowych.

Przedewszystkim z punktu widzenia teoretycznego należy ocenić, czy odpowiedni jest wybór wskaźnika.

Konwencja międzynarodowa w r. 1935 zabroniła miareczkowania wina wobec fenoltaleiny (1). Jako wskaźnik przyjęto lakmus (azolitminę). Wybór błękitu bromotymolowego jest usprawiedliwiony zbliżonymi granicami zmian barw. Zmiana barwy azolitminy następuje w $\text{pH} = 6,0 - 8,0$ (2), a błękitu bromotymolowego w $\text{pH} = 6,0 - 7$ (3). Ale wskaźnikowi stawiamy również warunek, by zmieniał swą barwę w pH właściwym roztworowi w końcu miareczkowania, gdy jest osiągnięte całkowite zobojętnienie. Należy zatem uwzględnić wartości stałych dysocjacji kwasów wchodzących w skład win owocowych.

Skład tych kwasów podlega wahaniom. Zależy od szeregu czynników: gatunku surowców użytych do produkcji, stopnia dojrzałości owoców, urodzaju i nasłonecznienia roku, przebiegu fermentacji i od okresu dojrzewania wina.

Źródłem składników kwasowych wina jest przede wszystkim sok owocowy, czyli moszcz. Tablica 1 podaje zawartość (w ‰ ogólnej kwasowości) kwasu jabłkowego, cytrynowego i winowego w owocach.

TABLICA 1 (4)

Owoce	Kwas jabłkowy ‰	Kwas cytrynowy ‰	Kwas winowy ‰
Jabłka	69,6—100	0—25	0
Gruszki	33,3	66,7	0
Wiśnie	83,3	1,7	0
Zórawiny	20,0	80,4	0
Jagody czarne	6,2—18,7	72,4—80	0
Poziomki	10	90,0	0
Maliny	3	97,0	0
Borówki	0	97,2	2,8
Agrest	0	97,9	2,1
Czerwone porzeczki	0	98,4	1,6

Wina z owoców ziarnkowych i pestkowych, np. z jabłek i wisien, zawierają w większych ilościach kwas jabłkowy, a wina jagodowe — kwas cytrynowy, podczas gdy głównym składnikiem win gronowych jest kwas winowy.

Poza tymi głównymi składnikami w owocach, a zatem i w winie, spotykamy w mniejszych ilościach kwas szczawiowy (rabarbar), kwas bursztynowy (jabłka, wiśnie), kwas benzoesowy (czerwone borówki, zórawiny, czarne porzeczki), kwas salicylowy (maliny, poziomki, jarzyny, porzeczki, wiśnie).

Podczas fermentacji i dojrzewania wina w wyniku procesów chemicznych i biochemicznych zmniejsza się ilość kwasów naturalnych, częściowo wskutek wytrącania się trudno rozpuszczalnych soli, częściowo na skutek przekształceń na inne kwasy z udziałem drobnoustrojów. W ten sposób powstają kwas mlekowy (z kwasu jabłkowego) i kwas bursztynowy. W wadliwej fermentacji tworzą się większe ilości kwasów lotnych — octowego i propionowego.

W tablicy 2 mamy wartości stałych dysocjacji wyżej wymienionych kwasów i pH roztworu w końcu mianowania mocną zasadą.

Z porównania wartości stałych dysocjacji widzimy, że kwasy jabłkowy i cytrynowy, które przede wszystkim stanowią „ogólną kwasowość” win owocowych i jagodowych są słabszymi elektrolitami od kwasu winowego. Zatem w punkcie końcowym zubożnienia wina owocowego lub jagodowego otrzy-

