ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54741— 2011

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение наличия добавок глюкозных и фруктозных сиропов методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 093 «Продукты переработки фруктов, овощей и грибов»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. № 916-ст

4 В настоящем стандарте учтены:

основные положения международного стандарта CODEX-STAN 247—2005 «Общий стандарт на фруктовые соки и нектары» (CODEX-STAN 247—2005 «Codex general standard for fruit juices and nectars») в части методов анализа и отбора проб соковой продукции;

основные нормативные положения метода ИФУ Рекомендации 4 «Определение добавок сахаросодержащих сиропов в соки методом газовой хроматографии» (Международная федерация производителей фруктовых соков) [IFU Recommendation No. 4 «Detection of Syrup Addition to Juices by Capillary-Gas Chromatography» (International Federation of Fruit Juice Produces)]

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2013

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОДУКЦИЯ СОКОВАЯ

Определение наличия добавок глюкозных и фруктозных сиропов методом газовой хроматографии

Juice products. Determination of the presence of glucose and fructose syrups additions by gas chromatography

Дата введения — 2013—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на соковую продукцию в части: фруктовых и овощных соков, фруктовых и овощных концентрированных соков, пюре и концентрированного пюре 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 наличия добавок инвертных и высокофруктозных сиропов из крахмала и инулина составляет не менее 5 % 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 стандарты:

ГОСТ Р 12.1.019—2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53693—2009 Продукция соковая. Определение аскорбиновой кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 5833—75 Реактивы. Сахароза. Технические условия

ГОСТ 13647—78 Реактивы. Пиридин. Технические условия

ГОСТ 26313—84 Продукты переработки плодов и овощей. Правила приемки, методы отбора проб

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

Издание официальное

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на анализе состава сахаров анализируемой пробы в виде их триметилсилильных производных с помощью газовой хроматографии и обнаружении на хроматограмме пиков дисахаридов, характерных для инвертных и высокофруктозных сиропов, полученных из крахмала и инулина. Присутствие в анализируемой пробе добавок указанных сиропов определяют по наличию на хроматограмме не менее двух маркерных пиков дисахаридов, характерных для данных сиропов.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, 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 (n = 10) 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 компьютеризованной системой сбора и обработки данных, укомплектованный аналитической капиллярной колонкой длиной 30 м, внутренним размером диаметра 0,25 мм с неподвижной жидкой фазой 5 % фенил — 95 % диметилполисилоксана толщиной 0,25 мкм.

4.2 Пиридин ч. д. а. по ГОСТ 13647.

4.3 N-(Триметилсилил) имидазол массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.4 N-метил-N-тетраметилсилилгептафторобутирамид массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.5 Метилимидазол массовой долей основного вещества не менее 95 %.

4.6 Трегалоза для хроматографии, раствор массовой долей 25 млн$^{-1}$.

4.7 Сахароза по ГОСТ 5833, ч. д. а., 5%-ный раствор.

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

4.9 Установка лабораторная для лиофильной сушки, обеспечивающая скорость сушки не менее 100 г/час.

4.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.11 Колбы мерные 4-50-2 и 4-100-2 по ГОСТ 1770.

4.12 Рефрактометр лабораторный с градуировкой шкалы в единицах массовой доли сахарозы с ценой деления не более 0,2 %.

4.13 Шприц градуированный стеклянный вместимостью 0,5 и 0,1 см^3.

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

4.15 Дозаторы пипеточные рабочим объемом 0,05 и 0,1 см^3 с относительной погрешностью дозирования ± 1 %.

4.16 Пипетки градуированные вместимостью 1 см^3 по ГОСТ 29227.

4.17 Картридж для твердофазной экстракции, заполненный обращенно-фазовым сорбентом (С18).

4.18 Фильтры мембранные с размером диаметра пор 0,45 мкм.

4.19 Термометр жидкостной стеклянный диапазоном измерений температуры от 0 °С до 100 °С, ценой деления 1 °С по ГОСТ 28498.

4.20 Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами абсолютной допускаемой погрешности ± 0,1 мг.

4.21 Центрифуга лабораторная, обеспечивающая центрифужное ускорение не менее 400 g.

Допускается применять другие средства измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательные устройства с техническими характеристиками, а также реактивы по качеству не ниже перечисленных в настоящем разделе.

5 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ 26313.

6 Подготовка к проведению измерений

6.1 Подготовка проб

При анализе соковой продукции, за исключением концентрированных соков и пюре, анализируемую пробу центрифугируют в течение 15 мин при факторе разделения не менее 400 *g*, центрифугат фильтруют через мембранный фильтр с размером диаметра пор 0,45 мкм.

