

Шифр «Фіаніт»

**Одержання хлібопекарського поліпшувача на основі комплексної
фосфоровмісної добавки**

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	5
1.1. Хлібопекарські поліпшувачі. Основні поняття та класифікація...	5
1.2. Мінеральна цінність хлібобулочних виробів.....	8
1.3. Фосфати кальцію, як харчові добавки.....	12
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	15
2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин.....	15
2.2. Фізико-хімічні методи дослідження отриманих зразків.....	16
2.2.1. Рентгенографічні дослідження.....	16
2.2.2. Інфрачервона спектроскопія.....	16
2.2.3. Термогравіметричне дослідження.....	16
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	17
3.1. Способи отримання поліпшувача.....	17
3.1.1. Метод сумісного осадження.....	17
3.1.2. Твердофазний метод.....	18
3.2. Фазовий аналіз синтезованих зразків.....	18
3.3. ІЧ-спектроскопічні дослідження добавки	19
3.4. Дослідження термічної поведінки одержаної добавки.....	22
3.5. Дослідження розчинності фосфату в лимонній кислоті.....	23
РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ВИКОРИСТАННЮ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ.....	25
4.1. Опис технологічної схеми виробництва батону з додаванням добавки.....	25
4.2. Розрахунок оптимального рецептурного вмісту добавки.....	28
ВИСНОВКИ.....	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	31
ДОДАТКИ.....	34

ВСТУП

Мінеральні речовини відіграють важливу роль у харчуванні людини, особливо в умовах підвищеного нервово-емоційного навантаження. Хлібобулочні вироби є найбільш поширеними харчовими продуктами, які споживають люди щодня. Вони дешевші, є основним джерелом необхідних організму рослинних білків, вуглеводів, вітамінів, макро- та мікроелементів і харчових волокон. За статистикою найбільше хлібобулочних виробів виробляється з пшеничного борошна вищого сорту, яке має низький вміст мінеральних речовин [1, 2].

Аналіз хімічного складу хлібобулочних виробів показує, що хліб з борошна будь-якого сорту потребує збагачення кальцієм. В хлібобулочних виробках з пшеничного борошна вміст кальцію коливається в межах 20...33 мг/100 г. Крім того, проблемою є також засвоюваність кальцію. Головним чином це пов'язано зі співвідношенням його з іншими мінеральними елементами, які присутні в хлібобулочних виробках. Фізіологічно оптимальним є співвідношення кальцій : фосфор в межах від 1:1 до 1:1,5. В булочних виробках це співвідношення становить в середньому 1:5,5. Та ж сама тенденція спостерігається і в співвідношенні кальцій : магній. Оптимальне співвідношення від 1:0,44 до 1:0,7, а фактично воно становить 1:1,4. Очевидна різка недостатність кальцію по відношенню до інших макро- і мікроелементів, приводить до зниження засвоюваності не лише кальцію, але й магнію та фосфору.

Тому, *актуальним* є розроблення як технологій одержання мінеральних речовин (макро- та мікроелементів), так і технології спрямованого регулювання хімічного складу хлібобулочних виробів, з метою отримання продукту з вищим вмістом мінеральних речовин.

Об'єкт дослідження – розробка технологічного способу одержання хлібопекарського поліпшувача на основі фосфату кальцію-магнію, встановлення складу та вивчення його фізико-хімічних властивостей.

Предмет дослідження – кальцій-магній фосфат, 2% розчин лимонної кислоти.

Мета дослідження полягає у розробці способу одержання харчової добавки на основі фосфату кальцію-магнію із збалансованим вмістом кальцію, магнію та фосфору для подальшого її використання в технології хлібобулочних виробів з підвищеною мінеральною цінністю.

Для забезпечення реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- провести огляд науково-технічної літератури по обраній тематиці;
- проаналізувати наявність сировинної бази;
- одержати комплексну добавку на основі фосфату кальцію-магнію з використанням методу сумісного осадження;
- проілюструвати вплив температурної обробки фосфату на його фізико-хімічні властивості;
- визначити оптимальну концентрацію добавки та провести визначення основних фізико-хімічних характеристик, в тому числі розчинності в лимонній кислоті;
- запропонувати технологію отримання батону із застосуванням одержаної харчової добавки.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Хлібопекарські поліпшувачі. Основні поняття та класифікація

Згідно ГОСТ Р 51785-01 хлібопекарський поліпшувач – це харчова добавка (або суміш харчових добавок), що дозволяє суттєво скоротити тривалість виробничого процесу, забезпечує збільшення вологоутримувальної знатності тіста, що дозволяє збільшити питомий об'єм готових виробів [3]. Також відбувається збільшення в'язкості у процесі тістоутворення, що обґрунтовує необхідність скорочення часу бродіння напівфабрикатів.

Згідно ГОСТ Р 51074-97 під харчовою добавкою розуміється хімічна або природна речовина, що не застосовується в чистому вигляді як харчовий продукт або типовий інгредієнт їжі, яке навмисно вводиться в харчовий продукт при його обробці, переробці, виробництві, зберіганні або транспортуванні (незалежно від його живильним цінності) як додатковий компонент, який надає прямий або непрямий вплив на характеристики харчового продукту [4].

Хлібопекарські поліпшувачі використовують для:

- гарантії стабільної якості хлібобулочних виробів з борошна з низькими хлібопекарськими властивостями;
- для швидкої зміни асортименту продукції, що випускається;
- для поліпшення зовнішнього вигляду, смаку і продовження термінів зберігання;
- для зниження залежності кінцевого результату від відхилень в якості борошна, додаткової сировини і параметрів технологічного процесу;
- для економії:
- скорочення часу приготування тіста і як наслідок - скорочення заробітної плати та витрат на електроенергію;
- скорочення виробничих площ;
- поліпшенню якості, збільшенню обсягу виробів, підвищенню ціни.

На даний час існують два основні класи хлібопекарських поліпшувачів:

1. Поліпшувачі окисної дії.

Застосовуються для борошна з надмірно розтяжною клейковиною. Для прискорення дозрівання і відбілювання борошна.

2. Поліпшувачі відновної дії.

Збільшують розтяжність клейковини, знижують її пружність, прискорюють дозрівання тіста, покращують якість хліба. З додаванням таких поліпшувачів випічка стає еластичнішою, підвищується її пористість і об'єм. Поверхня хліба не має тріщин і розривів.

Ефективність поліпшувачів підвищується за допомогою технологічних прийомів, спрямованих на стабілізацію процесу. Важливим, при використанні поліпшувачів, є застосування сучасного обладнання. Найбільший ефект застосування поліпшувача при замішуванні тіста на сучасних тістомісах [5].

Дозування ферментних препаратів для поліпшення пшеничного хліба 0,001...0,0015% до маси борошна, для поліпшення якості житнього хліба – 0,902...0,05% від маси борошна.

Оптимальні дозування сухої пшеничної клейковини становлять 2...4% до маси борошна, при одночасному збільшенні вологості тіста на 1...3%.

Оптимальне дозування CaO_2 залежить від властивостей клейковини, сорту борошна і складає 0,0025...0,005% для борошна вищого сорту; 0,005 ... 0,02% - для I сорту і 0,02 ... 0,03% - для II сорту.

До складу хлібопекарських поліпшувачів можуть входити наступні компоненти в відповідних пропорціях.

- Солодові продукти є основними складовими поліпшувачі. Завдяки їм, дріжджі мають достатню кількість потрібної їжі для бродіння. Це скорочує час бродіння і кількість внесених дріжджів.
- Цукристі продукти - прискорюють процес бродіння, покращують смак готових виробів, створюють рум'яну яскраву корочку.
- Жири. Підвищують еластичність м'якушки, надають виробам привабливий зовнішній вигляд, збільшують обсяг готових виробів,

покращують смак і аромат готових виробів, уповільнюють процес черствіння.

- Емульгатори (лецитин, моногліцерид). Підвищують стабільність тіста при бродінні, збільшують обсяг виробу, підвищують еластичність м'якушки, покращують структуру тіста, продовжують свіжість.
- Ферменти. Покращують структурно-механічні властивості м'якушки, збільшують термін зберігання готових виробів.
- Стабілізатори. Активізують ферменти, регулюють жорсткість води.
- Підкислювачі (молочна, лимонна, оцтова кислота). Кислоти знижують ферментативну активність, покращують реологічні властивості, запобігають розвитку пліснявих грибів, запобігають розвитку в хлібі «картопляної хвороби», сприяють продовженню свіжості.

Вводять різні хімічні розпушувачі (пірофосфат, карбонат натрію, карбонат амонію, глюконову кислоту, глюконодельталактон), що інтенсифікують виділення вуглекислого газу. Процес бродіння тіста не потрібен або значно скорочується. У результаті замість добре вибродженого пшеничного тіста одержують суміш води і борошна, ледь насичену вуглекислим газом. Хліб, вироблений за такою технологією, не має відповідного аромату і смаку, характерного для хлібобулочних виробів, м'якушка має не сірий, а білий колір – колір борошна [6].

Постановою Кабінету Міністрів України дозволені для використання поліпшувачі: хлорид амонію (E510), сульфати кальцію (E516), L-цистеїн і його натрієва і кальцієва солі (E920), перекис кальцію (E516).

Стеарил тартрат, хлорид амонію, сульфати амонію, сульфати кальцію використовуються в якості поліпшувачів якості борошна, вони є стабілізаторами, які застосовують для активації ферментних препаратів при виробництві хліба (сульфати кальцію).