TABLICA 2

Kwas y	Wzór chemiczny	Stała dysocjacji $K_{HA}^{(3) \text{ i } (5)}$	$p_{HA} = -\lg K_{HA}$	pH roztworu w końcu miareczkowania mocną zasadą (b)
Szczawiowy K_1	COOH COOH	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,42	8,0
Szczawiowy K_2		$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,46	
Salicylowy K_1	$HO.C_6H_4.COOH$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	2,97	8,1
Salicylowy K_2		$3,6 \cdot 10^{-14}$	13,44	
Winowy K_1	COOH.CHOH.CHOH.COOH	$9,7 \cdot 10^{-4}$	3,01	8,8
Winowy K_2		$9,0 \cdot 10^{-5}$	4,05	
Jabłkowy K_1	COOH.CHOH.CH ₂ .COOH	$3,88 \cdot 10^{-4}$	3,41	9,5
Jabłkowy K_2		$7,8 \cdot 10^{-6}$	5,11	
Cytrynowy K_1	$H_2 - C - COOH$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	3,08	7,8
Cytrynowy K_2	$HO - \dot{C} - COOH \cdot H_2O$ $H_2 - \dot{C} - COOH$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	4,39	
Cytrynowy K_3		$3,2 \cdot 10^{-6}$	5,49	7,6
Mlekowy	$CH_3.CHOH.COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,82	
Benzoesowy	$C_6H_5.COOH$	$6,86 \cdot 10^{-4}$	4,16	8,8
Bursztynowy K_1	COOH.CH ₂ .CH ₂ .COOH	$6,5 \cdot 10^{-4}$	4,18	
Bursztynowy K_2		$5,9 \cdot 10^{-6}$	5,23	8,8
Octowy	$CH_3.COOH$	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73	
Propionowy	$CH_3.CH_2.COOH$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,8	

mujemy sole, ulegające mocniejszej hydrolizie niż w przypadku wina gronowego. Im słabszy jest kwas (im mniejsza jest stała dysocjacji K_1 i K_2) tym mocniej alkaliczny będzie roztwór w końcowej chwili miareczkowania.

Stężenie kwasów w winie w przybliżeniu można przyjąć jako 0,1-normalne. Kwasowość oznaczamy przez mianowanie 10 ml wina 0,1-n NaOH. Zatem w końcowym punkcie zobojętnienia otrzymujemy około 20 ml 0,05-n roztworu soli. Wykładnik wodorowy 0,05-n roztworu soli, powstałej z kwasów o stałej dysocjacji $K = 10^{-4} - 10^{-6}$, waha się w granicach $pH = 8,3 - 9,3$.

Zmiana barwy błękitu bromotymolowego zachodzi w granicach $pH = 6,0 - 7,6$, przy czym wykładnik mianowania $P_m = 6,4 - 7,4$. Na podstawie powyższego teoretycznego rozważania zachodzi obawa, że zarówno wobec papierków lakmusowych jak i wobec błękitu bromotymolowego w winach owocowych nie osiągamy stechiometrycznego zobojętnienia. Przy czym wobec błękitu bromotymolowego błąd miareczkowania może być większy.

Na zachowanie się wskaźnika wywiera wpływ szereg czynników. Np. obecność soli w roztworze, ich rodzaj i stężenie, obecność rozpuszczalników organicznych, jak alkohol, obecność ciał białkowych i koloidów.

Podczas miareczkowania wina odgrywają rolę wszystkie te czynniki. Nie ma możliwości teoretycznego ujęcia wpływu ich na wskaźnik w końcowym momencie zobojętniania. Wpływ ten może wyrazić się w innym odcieniu bar-

wy wskaźnika lub też w innej wielkości pH w chwili zmiany barwy. Dlatego wnioski prawidłowe można wyciągnąć jedynie na drodze doświadczalnej.