При анализе концентрированных соков и пюре анализируемую пробу разбавляют дистиллированной водой до достижения массовой доли растворимых сухих веществ по рефрактометру 11,2 % или 5,5 %, после чего анализируемую пробу центрифугируют в течение 15 мин при факторе разделения не менее 400 g, центрифугат фильтруют через мембранный фильтр с размером диаметра пор 0,45 мкм.

6.2 Приготовление раствора сахарозы массовой долей 5 %

2,5 г сахарозы помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, на 2/3 объема наполненную дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают, после чего объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы еще раз тщательно перемешивают.

Раствор сахарозы готовят непосредственно перед проведением измерений.

6.3 Приготовление контрольных образцов

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

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 % первоначальной массовой доли растворимых сухих веществ в соке по рефрактометру. Массу сиропа m, г, добавляемую в сок при приготовлении контрольного образца, рассчитывают по формуле

$$m = \frac{m_1(1{,}05X_1 - X_1)}{X_2}, \quad (1)$$

где m_1 — масса сока, взятая для приготовления контрольного образца, г;

1,05 — коэффициент пересчета;

X_1 — массовая доля растворимых сухих веществ по рефрактометру в соке, взятом для приготовления контрольного образца, %;

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

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

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

25 мг 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 %.

Полученный раствор используют как контрольный образец.

7 Проведение измерений методом газовой хроматографии

7.1 Приготовление раствора пробы для хроматографического анализа

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

К полученному лиофилизату пипеткой или шприцом добавляют 0,4 см^3 пиридина, виалу укупоривают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 40 мин. Затем в виалу шприцом через мембрану вносят 0,1 см^3 силилирующего реагента (триметилсилилимидазола или смеси N-метил-N-тетраметилсилилгептафторбутирамида и метилимидазола в объемном соотношении 95:5). После этого виалу укупоривают и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 75 °С в течение 20 мин. После охлаждения приготовленного раствора до комнатной температуры полученную анализируемую пробу используют для хроматографического анализа.

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

7.2 Приготовление растворов контрольных образцов для хроматографического анализа

Растворы контрольных образцов для хроматографического анализа готовят в соответствии с процедурой, описанной в 7.1.

7.3 Условия проведения измерений

Измерения проводят при следующих лабораторных условиях:

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

7.4 Условия газохроматографического анализа

Хроматографический анализ растворов анализируемых проб и контрольных образцов проводят в соответствии с условиями, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 — Условия проведения газохроматографического анализа

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	

Окончание таблицы 1

Наименование показателя	Газ-носитель	
	Водород	Гелий
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	
* Допускается использование масс-спектрометрического детектора.		

8 Обработка результатов измерений

Для установления местоположения на хроматограмме маркерных пиков дисахаридов инвертных и высокофруктозных сиропов сопоставляют хроматограмму контрольного образца соковой продукции, заведомо не содержащего добавок указанных сиропов (холостого образца), с хроматограммами контрольных образцов соковой продукции с добавками указанных сиропов на уровне 5 % массовой доли растворимых сухих веществ в анализируемой соковой продукции. Пики, присутствующие на хроматограмме контрольного образца с добавкой сиропа и отсутствующие на хроматограмме холостого образца, являются характеристическими (маркерными) пиками для данного вида сиропа. Отмечают время удерживания каждого из маркерных пиков.

При обнаружении на хроматограмме раствора анализируемой пробы не менее двух пиков, совпадающих по времени удерживания с маркерными пиками одного из сиропов, сопоставляют высоты этих пиков обеих хроматограмм. Превышение высоты какого-либо из маркерных пиков на хроматограмме анализируемой пробы высоты соответствующего ему по времени удерживания пика на хроматограмме контрольного образца свидетельствует о наличии добавок указанных сиропов в анализируемой пробе. При отсутствии на хроматограмме раствора анализируемой пробы маркерных пиков сиропов свидетельствует об отсутствии наличия добавок указанных сиропов в анализируемой пробе.

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

- отношение высоты или площади второго пика, время удерживания которого примерно на 0,5 мин больше времени удерживания первого пика, к высоте или площади первого пика составляет не менее 1,3;
- высота или площадь второго пика близка или превышает высоту или площади соответствующего пика на хроматограмме контрольного образца;

- высота или площадь второго пика близка или превышает высоту или площади пика трегалозы на хроматограмме соответствующего контрольного образца.

