

1535

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI¹⁾

z dnia 4 listopada 2009 r.

zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowego sposobu wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz metod analiz tych napojów do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej²⁾

Na podstawie art. 15 ustawy z dnia 22 stycznia 2004 r. o wyrobie i rozlewie wyrobów winiarskich, obrotocie tymi wyrobami i organizacji rynku wina (Dz. U. Nr 34, poz. 292, z późn. zm.³⁾) zarządza się, co następuje:

§ 1. W rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 2 maja 2005 r. w sprawie szczegółowego sposobu wyrobu fermentowanych napojów winiarskich oraz metod analiz tych napojów do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej (Dz. U. Nr 88, poz. 748 oraz z 2008 r. Nr 133, poz. 846) w załączniku nr 5 „Oznaczenie zawartości cukrów redukujących oraz cukrów redukujących po inwersji” dotychczasową treść tego załącznika oznacza się jako: „Część I. Oznaczenie zawartości cukrów redukujących oraz cukrów redukujących po inwersji w fermentowanych napojach winiarskich innych niż miody pitne (metoda Luff-Schorla)” i dodaje się część II w brzmieniu:

„Część II. Oznaczenie zawartości cukrów redukujących oraz cukrów redukujących po inwersji w miodach pitnych (metoda Lane-Eynona)

Metoda Lane-Eynona polega na bezpośrednim miareczkowaniu określonej ilości soli miedziowej badanym roztworem cukru wobec błękitu metylenowego jako wskaźnika końca reakcji.

Cukry bezpośrednio redukujące — suma zawartych w miodzie pitnym cukrów zawierających wolne grupy karbonylowe, redukujące zasadowe roztwory soli miedziowych.

Cukry redukujące po inwersji — suma cukrów bezpośrednio redukujących zawartych w miodzie pitnym i cukrów redukujących wytworzonych w procesie hydrolizy kwasowej (inwersji).

Sacharoza — różnica zawartych w miodzie pitnym cukrów redukujących po inwersji i cukrów bezpośrednio redukujących.

1. Aparatura i sprzęt

- 1) biureta szklana do miareczkowania na gorąco o dokładności co najmniej 0,1 ml;
- 2) cylindry pomiarowe o pojemności 50 i 100 ml;
- 3) kolby pomiarowe o pojemności 100, 200, 250, 500 i 1 000 ml;
- 4) pipety o pojemności 1, 5, 10, 20, 25, 50 i 100 ml;
- 5) zlewki szklane laboratoryjne o pojemności 1 000 ml i powyżej 2 000 ml;
- 6) maszynka elektryczna umożliwiająca utrzymanie próbki w stanie wrzenia podczas miareczkowania;
- 7) pehametr o dokładności 0,01 jednostki;
- 8) waga analityczna umożliwiająca zważenie z dokładnością do 1 mg i odczyt do 0,1 mg;
- 9) łaźnia wodna;
- 10) termometr o zakresie pomiaru temperatury od 0 °C do 100 °C;
- 11) moździerz;
- 12) parownice dostosowane wielkością do otworów łaźni wodnej;
- 13) kolby stożkowe o pojemności 100 ml;
- 14) minutnik.

2. Odczynniki

- 1) kwas chlorowodorowy (HCl), roztwór stężony (d = 1,19 g/ml);
- 2) oranż metylowy;
- 3) octan ołowiu (II) $Pb(CH_3COOH)_2 \times 3H_2O$, który sporządza się w następujący sposób: 200 g tlenku ołowiu (II) rozciera się w moździerzu z 600 g octanu ołowiu (II) trójwodnego $Pb(CH_3COOH)_2 \times 3H_2O$. Mieszanekę przenosi się do zlewki o pojemności 1 000 ml, dodaje 100 ml wody destylowanej i podgrzewa na łaźni wodnej do uzyskania biało-czerwonej masy. Uzyskaną masę przenosi się do zlewki o pojemności większej niż 2 000 ml, dodaje 1 900 ml wody destylowanej, dokładnie miesza i po odstaniu się zawiesiny dekantuje się płyn do naczynia szklanego z korkiem na szlif;

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 16 listopada 2007 r. w sprawie szczegółowego zakresu działania Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Dz. U. Nr 216, poz. 1599).

²⁾ Niniejsze rozporządzenie zostało notyfikowane Komisji Europejskiej w dniu 17 lipca 2009 r., pod numerem 2009/0410/PL, zgodnie z § 4 rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie sposobu funkcjonowania krajowego systemu notyfikacji norm i aktów prawnych (Dz. U. Nr 239, poz. 2039 oraz z 2004 r. Nr 65, poz. 597), które wdraża dyrektywę 98/34/WE z dnia 22 czerwca 1998 r. ustanawiającą procedurę udzielania informacji w zakresie norm i przepisów technicznych (Dz. Urz. WE L 204 z 21.07.1998, str. 37, z późn. zm.; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 13, t. 20, str. 337, z późn. zm.).

³⁾ Zmiany wymienionej ustawy zostały ogłoszone w Dz. U. z 2004 r. Nr 96, poz. 959 i Nr 173, poz. 1808, z 2006 r. Nr 171, poz. 1225 i Nr 208, poz. 1541, z 2008 r. Nr 145, poz. 915 oraz z 2009 r. Nr 3, poz. 11 i Nr 38, poz. 298.

- 4) siarczan sodowy (Na_2SO_4), roztwór o stężeniu 200 g/l;
- 5) wodorotlenek sodowy (NaOH), roztwór o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ i roztwór o stężeniu 200 g/l;
- 6) roztwór Fehlinga I, który sporządza się w następujący sposób: 69,28 g siarczanu miedziowego pięciowodnego ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w około 600 ml wody destylowanej w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml i uzupełnia objętość roztworu wodą destylowaną do kreski na kolbie. Sprawdza się stężenie uzyskanego roztworu. Sprawdzenie przeprowadza się w następujący sposób: odmierza się pipetą 10 ml roztworu Fehlinga I, dodaje 50 ml wody destylowanej, 1 ml roztworu kwasu siarkowego o stężeniu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ i 20 ml roztworu jodku potasowego o stężeniu 100 g/l. Całość miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego o stężeniu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ w obecności skrobi jako wskaźnika. Miareczkowanie kończy się, gdy zanika niebieska barwa. 1 ml mianowanego roztworu tiosiarczanu sodowego odpowiada 24,968 mg siarczanu miedziowego ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$). Badany roztwór Fehlinga I jest prawidłowy, jeżeli do miareczkowania zostanie zużyte 27,7 ml roztworu tiosiarczanu sodowego o stężeniu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

W przypadku gdy podczas sprawdzenia zostanie zużyta inna objętość roztworu tiosiarczanu sodowego o stężeniu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ niż 27,7 ml, postępuje się w następujący sposób:

Przygotowuje się roztwór Fehlinga III (5 ml roztworu Fehlinga I + 5 ml roztworu Fehlinga II), odmierza się dokładnie pipetą, miesza bezpośrednio przed użyciem. Następnie przeprowadza się sprawdzenie roztworu Fehlinga III (5 + 5): odważa się 0,6045 g, z dokładnością do 0,0002 g, czystej, zmielonej sacharozy, która została wysuszona przez 3 dni w eksykatorze. Odważkę sacharozy rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody destylowanej i przenosi ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 250 ml, dodaje tyle wody, aby objętość roztworu w kolbie wynosiła około 50 ml, a następnie przeprowadza inwersję zgodnie z ust. 3 pkt 2 lit. c. Uzyskanym po inwersji roztworem wzorcowym cukrów miareczkuje się roztwór Fehlinga III (5 + 5), w sposób analogiczny do wykonywania oznaczeń zgodnie z ust. 3 pkt 4. Roztwór Fehlinga III jest dokładnie sporządzony, jeżeli do jego miareczkowania zostanie zużyte 20 ml przyrządzonego wzorcowego roztworu cukrów. Jeżeli do miareczkowania roztworu Fehlinga III (5 + 5) zużyto mniej lub więcej niż 20 ml roztworu wzorcowego cukrów, oblicza się poprawkę zgodnie z wzorem:

$$K = \frac{20}{n}$$

gdzie:

n — objętość wzorcowego roztworu cukrów zużytego do miareczkowania roztworu Fehlinga III (5 + 5), ml

Wielkość poprawki powinna mieścić się w granicach 0,9—1,1. Przez wartość mnoży się, w czasie wykonywania oznaczeń, liczbę ml roztworu cukrów badanych zużytych do miareczkowania roztworu Fehlinga III (5 + 5). Od ściśle określonej zawartości siarczanu miedziowego w roztworze Fehlinga I zależy prawidłowość wyników oznaczania.

W przypadku gdy wielkość poprawki nie mieści się w podanym zakresie, przygotowuje się nowy roztwór Fehlinga I.

Dopuszcza się stosowanie gotowego odczynnika Fehlinga I, który sprawdza się w ten sam sposób co odczynnik przygotowany we własnym zakresie;

- 7) roztwór Fehlinga II, który sporządza się w następujący sposób: 346,0 g winianu sodowo-potasowego czterowodnego ($\text{NaKH}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$) rozpuszcza się w około 700 ml wody destylowanej w kolbie pomiarowej o pojemności 1 000 ml, dodaje się 100 g wodorotlenku sodowego (NaOH) rozpuszczonego w około 200 ml wody destylowanej i zawartość kolby dopełnia wodą destylowaną do kreski na kolbie.

Dopuszcza się stosowanie gotowego odczynnika Fehlinga II;

- 8) błękit metylenowy, roztwór o stężeniu 10 g/l

Jeśli w opisie metody nie określono innych wymagań dla odczynników, stosuje się odczynniki o czystości cz.d.a.;

- 9) skrobia, roztwór 1 %, przygotowany w następujący sposób: odważa się 1 g skrobi z dokładnością do 0,01 g, dodaje się około 20 ml wody, miesza i tak przygotowany roztwór przenosi się ilościowo do zlewki z około 50 ml wrzącej wody. Całość gotuje się około 2 min. Po ostudzeniu zawartość zlewki przenosi się ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, uzupełnia do kreski wodą destylowaną i dokładnie miesza.

3. Wykonanie oznaczenia

- 1) przygotowanie próbki do oznaczania

Butelkę z miodem pitnym poddaje się ocenie wizualnej. W przypadku stwierdzenia osadu na dnie butelki lub zmętnienia produktu napój przesącza się przez karbowany sącdek z bibuły lub odwirowuje. Informacje o wykonaniu tych czynności umieszcza się w opisie analizy. Temperatura próbek miodu pitnego przeznaczonych do analiz fizykochemicznych powinna wynosić $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Nie pobiera się próbek do analizy z butelek wyjętych z szaf chłodniczych (lodówek);

- 2) przygotowanie roztworu cukru stosowanego do wykonania próby orientacyjnej i oznaczania właściwego:

- a) rozcieńczenie próbki

Podczas wykonywania oznaczania cukrów bezpośrednio redukujących i cukrów redukujących po inwersji pobraną do analizy próbkę miodu pitnego rozcieńcza się tak, aby zawartość cukrów w badanym roztworze wynosiła 1,0—4,0 g/l.

Przykładowe rozcieńczenie próbki:

25 ml miodu pitnego
($c = 80 \text{ g/l}$) $\xrightarrow{\text{klarowanie} \times 4}$ 100 ml
($c = 20 \text{ g/l}$) $\xrightarrow{\text{pobranie}}$ 20 ml
($c = 20 \text{ g/l}$) $\xrightarrow{\text{hydroliza} \times 10}$ 200 ml
($c = 2 \text{ g/l}$) $\xrightarrow{\text{do miareczkowania}}$

b) usuwanie związków lotnych i klarowanie próbki

W celu usunięcia związków lotnych przenosi się 25 ml próbki do parownicy i doprowadza pH roztworu do wartości około 6,0—7,0 wodorotlenkiem sodu o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ przy użyciu pehametru. W celu uniknięcia strat próbki po zubożeniu przepłukuje się elektrodę wodą destylowaną. Następnie tak przygotowaną próbkę odparowuje się na wrzącej łaźni wodnej do uzyskania około połowy jej poprzedniej objętości. Potem próbkę przenosi się ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml, popłukując parownicę wodą destylowaną. Łączna ilość użytej do tego celu wody destylowanej wynosi około 50 ml. Następnie klaruje się próbkę, dodając 2,5 ml roztworu octanu ołowiu (II) i dodając kroplami 10 ml siarczanu sodu. Uzupełnia wodą destylowaną do kreski na kolbie, miesza i odstawia na około 30 minut. Następnie zawartość kolby przesącza się przez sączek karbowany. Uzyskany w ten sposób przesącz używa się do oznaczania cukrów redukujących lub cukrów redukujących po inwersji,

c) hydroliza kwasowa (inwersja)

W zależności od spodziewanej zawartości cukrów pobiera się 5, 10, 20 lub 40 ml przesącza otrzymanego po sklarowaniu, uzyskując odpowiednio rozcieńczenia 20, 40, 80 lub 160 razy. Przenosi do kolby pomiarowej o pojemności 200 ml, uzupełnia wodą destylowaną do 80 ml oraz dodaje 5 ml kwasu chlorowodorowego stężonego. W kolbie umieszcza się termometr w ten sposób, aby cały czas był zanurzony w cieczy. Kolbę wraz z termometrem umieszcza się w łaźni wodnej, podgrzewa do temperatury $69 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ i utrzymuje w tej temperaturze przez 5 min. Następnie płyn w kolbie szybko schładza się do temperatury $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i wyjmuje termometr, dokładnie splukując go wodą destylowaną. Do kolby dodaje się od 1 do 2 kropli oranżu metylenowego, ostrożnie zubożnia roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 200 g/l do odczynu słabo alkalicznego (barwa żółta) i zawartość kolby uzupełnia do kreski wodą destylowaną;

3) próba orientacyjna

Do kolby stożkowej o pojemności 100 ml odmierza się pipetą po 5 ml roztworów Fehlinga I i II, a następnie dodaje z biurety 15 ml roztworu cukru przygotowanego w sposób określony w pkt 2. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i utrzymując w stanie wrzenia, miareczkuje roztworem cukru z biurety do miareczkowania na gorąco. Kiedy ciecz nad osadem uzyskuje zabarwienie jasnoniebieskie, dodaje się od 1 do 2 kropli roztworu błękitu metylenowego i miareczkuje dalej do zaniku barwy niebieskiej;

4) oznaczenie właściwe

Do kolby stożkowej o pojemności 100 ml odmierza się po 5 ml roztworów Fehlinga I i II. Dodaje z biurety objętość roztworu cukru przygotowanego w sposób określony w pkt 2, o 0,5 ml mniejszą od łącznej objętości próbki zużytej do miareczkowania próbki orientacyjnej. Szybko ogrzewa się do wrzenia i łagodnie gotuje przez 2 min. Dodaje się od 1 do 2 kropli roztworu błękitu metylenowego i utrzymując roztwór w stanie wrzenia, kończy się miareczkowanie wrzącym płynem roztworem cukru z biurety przed upływem 1 min.

4. Obliczanie wyniku oznaczenia

Z tabeli odczytuje się równoważną masę cukru inwertowanego w badanym roztworze odpowiadającą ilości roztworu cukru zużytego do miareczkowania. Zawartość cukrów bezpośrednio redukujących lub cukrów redukujących po inwersji w g/l miodu pitnego, wyrażoną jako cukier inwertowany, oblicza się zgodnie z wzorem:

$$X = \frac{C \times A \times \frac{1\,000}{V}}{1\,000} = \frac{C \times A}{V}$$

gdzie:

- V — oznacza ilość ml roztworu cukru zużytą do miareczkowania,
 C — oznacza odczytaną z tabeli masę cukru inwertowanego w mg zredukowaną przez 10 ml roztworu Fehlinga (5 + 5 ml) przy użyciu V badanego roztworu cukru,
 A — oznacza rozcieńczenie,
 $1\,000/V$ — oznacza współczynnik uwzględniający przeliczenie wyniku na 1 l badanego roztworu cukru,
 $1\,000$ — oznacza współczynnik uwzględniający przeliczenie mg cukru inwertowanego na g.

5. Sposób wyrażenia wyniku i powtarzalność

Za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną z dwóch oznaczeń wykonanych równoległe, przy czym dopuszczalne rozbieżności między tymi oznaczeniami nie powinny przekraczać:

- 1) dla miodów pitnych z zawartością cukrów do 50 g/l — 5 %;
- 2) dla miodów pitnych z zawartością cukrów nie mniejszą niż 50 g/l — 2 %.

Wynik końcowy podaje się z dokładnością do 0,5 g/l.

TABELA

Masa cukru inwertowanego w mg redukującego 10 ml roztworu Fehlinga (5 + 5 ml) odpowiadająca objętości badanego roztworu użytego do miareczkowania (V)

V (ml)	Masa cukru inwertowanego w mg									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
15	50,50	50,51	50,52	50,53	50,54	50,54	50,55	50,56	50,57	50,58
16	50,59	50,60	50,61	50,62	50,63	50,64	50,65	50,66	50,67	50,68
17	50,70	50,70	50,71	50,71	50,72	50,72	50,73	50,73	50,74	50,74
18	50,75	50,75	50,76	50,76	50,77	50,77	50,78	50,78	50,79	50,79
19	50,80	50,81	50,82	50,83	50,84	50,84	50,85	50,86	50,87	50,88
20	50,89	50,90	50,91	50,92	50,93	50,94	50,95	50,96	50,97	50,98
21	51,00	51,00	51,01	51,01	51,02	51,02	51,03	51,03	51,04	51,04
22	51,05	51,05	51,06	51,06	51,07	51,07	51,08	51,08	51,09	51,09
23	51,10	51,10	51,11	51,11	51,12	51,12	51,13	51,13	51,14	51,14
24	51,15	51,15	51,16	51,16	51,17	51,17	51,18	51,18	51,19	51,17
25	51,20	51,21	51,22	51,23	51,24	51,24	51,25	51,26	51,27	51,28
26	51,29	51,30	51,31	51,32	51,33	51,34	51,35	51,36	51,37	51,38
27	51,40	51,40	51,41	51,41	51,42	51,42	51,43	51,43	51,44	51,44
28	51,45	51,45	51,46	51,46	51,47	51,47	51,48	51,48	51,49	51,49
29	51,50	51,50	51,51	51,51	51,52	51,52	51,53	51,53	51,54	51,54
30	51,55	51,55	51,56	51,56	51,57	51,57	51,58	51,58	51,59	51,59
31	51,60	51,60	51,61	51,61	51,62	51,62	51,63	51,63	51,64	51,64
32	51,65	51,65	51,66	51,66	51,67	51,67	51,68	51,68	51,69	51,69
33	51,70	51,70	51,71	51,71	51,72	51,72	51,73	51,73	51,74	51,74
34	51,75	51,75	51,76	51,76	51,77	51,77	51,78	51,78	51,79	51,79
35	51,80	51,80	51,81	51,81	51,82	51,82	51,83	51,83	51,84	51,84
36	51,85	51,85	51,86	51,86	51,87	51,87	51,88	51,88	51,89	51,89
37	51,90	51,90	51,91	51,91	51,92	51,92	51,93	51,93	51,94	51,94
38	51,95	51,95	51,96	51,96	51,97	51,97	51,98	51,98	51,99	51,99
39	52,00	52,00	52,01	52,01	52,02	52,02	52,03	52,03	52,04	52,04
40	52,05	52,05	52,06	52,06	52,07	52,07	52,08	52,08	52,09	52,09
41	52,10	52,10	52,11	52,11	52,12	52,12	52,13	52,13	52,14	52,14
42	52,15	52,15	52,16	52,16	52,17	52,17	52,18	52,18	52,19	52,19
43	52,20	52,20	52,21	52,21	52,22	52,22	52,23	52,23	52,24	52,24
44	52,25	52,25	52,26	52,26	52,27	52,27	52,28	52,28	52,29	52,29
45	52,30	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00

§ 2. Rozporządzenie wchodzi w życie po upływie 14 dni od dnia ogłoszenia.

Minister Rolnictwa i Rozwoju Wsi: *M. Sawicki*