

628**ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI¹⁾**

z dnia 14 kwietnia 2004 r.

w sprawie metod pobierania próbek suszu paszowego i wykonywania badań parametrów jakościowych suszu²⁾

Na podstawie art. 39 ustawy z dnia 19 grudnia 2003 r. o organizacji rynków owoców i warzyw, rynku chmielu, rynku tytoniu oraz rynku suszu paszowego (Dz. U. Nr 223, poz. 2221 oraz z 2004 r. Nr 42, poz. 386) zarządza się, co następuje:

§ 1. Metody pobierania próbek suszu paszowego i wykonywania badań parametrów jakościowych

suszu określa się w załączniku do rozporządzenia.

§ 2. Rozporządzenie wchodzi w życie z dniem uzyskania przez Rzeczpospolitą Polską członkostwa w Unii Europejskiej.

Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi: *W. Olejniczak*

¹⁾ Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi kieruje działem administracji rządowej — rynki rolne, na podstawie § 1 ust. 2 pkt 3 rozporządzenia Prezesa Rady Ministrów z dnia 29 marca 2002 r. w sprawie szczegółowego zakresu działania Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Dz. U. Nr 32, poz. 305).

²⁾ Przepisy niniejszego rozporządzenia wdrażają postanowienia:

- dyrektywy nr 76/371/EWG z dnia 1 marca 1976 r. ustanawiającej wspólnotowe metody pobierania próbek i dokonywania analizy do celów urzędowej kontroli pasz (Dz. Urz. WE L 102, z 15.04.1976),
- dyrektywy nr 71/393/EWG z dnia 18 listopada 1971 r. ustanawiającej wspólnotowe metody analiz do celów urzędowej kontroli pasz (Dz. Urz. WE L 279 z 20.12.1971),
- dyrektywy nr 93/28/EWG z dnia 4 czerwca 1993 r. zmieniającej załącznik I do trzeciej dyrektywy 72/199/EWG ustalającej wspólnotowe metody analiz do celów urzędowej kontroli pasz. Załącznik I — Oznaczanie zawartości białka surowego (Dz. Urz. WE L 179, z 22.07.1993).

Dane dotyczące ogłoszenia aktów prawa Unii Europejskiej, zamieszczone w niniejszym rozporządzeniu, z dniem uzyskania przez Rzeczpospolitą Polską członkostwa w Unii Europejskiej dotyczą ogłoszenia tych aktów w Dzienniku Urzędowym Unii Europejskiej — wydanie specjalne.

Załącznik do rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 14 kwietnia 2004 r. (poz. 628)

METODY POBIERANIA PRÓBEK SUSZU PASZOWEGO I WYKONYWANIA BADAŃ PARAMETRÓW JAKOŚCIOWYCH SUSZU**I. Metody pobierania próbek suszu paszowego****A. Sprzęt do pobierania próbek suszu paszowego.**

1. Sprzęt do pobierania próbek suszu paszowego powinien być wykonany z materiałów, które nie powodują zanieczyszczenia badanej partii suszu paszowego.
2. Sprzęt, o którym mowa w ust. 1, stanowi:
 - 1) waga o dokładności ważenia do 0,01 g;
 - 2) szufla o płaskim spodzie z pionowymi bokami;
 - 3) próbnik z otwieranymi okienkami lub przegrodami, którego wymiary są dostosowane do rodzaju badanej partii suszu paszowego;
 - 4) urządzenie do rozdzielania próbek na równe części, takie jak rozdzielacz stożkowy lub rozdzielacz wieloszczelinowy z układem sortującym, wykorzystywane do przygotowywania próbek laboratoryjnych.

B. Pobieranie próbek suszu paszowego.**1. Sposób pobierania próbek:**

- 1) próbki pierwotne suszu paszowego pobiera się:
 - a) z jednej partii suszu paszowego lub jej części, jednorodnej jakościowo pod względem składu gatunkowego, wilgotności i zawartości białka surowego, przy czym masa partii lub jej części nie może być większa niż 110 t,
 - b) z kilku partii suszu paszowego o łącznej masie nie większej niż 110 t, uzyskanych z kilku partii zielonki, jednorodnych pod względem składu gatunkowego, wilgotności i zawartości białka surowego,
 - c) w taki sposób, aby nie uległy zmianom lub zanieczyszczeniu;
- 2) próbki pierwotne suszu paszowego pobiera się równomiernie z całej partii suszu paszowego, przy zachowaniu jednakowej masy tych próbek;

3) próbki pierwotne suszu paszowego występującego luzem, takiego jak mączka i granulát, pobiera się:

a) z badanej partii suszu paszowego o masie do 2,5 t — co najmniej 7 próbek, przy czym masa jednej próbki wynosi nie mniej niż 100 g,

b) z badanej partii suszu paszowego o masie większej niż 2,5 t — nie więcej niż 40 próbek, przy czym masa jednej próbki wynosi nie mniej niż 100 g

— i oblicza według wzoru:

$$X = (20 \cdot T)^{1/2}, \text{ gdzie:}$$

X — oznacza liczbę pobranych próbek suszu paszowego,

T — oznacza masę badanej partii suszu paszowego w tonach;

4) próbki pierwotne suszu paszowego znajdującego się w opakowaniach takich jak worki, beły pobiera się:

a) w przypadku liczby opakowań od 1 do 4 — z każdego opakowania próbkę o masie nie mniejszej niż 100 g,

b) w przypadku liczby opakowań od 5 do 16 — losowo 4 próbki o masie nie mniejszej niż 100 g każda,

c) w przypadku liczby opakowań większej niż 16 — losowo liczbę próbek nie większą niż 20, o masie nie mniejszej niż 100 g każda

— i oblicza według wzoru:

$$X = (L)^{1/2}, \text{ gdzie:}$$

X — oznacza liczbę pobranych próbek suszu paszowego,

L — oznacza liczbę opakowań suszu paszowego;

5) z próbek pierwotnych, o których mowa w pkt 3 i 4, po ich potłuczeniu i dokładnym zmieszaniu, uzyskuje się próbkę ogólną suszu paszowego o masie nie mniejszej niż 4 kg;

6) z próbki ogólnej suszu paszowego, po jej zredukowaniu za pomocą mechanicznego rozdzielacza lub metodą kwadratów, uzyskuje się trzy próbki laboratoryjne o masie nie mniejszej niż 500 g;

7) próbki laboratoryjne, niezwłocznie po ich przygotowaniu, umieszcza się w szczelnych, oznakowanych i opieczetowanych pojemnikach lub workach foliowych;

8) pojemniki lub worki foliowe, z próbkami laboratoryjnymi przechowuje się w warunkach uniemożliwiających ich uszkodzenie, w miejscach suchych, chłodnych i zaciemnionych.

II. Badanie parametrów jakościowych suszu paszowego

A. Badanie suszu paszowego na zawartość białka surowego metodą Kjeldahla.

1. Zakres i sposób oznaczania zawartości białka surowego w suszu paszowym:

1) zawartość białka surowego w badanej partii suszu paszowego oznacza się na podstawie zawartości azotu w tej partii;

2) próbkę suszu paszowego mineralizuje się kwasem siarkowym(VI) w obecności katalizatora, a następnie alkalizuje się produkty reakcji wodorotlenkiem sodu;

3) powstały amoniak oddestylowuje się do znacznej ilości roztworu kwasu siarkowego(VI);

4) nadmiar kwasu siarkowego(VI) miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu;

5) do oznaczania można stosować prosty sprzęt laboratoryjny, urządzenia półautomatyczne lub całkowicie zautomatyzowane.

2. Odczynniki używane przy wykonywaniu badania:

1) siarczan(VI) potasu;

2) katalizator w postaci tlenku miedzi(II) (CuO) lub pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) (CuSO₄ × 5 H₂O);

3) cynk granulowany;

4) kwas siarkowy(VI) o gęstości ρ_{20} (H₂SO₄) = 1,84 g/ml;

5) kwas siarkowy(VI) o stężeniu c (1/2 H₂SO₄) = 0,5 mol/l;

6) kwas siarkowy(VI) o stężeniu c (1/2 H₂SO₄) = 0,1 mol/l;

7) czerwień metylowa — 300 mg czerwieni metylowej rozpuszcza się w 100 ml etanolu (95—96) % (V/V);

8) wodorotlenek sodu, może być techniczny, roztwór o stężeniu 40 g w 100 ml wody;

9) wodorotlenek sodu — roztwór o stężeniu c (NaOH) = 0,25 mol/l;

10) wodorotlenek sodu — roztwór o stężeniu c (NaOH) = 0,1 mol/l;

11) pumeks granulowany, przemylwany kwasem chlorowodorowym i prażony;

12) acetanilid (temperatura topnienia — 114 °C, zawartość azotu (N) — 10,36 %);

13) sacharoza (bez zawartości azotu).

3. Mineralizacja:

1) odważa się dwie próbki analityczne suszu paszowego o masie 1 g każda, z dokładnością do 0,001 g i przenosi je do kolb aparatów do mineralizacji;

2) do każdej próbki analitycznej dodaje się 15 g siarczanu(VI) potasu, odpowiednią ilość katalizatora, tj. od 0,3 g do 0,4 g tlenku miedzi(II) lub od 0,9 g do 1,2 g pentahydratu siarcza-

nu(VI) miedzi(II), 25 ml kwasu siarkowego ($\rho_{20} = 1,84$ g/ml) i kilka granul pumeksu, a następnie miesza się;

- 3) kolby początkowo ogrzewa się ostrożnie, mieszając od czasu do czasu, aż do zwęglenia suszu paszowego i zaniku piany, a następnie zwiększa się intensywność ogrzewania, aż do trwałego wrzenia roztworu; ogrzewanie jest właściwe, jeżeli wrzący kwas kondensuje się na ściankach kolb; należy zapobiegać miejscowemu przegrzewaniu materiału i przylepianiu cząstek organicznych do wewnętrznej powierzchni kolb;
- 4) po uzyskaniu klarownej cieczy o jasnym, zielononiebieskim zabarwieniu, kolby z cieczą ogrzewa się przez dwie godziny, a następnie pozostawia je do schłodzenia;
- 5) jeżeli zastosowane urządzenie wymaga przeniesienia roztworów po mineralizacji do kolb destylacyjnych, czynność tę wykonuje się bez żadnych strat; jeżeli kolby aparatów destylacyjnych nie są wyposażone we wkraplacz, dodaje się wodorotlenek sodu i natychmiast przyłącza kolby do chłodnic, powodując powolne spływanie cieczy po ścianach;
- 6) jeżeli roztwór po mineralizacji krystalizuje się, w oznaczaniu stosuje się większe ilości kwasu siarkowego ($\rho_{20} = 1,84$ g/ml), niż podano w pkt 2.

4. Destylacja:

- 1) do kolb, w których przeprowadzono mineralizację, dodaje się ostrożnie wodę destylowaną w ilości wystarczającej do całkowitego rozpuszczenia siarczanów; kolby pozostawia się do ostudzenia, a następnie dodaje po kilka granulek cynku;
- 2) do odbieralnika aparatów destylacyjnych odmierza się pipetą po 25 ml kwasu siarkowego(VI) o stężeniu c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0,5 mol/l albo o stężeniu c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0,1 mol/l, zależnie od przewidywanej zawartości azotu i dodaje się po kilka kropel czerwieni metylowej;
- 3) każdą z kolb łączy się z chłodnicami aparatów destylacyjnych w taki sposób, aby koniec każdej z chłodnic był zanurzony w cieczy znajdującej się w odbieralniku do głębokości co najmniej 1 cm;
- 4) do każdej kolby destylacyjnej odmierza się ostrożnie 100 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 40 g/100 ml, nie dopuszczając do strat amoniaku; następnie kolby ogrzewa się aż do całkowitego oddestylowania amoniaku;
- 5) w przypadku analizy produktów o małej zawartości azotu, zmniejsza się objętość kwasu siarkowego o stężeniu c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0,1 mol/l,

dodawanego do kolb odbieralników, do 10 ml lub 15 ml i dopełnia się wodą do objętości 25 ml.

5. Miareczkowanie:

nadmiar kwasu siarkowego(VI) w kolbach odbieralników miareczkuje się roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu c (NaOH) = 0,25 mol/l albo o stężeniu c (NaOH) = 0,1 mol/l, w zależności od stężenia zastosowanego kwasu siarkowego(VI), aż do uzyskania punktu końcowego, którym jest zmiana barwy z fioletowej na zieloną.

6. Wykonanie próby ślepej:

w celu potwierdzenia, że zastosowane odczynniki nie zawierają azotu, wykonuje się próbę ślepej, stosując metody badań właściwe dla mineralizacji, destylacji i miareczkowania, z tym że do badania używa się zamiast próbki analitycznej suszu paszowego 1 g sacharozy.

7. Obliczanie wyników:

zawartość białka surowego oblicza się w procentach według wzoru:

$$X = (V_0 - V_1) \cdot c \cdot 0,014 \cdot 100 \cdot 6,25/m, \text{ gdzie:}$$

V_0 — oznacza objętość NaOH zużytego do miareczkowania próby ślepej w ml,

V_1 — oznacza objętość NaOH zużytego do miareczkowania próbki analitycznej w ml,

c — oznacza stężenie roztworu wodorotlenku sodu w molach na litr,

m — oznacza masę próbki analitycznej w gramach.

8. Sprawdzanie oznaczania zawartości białka w suszu paszowym:

1) różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń, wykonanych na tej samej próbce suszu paszowego, nie powinna przekraczać:

a) 0,2 % wartości bezwzględnej dla zawartości białka surowego mniejszej niż 20 % w badanej partii suszu paszowego,

b) 1,0 % względem wyższego wyniku, dla zawartości białka surowego od 20 % do 40 % w badanej partii suszu paszowego,

c) 0,4 % wartości bezwzględnej dla zawartości białka surowego większej niż 40 % w badanej partii suszu paszowego;

2) w celu sprawdzenia dokładności oznaczania stosuje się badania acetanilidu o masie od 1,5 do 2,0 g w obecności 1 g sacharozy, opisane w ust. 3—7, przy czym 1 g acetanilidu odpowiada 14,80 ml kwasu siarkowego(VI) o stężeniu c ($1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$) = 0,5 mol/l; stopień odzysku powinien wynosić co najmniej 99 %.

B. Oznaczanie wilgotności suszu paszowego.

Wilgotność suszu paszowego określa się w następujący sposób:

- 1) badanie wykonuje się niezwłocznie po pobraniu próbki albo po otwarciu opakowania z próbką, w co najmniej dwóch powtórzeniach, przy zastosowaniu następującej aparatury i sprzętu laboratoryjnego:
 - a) rozdrabniacza wykonanego z materiału nieabsorbującego wilgoci, łatwego w czyszczeniu, umożliwiającego szybkie rozdrobnienie próbki bez nadmiernego rozgrzewania i w miarę możliwości zapobiegającego kontaktowi z powietrzem, takiego jak rozdrabniacz młotkowy chłodzony wodą, rozdrabniacz składany stożkowy, rozdrabniacz wolnoobrotowy,
 - b) wagi analitycznej o dokładności do 0,5 mg,
 - c) suchych pojemników z niekorodującego metalu lub szkła, z przykrywkami, o powierzchni umożliwiającej rozłożenie próbki w ilości 0,3 g/cm²,
 - d) suszarki elektrycznej odpowiednio wentylowanej, z możliwością ustawienia temperatury z dokładnością do ±1 °C i jej szybkiej regulacji,
 - e) eksykatora wyposażonego w płytkę z perforowanego metalu lub porcelanową, zawierającego efektywny czynnik suszący;
- 2) z próbki laboratoryjnej pobiera się co najmniej 50 g suszu, rozdrabnia i dzieli, jeśli to konieczne, w sposób, który zapobiegnie zmianom wilgotności;
- 3) przy przeprowadzaniu suszenia:
 - a) suche pojemniki z niekorodującego metalu lub szkła, z przykrywkami, waży się z dokładnością do 0,5 mg,
 - b) do pojemników odważa się około 5 g próbki, z dokładnością do 1 mg, równomiernie ją rozkładając,
 - c) pojemnik i przykrywkę obok niego umieszcza się w suszarce podgrzanej do temperatury 103 °C i niezwłocznie zamyka się ją, aby zapobiec spadkowi temperatury,
 - d) próbkę suszy się przez 4 godziny, rozpoczynając liczenie czasu od chwili, gdy temperatura w suszarce osiągnie ponownie 103 °C,
 - e) pojemnik zamyka się pokrywką i wyjmuje z suszarki, pozostawiając go przez 30—45 minut w eksykatorze w celu schłodzenia, a następnie waży się go z dokładnością do 1 mg; wyniki pomiarów wilgotności z dwóch powtórzeń nie mogą się różnić o więcej niż 0,1 %;
- 4) przy przeprowadzaniu suszenia z podsuszaniem, które stosuje się w przypadku wyższej wilgotności suszu i trudności w jego rozdrabnianiu, próbkę materiału poddaje się wstępnemu suszeniu w następujący sposób:
 - a) z nierozdrobnionej próbki pobiera się dwie części materiału o masie od 200 do 300 g, odważa z dokładnością do 10 mg do odpowiednich pojemników, takich jak płytka aluminiowa o wymiarach 20 x 12 cm z 0,5 cm obrzeżem albo płytka szklana; oznaczanie wilgotności tych części wykonuje się równolegle,
 - b) odważniki z pojemnikami podsusza się w suszarce, w temperaturze od 60 do 70 °C, do czasu aż wilgotność pobranych części materiału zostanie zredukowana do 8—12 %,
 - c) pojemniki z próbkami wyjmuje się z suszarki, schładza w ciągu 1 godziny i waży z dokładnością do 10 mg,
 - d) próbki rozdrabnia się niezwłocznie po ich podsuszeniu; z podsuszonej próbki pobiera się dwie próbki o masie około 5 g każda, które następnie poddaje się suszeniu w sposób opisany w pkt 3;
- 5) przy ustalaniu wyników:
 - a) wilgotność suszu paszowego wyraża się w procentach,
 - b) wilgotność suszu paszowego oblicza się według wzoru:
$$X = (E - m) 100/E,$$
gdzie:
 E — oznacza początkową masę próbki w gramach,
 m — oznacza masę wysuszonej próbki w gramach
— w przypadku suszenia bez podsuszania,
 - c) wilgotność suszu paszowego oblicza się według wzoru:
$$X = [(M' - m) M/M' + E - M] (100/E) = 100 (1 - Mm/EM'),$$
gdzie:
 E — oznacza początkową masę próbki w gramach,
 M — oznacza masę próbki w gramach, uzyskaną po podsuszeniu,
 M' — oznacza próbkę o masie około 5 g,
 m — oznacza masę wysuszonej próbki w gramach
— w przypadku suszenia z podsuszaniem;
- 6) różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń wilgotności tej samej próbki nie powinna być większa niż 0,2 %.