TABLICA 3

Nr kol. wina	Nazwa wina i firmy	Surowiec z którego wino było wytworzone	Cechy zewnętrzne wina
1	Wino owocowe czerwone słodkie Fabryka Wódek i Likierów. Wytwórnia Win i Miodu „Bachus“ Łódź	Wiśnie i mieszanina jagód	Płyn klarowany, czerwony, w smaku słodki
2	Wino Wyborowe Czerwone Ka-Ka-Du B-cia Kąpielscy i S-ka Łódź	Wiśnie	Płyn klarowany ciemnoczerwony, z odcieniem brunatnym. W smaku cierpkawo-słodki
3	Wino Przeczkowe „Brawinus“ Józef Usielski, Łódź	Porzeczki, rabarbar, sok z wiśni	Płyn klarowany, czerwony. W smaku kwaskowato-słodki, z lekką goryczką
4	Wino Turystyczne Ka-Ka-Du B-cia Kąpielscy, Łódź	Wiśnie i jagody	Płyn klarowany, ciemnoczerwony. W smaku kwaskowato-słodki z goryczką
5	Wino Owocowe Firmowe Czerwone Słodkie J. Kwiatkowski i K. Snawadzki, Łódź	Wiśnie, jagody i czerwone porzeczki	Płyn klarowany, ciemnoczerwony, z odcieniem brunatnym. W smaku słodki z goryczką
6	Brawinollo. Wino typu Vermouth „Brawinus“ J. Usielski, Łódź	Jabłka, rabarbar i zioła	Płyn klarowany, ciemno-żółty, z odcieniem brunatnym. W smaku słodki z goryczką
7	Wino Owocowe Gabinetowe J. Kwiatkowski i K. Snawadzki, Łódź	Jabłka i białe porzeczki	Płyn klarowany, jasno-żółty. W smaku słodki z lekką goryczką

Wina spotykane na naszym rynku przeważnie są wytwarzane z mieszanin różnych owoców. Producenci dobierają surowiec zależnie od podaży rynkowej, pory roku i urodzaju. Niezależnie od gatunku surowca większość wytwórni dodaje do wina w końcowej fazie fermentacji niewielką ilość czerwonych borówek w celu lepszego sklarowania. Uzasadnia się to większą zawartością substancji garbnikowych w borówkach niż w innych owocach. Borówki zawierają 0,108—0,366 g substancji garbnikowych na 100 ml soku, podczas gdy porzeczki czerwone zawierają 0,058—0,130 g, wiśnie słodkie — 0,088 g, agrest — 0,02—0,092 g, jabłka — 0,073—0,302 g (7).

Próby wina do badania pobrano z kilku wytwórni łódzkich. Wyszczególnienie prób wina i ich charakterystyka podane są tablicy 3.

Wszystkie pomiary przeprowadzałam równolegle wobec dwóch wskaźników, papierka azolitminowego i błękitu bromotymolowego ze ścisłym zachowaniem jednakowych warunków, tj. temperatury, stężeń i odczynników. Jako sprawdzian rzetelności pomiaru stosowałam potencjometryczne oznaczenie pH w końcowym punkcie zobojętnienia. Miareczkowanie wykonywałam w próbkach ze szkła jenańskiego o wymiarach: $\varnothing = 20$ mm i dł. = 180 mm. Płyny odmierzałam z biureł z podziałką co 0,1 ml i z mikrobiuret z podziałką co 0,01 ml. Doświadczenia wykonywałam przy świetle dziennym.

Ponieważ błękit bromotymolowy wymaga nieobecności w roztworze kwasu węglowego oraz węglanu w ługu, przed miareczkowaniem każdą próbkę, doprowadzałam do wrzenia, celem odpędzenia CO_2 , a następnie szybko oziębiałam wodą bieżącą do 20°C (termometr umieszczałam wewnątrz próbówki) i zobojętniałam 0,1-n NaOH, nie zawierającym węglanów.

Roztwór wskaźnikowy — 1% alkoholowy roztwór błękitu bromotymolowego¹⁾ w ilości trzech kropeł, wprowadzałam do 10 ml badanej próbki przed jej zagotowaniem. Stosowane papierki azolitminowe były to paski bibuły filtracyjnej wysycone roztworem wskaźnikowym, barwy obojętnej (fioletowej).

Jako badania wstępne, w celu orientacyjnym miareczkowałam podstawowe kwasy, tj. jabłkowy i cytrynowy, wchodzące w skład win owocowych. Stężenia wodnych roztworów tych kwasów dobrałam tak, by były zbliżone do odnośnych stężeń w winie.

Miareczkowanie wodnych roztworów tych kwasów wobec błękitu bromotymolowego nie nastęcza żadnych trudności. Barwa wskaźnika zupełnie wyraźnie przechodzi z żółtej poprzez zieloną w niebieską. Za punkt końcowy przyjmowałam odcień pawiowy (zielononiebieski). Dodatek jednej kropli ługu do tej barwy od razu zmienia zabarwienie na ciemnoniebieskie.

To miareczkowanie wstępne stwierdziło, że różnice wyników wobec papierka azolitminowego i błękitu bromotymolowego są nieznaczne: dla kwasu cytrynowego około 0,5%, dla jabłkowego 0,2%.

Następne oznaczenia polegały na równoległym miareczkowaniu próbek wina wobec obu wskaźników. Ponieważ podczas miareczkowania konieczne jest dokładne mieszanie roztworu, co jest dość trudne w wąskiej próbówce, próbowałam wykonać oznaczenie w innych naczyniach (małych kolbkach stożkowatych). Niestety, okazało się, że rozpoznanie końcowego zabarwienia w naczyniach o większej średnicy jest niemożliwe. Zmuszona byłam porzucić

¹⁾ Bromthymolblau $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{SBr}_2$ Schering-Kahlbaum A. G. Berlin.

na miareczkowaniu po 10 ml wina w probówkach i ostrożnym mieszaniu termometrem zanurzonym wewnątrz.

TABLICA 4

Roztwór kw. jabłkowego 7 g l				różnica wyników	Roztwór kw. cytrynowego około 8 g/l				różnica wyników
wobec papierka azolitm.		wobec bł. bro- motymolowego			wobec papierka azolitm.		wobec bł. bro- motymolowego		
ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH		ml 0,1n HaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH	
10.3	7.2	10.25	7.05		11.7	7.0	11.6	7.0	
10.25	6.95	10.3	7.45		11.75	7.1	11.65	7.0	
10.3	7.2	10.25	7.1		11.75	7.15	11.7	7.1	
10.3	7.25	10.3	7.35		11.7	7.0	11.65	7.05	
śr		śr			śr		śr		
10.29		10.27		0.2%	11.72		11.65		0.5%

Zmiana barwy błękitu bromotymolowego zupełnie inaczej wygląda w winie niż w bezbarwnym roztworze wodnym. Na początku trzy krople wskaźnika dodane do wina nie zmieniają zabarwienia płynu, gdyż ciemnoczerwony lub czerwono-brunatny kolor wina pokrywa żółtą barwę wskaźnika. W chwili zbliżania się do końcowego punktu zobojętnienia, naturalna owocowa barwa wina przechodzi w zielonkawą i równocześnie barwa wskaźnika staje się zielona. W punkcie przełomowym, tj. w tym momencie, gdy dodatek jednej kropli ługu zmienia barwę wskaźnika na niebieską, sumaryczne zabarwienie wina i wskaźnika osiąga najmocniejszą barwę ciemnozieloną, z odcieniem niebieskawym. Zmiany te najlepiej widać, gdy się trzyma probówkę ukośnie nad białą kartką papieru. Przy świetle sztucznym rozpoznanie barwy jest uciążliwe i niepewne.

Pierwsze próby miareczkowania wina wobec błękitu bromotymolowego nastroczały mi dużo trudności w uchwyceniu końcowej barwy. Kilkakrotnie sprawdzanie potencjometryczne¹⁾ pH roztworu upewniły mnie, że kolor ciemnozielony wpadający w niebieski należy uważać za zabarwienie końcowe.

Tablica 5 podaje wyniki obliczenia kwasowości wobec obydwu wskaźników.