L-цистеїні його солі поліпшують технологічні властивості і біологічну цінність борошна і хліба.

Бромат калію $KBrO_3$ використовується як відбілювач борошна. Він збільшує пористість і еластичність м'якушки, робить її білішою. Використанні бромату калію призводить до руйнування вітамінів В, РР, метіоніну. При випічці бромат калію перетворюється в бромід калію.

Азодикарбонамід використовується як поліпшувач борошна і хліба в суміші з ортофосфорною кислотою.

Карбамід NH_2CONH_2 як поліпшувач борошна і хліба.

Перекис кальцію CaO_2 дозволений як поліпшувач хліба в Росії і Україні. В якості поліпшувача відновлюючої дії використовують тіосульфати натрію. У багатьох дослідженнях застосовують аскорбінову кислоту як поліпшувач окиснювальної дії в тісті вона перетворюється в дегідроаскорбінову кислоту і суттєво прискорює біохімічні процеси [6].

1.2. Мінеральна цінність хлібобулочних виробів

Хліб, хлібобулочні і борошняні вироби мають велике значення в харчуванні людини. Основними компонентами хлібобулочних виробів виступають борошно, цукор, яйця, вершкове масло, молоко, а також смакові і ароматичні речовини. Харчова цінність даної групи продуктів визначається вмістом в них білків, незамінних амінокислот, вітамінів, мінеральних речовин, а також енергетичною цінністю, здатністю засвоюватися організмом людини. Споживання цих виробів задовольняє потребу людини в енергії приблизно на 40%. Добове споживання хлібобулочних виробів (450...500 г) задовольняє потребу в рослинних білках на 73%, в тому числі в лізині – 18,8%, треоніні – 44%. Потреба людини у вуглеводах за рахунок хлібобулочних виробів забезпечується: в крохмалі і декстрині – на 41%, в баластних речовинах – на 57,2%, а в моно- і дисахаридах – 17,4...40%. Вироби з борошна всіх сортів багаті кальцієм, фосфором, магнієм. Потреба людини в Са – 11,5%, Р – на 45,6%, Mg - на 43,1%, Zn – на 84,7%. Хлібобулочні вироби служать важливим джерелом забезпечення організму вітамінами Е, В1, В2, РР, при цьому в них відсутні вітаміни С, А, Д.

Хлібобулочні вироби є традиційним продуктом харчування населення України. Їх асортимент нараховує більше 500 найменувань, у тому числі більше 45% – це вироби з пшеничного борошна вищого гатунку. Споживання близько 300 г/добу хліба щоденно дозволяє забезпечити організм людини в енергії більше, ніж на 30%. Проте вироби з сортового борошна недостатньо задовольняють потреби організму людини у вітамінах, мінеральних речовинах, харчових волокнах, незамінних амінокислотах та інших есенціальних нутрієнтах, більшість яких вилучається разом з зародком, оболонками та алейроновим шаром під час переробки зерна у борошно [7,8].

Мінеральні речовини як компоненти продуктів функціонального харчування поряд з іншими харчовими речовинами беруть участь в біологічних процесах, які відбуваються в організмі, мають свою специфічну активність і вважаються істинними біоелементами [9]. Вони відіграють важливу роль в обмінних процесах організму.

Мінеральний склад хлібних виробів залежить від виду і сорту борошна, адже при технологічній переробці зернових культур в борошно, відбуваються значні втрати мінеральних речовин, видалених разом з оболонкою зерна [10]. Чим нижчий сорт борошна, з якого виготовлений хліб, тим більший у ньому вміст мінеральних речовин (табл. 1.1) [7].

Основну масу мінеральних речовин становлять макроелементи. Це – кальцій, фосфор, натрій, калій, магній, сірка, хлор. У загальній кількості мінеральних речовин борошна макроелементи складають 99,9%. Макроелементи об'єднують елементи, масова частка яких складає від десятих до сотих долі процента. Більша частина їх – це сполуки фосфору (50%), калію (30%), магнію і кальцію (15 %). У борошні кальцій знаходиться у вигляді сполук фосфорно- і щавлевокислих солей, сполук з білками, жирними кислотами тощо. Кальцій каталізує активність ферменту α -амілази. Фосфор міститься у вигляді фосфатидів і різних органічних сполук. Найбільша частина фосфору борошна представлена фосфором фітину. Фітин – це калій-кальцій-магнієва сіль інозитфосфорної кислоти. Він міститься у алейроновому шарі

зерна і оболонках, у ендоспермі його майже немає. У обойному борошні фосфор фітину складає (% на СР) 1,1...1,3, борошні II сорту – 0,02...0,05. У житньому борошні фітинового фосфору набагато більше, ніж у пшеничному. Поряд з макроелементами у борошні є мікроелементи: залізо, йод, мідь, фтор, цинк, кобальт, марганець, молібден та інші. Основна роль макро- і мікроелементів полягає у підвищенні активності ферментів, що каталізують біохімічні процеси, у тому числі у дріжджовій клітині під час бродіння. У харчуванні людини борошно є важливим джерелом надходження мінеральних елементів, таких як: фосфор, кальцій, калій, магній, залізо [11].

Таблиця 1.1

Вміст мінеральних речовин у 100 г виробів

Вміст компонентів	Хліб				
	Житній з обойного борошна формовий	пшеничний з борошна			
		обойного формовий	II сорту подовий	I сорту формовий	вищого сорту формовий
Зола, %	2,55	2,45	1,76	1,80	1,66
Макроелементи, мг					
Калій	245	203	185	129	93
Кальцій	35	33	28	23	20
Магній	47	62	54	33	14
Натрій	610	587	374	506	499
Фосфор	158	218	135	84	65
Сірка	52	67	69	59	54
Хлор	980	960	639	837	824
Мікроелементи, мкг					
Залізо	3900	4200	3600	1860	1120
Кобальт	-	2,8	2,5	1,9	1,4

Масова частка окремих мікроелементів підлягає гігієнічному контролю і обмежується стандартами на борошно. Міді має бути не більше 1,0; свинцю – 0,5; кадмію – 0,1; миш'яку – 0,2; ртуті – 0,02; цинку – 50,0 мг/кг. Добова норма макроелементів представлена в табл. 1.2 [12].

Добова норма макроелементів

Елемент	Корисні властивості	Добова норма, г
Ca	<ul style="list-style-type: none"> • Складає основу кісткової тканини. • Впливає на згортання крові. • Є природним заспокійливим засобом. • Знижує холестерин у крові. 	0,6-2
Na	<ul style="list-style-type: none"> • Бере участь у скороченні м'язів. • Передачі нервових імпульсів. • Утворенні шлункового соку. • Регулює функції крові, лімфи, нирок. 	1-2
P	<ul style="list-style-type: none"> • Забезпечує підтримку кислотно-лужного балансу. • Сприяє повноцінній роботі м'язів. • Впливає на роботу серця і нирок. • Сприяє росту. 	1,2
Mg	<ul style="list-style-type: none"> • Покращує кровопостачання серцевого м'яза. • Нормалізує роботу щитовидної залози. • Сприяє травленню. • Поліпшує функціонування репродуктивної системи. 	0,4
K	<ul style="list-style-type: none"> • Сприяє зниженню кров'яного тиску. • Зменшує дію алергенів. • Поліпшує стан шкіри. • Додає сил організму, підвищуючи фізичну витривалість. 	2,5
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • Відіграє важливу роль у функціонуванні імунної системи. • Впливає на кровотворення. • Бере участь в утворенні гемоглобіну. • Нормалізує роботу щитовидної залози. 	0,01-0,03
Zn	<ul style="list-style-type: none"> • Сприяє збереженню зору. • Важливий для розвитку статевих органів. • Сприяє розумовій активності. • Бере участь у діяльності залоз внутрішньої секреції. 	0,005-0,02

Всмоктуваність знижується із збільшенням атомної маси елемента і його металічних властивостей. Погана всмоктуваність важких металів пояснюється

їх здатністю утворювати колоїди і нерозчинні комплексні сполуки. Більшість життєво необхідних елементів практично повністю (H, C, N, O, F, Cl, I, K, Na, P, Mo) або досить добре (Mg, Ca, S, Co, Fe, Cu, Zn, Se) абсорбуються у шлунково-кишковому тракті (ШКТ).

1.3. Фосфати кальцію як харчові добавки

Харчові фосфати – це одна з груп харчових добавок, які використовуються у виробництві харчових продуктів і виконують декілька технологічних функцій, виступають у ролі регуляторів кислотності, антиоксидантів, вологоутримуючих агентів [13]. До цього класу харчових добавок відносяться фосфорна кислота та її солі.

В організмі людини фосфор присутній у вигляді фосфорної кислоти та її солей. Бере участь у всіх процесах життєдіяльності організму: синтезі та розщепленні речовин у клітинах; регуляції обміну речовин; входить до складу нуклеїнових кислот і ряду ферментів. Крім того, цукри і жирні кислоти не можуть бути використані клітинами в якості джерела енергії, якщо вони не будуть спочатку фосфорильовані. Забезпеченість організму необхідною кількістю фосфору визначається не стільки абсолютною його кількістю, що надходить до організму, скільки співвідношенням його з іншими компонентами їжі: білками, жирами, вуглеводами, мінеральними речовинами і, в першу чергу, з кальцієм. При недостатній кількості білків потреба у фосфорі збільшується. У той же час надлишок фосфору призводить до зменшення вмісту кальцію в організмі. Якщо кількість фосфору в їжі більше ніж удвічі перевищує кількість кальцію, то утворюються розчинні солі кальцію, які вимиваються кров'ю з кісткової тканини. Кальцій надходить до стінок кровоносних судин, викликаючи їхню ламкість, а також у тканини нирок, що спричиняє сечокам'яну хворобу [14].

Щодо безпечності використання фосфатів, як одного із класів харчових добавок, то необхідно підкреслити, що перш ніж речовина буде зареєстрована як харчова добавка, у тому числі в Україні, вона проходить довготривалі токсиколого-гігієнічні дослідження, які включають вивчення її впливу на

організм лабораторних тварин в гострому та хронічних експериментах, а також вивчення можливих канцерогенного, тератогенного, мутагенного, алергенного та інших віддалених ефектів. Крім того, кожна харчова добавка має свою сферу використання, тобто обмежений перелік продуктів, в яких вона використовується. Враховується вірогідне сумарне добове надходження харчової добавки до організму людини з усіх джерел. Сфера застосування визначається обов'язково з урахуванням аналізу можливих ризиків щодо її використання.

Згідно з законом України “Про безпечність та якість харчових продуктів” [15] харчова добавка дозволяється до використання в Україні за умов, якщо:

1) існує обґрунтована технологічна необхідність у харчовій добавці, і ця мета не може бути досягнута іншими технологічно доступними засобами;

2) харчова добавка не являє собою небезпеки для здоров'я споживача на рівні використання, на якому пропонується, що може бути встановлено на підставі доступних наукових доказів;

3) харчова добавка не вводить споживача в оману. В Україні дозволені до використання наступні фосфати: E338 фосфорна кислота (Phosphoric acid), E339 фосфати натрію (Sodium phosphates), E340 фосфати калію (Potassium phosphates), E341 фосфати кальцію (Calcium phosphates), E342 фосфати амонію (Ammonium phosphates), E450 пірофосфати (Diphosphates), E451 трифосфати (Triphosphates), E452 поліфосфати (Polyphosphates).

4) E341(i) – ортофосфат кальцію однозаміщений з хімічною формулою: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; E341(ii) – ортофосфат кальцію двозаміщений з хімічною формулою: CaHPO_4 ; E341(iii) – ортофосфат кальцію трезаміщений, що має молекулярну формулу: $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$.

Ці харчові добавки внесені до переліку дозволених постановою Кабінету Міністрів України від 4 січня 1999р. № 12 “Про затвердження переліку харчових добавок, дозволених для використання у харчових продуктах” та постановою Кабінету Міністрів України від 17 лютого 2000 року № 342 “Про внесення змін до переліку харчових добавок, дозволених для використання у

харчових продуктах”. Значення гігієнічних нормативів для них затверджені МБВиСН № 5061-89 от 01.08.89г. “Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов”, постановами Головного державного санітарного лікаря України “Про затвердження значень гігієнічних нормативів харчових добавок у харчових продуктах” № 37 від 27.12.1999р., № 35 від 22.12.2011 р.

Сфера використання фосфатів суворо регламентована застосуванням лише в певних харчових продуктах та встановленими максимально-допустимими рівнями використання. Фосфати дозволені до використання у виробництві наступних харчових продуктів (мг/кг, не більше): сухе молоко – 2500; стерилізовані, пастеризовані вершки, збиті вершки та аналоги олій – 5000; м'ясні вироби – 4000 до м'ясної маси; сири плавлені – 9000,0 у складі солеплавителя; фарш рибний заморожений і вироби з нього – 2000,0; ароматизовані безалкогольні напої на основі води – 700,0; спортивні та енергетичні напої – 500,0 [14, 15].

Аналізуючи літературні дані було встановлено, що в борошні та хлібобулочних виробках співвідношення основних мікроелементів (Са, Mg, P) не є оптимальним (Са:Mg:P = 1:1:0,5).

Аналіз хімічного складу хлібобулочних виробів показує, що хліб з муки будь-якого сорту потребує збагачення кальцієм. В хлібобулочних виробках з пшеничного борошна вміст кальцію коливається в межах 20 ... 33 мг / 100 г.

Тому є необхідним розроблення рецептур з використанням в технології хлібобулочних виробів різних добавок для підвищення мінеральної цінності даного виду продуктів харчування. Це і стало основною задачею нашого дослідження.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин

В даній роботі були використанні такі реактиви: нітрат кальцію, гідрофосфат амонію, 25% водний розчин аміаку, карбонат кальцію, нітрат магнію. Всі реактиви були кваліфікацією не нижче «хч».

Фосфати кальцію синтезують або твердофазним методом, або виходячи з водних розчинів солей компонентів методами сумісного осадження, золь-гель, кріохімічним, розпилювального висушування, гідротермальним тощо, з наступним прожарюванням одержаного прекурсор [16-19]. «Мокрі методи» (синтез із розчинів) у порівнянні із «сухими» (синтез із оксидів або твердих солей) вимагають значно нижчих температур відпалювання і, забезпечуючи гомогенізацію на іонно-молекулярному рівні, дозволяють одержати матеріали з високим ступенем однорідності.

Проте при використанні останніх методів слід також враховувати деякі технологічні особливості. Зокрема, в ряді випадків при сумісному осадженні виникає проблема, пов'язана з різною швидкістю осадження окремих компонентів розчину. Це може призвести до погіршення хімічної гомогенності отриманих порошків та порушення стехіометричного складу зразків. Тому при сумісному осадженні одним із основних критеріїв є вибір осаджувача.

Як вихідні речовини при сумісному осадженні використовувались неорганічні солі, що задовольняють таким вимогам:

- хороша розчинність у воді;
- стійкість до гідролізу;
- відсутність сторонніх іонів (Na^+ , K^+ , Cl^-);
- доступність реагентів.

Цим критеріям найбільш відповідають нітрати металів.

Аналіз розчинів на вміст іонів металів проводили трилонометрично: Mg – прямим титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим; Ca – зворотнім титруванням з еріохромом чорним Т.

2.2. Фізико-хімічні методи дослідження отриманих зразків

2.2.1. Рентгенографічні дослідження

Фазовий склад одержаних зразків визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах Shimadzu LabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

2.2.2. Інфрачервона спектроскопія

Процес розкладу шихти контролювали ІЧ-спектральним методом. ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання в області $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в таблетках з KBr.

2.2.3. Термогравіметричні дослідження

Встановлення оптимальних температурних умов прожарювання та режимів термообробки, а також вивчення особливостей процесу розкладу шихти для синтезу фосфатів кальцію-магнію різними методами здійснювали методом неізотермічного аналізу на синхронному термічному аналізаторі DTG-60H японської фірми Shimadzu. Експеримент проводили в алундових тиглях (з Al_2O_3) в атмосфері повітря (21% O_2 , 78% N_2 по об'єму) з постійною швидкістю нагріву $10^\circ\text{C}/\text{хв}$., кінцева температура становила 1000°C , маса наважки – 2 мг. ДТА/ТГ вимірювання дають змогу дослідити процеси розкладу шихти, встановити температури кристалізації та допомагають підібрати режими термообробки матеріалів.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Способи отримання поліішувача

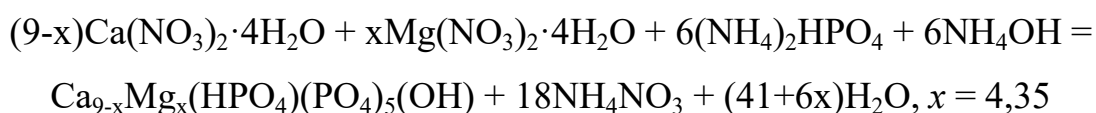
В даній роботі синтез фосфоровмісної добавки було здійснено:

- 1) твердофазним методом;
- 2) методом сумісного осадження;

Твердофазний метод був використаний в доповнення до методу сумісного осадження для встановлення впливу методу синтезу на процеси фазоутворення та фізико-хімічні властивості фосфату кальцію-магнію.

3.1.1. Метод сумісного осадження

Аморфний фосфат кальцію в відношенні $(Ca+Mg)/P=1,5$ отримували осадженням із розчинів кальцій нітрату, магній нітрату та амоній гідрофосфату за наступною реакцією:



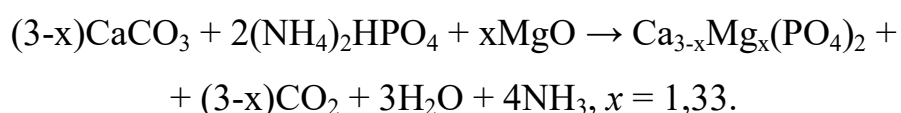
Розчин 1М нітрату кальцію $Ca(NO_3)_2$ змішували з 1М розчином нітрату магнію $Mg(NO_3)_2$, потім поступово по краплям давали 0,6М розчин амоній гідрофосфату $(NH_4)_2HPO_4$ з ретельним перемішуванням на магнітному змішувачі впродовж 1,5 години. Під час синтезу величину рН підтримували в діапазоні 7 за допомогою 25% розчину аміаку. Синтез проводили за температури 20°C. Продукт реакції відстоювався впродовж 24 годин при кімнатній температурі. Осад аморфного фосфату кальцію відфільтровували за допомогою воронки Бюхера та промивали дистильованою водою в співвідношенні $V_{(води)}:V_{(осаду)} = 10:1$. Для стабілізації аморфного фосфату кальцію та для запобігання гідролізу порошки висушували спочатку на повітрі (48 годин), а потім проходили термічну обробку в муфельній печі при температурі 70°C (4 години) зі швидкістю нагріву 5°/хв. Для встановлення впливу температури на процеси фазоутворення та фізико-хімічні властивості фосфату кальцію-магнію сумісно осаджену шихту піддавали прожарюванню при 600°C та 1000°C. Отриманні порошки аморфного фосфат кальцію розчиняли в 2% водному розчині лимонної кислоти та розливали в тару по 10

мл. Принципова технологічна схема одержання кальцій-магній фосфату методом сумісного осадження представлена в додатку 1.

3.1.2. Твердофазний метод

Твердофазний метод був використаний в доповнення до методу сумісного осадження для встановлення впливу методу синтезу на фізико-хімічні властивості фосфату кальцію-магнію.

Порошок фосфату кальцію-магнію складу $\text{Ca}_{1,67}\text{Mg}_{1,33}(\text{PO}_4)_2$ (із розрахунку, що масове співвідношення $\text{Ca}:\text{P}:\text{Mg} = 1:1:0,5$) синтезований шляхом твердофазної реакції. Карбонат кальцію (CaCO_3 , > 99,95 мас.%), двоосновний фосфат амонію ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, > 99,0 мас.%) та оксиду магнію (MgO , 98,8 мас.%) змішували в молярному співвідношенні $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$, що дорівнює 1,50. Потім суміш гомогенізували в агатовій ступці під шаром ізопропанолу впродовж 30 хвилин. Одержану шихту поміщали в алундовий тигель і повільно прожарювали (зі швидкістю $3^\circ\text{C}/\text{хв.}$) при температурах 200°C , 400°C , 600°C з проміжним ретельним перетиранням при кожній температурі. Кінцевий продукт синтезували при 1000°C впродовж 10 годин (швидкість нагріву $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$). Принципова технологічна схема одержання кальцій-магній фосфату твердофазним методом представлена в додатку 2, а хімізм процесу можна представити наступним чином:



3.2. Фазовий аналіз синтезованих зразків

За допомогою методу рентгенівської дифракції був визначений фазовий склад отриманої добавки (рис. 3.1). Результати рентгенофазового аналізу порошку, висушеного при 70°C показали, що основною фазою отриманого продукту є аморфний дрібнокристалічний катіон дефіцитний гідроксоапатит (JCPDS № 09-432). Подальше нагрівання зразку до 600°C призводило до появи фази – кальцій-магній пірофосфату (JCPDS № 01-081-2257).

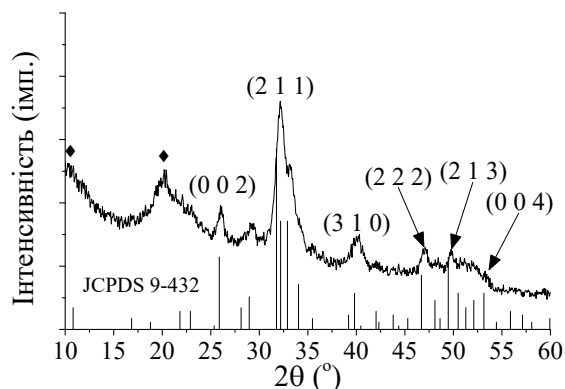


Рис. 3.1. Фазовий склад добавки, одержаної висушуванням осадженої шихти при 70°C.

Проте варто зауважити, що зразки після температурної обробки практично не розчинялися в водному розчині лимонної кислоти, тому подальші дослідження з цими зразками ми не проводили.

3.3. ІЧ-спектроскопічні дослідження добавки

На рис. 3.2 наведено ІЧ-Фур'є-спектр сумісно осадженої шихти фосфату кальцію-магнію, висушеної при 70°C. Інфрачервоний спектр можна умовно поділити на кілька областей, залежно від того, коливання яких груп там спостерігаються: область валентних коливань E–H ($3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), область потрійних зв'язків ($2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$), область подвійних зв'язків ($1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$), область "відбитків пальців" (менше 1500 cm^{-1}), далека ІЧ область ($400 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Проте слід розуміти, що ці межі є досить умовними.

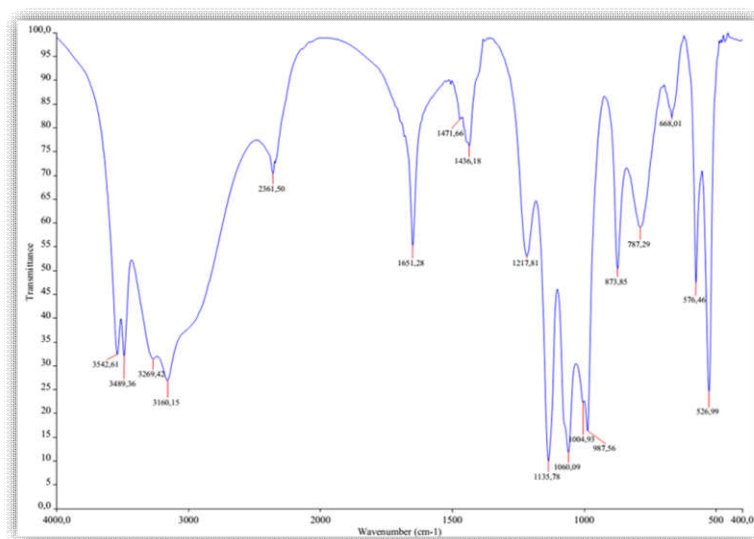


Рис. 3.2. ІЧ спектр сумісно осадженої шихти фосфату кальцію-магнію, висушеної при 70°C.

На підставі попередньо проведених результатах рентгенівської дифракції сумісно осаждена шихта, висушена при 70 °С, являє собою катіон дефіцитний гідроксоапатит із загальною формулою $\text{Ca}_{10-3x-z}\text{Mg}_{3x}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z}$. Симетричні та асиметричні валентні коливання О-Н груп (коливання, при яких головним чином змінюється довжина зв'язку) знаходяться в інтервалі 3000 – 3600 cm^{-1} . Характерною особливістю цих груп є їх схильність до утворення водневих зв'язків. Молекули води, які беруть участь в утворенні міцних водневих зв'язків, як правило, дають широкі смуги поглинання валентних коливань $\nu(\text{OH})$ нижче 3400 cm^{-1} . Тобто, як видно з рис. 3.2, моди з частотами 3270 cm^{-1} та 3160 cm^{-1} можна віднести до асиметричних та симетричних валентних коливань О-Н зв'язку в молекулі води H_2O , відповідно, яка адсорбувалась на поверхні гідроксоапатиту [20].

Смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$ в гідроксосоєднаннях розташована в області більше ніж 3400 cm^{-1} , і є помітно вузькими порівняно з коливаннями зв'язку О-Н в молекулі води, оскільки ОН-групи в таких соєднаннях не схильні до утворення водневих зв'язків. Наприклад, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ має вузьку смугу валентного коливання $\nu(\text{OH})$ при 3674 cm^{-1} і широку смугу валентних коливань $\nu(\text{OH})$ молекули H_2O при 3200 – 2800 cm^{-1} [20].

Частота плоских деформаційних $\delta(\text{HOH})$ коливань знаходиться близько 1650 cm^{-1} і свідчать про наявність в зразку молекул адсорбованої води [21].

Широкі смуги поглинання при 2360 cm^{-1} та 668 cm^{-1} відповідають асиметричним валентним коливанням зв'язку $\text{C}=\text{O}$ $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ та деформаційним $\delta(\text{OCO})$ коливанням зв'язку $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, відповідно, і є наслідком присутності молекул вуглекислого газу в повітрі.

Наявність смуг карбонатних груп $[\text{CO}_3]$ можна ідентифікувати за явно видимими смугами поглинання в діапазоні між 1600-1400 cm^{-1} і при 875 cm^{-1} , які спостерігаються в спектрах синтезованого зразку. Смуги поглинання середньої інтенсивності, з центром 1436 cm^{-1} та 1472 cm^{-1} відповідають симетричним і асиметричним коливанням подвійного $\text{C}=\text{O}$ зв'язку карбонатної групи. Наявність цих груп коливань є доказом взаємодії атмосферного вуглекислого

газу із суспензією, яку одержували при проведенні процесу осадження в лужному середовищі.

Карбонат іони CO_3^{2-} , які утворюється з молекул CO_2 в реакційній ємності, можуть заміщувати аніони OH^- (А-тип заміщення) або PO_4^{3-} (В- тип заміщення) в кристалічній ґратці гідроксоапатиту [22]. В даній роботі пік при 1436 cm^{-1} характерний для карбонат вмісних гідроксоапатитів В-типу, оскільки карбонати А-типу характеризуються поглинанням в області 1527 cm^{-1} .

Смуга при $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ свідчить, як стверджують автори в роботах [23, 24], про наявність розтягувальних деформацій в гідрофосфатних $[\text{HPO}_4]$ -групах.

В частотному інтервалі $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються коливання фосфатної групи [25]. Незалежно від присутності легуючих речовин, смуги фосфату можна спостерігати при 1093 та 1036 cm^{-1} (ν_3 , широкий пік), 962 cm^{-1} (ν_1), 602 та 565 cm^{-1} (ν_4 , гострий пік) та 471 cm^{-1} (ν_2 , слабкий).

Отже, на підставі проведених спектроскопічних досліджень було встановлено, що добавка, одержана при обробці при 70°C , містить такі групи: $[\text{HPO}_4]$, $[\text{CO}_3]$, $[\text{OH}]$, $[\text{PO}_4]$ та молекули адсорбованої води.

Як бачимо з рис. 3.3, в процесі температурної обробки вигляд ІЧ-спектру добавки змінюється, зокрема при високих температурах зникають коливання молекул води, гідроксо- та карбонатних груп. На спектрах вдається фіксувати лише коливання фосфатної групи, що підтверджує результати порошкової рентгенівської дифракції.

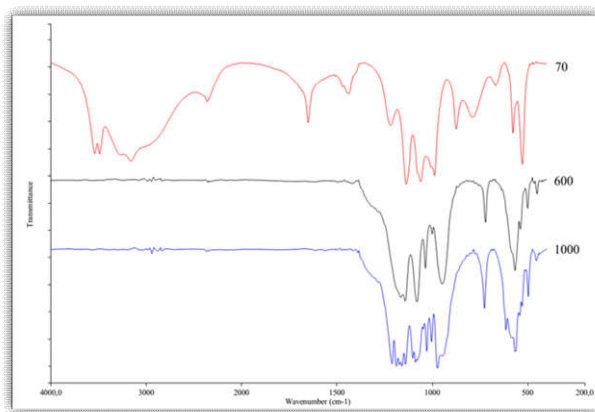
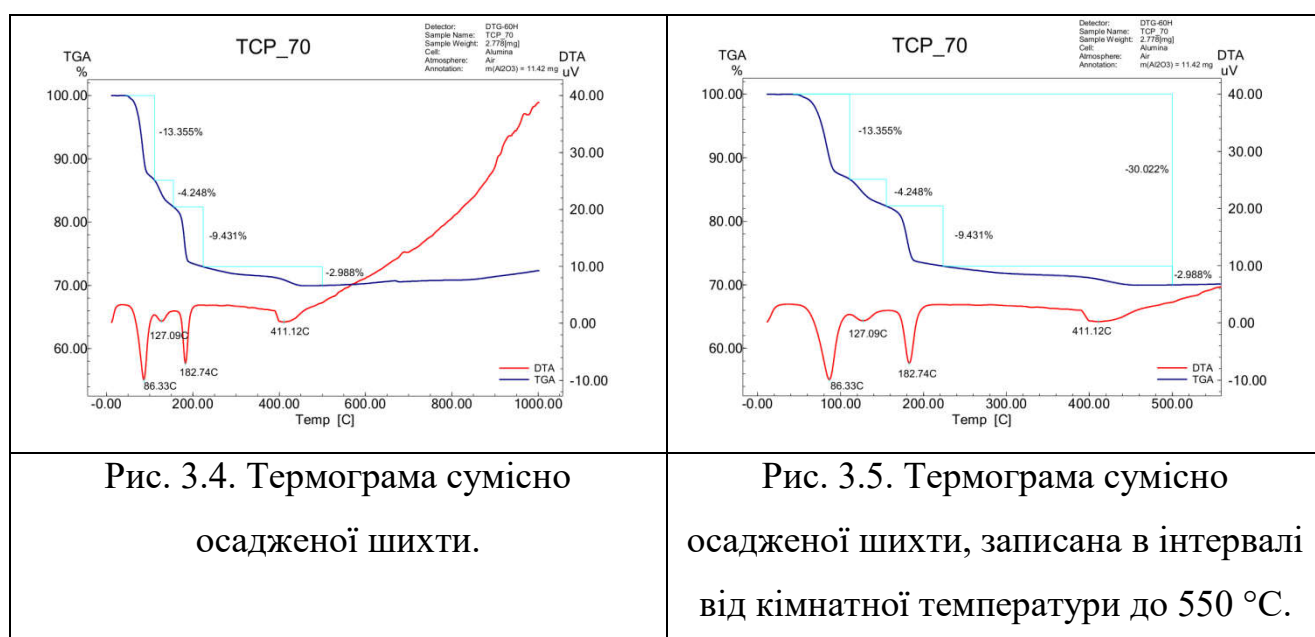


Рис. 3.3. ІЧ спектри сумісно осадженої шихти в залежності від температури прожарювання.

Таким чином, ґрунтуючись на даних фазового аналізу зразку, висушеного при 70°C, та інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням, запропоновано орієнтовний склад добавки – $[\text{Ca}_{9-3x}\text{Mg}_{3x}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_{5-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $[\text{Ca}_{4,65}\text{Mg}_{4,35}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_{5-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

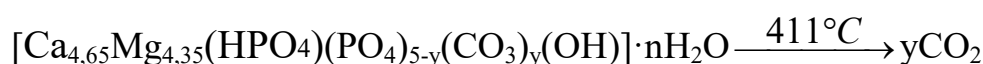
3.4. Дослідження термічної поведінки одержаної добавки

Для визначення оптимальних умов термообробки та встановлення складу шихти проведено термічний аналіз. Даний метод дозволяє дослідити теплові ефекти реакції, визначити склад осаджуваної форми (добавки) та оптимальну температуру термообробки.



Як видно з рис. 3.4-3.5 процес термічного розкладу шихти відбувається в декілька етапів: при температурі 86 °С зразок втрачає 13,4 % своєї початкової маси, при 127 °С – 4,2 %, при 182 °С – 9,4 %, а при 411 °С – 3 %. Кожна втрата маси супроводжується ендотермічним тепловим ефектом.

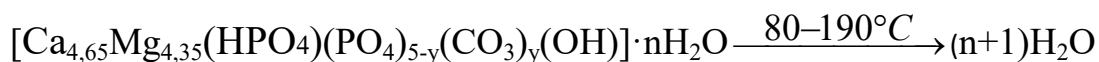
Приймаючи до уваги літературні дані, останній ендоефект при близько 400 °С може бути пов'язаний з розкладом карбонату. Тобто враховуючи, що маса добавки, взята для аналізу, становила 2,78 мг, то в результаті термічного розкладу виділилось $2,78 \cdot 0,03 = 0,083$ мг вуглекислого газу.



Знаючи загальний склад добавки, можна визначити її молярну масу:

$$M = 878 + 60y + 18n$$

Загальна кількість летких компонентів, судячи по термограмі, наведеній на рис. 3.16, становить 30 %: на вуглекислий газ припадає 3 %, а решта (вода) 27 % пов'язана з втратою води (розклад гідроксо-груп, гідро фосфатного залишку і адсорбованих молекул води). Таким чином, в результаті розкладу добавки виділяється



Отже, провівши певні математичні розрахунки було знайдено, що кількість карбонатних груп становить $y = 0,9$, а кількість молекул адсорбованої води $n = 18,9$.

3.5. Дослідження розчинності фосфату в лимонній кислоті

Згідно з ГОСТ 20851.2-75 одним із способів вилучення (тобто переведення в розчинну легкозасвоювану форму) фосфатів із фосфатної сировини використовують розчин лимонної кислоти з масовою концентрацією 2% [26].

0,1000 г проби зважують (результат зважування в грамах записують з точністю до четвертого десяткового знака), переносять в мірну колбу ємністю 10 см³. Пробу заливають 8 см³ розчину лимонної кислоти і відразу ж перемішують, щоб уникнути утворення грудочок. Колбу закривають пробкою, встановлюють в ротаційний апарат і перемішують протягом 30 хв.

Після цього додають ще 0,1000 г фосфату і проводять ті ж самі кроки до тих пір, поки не буде досягнуто ліміт розчинності. Граничною величиною розчинності фосфату кальцію-магнію вважатиметься така кількість добавки, яка повністю розчинилася в лимонній кислоті. Експериментально було визначено, що зразок, одержаний твердофазним методом практично не розчиняється в лимонній кислоті, тому подальші дослідження проводити технологічно недоцільно.

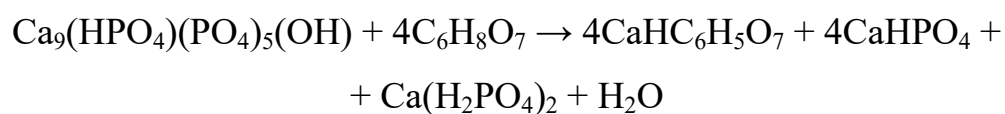
Для ілюстрації впливу температури обробки фосфату на їх розчинність, було проведено експеримент по розчинності в 2% лимонній кислоті однакової наважки зразку рис. 3.6. Було встановлено, що фосфоровмісна добавка, яка пройшла термічну обробку при 600°C та 1000°C практично не розчиняється в

лимонній кислоті при кімнатній температурі. Лише порошок фосфату кальцію-магнію, висушений при 70°C, розчиняється в лимонній кислоті в кількості 3 г на 100 мл кислоти (2 г лимонної кислоти та 98 мл води).



Рис. 3.6. Дослідження розчинності фосфату кальцію-магнію, прожареного при різних температурах.

Як стверджують деякі дослідники, ґрунтуючись на результатах термодинамічного аналізу реакція взаємодії кальцій-магній фосфату з лимонною кислотою, остання може його розчинити з утворенням не лише легкозасвоюваної форми P_2O_5 ($CaHPO_4$), але й водорозчинної форми P_2O_5 ($Ca(H_2PO_4)_2$) [27, 28].



РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ПО ВИКОРИСТАННЮ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ

4.1. Опис технологічної схеми виробництва батону з додаванням добавки

Борошно доставляють на підприємство автоборошновозами і зберігається в силосах марки ХЕ-160А (3). Борошно просіюють через дротяні сита №2,8-3,5. Далі борошно проходить очищення від металодомішок за допомогою магнітних уловлювачів.

Борошно різних сортів змішують відповідно до рецептури виробів, а різних партій – в разі необхідності покращення його хлібопекарських властивостей.

Дріжджі хлібопекарські пресовані (ТУУ 561.18002-2001) на завод доставляються в ящиках розфасованими у пачки по одному кілограму. На заміс тіста дріжджі подають у вигляді суспензії. Суспензію готують у дріжджемішалці Х-14 (18). В неї завантажують дріжджі і подають воду з водомірного бачка ДВС-1 (14) температурою 29-30°C у співвідношенні 1:3. Приготовлену суспензію пропускають крізь сітчастий фільтр і за допомогою відцентрового насоса (17) перекачують у розхідну ємкість ХЕ-48 (11), яка оснащена мішалкою. З неї суспензія поступає на заміс тіста.

Вода (ГОСТ 2874-82) поступає на підприємство із власної свердловини. Для безперебійного постачання і створення постійного напору у внутрішній водомережі на заводі встановлено два баки: холодної (8) і гарячої (9) води. Вода у бак гарячої води потрапляє із бака холодної по трубопроводу і нагрівається за допомогою пари, яка поступає із у змієвик з парогенератора Д03-500. Змієвик розташований у нижній частині бака. Для забезпечення постійного тиску в системі баки встановлені на верхньому поверсі заводу.

Сіль кухонна харчова (ДСТУ 3583-97) доставляється на хлібозавод в мішках і зберігається тарним способом на піддонах. Розчин готують в солерозчиннику Т1-ХСУ (21). Сіль в нього завантажують вручну з мішка. Вода для розчинення солі поступає по трубопроводу з бака холодної води(8).

При виході з розчинника розчин фільтрується і за допомогою відцентрового насосу (17) перекачує у виробничий збірник ХЕ-47 (13), звідки він поступає в дозатори. Густина розчину, який подається на виробництво становить $1,2\text{г/см}^3$, з концентрацією 26 %.

Цукор-пісок (ДСТУ 2316-93) доставляється на підприємство автотранспортом, розфасованим у мішки масою 50 кг. На заміс тіста цукор-пісок використовують у вигляді розчину, який готують ємкості для приготування цукрового розчину (15). Розчин готують концентрацією 50 %. Вода для приготування розчину з температурою $50-60^\circ\text{C}$ дозується за допомогою водомірного бачка. Приготовлений розчин через кран із сітчастим фільтром насосом по трубопроводу перекачують у збірник ХЕ-47 (10), з якого розчин самотечею поступає на дозування.

Маргарин столовий (ТУУ 561.8008-2001) на хлібозавод доставляють автотранспортом і зберігають тарним способом. Перед використанням маргарин розтоплюють. Для цього використовують ємкість для приготування маргарину (19), облаштований мішалкою і водяною сорочкою. В сорочку подається гаряча вода температурою, яка забезпечує температуру в середині маси $45-47^\circ\text{C}$. При такій температурі маргарин не розшаровується. Перед розтопленням маргарин звільняють від упаковки, оглядають, при необхідності зачищають поверхню, ріжуть і завантажують у ємкість. Розтоплений маргарин перекачують відцентровим насосом у виробничий збірник (12), який облаштований водяною сорочкою. З виробничого збірника по термоізолюваному трубопроводу маргарин подається на виробництво у дозатори [29].

Борошно для приготування густої опари подається з дозатора сипких компонентів (31) в тістомісильну машину «Прима» (30). Вода та дріжджова суспензія дозується через дозатор рідких компонентів (29).

Замішана опара бродить в діжах (32) ємкістю 300 л.

Готовність опари перевіряється органолептично та кислотністю, встановленою технологічним режимом.

Час бродіння опари 180-240 хв – при початковій температурі і опари 28 ± 30 °С і вологості $47\pm 0,5$ %. Кінцева кислотність опари має становити $5\pm 0,5$ град. Для визначення температури в потоці тіста і опари застосовують переносні електричні термометри.

У тістомісильну машину «Прима 300» (30) разом з опарою подається решта борошна з виробничого бункера (31) через дозатор (29); дозуються сольовий розчин. Замішане тісто бродить у діжі (32) 60 ± 10 хв при початковій температурі 28 ± 30 °С і вологості $42,5\pm 0,5$ %. Кінцева кислотність тіста $3,0\pm 3,5$ град.

Готовність тіста перевіряється кислотністю, встановленою технологічним режимом та органолептично – добре виброджене, сухе на дотик.

Після бродіння тісто через діжеперикидач Восход ДО-4 (33) надходить у тістоподільник Восход ТД-2М(34). Масу тістових заготовок визначають по встановленій масі готових виробів з урахуванням величин упікання та усихання продукції на підприємстві. Поділені тістові заготовки подаються на округлення Восход ТО-4 (35) і сформовані тістові заготовки вкладаються на у вистійну шафу попереднього вистоювання(37). Тривалість вистоювання 5-10 хв . Потім тістові заготовки по транспортеру направляються на за катувальну машину Восход ТЗ-3М(38).

Після вистоювання тістові заготовки потрапляють на посадчик(39), потім у вистійну шафу остаточного вистоювання А2-ХШР-80(40). Після остаточного вистоювання тістові заготовки потрапляють у піч А2-ХПК-25(41), де випікаються 22-24 хвилин при температурі 210 °С – в першій зоні та 230 ± 230 °С – в четвертій зоні. Час руху поду печі контролюють і виставляють за допомогою тахометра.

Випечені вироби потрапляють на циркуляційний стіл(42), де остигають, далі готові вироби укладають на контейнер (43). Приймальний контроль готової продукції згідно з ТУУ46.22.0669 [30]. Принципова технологічна схема приготування батону з підвищеним вмістом фосфору представлена в додатку 3.

4.2. Розрахунок оптимального рецептурного вмісту добавки

За традиційною технологією в 100 кг борошна першого гатунку міститься 115 г фосфору, а в 100 г дріжджів міститься 3 г фосфору (або в 1 кг – 30 г). Згідно з рецептурою в 110 кг тіста міститься $115+30 = 145$ г фосфору. Розраховуємо вміст фосфору в одній хлібині масою 0,4 кг за пропорцією:

145 г (фосфору) – 110 кг (тіста)

X г (фосфору) – 0,4 кг (маса одного виробу)

$X = 0,52$ г.

Вміст фосфору в 100 г хліба становитиме $0,52/4 = 0,13$ г або 130 мг.

Одержаний фосфат кальцію-магнію має склад: $[\text{Ca}_{4,65}\text{Mg}_{4,35}(\text{HPO}_4)_{0,77}(\text{PO}_4)_{4,77}(\text{CO}_3)_{0,46}(\text{OH})_{1,23}] \cdot 8,1\text{H}_2\text{O}$. Даний склад добре розчинний в 2% лимонній кислоті, що підтверджують дані по розчинності, що наведені в розділі 3. Попередньо встановлено, що в 100 мл 2% водного розчину лимонної кислоти розчиняється 3 г синтезованої добавки. Молярна маса фосфату становить 1043 г/моль.

Розрахуємо вміст Ca, Mg, P в 3 г добавки.

1043 г фосфату – 186 г P, Ca

3 г фосфату – x

$X = 186 \cdot 3 / 1043 = 0,535$ г P, Ca

1043 г фосфату – 104,4 г Mg

3 г фосфату – x

$X = 104,4 \cdot 3 / 1043 = 0,3$ г Mg

Комплексна харчова добавка являє собою фосфат масою 3 г розчинений в 100 мл 2% лимонної кислоти. В 3 г фосфату маса Ca 0,535 г, P 0,535 г та Mg 0,3 г.

Проектовані показники. За допомогою додавання добавки збільшуємо вміст фосфору з 130 мг до 150 мг в 100 г готового виробу. Тоді вміст фосфору в тісті має бути $0,15 \cdot 4 \cdot 110 / 0,4 = 165$ г в 110 кг тіста. В 100 кг борошна 115 г фосфору та 30 г фосфору в 1 кг дріжджів. 20 г фосфору, що залишився вводимо в якості кальцій-магній фосфату.

З г добавки – 0,535 г Р

Х г добавки – 20 г Р

$X = 112$ г фосфоровмісної добавки потрібно додати до 100 кг борошна.

Щоб розчинити 112 г фосфату потрібно 2% розчину лимонної кислоти $(112/3)*100 = 3,73$ л, який містить 74,67 г лимонної кислоти (безводної) та 3,66 л води.

Таким чином, додавання фосфоровмісного поліпшувача до рецептури батону дозволяє збільшити вміст фосфору в борошні першого ґатунку на 17 % (з 115 мг до 135 мг на 100 г борошна), а також магнію і кальцію – на 25 % (з 44 мг до 55 мг на 100 г борошна) та 83 % (з 24 мг до 44 мг на 100 г борошна), відповідно.

ВИСНОВКИ

За результатами виконання інноваційної науково-дослідної роботи за темою «Одержання хлібопекарського поліпшувача на основі комплексної фосфоровмісної добавки» розроблено технологічний спосіб одержання харчової добавки на основі кальцій-магній фосфату із співвідношенням $\text{Ca:P:Mg} = 1:1:0,5$ методом сумісного осадження.

З використанням термічного аналізу та інших фізико-хімічних методів дослідження розраховано склад фосфоровмісної добавки, а саме $[\text{Ca}_{4,65}\text{Mg}_{4,35}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_{4,1}(\text{CO}_3)_{0,9}(\text{OH})] \cdot 18,9\text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що фосфоровмісна добавка, яка пройшла термічну обробку при 70°C , має розчинність 3 г в 100 мл 2% розчині лимонної кислоти.

Показано, що фосфат, синтезований при температурі 600°C та 1000°C , практично не розчиняється в лимонній кислоті при кімнатній температурі.

Запропоновано в якості хлібопекарського поліпшувача рецептурний інгредієнт, до складу якого входить кальцій фосфат (E341), заміщений іонами магнію та 2% водний розчин лимонної кислоти (E330).

Введення одержаної добавки в технологічний процес виробництва хлібобулочних виробів дозволить підвищити мінеральну цінність готової продукції та сприятиме кращій засвоюваності необхідних організму макроелементів (Ca, Mg, P) за рахунок хорошої розчинності фосфату в 2% водному розчині лимонної кислоти.

До 100 кг борошна потрібно додати 112 г фосфоровмісної добавки та необхідно розчинити її в 3,66 л води. Таким чином, додавання фосфоровмісного поліпшувача до рецептури батону дозволяє збільшити вміст фосфору в борошні першого гатунку на 17 % (з 115 мг до 135 мг на 100 г борошна), а також магнію і кальцію – на 25 % (з 44 мг до 55 мг на 100 г борошна) та 83 % (з 24 мг до 44 мг на 100 г борошна), відповідно.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Олішевський В. В. Збагачення хлібобулочних виробів біогенними мінеральними речовинами / В. В. Олішевський // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. - № 3(3). – С. 55-59. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Tatrv_2015_3\(3\)_13](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Tatrv_2015_3(3)_13).
2. Спиричев, В. Б. Витамины и минеральные вещества в комплексной профилактике и лечении остеопороза [Текст] / В. Б. Спиричев // Вопросы питания. – 2003. – № 1. – С. 34–43.
3. ГОСТ Р 51785-2001. Изделия хлебобулочные. Термины и определения – дата введения 2002-08-01.
4. ГОСТ Р 51074-97. Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования – дата введения 1998-01-01.
5. Хлібопекарські поліпшувачі та харчові добавки [Електронний ресурс] // Baker Group. – 2011. – Режим доступу до ресурсу: <https://uk.baker-group.net/>.
6. Поліпшувачі борошна та хліба [Електронний ресурс] // Черкаський національний університет ім. Б.Хмельницького. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <https://studfile.net/preview/5456602/page:11/>.
7. Дробот В. І. Технологія хлібопекарного виробництва / В. І. Дробот. – К. : Логос, 2002. – 236 с.
8. Матвеева И. В. Пищевые добавки и хлебопекарные улучшители в производстве мучных изделий / И. В. Матвеева, И. Г. Белявская. – М., 2001. – 116 с.
9. Росляков Ю.Ф., Бочкова Л.К., Шмалько Н.А. Витамины и минеральные элементы злаковых культур как пищевые компоненты продуктов функционального назначения // Хранение и переработка зерна. 2004. 4 (58). 51-55.
10. Обогащение хлебобулочных изделий микронутриентами: медико-гигиенические аспекты [Текст] / Л.Н. Шатнюк // Хлебопек. - 2005. - № 1. - С. 22-25.

- 11.Макро- та мікроелементи (обмін, патологія та методи визначення): монографія / М.В. Погорелов, В.І. Бумей-стер, Г.Ф. Ткач, С.Д. Бончев, В.З. Сікора, Л.Ф. Суходуб, С.М. Данильченко, - Суми: Вид-во СумДУ, 2010. – 147 с.
- 12.Хімічний склад борошна [Електронний ресурс] // Харчові технології. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <http://foodtecnology.info/tehnologiya-virobnitstva-hliba/himichnyj-sklad-boroshna>
- 13.Малахова, К. В. Одержання фосфатних харчових добавок / К. В. Малахова, Е. К. Меджидова, Н. В. Ніколенко // Хімія, біо- та нанотехнології, екологія та економіка у харчовій та косметичній промисловості: зб.тез - Харків, 2017. – С. 124-127.
- 14.Спиричев В.Б. Фосфор в рационе современного человека и возможные последствия не сбалансированного с кальцием потребления / В.Б. Спиричев, М.С. Белаковский // Вопросы питания. – 1989. – №1. – С. 4–9.
- 15.Закон України “Про безпечність та якість харчових продуктів” від 23.12.1997 № 771/97-ВР
- 16.Barinov S.M., Komlev V.S. Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. Stafa–Zurich: Trans Tech Publications, 2008.
- 17.Barinov S.M. Calcium phosphate–based ceramic and composite materials for medicine // Rus. Chem. Rev. 2010. V. 79. No. 1. P. 13–29.
- 18.Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) 117-166.
- 19.Criseida Ruiz-Aguilar, Ulises Olivares-Pinto, Ena A. Aguilar-Reyes, Rigoberto López-Juárez, Ismeli Alfonso. Characterization of β -tricalcium phosphate powders synthesized by sol–gel and mechanosynthesis // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2018. - Volume 57, Issue 5. – pp. 213-220.
- 20.Зуб В. Я. Методи електронної та інфрачервоної спектроскопії / В. Я. Зуб, М. В. Амірханов. – 2015. – С. 148.

- 21.C. Jaeger, S. Maltsev, A. Karrasch, Progress of structural elucidation of amorphous calcium phosphate (ACP) and hydroxyapatite (HAp): Disorder and surfaces as seen by solid state NMR, *Key Eng Mater* 309–311 (2006) 69–72.
- 22.El Feki H., Rey C., Vignoles M., Carbonate ions in apatites: Infrared investigations in the v4 CO₃ domain, *Calcif. Tissue Int.*, 49, pp. 269-274, (1991).
- 23.M. A. Ahmed, S. F. Mansour, S. I. El-Dek, S. M. Abd-Elwahab, and M. K. Ahmed, “Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8 PART B, pp. 12807–12820, 2014.
- 24.R. M. Wilson, J. C. Elliott, and S. E. P. Dowker, “Formate incorporation in the structure of Ca-deficient apatite: Rietveld structure refinement,” *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 1, pp. 132–140, 2003.
- 25.S. Koutsopoulos. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2002. – Vol. 62, Issue4. – P. 600-612.
- 26.ГОСТ 20851.2-75 Удобрения минеральные методы определения фосфатов - дата введения 1998-01-01.
- 27.André C. Garcia, Martina Vavrusova, Leif H. Skibsted. Supersaturation of calcium citrate as a mechanism behind enhanced availability of calcium phosphates by presence of citrate // *Food Research International*, 2018, Volume 107, Pages 195-205.
- 28.Hasanov B. Himiya i fiziko-khimiya proizvodstva nekotorykh organo-mineral'nykh udobreniyi: Dis. ... kand. khim. nauk. Tashkent, 1975. 146 p.
- 29.Технології хлібобулочних виробів із продуктами переробки зародків пшениці : монографія / С. Г. Олійник, Г.М. Лисюк, О. І. Кравченко, Самохвалова О. В. – Х. : ХДУХТ, 2014. – 108 с.
- 30.Пересічний М. І. Технологія продуктів харчування функціонального призначення : монографія / М. І. Пересічний– К., 2008. – 717 с.

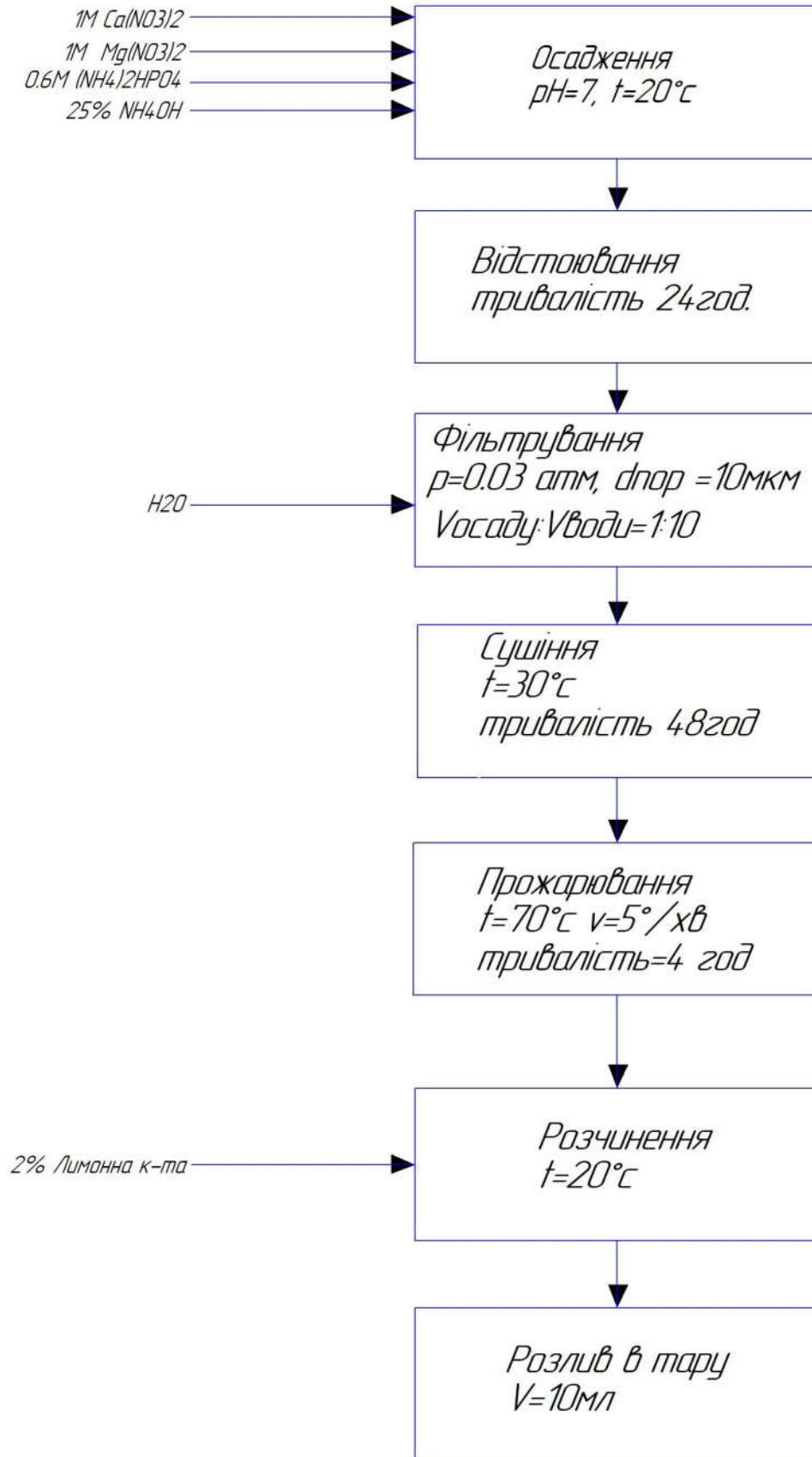


Рис. 1. Принципова технологічна схема держання кальцій-магній фосфату методом сумісного осадження.

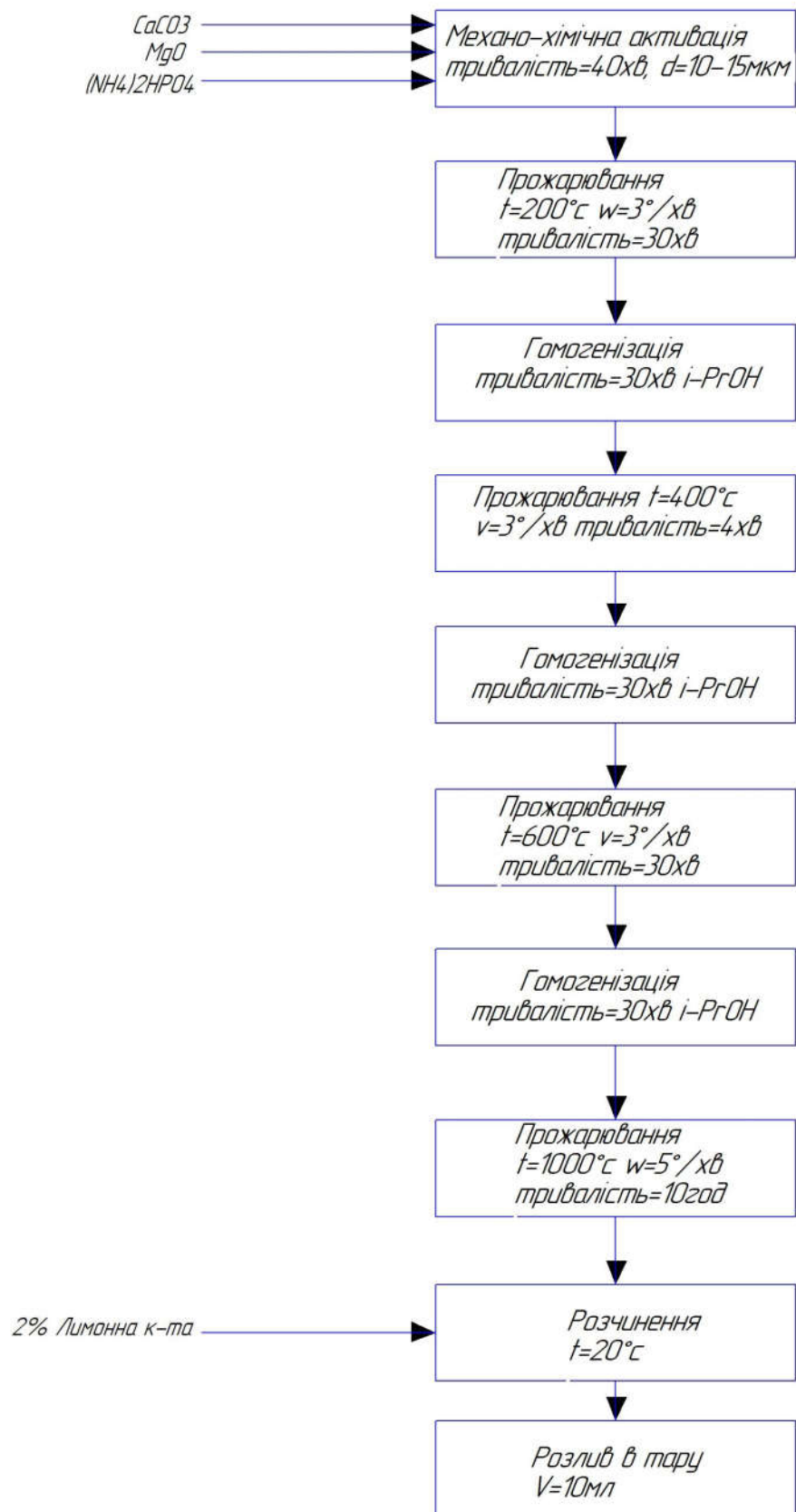


Рис. 2. Принципова технологічна схема одержання кальцій-магній фосфату твердофазним методом.

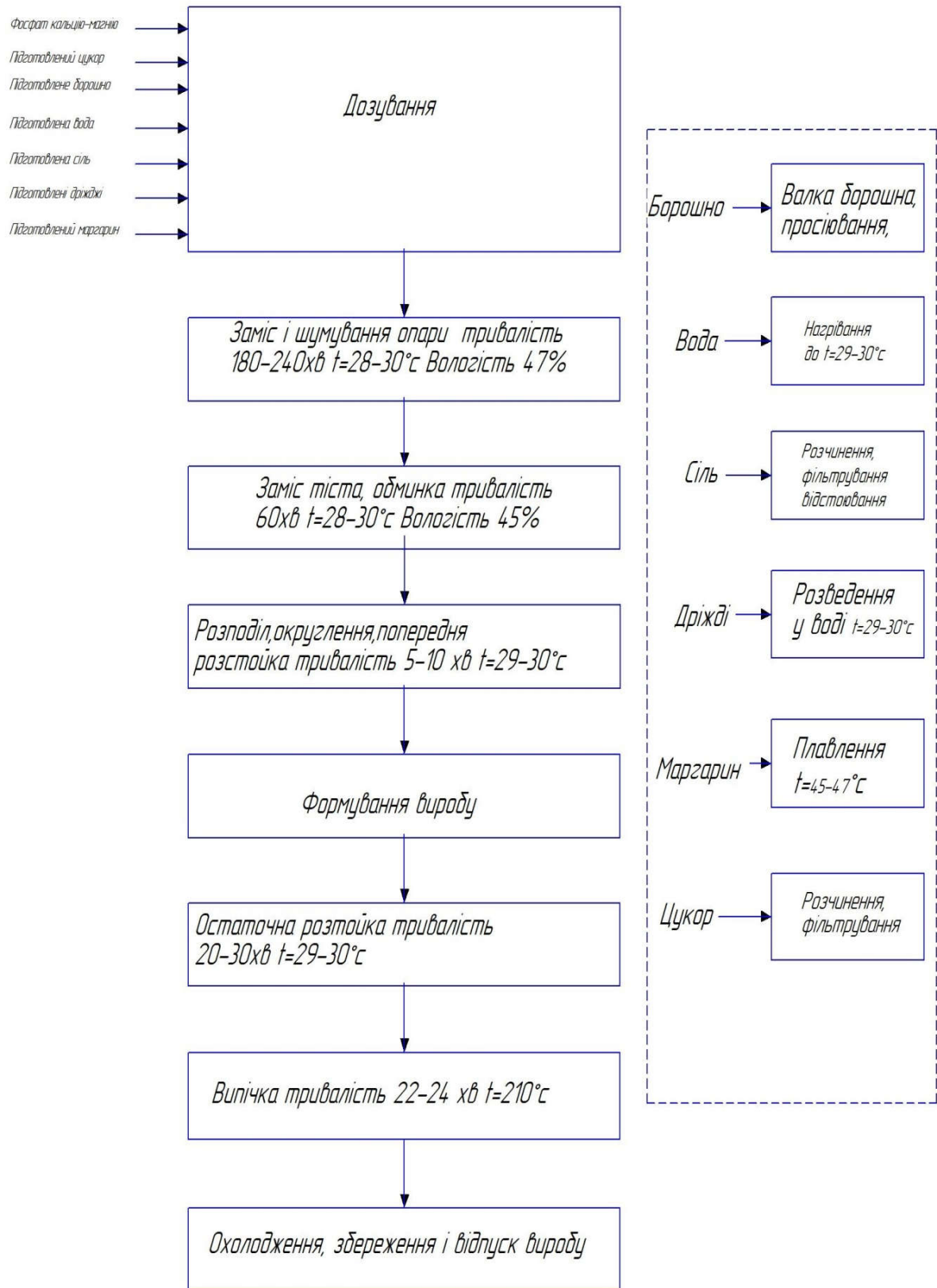


Рис. 3. Принципова технологічна схема приготування батону з підвищеним вмістом фосфору.