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

Примеры хроматограмм яблочного сока с добавлением инвертного и высокофруктозного 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 жидкостного хроматографа соблюдают правила пожаровзрывобезопасности по ГОСТ 12.1.018, по электробезопасности — по ГОСТ Р 12.1.019 и инструкции по эксплуатации прибора.

9.2 Требования к квалификации оператора

К выполнению определения и обработке результатов допускается инженер-химик, техник или лаборант, 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 теорией 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 Пример хроматограммы натурального яблочного сока приведен на рисунке А.1.

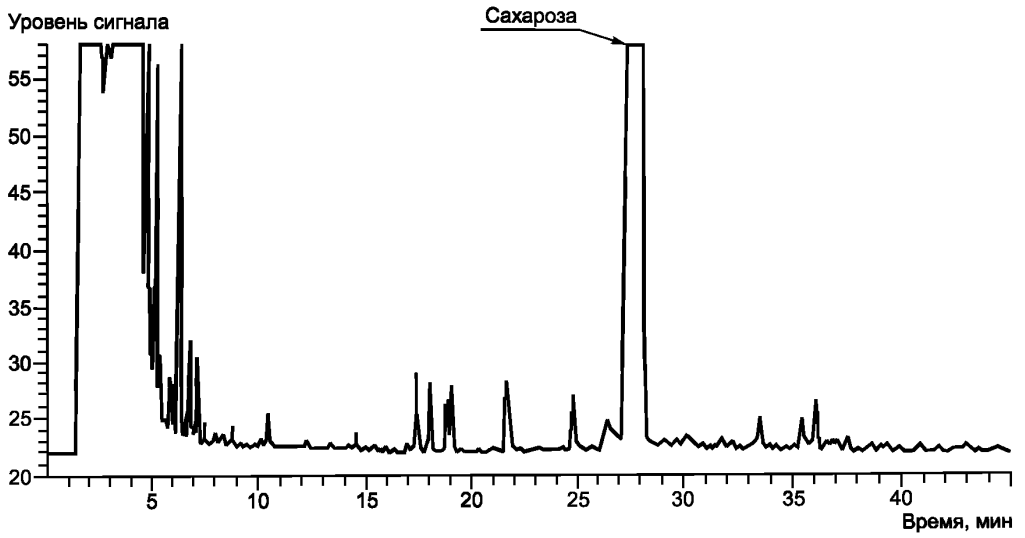


Рисунок А.1

А.2 Пример хроматограммы натурального яблочного сока с добавлением инвертного сиропа приведен на рисунке А2.

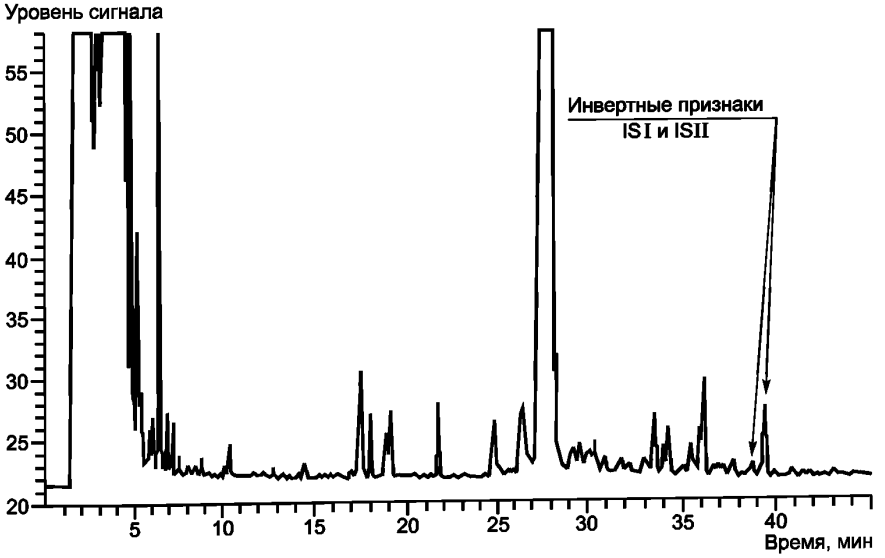


Рисунок А.2

А.3 Пример хроматограммы натурального яблочного сока с добавлением высокофруктозного сиропа приведен на рисунке А3.

