НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Жиры и масла животные и растительные

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ЖИРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть 2

Косвенный метод

СТ РК ISO 8292-2-2012

(ISO 8292-2:2008 Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR. Part 2: Indirect method, IDT)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии и техническим комитетом по стандартизации № 72 «Нанотехнологии»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «15» августа 2012 года № 396 - од

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 8292-2 Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR. Part 2: Indirect method (Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса. Часть 2. Косвенный метод)

Международный стандарт ISO 8292-2 разработан Техническим Комитетом ISO/TC 34, Пищевые продукты, Подкомитетом SC 11, Животные и растительные жиры и масла.

Перевод с английского (en).

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2018 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений - в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Жиры и масла животные и растительные ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ЖИРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА Часть 2. Косвенный метод

Дата введения 2013-07-01

1 Область применения

Настоящая часть стандарта устанавливает косвенный метод для определения содержания твердого жира в животных и растительных жирах (которые далее обозначаются как "жиры") с использованием спектроскопии импульсного ядерного магнитного резонанса (NMR) с низким разрешением.

Устанавливают две альтернативные термические предварительные обработки: одна для жиров общего назначения, которые не проявляют заметного полиморфизма и стабилизируются главным образом в β′-полиморфе; и вторая для жиров, аналогичных кокосовому маслу какао, которые проявляют заметный полиморфизм и стабилизируются в β-полиморфе. Дополнительные термические предварительные обработки, которые больше соответствуют для конкретных целей, приведены в информационном приложении.

Косвенный метод труднее для выполнения и менее воспроизводимый, чем прямой метод, но он более точен и универсален для применения ко всем жирам.

ПРИМЕЧАНИЕ Прямой метод установлен в ISO 8292-1.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ISO 661* Animal and vegetable fats and oils — Preparation of test sample (Жиры и масла животные и растительные. Подготовка пробы для испытания)

*применяется в соответствии с СТ РК 1.9

ISO 3960* Animal and vegetable fats and oils — Determination of peroxide value — Iodometric (visual) endpoint determination (Жиры и масла животные и растительные. Определение пероксидного числа. Йодометрическое (визуальное) определение по конечной точке)

ISO 8292-1* Animal and vegetable fats and oils — Determination of solid fat content by pulsed NMR — Part 1: Direct method (Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердых жиров методом импульсного магнитного резонанса. Часть 1: Прямой метод)

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Указатель нормативных документов по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются термины по ISO 8292-1.

4 Обозначение и сокращенные термины

f	коэффициент преобразования (экстраполяции) для корректировки сигнала NMR, регистрируемого при 11 мкс, относительно сигнала начала отсчета
n_p	количество импульсов
S_1	сигнал спада намагниченности, измеренный при 11 мкс
S_2	сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс
SFC	содержание твердого жира
S_L	сигнал спада намагниченности, соответствующий жидкой фазе
S_S	сигнал спада намагниченности, соответствующий твердой фазе
S_{S+L}	сигналы спада намагниченности, соответствующие твердой и жидкой фазам вместе
t_{rep}	время повтора
$W_{SFC,i}$	“истинное” SFC (измеренное согласно ISO 8292-2)
$W_{SFC,T}$	SFC при температуре измерения, T

5 Сущность метода

Пробу темперируют до стабильного состояния при заданной температуре и затем нагревают до температуры измерения и стабилизируют при этой температуре. Если не установлено иное, температуры измерения

*применяется в соответствии с СТ РК 1.9

могут быть любые из следующих или все: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 27,5; 30; 32,5; 35; 37,5; 40; 45; 50; 55; 60 °С.

После достижения электромагнитного равновесия в статическом магнитном поле NMR спектрометра и воздействия 90°-го радиочастотного импульса измеряют сигнал затухания намагниченности от протонов только в жидкой фазе, а твердый жир рассчитывают путем сравнения со стандартным образцом, состоящим полностью из жидкого жира. При условии что измерения жидкого жира сделаны в начале определения SFC, результаты следует представить непосредственно, как в прямом методе.

6 Стандартный образец триолеин

Стандартный образец жидкого жира должен содержать как минимум 99 % массовой доли триолеина.

Пероксидное число, определенное по ISO 3960, должно быть меньше 5. Запасы триолеина следует хранить при температуре ниже 0 °С. Эталонные пробирки, содержащие триолеин, держат в холодильнике от 0 °С до 8 °С, когда не используют, и заменяют каждые 2 недели.

7 Оборудование

7.1 Спектрометр импульсного ядерного магнитного резонанса, низкое разрешение

Спектрометр NMR должен иметь:

a) магнит с достаточно однородным полем, обеспечивающим полупериод намагниченности стандартного образца жидкого жира не менее 1 000 мкс;

b) автоматическое измерительное устройство, действующие сразу же, как только вставлены измерительные пробирки (см. 7.2);

c) регулируемое время повтора измерения;

d) измерительную ячейку/головку размером 10 мм для измерительных пробирок с регулированием температуры при 40 °С.

Необходимо, чтобы прибор был оснащен компьютером для проведения измерений в автоматическом режиме, выполнения требуемых вычислений и представления результатов непосредственно на экран компьютера или другой дисплей.

7.2 Измерительные пробирки

Стеклянные с пластмассовыми пробками, с наружным диаметром (10 ± 0,25) мм, толщиной стенки (0,9 ± 0,25) мм и длиной не менее 150 мм или как установлено изготовителем NMR спектрометра.

7.3 Оборудование для поддержания температуры

7.3.1 Общее положение

Термостатированные блоки имеют преимущество перед водяными

банями, в том, что при их применении пробирки не контактируют с водой. На практике, например, с алюминиевыми блоками в водяных банях, пробиркам необходимо время для достижения установленной температуры. Теплопередачу улучшают, продувая пробирки сухим газом. Блоки труднее поддаются точному регулированию, чем водяные бани, электронные регуляторы обеспечивают требуемую точность.

7.3.2 Водяные бани

Бани необходимы при температурах (0 ± 0,1) °С, (60 ± 0,1) °С и при температурах измерения и температурования, с точностью до ± 0,1 °С, требуемых согласно выбранному протоколу измерения. Бани при температуре измерения 60 °С и при температуре температурования можно заменять термостатированными блоками (см. 7.3.3). Каждая водяная баня должна быть оснащена или одним алюминиевым блоком (см. 7.3.2.1) или одним металлическим штативом (см. 7.3.2.2) для размещения измерительных пробирок (см. 7.2.1), погружаемых в воду на глубину 60 мм.

Металлические штативы предпочтительнее алюминиевых блоков, когда измеряется большое количество испытательных проб с высоким SFC или когда используются протоколы ускоренного измерения. При использовании алюминиевых блоков может быть значительное запаздывание во времени после помещения пробирки, прежде чем жир в пробирке достигнет установленной температуры водяной бани. Преимущество блоков состоит в том, что пробирки могут оставаться сухими и их не нужно вытирать бумажной салфеткой перед помещением в спектрометр. Но, из-за разбрызгивания или конденсации пробирки всегда становятся влажными, поэтому необходима сушка, см. Раздел 9.

7.3.2.1 Алюминиевые блоки, с отверстиями диаметром (10,35 ± 0,1) мм и глубиной 70 мм.

Толщина металла под отверстием и расстояние между краем периферийного отверстия и ближайшей боковой гранью должно быть 10 мм. Расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не меньше 17 мм (между центрами).

7.3.2.2 Металлические штативы, без боковой стенки, с отверстиями диаметром от 11 мм до 15 мм; расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не менее 20 мм (между центрами).

7.3.3 Термостатированные блоки, с отверстиями

Блоки с электронным регулированием необходимо поддерживать при установленной температуре в пределах ± 0,1 °С. Эти блоки можно использовать вместо водяных бань (кроме бани при 0 °С из-за требования большого охлаждения). Диаметр отверстий должен быть (10,35 ± 0,1) мм.

Блоки эффективны при температурах 35 °С или больше, когда охлаждение не требуется (при предположении комнатной температуры ниже

22 °С) и когда регулирование температуры меньше критической по причине обычно низких абсолютных уровней твердого жира.

7.4 Термостат, с вентилятором

Термостат должен поддерживать температуру (80 ± 2) °С. Поскольку цель состоит в том, чтобы при температуре 80 °С испытательный образец был расплавлен и разрушена его тепловая предыстория, эта температура должна быть по крайней мере на 20 °С выше температуры плавления жира. Если это не так, тогда температура в термостате должна быть соответственно повышена, и этот факт записывается в отчете об испытании (Раздел 12).

Необходимость в этом бывает редкой, так как рассматриваемые жиры содержат большие количества длинноцепных насыщенных жирных кислот, например полностью гидрогенизированные растительные масла.

Хотя водяную баню (см. 7.3.2) или термостатированный блок (см. 7.3.3) можно использовать для температуры 80 °С, предпочтительнее будет термостат. В блоке или бане почти неизбежно, что при заполнении пробирок жир будет контактировать с боковыми стенками при температуре выше температуры погружения. Термостат обеспечивает полное расплавление жира в пробирке так, что не остается никаких кристаллов, которые могли бы вызвать кристаллизацию в расплавленном жире, при перемещении в условия с температурой 0 °С. Таким образом, термостат обеспечит надежные и воспроизводимые результаты.

7.5 Таймер

Необходимо использовать аналоговые часы с большой секундной стрелкой и цифровые часы, с ценой деления 1 с.

8 Отбор проб

В лабораторию необходимо отправить репрезентативную пробу. В ней не должно быть никаких повреждений или изменений в результате транспортировки или хранения. Отбор проб не является частью косвенного метода. Рекомендованный метод отбора проб представлен в [1].

9 Процедура

9.1 Протокол измерения и проба для испытания

Выбирают протокол из Таблицы 1 согласно типу пробы и другим требованиям. Для некоторых типов или применений жиров протоколы, приведенные в Таблице 1, не подходят. Протоколы измерения, представленные в Приложении С, более пригодны.

Пробу для испытаний готовят согласно ISO 661.

9.2 Термостат, водяные бани и термостатированные блоки

Это оборудование устанавливают на требуемые температуры согласно протоколу.

9.3 Спектрометр NMR

Устанавливают режим для спектрометра согласно протоколу измерения, выбранному в 9.1.

9.4 Заполнение измерительных пробирок

От каждой испытательной пробы заполняют две измерительные пробирки. Дополнительно заполняют две пробирки стандартным образцом триолеина (Раздел 6). Косвенный метод имеет более низкую повторяемость, чем прямой, поэтому рекомендуют использовать две пробирки, чтобы получить аналогичную повторяемость для двух методов.

Наполняют пробирки на глубину 10 мм или как установлено изготовителем прибора.

ПРИМЕЧАНИЕ Заполнение пробирок только на глубину 10 мм для косвенного метода, рекомендованное изготовителем прибора, потребует также другую вставку, чтобы поднять пробирку таким образом, чтобы весь образец находился внутри обмотки приемного устройства NMR спектрометра. На практике, если все пробирки заполняются на одну и ту же высоту, будет обнаружено, что результаты мало различаются, если пробирки заполнены таким же образом, как для прямого метода, т. е. на глубину от 30 мм до 50 мм, и используются с такой же вставкой.

Пробирки необходимо закрыть пробками и помещают в вертикальном положении в штатив. Если используют металлические штативы (см. 7.3.2.2), то весьма удобно и рационально ставить наполненные пробирки непосредственно в штатив. Тогда испытательные образцы легко перемещать в термостат и водяные бани без дальнейших переносов и манипуляций.

Таблица 1. Протоколы измерения

Протокол измерения		Область применения	Инструментальные требования	Первое время при 0 °С мин	Темперирование		Второе время при 0 °С мин	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °С		Тип	Время мин
1I	Нестабилизирующий прямой	Жиры и смеси (содержащие преимущественно растительные жиры, гидрогенизированные и/или перэстерифицированные), кристаллизующиеся в β'-полиморфе и используемые для маргаринов, спредов, кулинарных жиров и других пищевых продуктов	время повтора [a], t_{rep} = 2 с; число импульсов [b], n_p =	—	—		(60 ± 2)	Последовательное	(30 ± 1)
2I	В – стабилизирующий прямой	Масло какао, эквиваленты масла какао и аналогичные жиры, содержащие большие количества 2-олео-динасыщенных триацилглицеринов и кристаллизующиеся в β-полиморфе	время повтора, t_{rep} = 6 с; число импульсов [c], n_p = 1	(90 ± 2)	(40 ±0,5)	26	(90 ± 2)	Последовательное	(60 ± 2)

a Требуется 6 с для жиров в β-полиморфной форме.

b Значения для импульсов усредняются прибором. Предпочтительно использовать три импульса, но некоторые старые приборы могут быть установлены или только на один или четыре (1^2 или 2^2) импульса, и в этом случае используются четыре импульса.

c Использование трех импульсов обеспечивает достаточно времени в измерительной ячейке для частичного расплавления образца и уменьшения SFC во время измерения.

9.5 Исключение тепловой предыстории

Когда все требуемые пробирки наполнены, переносят их в термостат (см. 7.4). Выдерживают при температуре термостата в течение как минимум 15 мин.

9.6 Уравновешивание при начальной температуре и измерение сигнала от 100 %-ной жидкой фазы

Переносят все пробирки в водяную баню (см. 7.3.2) или термостатированные блоки (см. 7.3.3) при температуре 60 °С. Выдерживают как минимум 15 мин. Время выдерживания может быть больше, чем это, но не должно быть короче, так как иначе не будет достигнуто полное равновесие.

Для всех испытательных образцов и стандартного образца триолеина (Раздел 6) регистрируют сигнал спада намагниченности жидкой фазы при 70 мкс, S_2. Если какой-либо из испытательных протонов не полностью жидкий, тогда процедуру измерения повторяют при температуре выше 60 °С, при которой испытательный образец растворится полностью.

9.7 Кристаллизация и темперирование

Начиная с этой стадии, все временные интервалы необходимо поддерживать с допусками, установленными здесь или в протоколе измерения.

Если требуется, в выбранном протоколе измерения, переносят пробирки в баню при температуре 0 °С. Оставляют в ней на период, установленный в столбце “первое время при 0 °С” в протоколе измерения.

Если требуется, в выбранном протоколе измерения, переносят пробирки в баню для темперирования, установленную на заданную температуру. Оставляют в бане на установленный период времени.

Начиная с эталонного образца триолеина, с интервалами (1,0 ± 0,5) мин, переносят пробирки в баню при температуре 0 °С. Оставляют в ней на период, установленный в столбце “второе время при 0 °С” в протоколе измерения.

9.8 Измерение SFC

Для косвенного метода проводят последовательные измерения. С интервалами (1,0 ± 0,5) мин точно в той же последовательности, в какой они были помещены в баню при температуре 0 °С, переносят две пробирки, содержащие испытательные образцы, в водяную баню или термостатированный блок при первой (самой низкой) температуре измерения.

ПРИМЕЧАНИЕ Опыт показывает, что можно легко переносить пробирку из бани или блока в спектрометр и проводить измерение за 15 с. Следовательно, две пробирки могут быть легко обработаны за 1 мин.

Спустя заданное в протоколе измерения время, продолжая точно в такой же последовательности, пробирки переносят в спектрометр. Перед помещением в измерительную ячейку каждую пробирку быстро вытирают бумажной салфеткой для удаления остатков воды. Регистрируют SFC (или, если автоматическое вычисление невозможно, сигнал спада намагниченности жидкой фазы, измеренный при 70 мкс, S_2). Если спектрометр NMR оснащен компьютером, тогда, при условии что пробирки со стандартным образцом триолеина измерены первыми, значения SFC могут быть непосредственно представлены на дисплее так же, как в прямом методе.

Переносят пробирки, содержащие каждый испытательный образец, в водяную баню или термостатированный блок, поддерживающие вторую (следующую самую низкую) температуру измерения, с интервалами (1,0 ± 0,5) мин. Повторяют процедуры из второго абзаца до тех пор, пока не будут измерены все пробирки.

Если необходимо, вычисляют SFC по Формуле (1) (см. Раздел 10).

ПРИМЕЧАНИЕ Для надежных и воспроизводимых результатов необходимо придерживаться установленных временных интервалов и допусков. Это выполняют с помощью таймера (см. 7.5), аналоговых часов с большой секундной стрелкой, перемещая пробирки, когда часы указывают на соответствующее время. Альтернативно, если используются цифровые часы, удобно в начале устанавливать их на 0:00 или 12:00.

9.9 Количество определений

Проводят два определения (см. 9.4) на каждом из двух испытательных образцов в отдельных пробирках, взятых из одной и той же испытательной пробы.

9.10 Очистка измерительных пробирок

Для заполнения испытательными образцами измерительные пробирки должны быть чистыми, сухими и не иметь остатков жира от предыдущих измерений. Из-за узкого диаметра пробирок часто возникают трудности при их очистке. Для очистки используют растворители или узкие кисточки. Пробирки можно очищать в лабораторном автоматическом промывочном устройстве или в обычной бытовой посудомоечной машине. Однако чтобы очистка была эффективной, необходимо обеспечить, чтобы большая часть жира была удалена из пробирок и чтобы пробирки поддерживались более или менее вертикально в промывочном устройстве. Это может быть достигнуто следующим образом.

Или используют лабораторное промывочное устройство, оснащенное специальными опорными “пальцами”, которые можно вставить в пробирку и инжектировать внутрь горячий моечный раствор.

Или используют моечное устройство без специальных “пальцев”, устанавливая пробирки в штатив с проволочной сеткой, размер ячеек которой соответствует для удерживания пробирок. Штатив должен быть

оснащен крышкой для сетки, чтобы удерживать пробирки, когда штатив переворачивают. Преимущество такого штатива в том, что в конце эксперимента использованные пробирки можно поставить непосредственно вверх дном в штатив и затем заполненный штатив поместить в термостат при 80 °С на некоторое время, чтобы жир расплавился и вытек. Штатив, все еще перевернутый, можно затем перенести в моечное устройство. После промывки и сушки штатив с пробирками можно использовать как обычный держатель или пробирки удаляют и хранят готовыми для повторного использования.

10 Выражение результатов

Если NMR спектрометр не оборудован компьютером или другим автоматическим вычислительным устройством для считывания результатов, то используют сигналы, зарегистрированные вручную, и вычисляют SFC при заданной температуре, $w_{\mathrm{SFC},T}$, как процентную массовую долю по Формуле (1):

$$w_{\mathrm{SFC},T} = \left(1 - \frac{S_{2,ref,60} \times S_{2,SFC,T}}{S_{2,SFC,60} \times S_{2,ref,T}}\right) \times 100 \qquad (1)$$

где, $S_{2,\mathrm{ref},60}$ - сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс, для стандартного образца триолеина с использованием водяной бани или термостатированного блока при температуре 60 °С;

$S_{2,\mathrm{ref},T}$ - сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс для стандартного образца триолеина при температуре измерения;

$S_{2,\mathrm{SFC},60}$ - сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс для испытательного образца с использованием водяной бани или термостатированного блока при температуре 60 °С;

$S_{2,\mathrm{SFC},T}$ сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс для испытательного образца при температуре измерения.

См. Приложение В для более детального представления теории.

Результаты выражают как арифметическое среднее для двух определений (9.9), при условии что требование повторяемости (11.2) для каждого значения $w_{\mathrm{SFC},T}$ удовлетворено. Результат записывают до одного десятичного знака.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторное испытание

Детали межлабораторных испытаний для оценки прецизионности метода приведены в Приложении А. Значения, полученные в этих испытаниях, применяются только для тех диапазонов SFC, которые указаны здесь.

Не было достаточно данных для проведения значимой статистической оценки согласно [2] и [3]. Поэтому в Приложении А приведены только фактические результаты.

11.2 Повторяемость

Не было достаточно данных для проведения значимой статистической оценки согласно [2] и [3].

11.3 Воспроизводимость

Не было достаточно данных для проведения значимой статистической оценки согласно [2] и [3].

12 Протокол испытания

В протокол испытания должна быть включена следующая информация:

a) вся информация, необходимая для полной идентификации пробы;
b) описание используемого NMR спектрометра;
c) используемый метод со ссылкой на эту часть стандарта;
d) используемый протокол измерения;
e) используемая температура измерения;
f) оборудование, используемое для регулирования температуры: водяная баня с алюминиевыми блоками, водяная баня с металлическими штативами или термостатированные блоки;
g) полученные результаты;
h) все рабочие детали, не установленные в этой части стандарта или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями любых инцидентов, которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(информационное)
Результаты межлабораторных испытаний

Таблица А.1 — Результаты всех лабораторий. Протокол измерения 1I

		Гидрогени-зированное соевое масло (A)		Смесь кулинарных жиров, Гидрогенизированное твердое сырье (B)		Смесь кулинарных жиров, перэстерифи-цированное твердое сырье (C)		Стеарин из пальмового косточкового масла (D)		Кокосовое масло (E)		Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	
Промежуточная точка плавления		~37 °C		~40 °C		~40 °C		—		—			
Йодное число		—		—		—		~ 7		—		—	
Число лаб	Проба												
3	10 °C	76,6		65,4		75,8		95,7		78,9		55,0	
7	10 °C	72,8	72,6	66,0	66,3	72,1	72,5	97,2	97,3	75,8	75,4	56,7	56,5
13	10 °C	78,4	78,8	67,6	67,5	77,9	77,9	96,0	96,1	81,8	81,5	57,1	57,4
15	10 °C	89,5	89,9	83,9	84,4	85,5	87,0	100	100	92,5	93,1	79,4	79,6
17	10 °C	80,9	81,2	71,2	71,0	80,0	80,0	96,4	96,3	84,0	83,8	61,9	61,8
18	10 °C	78,0	78,3	65,9	66,1	77,7	77,8	96,8	96,8	81,4	81,5	55,3	55,1
21	10 °C	52,0	51,6										
23	10 °C												
3	20 °C	56,7		43,8		53,8		94,3		38,0		35,9	
7	20 °C	56,1	55,9	45,6	45,8	53,9	54,0	94,8	95,0	39,6	39,8	37,2	37,2
13	20 °C	55,9	56,2	44,9	44,8	54,2	54,3	94,9	94,8	36,1	36,6	37,1	37,1
15	20 °C	74,8	75,7	64,4	66,5	69,6	73,6	100	100	49,7	47,3	53,9	59,4
17	20 °C	59,3	59,6	48,5	48,3	57,2	56,8	95,2	95,1	40,0	40,0	39,8	40,1
18	20 °C	55,8	55,7	43,7	43,8	53,6	53,7	95,2	95,2	36,4	36,6	35,3	35,4
21	20 °C	27,1	25,9	78,3	78,6	77,7	75,0	91,2	91,3	70,5	69,9	80,6	80,8
23	20 °C	56,2	55,7	42,7	44,0	54,2	53,7	95,0	94,4	37,6	37,7	35,8	36,4
3	25 °C	43,1		30,0		40,5		85,0		2,3		24,3	
7	25 °C	40,1	40,3	31,8	31,8	39,2	39,6	87,6	87,3	5,6	5,8	25,1	25,0
13	25 °C	40,7	41,0	32,1	31,9	40,7	40,7	83,5	83,8	0,4	0,6	25,8	26,0
15	25 °C								85,0				
17	25 °C	42,8	43,1	33,9	33,7	42,4	42,3	84,9	84,6	2,5	2,2	27,0	27,2
18	25 °C	41,5	41,5	32,1	32,0	40,4	40,5	84,1	89,5	1,7	1,7	25,4	25,5
21	25 °C	23,9	23,1	72,8	72,8	72,3	72,6	89,7	84,9	56,7	57,2	68,2	68,2
23	25 °C	43,0	42,4	32,7	33,8	41,3	41,1	84,8		−1,0	−0,8	26,9	27,7
3	30 °C	26,5		20,2		27,1		41,2		< 2,0		16,6	
7	30 °C	22,6	22,5	19,7	19,6	24,6	24,5	48,2	48,2	0,0	0,0	15,6	15,6
13	30 °C	23,4	23,3	21,2	20,9	26,6	26,3	36,0	36,6	0,3	0,3	17,0	17,0
15	30 °C	37,1	38,1	33,8	37,3	40,9	44,6	47,6	47,3	2,5	0,6	30,1	34,3
17	30 °C	25,4	25,1	22,1	22,1	28,0	28,2	43,4	43,3	0,0	0,0	17,9	17,8
18	30 °C	24,7	24,7	21,3	21,4	26,5	26,7	36,6	37,1	0,2	0,1	16,8	16,8

Продолжение Таблицы А.1

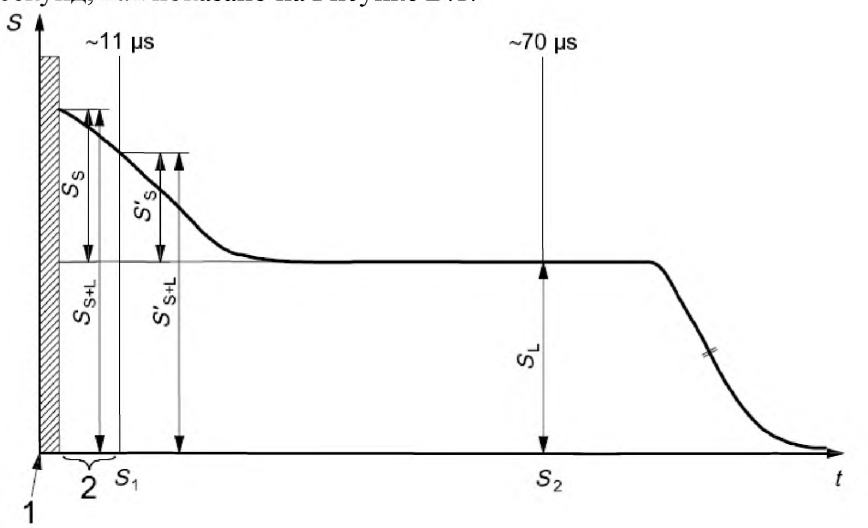
		Гидрогени-зированное соевое масло (A)		Смесь кулинарных жиров, Гидрогенизи-рованное твердое сырье (B)		Смесь кулинарных жиров, перэстерифи-цированное твердое сырье (C)		Стеарин из пальмового косточково-го масла (D)		Кокосовое масло (E)		Смесь пальмово-го масла/ пальмо-вого стеарина (F)	
Промежу-точная точка плавления		~37 °C		~40 °C		~40 °C		—		—			
Йодное число		—		—		—		~ 7		—		—	
Чи сло лаб	Проба												
21	30 °C	20,9	20,0	48,6	48,9	50,0	50,5	82,0	82,2	31,0	30,9	41,0	41,4
23	30 °C	26,7	26,3	22,4	23,6	28,1	27,8	40,6	40,0	−2,7	−2,3	19,1	19,5
3	35 °C	14,0		13,6		18,1		4,2		< 2,0		11,6	
7	35 °C	8,4	8,3	10,5	10,6	12,9	13,0	2,6	3,0	0,0	0,0	9,2	9,2
13	35 °C	9,4	9,2	12,2	12,3	15,0	14,9	2,9	3,0	0,0	0,2	10,9	10,9
15	35 °C	19,3	20,9	23,6	27,0	28,9	30,7	5,6	5,7	2,5	1,6	20,7	23,5
17	35 °C	10,6	10,7	13,2	12,9	16,6	26,3	4,3	4,0	0,0	0,0	11,3	11,4
18	35 °C	11,6	11,4	13,3	13,5	16,3	16,3	3,7	3,8	0,2	0,3	12,0	12,0
21	35 °C	16,3	15,0	1,2	1,2	1,5	2,2	32,7	33,8	1,6	2,0	4,4	4,6
23	35 °C	12,4	11,8	13,7	14,9	16,4	16,3	3,7	3,3	−2,1	−1,8	14,6	15,3
3	40 °C	3,7		4,8		7,2		< 2,0		< 2,0		9,3	
7	40 °C	1,6	1,4	3,9	4,0	3,0	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	5,3
13	40 °C	1,6	1,5	4,6	4,8	5,0	5,2	0,1	0,0	0,0	0,2	6,7	6,6
15	40 °C	5,6	6,7	9,9	12,7	13,9	17,6	0,4	1,6	0,9	2,6	11,9	21,9
17	40 °C	1,6	1,7	4,9	4,5	5,2	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	6,0
18	40 °C	2,1	2,1	5,6	5,6	6,5	6,4	0,4	0,5	0,1	0,0	8,8	9,0
21	40 °C	11,8	10,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23	40 °C												
3	45 °C											5,9	
7	45 °C											2,3	2,4
13	45 °C											4,6	4,6
15	45 °C												
17	45 °C											3,3	3,5
18	45 °C											5,1	5,4
21	45 °C												
23	45 °C												

Таблица А.2 — Результаты всех лабораторий. Протокол измерения 2I

		Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)		Масло какао мягкое Бразильского типа (G)		Масло какао стандартное Западно-Африканского типа (H)		Масло Illipe (масло Borneo, масло Tengkawang) (I)		Эквивалент кокосового масла (CBE), стандартный тип, *w*SFC,30 ≈ 35 % до 40 % (J)		Пальмовая промежуточная фракция, твердая/ сорт CBE (K)	
Промежуточная точка плавления		~ 45 °C		—		—		—		—		—	
Йодное число		—		—		—		—		—		~ 34	
Число лаб	**Проба**	**F**	**F**	**G**	**G**	**H**	**H**	**I**	**I**	**J**	**J**	**K**	**K**
3	**10 °C**	—	—										
15	**10 °C**	64,4	64,3										
18	**10 °C**	52,3	51,9										
21	**10 °C**	52,0	51,6										
23	**10 °C**												
3	**20 °C**	25,9	26,9	80,1	80,2	80,0	79,9	94,2	94,9	71,3	71,1	83,3	83,5
15	**20 °C**	36,9	39,1	86,6	86,8	87,6	87,8	96,9	97,0	80,4	79,7	87,6	87,6
18	**20 °C**	25,6	25,4	80,0	79,8	80,3	80,0	91,9	91,8	70,8	71,0	81,3	81,5
21	**20 °C**	27,1	25,9	78,3	78,6	77,7	75,0	91,2	91,3	70,5	69,9	80,6	80,8
23	**20 °C**	25,9	25,9	77,1	76,7	77,1	76,6	91,4	91,6	70,0	70,0	80,6	80,5
3	**25 °C**	24,5	24,5	75,6	76,0	75,6	76,6	93,5	92,8	59,7	59,3	71,9	71,9
15	**25 °C**												
18	**25 °C**	22,4	22,4	73,2	73,0	73,6	73,6	90,0	90,0	56,6	56,8	69,8	69,7
21	**25 °C**	23,9	23,1	72,8	72,8	72,3	72,6	89,7	89,5	56,7	57,2	68,2	68,2
23	**25 °C**	23,1	23,1	72,5	72,0	72,6	72,0	89,9	90,0	57,6	58,0	68,9	68,7
3	**30 °C**	20,8	20,7	49,3	50,4	50,9	51,5	85,3	85,3	33,2	32,5	43,9	43,7
15	**30 °C**	28,7	31,8	52,7	51,3	59,9	60,4	89,8	90,0	30,0	29,9	46,5	45,5
18	**30 °C**	19,4	19,3	46,2	46,1	49,0	49,0	82,6	82,6	28,5	28,7	40,8	40,9
21	**30 °C**	20,9	20,0	48,6	48,9	50,0	50,5	82,0	82,2	31,0	30,9	41,0	41,4
23	**30 °C**	20,0	20,1	46,9	46,4	49,6	48,8	82,5	82,6	30,8	31,6	41,2	40,5
3	**35 °C**	16,0	16,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	36,5	36,5	2,2	2,0	4,7	5,5
15	**35 °C**	21,6	24,4	0,2	0,6	2,2	3,5	39,9	39,7	0,2	4,5	3,3	2,2
18	**35 °C**	14,4	14,2	0,4	0,1	1,5	1,7	37,7	37,1	1,0	1,3	4,4	3,8
21	**35 °C**	16,3	15,0	1,2	1,2	1,5	2,2	32,7	33,8	1,6	2,0	4,4	4,6
23	**35 °C**	14,9	15,0	−1,3	−1,4	−0,1	0,1	36,0	36,0	−0,3	−0,2	2,0	1,8
3	**40 °C**	11,5	11,3	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
15	**40 °C**	15,5	18,1	1,2	0,5	−0,9	7,6	1,2	2,5	−0,9	2,5	0,2	1,2
18	**40 °C**	10,1	10,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
21	**40 °C**	11,8	10,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
23	**40 °C**												
3	**45 °C**	—	—										
15	**45 °C**												
18	**45 °C**	5,5	5,5										
21	**45 °C**	7,5	6,3										
23	**45 °C**												

Приложение В
(информационное)
Теория косвенного метода

Необходимо использовать короткий радиочастотный импульс, поворачивающий магнитное поле на 90°, т.е. перпендикулярно к преобладающему магнитному полю, которое создается постоянным магнитом. Главным образом вследствие спин-спиновой релаксации сигнал магнитной индукции в детекторе затухает в течение нескольких сот миллисекунд, как показано на Рисунке В.1.



Обозначение

1 импульс
2 мертвое время
S сигнал затухания намагниченности
S_1 сигнал затухания намагниченности, измеренный при 11 мкс
S_2 сигнал затухания намагниченности, измеренный при 70 мкс
S_L сигнал затухания намагниченности, соответствующий жидкой фазе через 70 мкс
S_S сигнал затухания намагниченности, соответствующий твердой фазе в нулевой момент времени
S'_S сигнал затухания намагниченности, соответствующий твердой фазе через 11 мкс
S_{S+L} сигнал затухания намагниченности, соответствующий сумме твердой и жидкой фаз в нулевой момент времени
S'_{S+L} сигнал затухания намагниченности, соответствующий сумме твердой и жидкой фаз через 11 мкс
t время

Рисунок В.1 — Спад сигнала намагниченности от образца жира после воздействия единичного 90-го радиочастотного импульса

Спад сигнала от протонов в твердой фазе является быстрым, происходит за десятки микросекунд, тогда как спад сигнала от протонов в жидкой фазе происходит гораздо медленнее, за десятки до сотен миллисекунд. На практике, при использовании промышленных стендовых измерительных приборов сигнал от жидкой фазы ослабевает в пределах нескольких миллисекунд. С помощью электронных устройств необходимо измерить суммарные сигналы твердой и жидкой фаз и отдельно сигналы от жидкой фазы и таким образом определить SFC. Однако, как показано на, Рисунке В.1, у прибора существует время нечувствительности после импульса, когда никакие измерения не могут быть сделаны. Таким образом, суммарный сигнал S_2 не может быть измерен через 11 мкс, а может только S'_{S+L} . NMR спектрометр регистрирует два сигнала, S_1 и S_2, при 11 мкс и 70 мкс, соответствующие S'_{S+L} и S_L.

Если известно, что жир не существует в β′-полиморфной форме, например масло какао (β) или салатрим[1] (α), или если не известен его полиморфизм, тогда прямой метод может привести к существенным ошибкам в измеренном SFC. Чтобы избежать этого и исключить приближение, связанное с использованием коэффициента *f*, только сигнал жидкой фазы, S_2, измеряют косвенным методом. SFC при температуре измерения, $w_{SFC,T}$, как процентная массовая доля определяется по Формуле (В.1):

$$w_{SFC,T} = \left(1 - \frac{n_{prot,liq,T}}{n_{prot,liq,melt}}\right) \times 100 \qquad \text{(В.1)}$$

где, $n_{prot,liq,T}$ - число протонов в жидкой фазе при температуре измерения, Т;

$n_{prot,liq,melt}$ - число протонов в жидкой фазе полностью расплавленного жира.

Измерение сигнала для полностью расплавленного жира должно быть скорректировано на расширение жира при температуре, Т, с использованием стандартного образца масла (триолеина), который является жидким при всех температурах измерения. Уравнение (1):

$$w_{SFC,T} = \left(1 - \frac{S_{2,ref,60} \times S_{2,SFC,T}}{S_{2,SFC,60} \times S_{2,ref,T}}\right) \times 100 \qquad (1)$$

где, $S_{2,ref,60}$ сигнал затухания намагниченности, измеренный при 70 мкс для стандартного образца триолеина с использованием водяной бани или термостатированного блока при 60 °С;

$S_{2,ref,T}$ сигнал затухания намагниченности, измеренный при 70 мкс для стандартного образца триолеина при температуре измерения, Т;

$S_{2,SFC,60}$ сигнал затухания намагниченности, измеренный при 70 мкс для испытательного образца с использованием водяной бани или термостатированного блока при температуре 60 °С;

[1] Салатрим = коротко- и длинноцепочечные молекулы ацил триглицерида (см. ссылку [6], с.. 251-2).

$S_{2,SFC,T}$ сигнал затухания намагниченности, измеренный при 70 мкс для испытательного образца при температуре измерения, Т.

Небольшая погрешность вызвана допущением, что плотность протонов эталонного и испытательного образцов одна и та же, т.е. что содержание жирной кислоты и триациглицерина в них одинаково, но на практике этой погрешностью можно пренебречь, и косвенный метод дает в основном точное определение SFC. Даже когда прямой метод предпочитают из-за его удобства и прецизионности, может возникнуть необходимость в использовании косвенного метода, чтобы получить точное определение коэффициента f для β-полиморфных жиров, как это объясняется в ISO 8292-1, 8.3.

Приложение С
(информационное)

Дополнительные протоколы измерения

Протокол измерения		Применяется для	Инструментальные требования	Первое время при 0 °С мин	Темперирование		Второе время при 0 °С мин	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °С		Тип	Время мин
3I	Медленно кристаллизующиеся жиры	Молочный жир, его фракции и смеси, содержащие преимущественно молочный жир; животные жиры и их фракции, смеси, содержащие в основном животный жир; другие медленно кристаллизующиеся жиры	*f* Время повтора [a], t_{rep} = 2 с; число импульсов [b], n_p = 3	—	—		(16 ± 0,5) ч	Последовательное	(30 ± 2)
4I	Показатель твердого жира по AOCS [c]	Жиры и смеси (включающие главным образом растительные жиры, гидрогенизированные и/или перэстерифициро-ванные), ристаллизующи-еся в β′−полиморфной форме и используемые для маргаринов, спредов, шортенингов (кулинар-ных жиров) и для других пищевых продуктов	Время повтора [a], t_{rep} = 2 с; число импульсов [b], n_p = 3	(15±1) [d]	(30 ± 1) мин	26,7	(15±1) мин	Последовательное при 10,0 °С, 21,1°С, 26,7 °С, 33,3 °С и 37,8 °С только	(45 ± 2)

Продолжение Приложения С

Протокол измерения		Применяется для	Инструмен-тальные требования	Первое время при 0 °С мин	Темперирование		Второе время при 0 °С мин	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °С		Тип	Время мин
7	Шоколад	Смеси масла какао и/или молочного жира и/или эквивалентов масла кА-као, когда требуется имитировать SFC, которое образуется в шоколаде	Время повтора [a], t_{rep} = 6 с; число импульсов [b], n_p = 1	(90 ± 2)	(64 ±0,5)[h]		20	(После дова-тельное	(30 ± 1)

a Требуется 6 с для жиров в β-полиморфной форме.

b Данные, собранные от каждого импульса, усредняются прибором. Предпочтительно использовать три импульса, но некоторые более старые приборы могут быть установлены только на один или четыре (12 или 22) импульса, и в этом случае используют четыре импульса.

c После темперирования применяется в дилатометрическом методе AOCS (Американское общество химиков-жировиков) для измерения SFC, так называемый показатель твердого жира SFI (AOCS метод Cd 10-57) и используется, когда требуется наилучшая корреляция между SFC и SFI.

d Перед первой кристаллизацией при 0 °С выдерживают при 26,7 °С в течение (15 ± 1) мин

Библиография

[1] ISO 5555, Жиры и масла животные и растительные. Отбор проб (ISO 5555, Animal and vegetable fats and oils — Sampling).

[2] ISO 5725-1, Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 1. Общие принципы и определения (ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions).

[3] ISO 5725-2, Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 2. Основной метод для определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения (ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method).

[4] Грибау, М.С.М. Определение соотношения твердых/жидкихжиров и масел с низким разрешением импульсного ЯМР , 1999, СС. 186-190 (GRIBNAU, M.C.M. Determination of solid/liquid ratios of fats and oils by low-resolution pulsed NMR. Trends Food Sci. Technol. 1992, 3, p. 186-190).

[5] Шулька, В.К.С. Исследование поведения кристаллизации эквивалентов масла какао при импульсном ядерном резонансе. Часть 1 (SHUKLA, V.K.S. Studies on the crystallization behaviour of the cocoa butter equivalents by pulsed nuclear magnetic resonance — Part I. Fette Seifen Anstrichmittel, 1983, **85**, p. 467-471).

[6] Тимз, Р.И. Глава 4, Раздел А. В: Руководство по кондитерским жирам, с. 63-78, 2003 (TIMMS, R.E. Chapter 4, Section A. In: Confectionery fats handbook, p. 63-78. Oily Press, Bridgwater, 2003).

[7] Ван Дюнховен, Дж., Дюборг, И., Г-Дж Гоудапел., Г-Дж., Ройджерс, И. Определение МГ и ТГ, и фазового состава по временной области ЯМР (VAN DUYNHOVEN, J., DUBOURG, I., G-J GOUDAPPEL, G.-J., ROIJERS, E. Determination of MG and TG phase composition by time-domain NMR. J Am. Oil Chem. Soc. 2002, **79**, p. 383-388).

[8] Ваддингтон, Д. Некоторые приложения широких линий ЯМР в маслах и жирах промышленности . В: Редакторы, Гамильтон, Р.Дж., Р.Дж, Бати, Жиры и масла, химия и технология, с. 25-45. Прикладная наука (WADDINGTON, D. Some applications of wide-line NMR in the oils and fats industry. In: HAMILTON, R.J., BHATI, A., editors. Fats and oils: Chemistry and technology, p. 25-45. Applied Science Publishers, London, 1980).

[9] AOCS метод Cd 10-57 индекс твердого жира (AOCS method Cd 10-57, Solid fat index).

Приложение Д.А
(информационное)

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в Таблице D.A.1.

Таблица Д.А 1

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего государственного стандарта
ISO 661-2003 «Animal and vegetable fats and oils. Preparation of test sample» (Животные и растительные жиры и масла. Приготовление образца для испытаний).	IDT	СТ РК ИСО 661-2009 «Жиры и масла животные и растительные. Подготовка исследуемой пробы».
ISO 8292-1-2008 « Animal and vegetable fats and oils — Determination of solid fat content by pulsed NMR — Part 1: Direct method» (Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердых жиров методом импульсного магнитного резонанса. Часть 1: Прямой метод)	IDT	СТ РК ИСО 8292-1* «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердых жиров методом импульсного магнитного резонанса. Часть 1: Прямой метод»
* на издании		

УДК 665.2/.3:543. **МКС 67.200.10**

Ключевые слова: жиры, масла, импульсный ядерный магнитный резонанс, твердые триглицериды, содержание

gost.e-ecolog.ru