Wina Nr 3, 4 i 5 pochodzące z soków jagodowych (porzeczki czerwone, jagody czarne), zawierające przewagę kwasu cytrynowego, dały wyniki niższe wobec błękitu bromotymolowego. Wina Nr 2, 6 i 7 produkowane z wisien (Nr 2) i jabłek (Nr 6 i 7), zatem zawierające przewagę kwasu jabłkowego, dały wyniki zgodne w obu metodach.

¹⁾ Potencjometr lampowy, elektrody szklana i kalomelowa firmy: H. Struers Chemicke Laboratorium Kobenhavn Aarhus Odense Type PHM 22C.

TABLICA 5

Nr kol. wina	Wobec papierka azolitminowego		Wobec błękitu bromotymolowego		Kwasowość ogólna					
					ml 1-n roz- twor. w litrze		kw. jabłko- wy g/l		kw. cytry- nowy g/l	
	ml 0,1n Na OH	pH	ml 0,1n Na OH	pH	azolit.	bl. brom.	azolit.	bl. brom.	azolit.	bl. brom.
1.	9.1	7.0	9.2	6.65						
	9.4	6.85	9.2	6.7						
	9.35	6.8	9.2	6.65						
	śr		śr							
	9.28		9.2		93	92	6.2	6.2	5.9	5.9
2.	8.3	7.5	8.3	7.15						
	8.3	7.0	8.2	6.9						
	8.25	6.7	8.35	7.1						
	śr		śr							
	8.28		8.28		83	83	5.5	5.5	—	—
3.	11.2	6.75	11.1	7.0						
	11.3	7.4	11.15	6.8						
	11.1	7.0	11.15	7.1						
	śr		śr							
	11.2		11.13		112	111	7.5	7.4	7.2	7.1
4.	8.7	7.1	8.55	6.85						
	8.7	7.05	8.5	6.9						
	8.75	7.65	8.5	6.85						
	śr		śr							
	8.72		8.52		87	85	5.8	5.7	5.6	5.5
5.	9.7	7.35	9.6	7.6						
	9.75	7.3	9.65	7.35						
	9.65	7.4	9.6	7.25						
	śr		śr							
	9.7		9.62		97	96	6.5	6.4	6.2	6.1
6.	7.7	7.2	7.5	6.95						
	7.6	6.95	7.65	6.95						
	7.6	7.3	7.6	6.85						
	śr		śr							
	7.63		7.58		76	76	5.1	5.1	4.9	4.8
7.	7.9	7.15	7.75	7.15						
	7.45	7.0	7.75	6.85						
	7.8	7.05	7.8	6.95						
	śr		śr							
	7.82		7.77		78	78	5.2	5.2	5.0	5.0

TABLICA 6

Nr kol. wina	10 ml wina + 0,5 ml kw. winowego				10 ml wody + 0,5 m kw. winowego				Błąd w kwaso- wości ml 1-n roztw./1l	
	wobec pa- pierka azo- litmowego		wobec błę- kitu bromo- tymolowego		wobec pa- pierka azo- litmowego		wobec błę- kitu bromo- tymolowego		azolitmin %	bł. bromot. %
	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH		
1.	10.5 10.6 10.65 śr. 10.58	6.7 6.8 6.7	10.6 10.65 śr. 10.63	6.75 6.7	1.6 1.6 1.5 1.55 1.6 śr. 1.57	9.0 9.0 6.0 7.55 9.5	1.6 1.55 1.55 1.6 śr. 1.57	8.75 7.5 7.5 9.2	—3.2	—1.09
2.	10.25 9.75 9.7 9.95 9.85 śr. 9.9	8.35 6.8 7.45 7.1 6.85	9.85 9.9 10.1 9.85 śr. 9.92	7.1 6.9 7.3 6.8					0	0
3.	12.6 12.8 12.8 śr. 12.73	6.7 6.95 7.5	12.7 12.9 12.7 śr. 12.76	6.8 7.15 6.9					0	+0.9
4.	10.15 10.25 10.3 10.1 śr. 10.28	7.2 7.0 7.45 6.95	10.0 10.2 10.2 10.15 śr. 10.14	7.1 7.0 6.9 6.95					0	+1.2
5.	11.05 11.2 11.15 śr. 11.13	7.1 6.95 7.15	11.05 11.05 11.15 śr. 11.08	7.15 6.95 7.0					—1	—1
6.	9.15 9.15 9.1 śr. 9.13	7.15 7.1 7.3	9.25 9.20 9.15 9.15 śr. 9.19	7.15 6.95 7.3 6.95					0	0
7.	9.25 9.35 9.35 śr. 9.32	6.85 6.9 6.9	9.3 9.4 9.35 9.35	6.95 6.75 6.95					0	0

TABLICA 7

Nr kol. wina	10 ml wina + 1ml kw. octowego				10 ml wody + 1 ml kw. octowego o stężeniu około 2,2 g/l				Błąd w kwaso- wości ml 1-n roztw. 1:1	
	wobec pa- pierka azo- litmowego		wobec błę- kitu bromo- tymolowego		wobec pa- pierka azo- litmowego		wobec błę- kitu bromo- tymolowego		azolitmin. %	bł. bromot %
	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH	ml 0,1n NaOH	pH		
1.	12.85 12.75 12.85 12.82 śr. 12.82	6.85 6.8 6.9	12.6 12.45 12.65 śr. 12.57	6.55 6.5 6.65	3.65 3.65 3.7 śr. 3.67	7.4 7.35 7.5	3.7 3.65 3.65 3.7 śr. 3.67	7.95 7.6 7.3 7.9	-1.1	-3.3
2.	12.1 12.05 12.05 śr. 12.07	7.4 7.3 7.3	11.85 11.9 12.0 12.05 śr. 11.95	7.45 7.25 7.2 7.3					+1.2	0
3.	14.75 14.75 śr. 14.75	8.9 8.8	14.75 14.7 14.75 śr. 14.73	6.7 6.8 6.9					-0.89	0
4.	12.2 12.25 12.2 śr. 12.22	6.85 7.1 6.85	12.2 12.25 12.25 śr. 12.23	7.0 6.95 7.0					-1.1	+1.2
5.	13.15 12.95 12.9 śr. 13.0	7.15 6.85 6.75	13.35 13.3 13.25 śr. 13.3	7.45 7.25 7.1					-4.1	0
6.	11.2 11.3 11.5 śr. 11.22	7.3 6.95 6.9	11.3 11.2 11.3 śr. 11.26	7.0 6.9 6.9					0	0
7.	11.45 11.6 11.3 śr. 11.45	6.95 7.15 6.9	11.5 11.35 11.45 śr. 11.43	7.0 6.9 6.95					0	0

Błąd w kwasowości, obliczony jako ml 1-n roztworu na 1 litr wina wynosi dla:

wina Nr 1 — 1,1‰

wina Nr 3 — 0,89‰ średnia wartość 1,3

wina Nr 4 — 2,3‰

wina Nr 5 — 1,0‰

Druga seria wykonanych pomiarów polegała na miareczkowaniu tych samych prób wina z dodatkiem określonej ilości kwasu winowego i kwasu octowego.

Oznaczenie to miało na celu sprawdzenie w jaki sposób błękit bromotymolowy zachowa się wobec win znajdujących się w stanie początkowego psucia, tj. win zawierających kwas octowy powyżej dopuszczalnej maksymalnej ilości (1,4g/l w winach białych i 1,8 g/l w winach czerwonych i zielonych (8).

Wyniki podane są w tablicach 6 i 7.

Doświadczenia te wykazały, że dodatek kwasu octowego w takiej ilości, że jego zawartość w winie wynosi około 2,2 g/l nie wpływa na zmianę barwy wskaźnika. Błędy pomiaru w przypadku dodania kwasu octowego prawie nie różnią się od tychże błędów po dodaniu kwasu winowego.

Porównując wyniki tablic 5, 6 i 7 dochodzi się do wniosku, że na wyniki oznaczeń przede wszystkim wywiera wpływ barwa wina, próby 6 i 7 dość słabo zabarwione, pochodzenia jabłecznego i rabarbarowego, nastroczały daleko mniej trudności, niż wina ciemno zabarwione, wytworzone z mieszanin jagód, czerwonych porzeczek i wisien.

Wykonując pomiary jednocześnie notowałam czas zużyty na miareczkowanie w zastosowaniu jednej i drugiej metody. Stwierdziłam, że na wykonanie 10 prób metodą kropelkową zużyłam 3 godziny 10 minut, natomiast na wykonanie takiej samej liczby prób wobec błękitu bromotymolowego zużyłam 2 godziny 43 minuty, czyli o 27 minut mniej. Przy czym do czynności jednej próby zaliczam odmierzenie wina z biurety, zagotowanie, oziębienie, miareczkowanie i zmierzenie pH.

Streszczenie i wnioski

W celu porównawczym przeprowadzono oznaczenie kwasowości wobec papierków azolitminowych i błękitu bromotymolowego w siedmiu gatunkach krajowego wina owocowego i jagodowego.

Za zastosowaniem błękitu bromotymolowego przemawiają następujące fakty:

1. Jest to wskaźnik zmieniający barwę w granicach $\text{pH} = 6,0 - 7,6$, czyli w granicach bardzo zbliżonych do zmian barwy papierków azolitminowych $\text{pH} = 6,0 - 8,0$.

2. Błękit bromotymolowy daje lepsze wyniki z winem barwy jaśniejszej, wytworzonym z owoców z przewagą kwasu jabłkowego.

3. Błękit bromotymolowy bez większych zastrzeżeń może być stosowany do miareczkowania wina ciemno zabarwionego, pochodzenia jagodowego, gdyż błąd pomiaru wynoszący około 1,3⁰/₀ w dopuszczalnym dużym wahanu zawartości kwasów od 5 do 35 g/l¹) nie ma praktycznego znaczenia.

4. Zwiększona zawartość lotnego kwasu octowego o 20—50⁰/₀ w stosunku do dopuszczalnej maksymalnej ilości nie wpływa szkodliwie na rzetelność wyników.

Zasadniczą ujemną cechą wskaźnika jest to, że podczas miareczkowania ciemno, zabarwionego wina, przejściowa barwa jest trudna do uchwycenia. Wykonawca miareczkowania musi mieć dużą wprawę. Jeśli w pracowni zachodzi potrzeba tylko dorywczego miareczkowania ciemnego wina, wówczas pewniejsze będą wyniki po zastosowaniu metody kropelkowej, gdyż spostrzeżenie niebieskiej obwódki na papierku jest łatwiejsze od rozpoznania końcowej barwy z błękitem bromotymolowym.

Wskaźnik ten może być pożyteczny, jeśli robi się stale dużą liczbę oznaczeń i szczególnie gdy chodzi o pomiary porównawcze wzrostu lub spadku kwasowości.

PIŚMIENNICTWO

1. *St. Krauze* — Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, str. 237 i 276, 1943.
2. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, t. XXXVIII, 4/5 str., 1947.
3. *M. Struszyński* — Analiza ilościowa i techniczna, t. I, str. 190 i 163, 1947.
4. *A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans* — *Handbuch de Lebensmittel chemie*, tom V, str. 528, 1939.
5. *Lurie* — *Raszcetnyje i Sprawocznyje Tablicy dla Chimikow*, str. 191, 1947.
6. *John H. Perry* — *Chemical Engineer's Handbook*, str. 570, 1941.
7. *K. Windisch Schmidt Z.**) — 17, 584, 1909.
8. Ustawa z 18 listopada 1948 r. o produkcji win, moszczów winnych i miodów pitnych oraz o obrocie tymi produktami. Dz. U.R.P. Nr 58, poz. 462, art. 5.

¹) *Prof. St. Krauze*: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, str. 276.