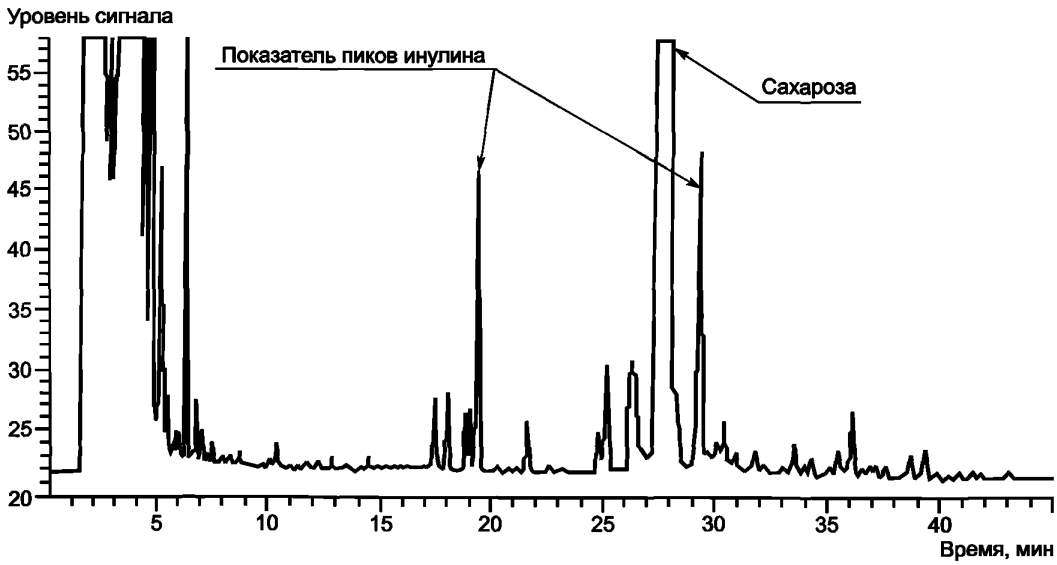


Рисунок А.3

А.4 Пример хроматограммы яблочного сока с добавлением высокофруктозного сиропа, полученного из инулина, приведен на рисунке А4.

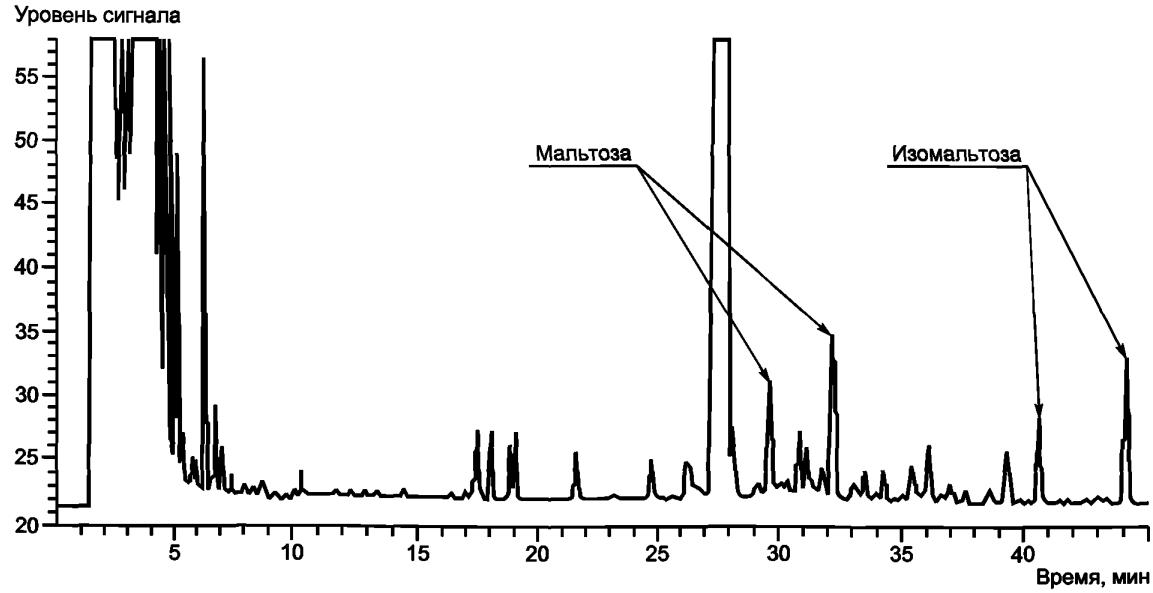


Рисунок А.4

УДК 664.863.001.4:006.354 ОКС 67.080, 67.050 Н59 ОКСТУ 9109

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 измерений, обработка результатов, требования, обеспечивающие безопасность

Редактор *М.Е. Никулина*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 20.11.2012. Подписано в печать 10.01.2013. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 210 экз. Зак. 9.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru