МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32800— 2014

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение наличия добавок глюкозных и фруктозных сиропов методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Некоммерческой организацией «Российский союз производителей соков» (РСПС)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 25 июня 2014 г. № 45-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 августа 2014 г. № 853-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32800—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

5 В настоящем стандарте учтены основные положения метода Международной федерации производителей фруктовых соков (International Federation of Fruit Juice Producers) IFUREC04 (1999) «Detection of Syrup Addition to Juices by Capillary-Gas Chromatography» [рекомендация ИФУ 4 (1999) «Определение добавок сахаросодержащих сиропов в соки методом газовой хроматографии»]

6 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 54741—2011[1)]

7 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

8 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Ноябрь 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

1) Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 1 августа 2014 г. № 853-ст ГОСТ Р 54741—2011 отменен с 1 января 2016 г.

© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение наличия добавок глюкозных и фруктозных сиропов методом газовой хроматографии

Juice products.
Detection of glucose and fructose syrups addition by capillary gas chromatography

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на фруктовые и овощные соки, фруктовые и овощные концентрированные соки, пюре и концентрированные пюре (далее — соковая продукция) и устанавливает качественный метод определения наличия добавок глюкозных и фруктозных сиропов в части инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина, с применением газовой хроматографии.

Предел обнаружения добавок инвертных и высокофруктозных сиропов из крахмала и инулина составляет не менее 5 % от массовой доли растворимых сухих веществ в соковой продукции.

Настоящий стандарт может применяться для целей идентификации.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 5833 Реактивы. Сахароза. Технические условия

ГОСТ 13647 Реактивы. Пиридин. Технические условия

ГОСТ 26313 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб

ГОСТ 26671 Продукты переработки фруктов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Подготовка проб для лабораторных анализов

ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ ISO 3696[1)] Вода для лабораторного измерения. Технические требования и методы испытаний

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru казателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на дериватизации углеводов в соковой продукции с последующим определением в виде их триметилсилильных производных с применением капилярной газовой хроматографии и нахождении на хроматограмме пиков дисахаридов, характерных для инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина. Присутствие в соковой продукции добавок указанных сиропов определяют по наличию на хроматограмме не менее двух характерных маркерных пиков дисахаридов для каждого типа данных сиропов.

4 Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы и материалы

4.1 Хроматограф газовый, обеспечивающий предел обнаружения по тетрадекану не более $5 \cdot 10^{-11}$ г/с и относительное среднеквадратичное отклонение площади пиков не более 3 %, снабженный термостатируемым устройством ввода пробы в капиллярную колонку, пригодным для поддержания рабочей температуры 250 °С, термостатом колонок, пригодным для работы в режиме линейного программирования температуры в диапазоне 200 °С — 300 °С, пламенно-ионизационным детектором и программно-аппаратным комплексом для сбора и обработки данных.

4.2 Колонка капиллярная длиной 30 м, внутренним размером диаметра 0,25 мм, с нанесенной неполярной неподвижной жидкой фазой на основе 95 % диметил-, 5 %-дифенилполиоксана с толщиной 0,25 мкм[1)].

4.3 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима в диапазоне температур 40 °С — 100 °С с допустимой погрешностью ± 2 °С.

4.4 Установка лабораторная для лиофильной сушки, обеспечивающая скорость сушки не менее 100 г/ч.

4.5 Колбы мерные 2—50—2 и 2—100—2 по ГОСТ 1770.

4.6 Рефрактометр, шкала которого градуирована в единицах массовой доли сахарозы, с ценой деления не более 0,5 % и пределом абсолютной допускаемой погрешности ± 0,25 %.

4.7 Микрошприцы хроматографические вместимостью 100, 500 мм^3 с относительной погрешностью дозирования ± 1 % по нормативным (техническим) документам государств, принявших стандарт.

4.8 Емкости для жидких проб стеклянные (виалы) вместимостью 2 см^3, снабженные крышками с силиконовой мембраной.

4.9 Пипетки градуированные стеклянные вместимостью 1,5 и 10 см^3 по ГОСТ 29227.

4.10 Картриджы для твердофазной экстракции, заполненные обращенно-фазовым сорбентом C_{18}, по нормативным (техническим) документам государств, принявших стандарт.

4.11 Фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм.

4.12 Термометр жидкостной стеклянный с диапазоном измерений температуры от 0 °С до 100 °С и ценой деления 1 °С по ГОСТ 28498.

4.13 Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания не более 150 г и пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г.

4.14 Центрифуга лабораторная, обеспечивающая ускорение не менее 400 g с набором роторов и пробирками соответствующей вместимости из полимерного материала по нормативным (техническим) документам государств, принявших стандарт.

4.15 Пиридин по ГОСТ 13647, ч. д. а.

[1)] Колонка Agilent DB-5MS опробована и обеспечивает требуемую эффективность. Данная информация не является рекламой и не исключает применение колонок других производителей.

4.16 N-триметилсилилимидазол (TMSI) $C_6H_{12}N_2Si$, массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.17 N-триметилсилил-N-метилгептафторбутирамид (MSHFBA) $CF_3CF_2CF_2CON(CH_3)Si(CH_3)_3$ для газовой хроматографии, массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.18 N-метилимидазол $C_4H_6N_2$, массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.19 Трегалоза (микоза) $C_{12}H_{22}O_{11}$ для газовой хроматографии.

4.20 Сахароза по ГОСТ 5833, ч. д. а.

4.21 Вода по ГОСТ ISO 3696, 1-й степени чистоты или деионизированная.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками, не уступающих вышеуказанным и обеспечивающих необходимую точность измерения, а также посуды, реактивов и материалов по качеству не хуже вышеуказанных.

5 Отбор и подготовка проб

Отбор проб — по ГОСТ 26313, подготовка проб — по ГОСТ 26671.

6 Подготовка к проведению определений

6.1 Подготовка лабораторных проб

Для соковой продукции, за исключением концентрированных соков и пюре, лабораторную пробу центрифугируют в течение 15 мин при факторе разделения не менее 400 g, надосадочную жидкость фильтруют через мембранный фильтр с размером диаметра пор 0,45 мкм.

Концентрированные соки и пюре разбавляют водой до массовой доли растворимых сухих веществ 11,2 % или 5,5 %, после чего центрифугируют в течение 15 мин при факторе разделения не менее 400 g, надосадочную жидкость фильтруют через мембранный фильтр с размером диаметра пор 0,45 мкм.

6.2 Приготовление раствора сахарозы с массовой долей 5 %

(2,5 ± 0,0001) г сахарозы растворяют в мерной колбе вместимостью 50 $см^3$, на 2/3 объема наполненной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают, после чего объем раствора в колбе доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Раствор сахарозы готовят непосредственно перед проведением определений.

6.3 Приготовление контрольных образцов

В качестве контрольных образцов применяют образцы соковой продукции, заведомо не содержащие добавок инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина (например, свежеотжатые соки, полученные в лабораторных условиях), и контрольные образцы с добавлением указанных сиропов на уровне 5 % массовой доли растворимых сухих веществ в исходном соке, а также соковой продукции с добавкой трегалозы или раствора трегалозы в водном растворе сахарозы массовой долей 5 %, как указано в 6.3.1.

Срок хранения контрольных образцов в замороженном состоянии при температуре не выше минус 10 °С — не более 2 мес.

6.3.1 Приготовление контрольных образцов инвертных и высокофруктозных сиропов

Для каждого конкретного вида сиропа готовят отдельный контрольный образец.

Контрольные образцы готовят таким образом, чтобы добавка сиропа составляла 5 % от первоначальной массовой доли растворимых сухих веществ в соке по рефрактометру. Массу сиропа m, г, добавляемую в соковую продукцию при приготовлении контрольного образца, вычисляют по формуле

$$m \approx \frac{0{,}05 X_1 \cdot m_1}{X_2}, \quad (1)$$

где X_1 — массовая доля растворимых сухих веществ по рефрактометру в соковой продукции, взятой для приготовления контрольного образца, %;

m_1 — масса соковой продукции, взятая для приготовления контрольного образца, г;

X_2 — массовая доля растворимых сухих веществ по рефрактометру в инвертном или высокофруктозном сиропе, взятом для приготовления контрольного образца, %.

Контрольные образцы готовят непосредственно перед проведением определений.

6.3.2 Приготовление контрольного образца раствора трегалозы массовой концентрации 25 мг/дм^3

Раствор трегалозы массовой концентрации 25 мг/дм^3 готовят в соковой продукции или в растворе сахарозы массовой долей 5 %, подготовленной по 6.2.

(0,025 ± 0,0001) г трегалозы помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Объем содержимого в колбе доводят до метки соковой продукцией или раствором сахарозы массовой долей 5 %, содержимое колбы тщательно перемешивают. 10 см^3 полученного раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем содержимого в колбе доводят до метки соответственно соковой продукцией или раствором сахарозы массовой долей 5 %.

Раствор готовят непосредственно перед проведением определений.

7 Проведение определений методом газовой хроматографии

7.1 Подготовка хроматографа к работе

Включение и подготовку прибора к работе, вывод его на рабочий режим и выключение по окончании работы осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации.

7.2 Условия проведения определений

При подготовке к проведению и проведении определений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха — (25 ± 5) °С;
- атмосферное давление, кПа — (97 ± 10);
- относительная влажность, % — (65 ± 15);
- частота переменного тока, Гц — (50 ± 5);
- напряжение в сети, В — (220 ± 10).

Помещение, в котором проводят работы с реактивами, должно быть обеспечено приточно-вытяжной вентиляцией.

Все операции с реактивами следует проводить в вытяжном шкафу.

7.3 Приготовление раствора пробы

10 см^3 лабораторной пробы, подготовленной по 6.1, пропускают через картридж для твердофазной экстракции, полученный элюат объемом 0,05 см^3 (при разбавлении пробы до содержания растворимых сухих веществ 11,2 %) или элюат объемом 0,1 см^3 (при разбавлении пробы до содержания растворимых сухих веществ 5,5 %) помещают в виалу вместимостью 2 см^3 и подвергают лиофильной сушке до полного обезвоживания.

К полученному лиофилизату пипеткой или микрошприцем добавляют 0,4 см^3 пиридина, виалу укупоривают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 40 мин. Затем в виалу пипеткой или микрошприцем через мембрану вносят 0,1 см^3 силилирующего реагента[1)] (TMSI или смеси, состоящей из 95 % N-триметилсилил-N-метилгептафторбутирамида и 5 % N-метилимидазола по объему). После этого виалу укупоривают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 75 °С в течение 20 мин. После охлаждения виалы до комнатной температуры полученную пробу используют для хроматографических измерений.

Примечание — Для дозирования дериватизирующих реагентов следует использовать стеклянные пипетки или микрошприцы. Не допускается использование дозаторов с пластиковыми наконечниками, так как это может привести к появлению на хроматограмме посторонних пиков и получению ложноположительных результатов.

7.4 Приготовление растворов контрольных образцов

Растворы контрольных образцов готовят для проведения определений в соответствии с процедурой, описанной в 7.3.

[1)] Допускается использовать готовый реагент Sylon TP, выпускаемый фирмой Sigma-Aldrich, представляющий собой смесь TMSI и пиридина в соотношении 1:4, номер по реестру CAS 8077-35-8. Данная информация не является рекламой и не исключает применение реактивов других производителей.

7.5 Условия хроматографических измерений

Измерения растворов проб соковой продукции, подготовленных по 7.3, и растворов контрольных образцов, подготовленных по 7.4, проводят в соответствии с условиями, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Условия проведения хроматографических измерений

Наименование показателя	Газ-носитель	
	Водород	Гелий
Хроматографическая колонка*	В соответствии с 4.1	
Параметры работы испарителя		
Метод ввода пробы	Без разделения	
Объем вводимой пробы	От 1 до 2 мм^3	
Температура испарителя	250 °С	
Продолжительность продувки испарителя перед очередным анализом	2 мин при скорости потока газа-носителя 60 см^3/мин	
Скорость потока водорода	40 см^3/мин	
Скорость потока воздуха	450 см^3/мин	
Параметры работы детектора		
Тип детектора**	ПИД (пламенно-ионизационный детектор)	
Температура детектора	300 °С	
Скорость потока водорода	40 см^3/мин	
Скорость потока воздуха	450 см^3/мин	
Скорость поддува газа-носителя	50 см^3/мин	
Параметры работы термостата колонок		
Исходная температура	210 °С	
Время выдержки исходной температуры	10 мин	
Скорость подъема температуры	1 °С в мин	
Промежуточная температура	248 °С	250 °С
Время выдержки промежуточной температуры	1 мин	
Скорость подъема температуры	20 °С в мин	30 °С в мин
Конечная температура	295 °С	
Время выдержки конечной температуры	15 мин	

* В зависимости от типа применяемого хроматографа и хроматографической колонки допускается изменение условий измерений, обеспечивающих требуемое разделение компонентов, в порядке, указанном в приложении А.

** Допускается использование масс-спектрометрического детектора.

8 Обработка и оформление результатов определений

8.1 Для установления на хроматограмме маркерных пиков дисахаридов инвертных и высокофруктозных сиропов сопоставляют хроматограмму контрольного образца соковой продукции, заведомо не содержащего добавок указанных сиропов, с хроматограммами контрольных образцов соковой продукции с добавками указанных сиропов на уровне 5 % от массовой доли растворимых сухих веществ в ней.

Пики, присутствующие на хроматограмме контрольного образца с добавкой сиропа и отсутствующие на хроматограмме контрольного образца, являются характеристическими (маркерными) пиками для данного вида сиропа. Отмечают время удерживания каждого из маркерных пиков.

8.2 При обнаружении на хроматограмме не менее двух пиков, совпадающих по времени удерживания с маркерными пиками одного из сиропов, сопоставляют величины этих пиков (их высоту или площадь). Превышение величины какого-либо из маркерных пиков на хроматограмме в сравнении с соответствующим ему по времени удерживания пика контрольного образца свидетельствует о наличии добавок одного из указанных сиропов в соковой продукции.

В случае если на хроматограмме не обнаружено ни одного из пиков, совпадающих с маркерными, это свидетельствует об отсутствии добавок указанных сиропов в соковой продукции.

8.3 При обнаружении на хроматограмме двух пиков, совпадающих по времени удерживания с маркерными пиками инвертного или высокофруктозного сиропа, для повышения достоверности идентификации применяют следующие дополнительные критерии:

- отношение величины второго пика, время удерживания которого примерно на 0,5 мин больше времени удерживания первого пика, к величине первого пика составляет не менее 1,3;
- величина второго пика близка или превышает величину соответствующего пика на хроматограмме контрольного образца;
- величина второго пика близка или превышает величину пика трегалозы на хроматограмме соответствующего контрольного образца.

8.4 Соответствие хроматограммы всем указанным в 8.3 критериям свидетельствует о наличии добавок инвертных или высокофруктозных сиропов в соковой продукции в количестве не менее 5 % от массовой доли растворимых сухих веществ по рефрактометру. Несоответствие хроматограммы хотя бы одному из указанных критериев свидетельствует об отсутствии наличия в соковой продукции добавок инвертного или высокофруктозного сиропа.

Примеры хроматограмм натурального яблочного сока и яблочного сока с добавлением инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина, приведены в приложении А.

9 Требования, обеспечивающие безопасность

9.1 Условия безопасного проведения работ

При работе с химическими реактивами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007. При подготовке проб к анализу и выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019 и инструкции по эксплуатации прибора.

9.2 Требования к квалификации оператора

К выполнению определений и обработке результатов допускается инженер-химик, имеющий высшее или среднее специальное образование, опыт работы в химической лаборатории и изучивший инструкцию по эксплуатации газового хроматографа. Первое применение метода в лаборатории должно проводиться под руководством специалиста, владеющего методом газовой хроматографии и имеющего практические навыки в этой области.

Приложение А
(справочное)

Примеры хроматограмм натурального яблочного сока и яблочного сока с добавлением инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина

А.1 Примеры хроматограмм приведены на рисунках А.1—А.4.

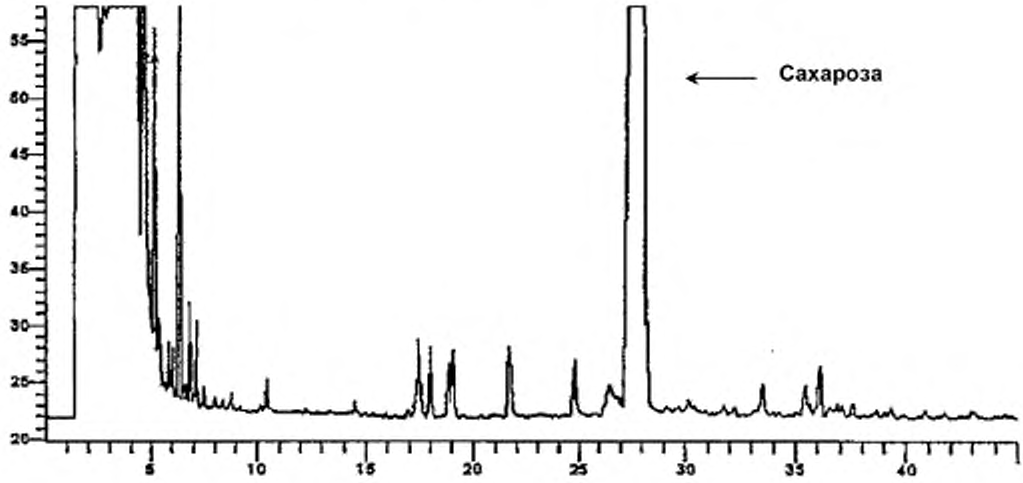

Рисунок А.1 — Хроматограмма натурального яблочного сока, не содержащего добавок глюкозных и фруктозных сиропов

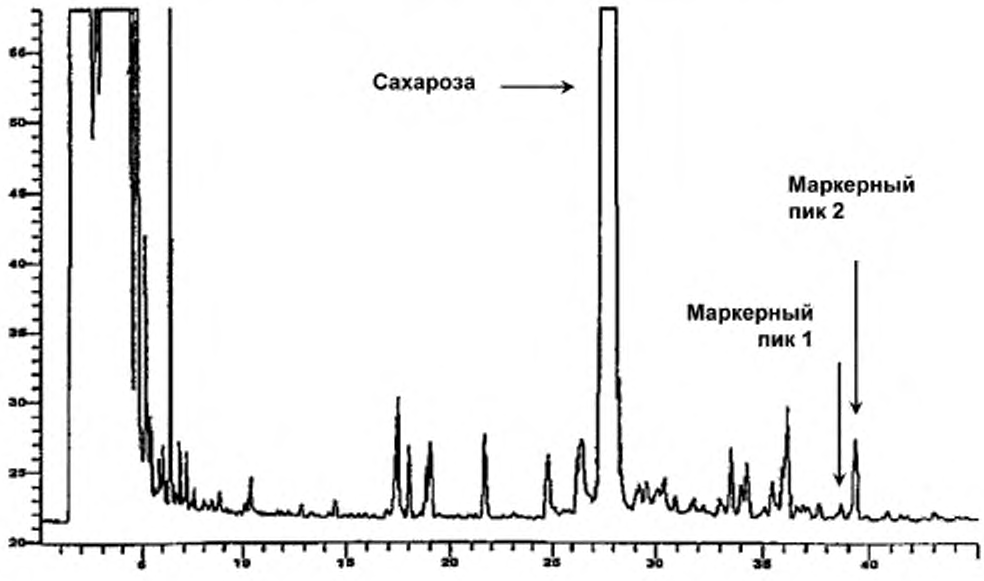

Рисунок А.2 — Хроматограмма натурального яблочного сока с добавлением инвертного сиропа

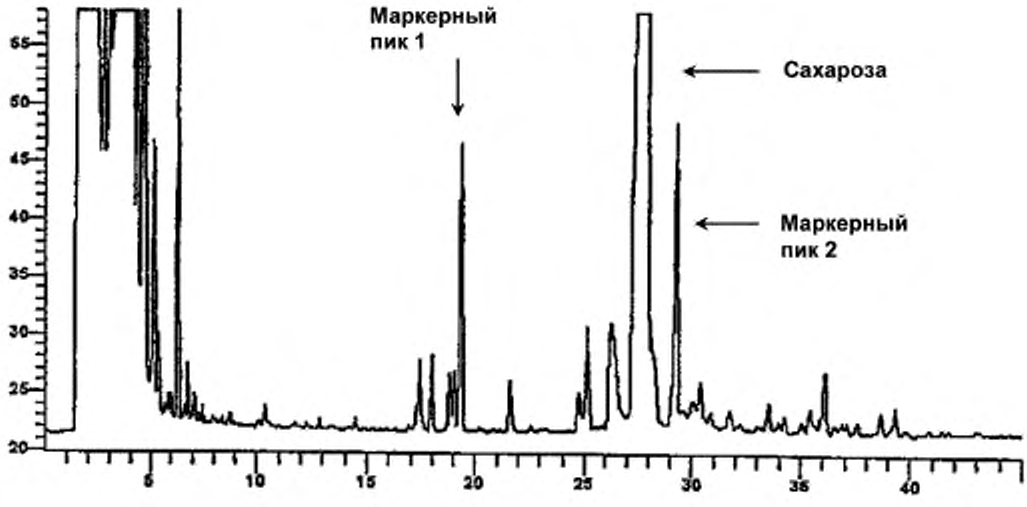

Рисунок А.3 — Хроматограмма яблочного сока с добавлением высокофруктозного сиропа, полученного из инулина

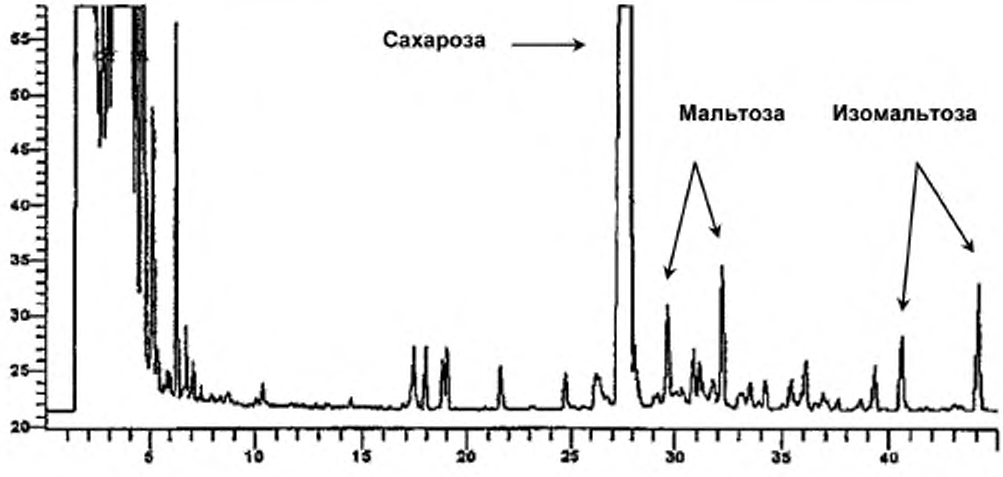

Рисунок А.4 — Хроматограмма натурального яблочного сока с добавлением высокофруктозного сиропа, полученного из кукурузного крахмала

УДК 664.863.001.4:006.354

МКС 67.050
67.080

Ключевые слова: соковая продукция, качественное определение, наличие добавок глюкозных и фруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина, метод газовой хроматографии, высокофруктозный сироп, инвертный сироп, сущность метода, контрольный образец, дериватизация, подготовка к проведению измерений, проведение измерения, обработка и оформление результатов определения, требования, обеспечивающие безопасность

Редактор *Е.В. Яковлева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 21.11.2019. Подписано в печать 28.11.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru