

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ХАРЧОВИХ ФОСФАТІВ

В.Г.Дроков, Т.Т.Носенко

Фосфор належить до життєво необхідних хімічних елементів. В організмі людини фосфор присутній у вигляді фосфатної кислоти та її солей, входить до складу нуклеїнових кислот і ферментів. Фосфор приймає участь в усіх процесах життєдіяльності організму, відіграє важливу роль в обміні речовин. Забезпеченість організму фосфором визначається не тільки абсолютною його кількістю, що потрапляє разом з продуктами харчування, а також співвідношенням з іншими компонентами їжі, перш за все з кальцієм [5,8].

Зараз в Україні дозволені харчові добавки, які містять орто-фосфатну кислоту (Е 338), фосфати натрію (Е 339), калію (Е 340), кальцію (Е341), амонію (Е 342), пірофосфати (Е 450), триполіфосфати (Е 451) та інші поліфосфати (Е 452) [1,5]. Добавки триполіфосфатів до м'ясних продуктів компенсують втрату АТФ внаслідок розпаду після забою тварин, мають пом'якшувальну дію, підвищують водоутримуючу здатність і зменшують втрати вологи при термічній обробці, сприяють збереженню натурального кольору м'яса, за рахунок емульгуючої дії покращують структуру ковбас [6].

У технології жирів і жирозамінників [4] комплексотвірну здатність триполіфосфатів та їх сумішей з іншими сполуками використовують при обробці соняшникової олії, а також у процесі підготовки каталізатора для гідрогенізації жирів. Їх додають до майонезів і подібних до майонезів приправам [6].

Поліфосфати попереджують утворення винного каменю, освітлюють вина, усувають так звані металічні помутніння [7].

У виробництві згущеного молока фосфати діють як стабілізатори, що попереджують утворення осадів та желатинізацію і збільшують у кілька разів термін його зберігання. Фосфати входять до складу сумішей солей для

виробництва плавлених сирів, вони дозволяють збільшити вміст жиру і регулювати консистенцію сирів [6,7].

Добавки фосфатів у тісто покращують його механічні властивості і підвищують стійкість хліба проти черствіння. При цьому до борошна додають комплексний кристалічний матеріал у вигляді частинок, що мають ядро з кам'яної солі, оточеної шаром триполіфосфату у суміші з іншими фосфатами. Ортофосфат кальцію, що використовують як пекарський порошок, обробляють триполіфосфатом кальцію для зменшення гігроскопічності [6].

Фосфати кальцію були взяті нами за основу для розробки комплексного підходу до застосування різних методів хімічного аналізу фосфатів, що використовують у харчових технологіях. Дигідрофосфат кальцію $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ піддавали термічній обробці за умов, які відповідають технології висушування фосфатів. Залежно від температури і тривалості дегідратації утворювалась суміш кальцієвих солей ортофосфатної, пірофосфатної, триполіфосфатної та інших поліфосфатних кислот.

Першим етапом аналізу складної суміші фосфатів, що утворилися, є ретельне подрібнення, взяття наважки (0,1 – 0,2 г) та її розчинення методом іонного обміну. Для цього ми використали сильнокислотний катіоніт КУ–2–8 (у H^+ -формі) з максимальною ємністю поглинання іонів кальцію. Наважку змішували з 25 cm^3 води та 5 г катіоніту і контролювали процес розчинення за допомогою рН-метра. Величина наважки та кількість катіоніту були підібрані таким чином, щоб процес розчинення закінчувався за 30 хв. За цей час іони кальцію поглиналися катіонітом, а у розчин переходили орто-, піро-, триполі- та інші поліфосфатні кислоти.

У молекулах цих кислот є сильнокислотні іони водню, кількість яких співпадає з числом атомів фосфору (вони розташовані уздовж ланцюга) і по два слабкокислотних іона водню, що розташовані на кінцях ланцюга (рис.1). Це дає можливість застосувати потенціометричне рН-титрування 0,1 н. розчином NaOH для їх аналізу [2].

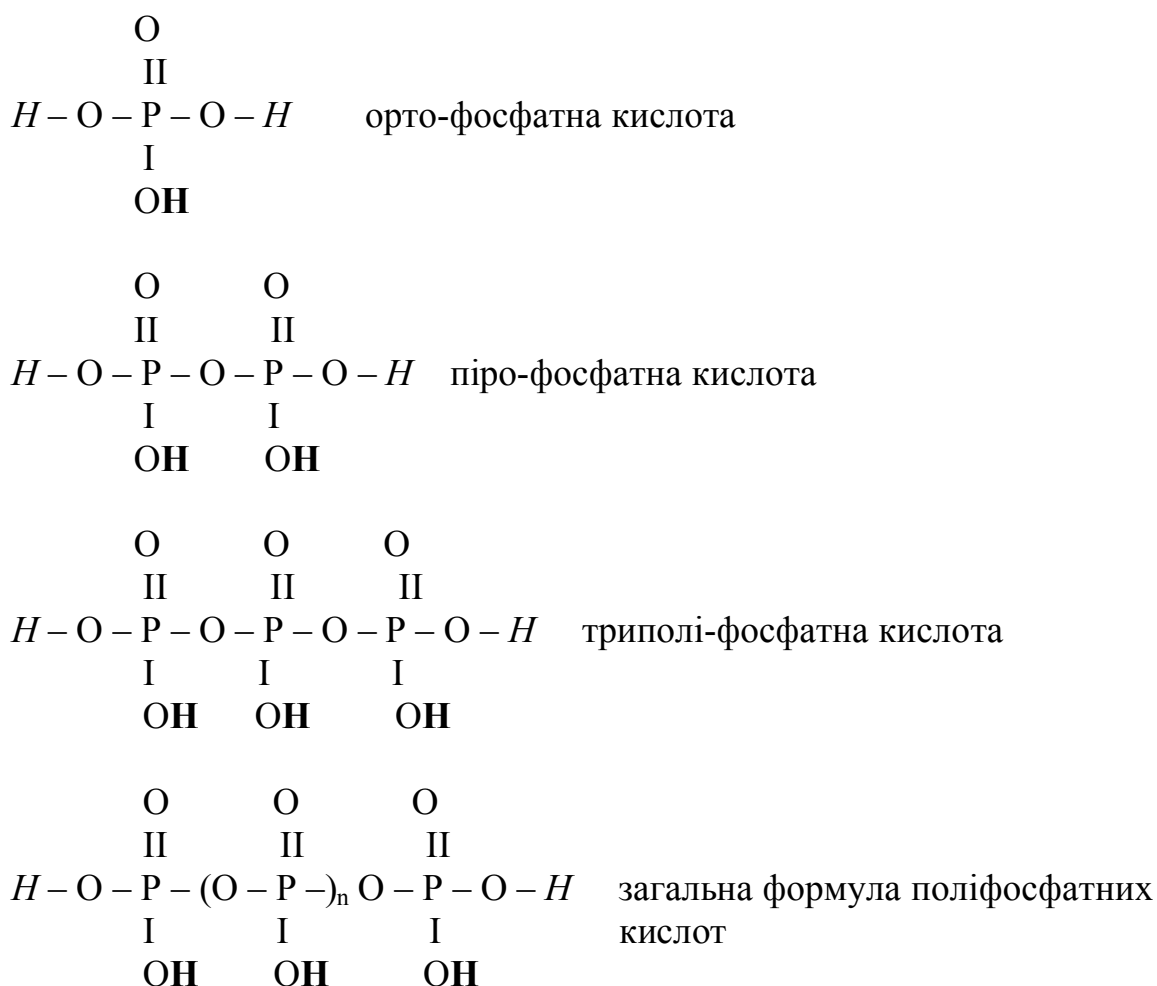
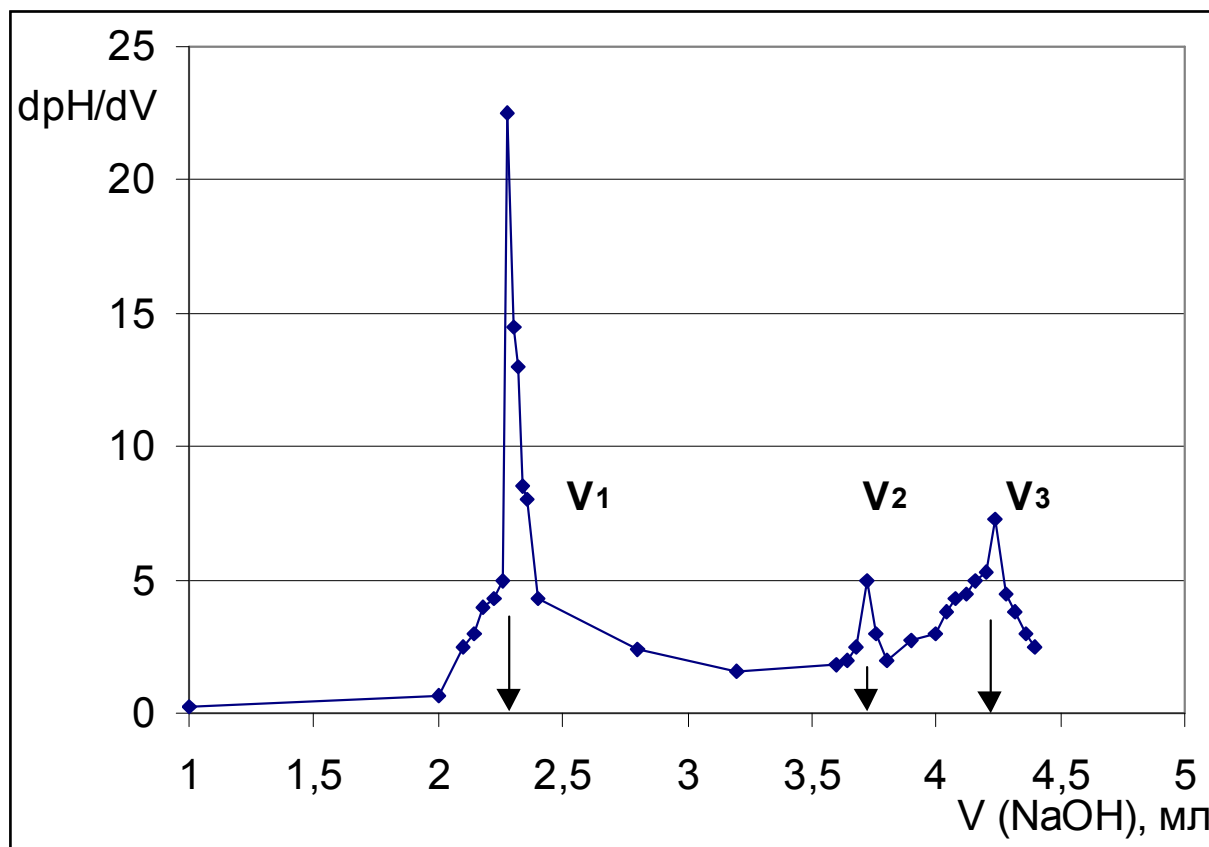


Рис.1. Два типи іонів водню у молекулах фосфатних кислот (**H** – сильно кислотні; *H* – слабо кислотні).

При такому титруванні спостерігається (рис.2) три стрибки потенціалу – перший при V_1 відповідає нейтралізації сильнокислотних іонів водню. При подальшому титруванні ми реєстрували ще два стрибки при V_2 і V_3 , які відповідають титруванню спочатку першого, а потім другого слабокислотного іона водню. Кількість лугу V_1 еквівалентна сильнокислотним H^+ , отже загальній кількості атомів фосфору у розчині. У молекулах ортофосфатної кислоти, на відміну від поліфосфатних, титрується тільки один з двох слабокислотних іонів водню (при V_2). Саме тому кількість лугу $V_2 - V_1 = \Delta V_1$ більша за $V_3 - V_2 = \Delta V_2$ на величину $\Delta V_1 - \Delta V_2 = \Delta V_3$, яка еквівалентна кількості ортофосфатної кислоти у розчині. Кількість лугу $V_3 - V_2 = \Delta V_2$ еквівалентна кількості молекул поліфосфатних кислот, а $V_1 - \Delta V_3$ – кількості фосфору у поліфосфатах. Отже,

середній ступінь полімерізації поліфосфатних кислот одержували, як $n = (V_1 - \Delta V_3) / \Delta V_2$.

Рис.2. Диференційна крива потенціометричного титрування.



Таблиця 1. Результати потенціометричного титрування

Умови термічної обробки $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Номер зразка							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, °C	150				200			
Тривалість(год)	0,5	1,0	2,0	3,0	0,5	1,0	2,0	3,0
ΔV_1	0,95	0,70	0,88	1,02	1,19	0,92	0,97	1,11
ΔV_2	0,50	0,39	0,48	0,56	0,51	0,49	0,53	0,46
ΔV_3	0,45	0,31	0,40	0,46	0,68	0,43	0,44	0,65
$V_1 - \Delta V_3$	1,41	1,51	1,48	1,66	1,45	1,46	1,52	1,35
n	2,8	3,9	3,1	2,9	2,8	3,0	2,9	2,9
Вміст P, %	25,6	25,7	26,8	26,9	27,8	27,9	28,1	28,5
Вміст орто-Р від заг.Р, %	24,1	16,9	21,5	23,1	31,2	22,8	22,5	32,5

Більш детальну інформацію про склад поліфосфатних кислот дає хроматографія на папері [3,8]. Для цієї мети ми використовували фільтрувальний папір для хроматографії FN-12 і суміш розчинників:

ізопропанол, вода, трихлороцтова кислота, 25% розчин аміаку у співвідношенні: 75:20:5:0,25.

Після розчинення наважки методом катіонного обміну частину одержаного розчину фосфатних кислот нейтралізували 5 М розчином NaOH (для запобігання гідролізу поліфосфатних кислот у кислому середовищі) і наносили на старт хроматограми 0,04 см³ нейтралізованого розчину. Хроматографічний процес тривав 17 годин при 4°C. Хроматограми висушували, ідентифікували окремі форми фосфатів (порівнюючи зі стандартними сумішами) і визначали вміст фосфору в них (табл.2). Визначення загального вмісту фосфору у зразках і в окремих формах фосфатів

Таблиця 2. Результати хроматографічного дослідження фосфатів та полуменевофотометричного визначення кальцію.

		Номер зразка							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Загальний вміст фосфору, %		23,2	24,1	26,9	23,6	25,2	29,6	28,2	25,7
Вміст фосфору в окремих формах фосфатів у % від загального	P ₁	23,8	17,2	20,5	22,8	30,5	22,4	21,8	32,1
	P ₂	16,4	10,9	10,8	13,8	18,8	12,7	16,4	12,4
	P ₃	57,2	50,4	58,6	55,9	40,9	53,0	55,1	49,1
	P ₄	2,6	3,7	3,3	3,6	9,8	11,9	7,4	6,4
	P ₅		3,4	3,6	3,8				
	P ₆		2,9	3,2					
	P ₇		3,0						
	P ₈ і більше		1 0,6						
Вміст кальцію		1 6,2	1 6,5	1 7,2	1 7,1	1 7,7	1 7,9	1 8,0	1 8,2

проводили методом молекулярно-абсорбційної спектрофотометрії.

Хроматограми розрізали, об'єднували паралельні проби однієї форми фосфату, проводили гідроліз до ортофосфату і перетворювали його за відомою [3]

аналітичною реакцією у жовтий гетерополікомплекс з молібдатом і ванадатом. Оптичну густину вимірювали за довжини хвилі 400 нм, кількість фосфору розраховували за градувальним графіком. Порівнюючи результати визначення ортофосфату (табл.1 і 2), можна зробити висновок про те, що відхилення даних, одержаних хроматографічним методом, від результатів потенціометричного титрування незначні і знаходяться у межах стандартного відхилення.

Найдоступнішим методом визначення катіонного складу аналізованих фосфатів є полуменева фотометрія, оскільки у харчових технологіях найчастіше використовують фосфати натрію, калію і кальцію. Катіоніт після розчинення наважки (яка містила суміш фосфатів кальцію) ми промивали трьома порціями хлористоводневої кислоти, очищеної шляхом ізотермічної перегонки. Поглинутий при розчиненні кальцій вилучався з катіоніту і заміщувався на іони водню. Порції розчину збирали у мірну колбу і для часткової нейтралізації НСІ доводили до мітки розчином NH_4OH , який також очищався шляхом ізотермічної перегонки. Стандартні розчини кальцію готували на такому ж фоні. Визначення проводили на фотометрі ФПЛ-1 методом порівняння. Результати наведені у табл.2.

Висновки. Для визначення хімічного складу фосфатів, що використовуються у харчових технологіях, застосовані різні методи хімічного аналізу: потенціометричний (рН-тирування), хроматографічний, колориметричний (молекулярна абсорбція) та полуменево-фотометричний (атомна емісія). Тільки комбінація цих методів дає змогу одержати достовірні результати щодо хімічного складу харчових добавок.

Література

1. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. – М.: ДеЛи принт, 2003. – 436 с.

2. Дроков В.Г. Способ определения ортофосфорной кислоты и ее солей в присутствии полифосфорных кислот и их солей. Авт. свид. SU №1326991, от 01.04.87.
3. Методы анализа фосфатного сырья и кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 728 с.
4. Паронян В.Х. Технология жиров и жирозаменителей. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с.
5. Подрушняк А.Е., Цапко Е.В., Волощенко З.Л. Макаrchук Т.Л., Прохоренкова Н.И., Коваль А.В., Кравцова Ю.В. Проблемы регламентации фосфорсодержащих пищевых добавок и интерпретации их анализа.// Проблеми харчування. – 2005.- №2.-С. 10 – 20.
6. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, «Наука и техника», 1989. – 536 с.
7. Росивал Л., Энгст Р., Соколай А. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах: Пер. с нем. – М.: Лег.и пищ. пром-сть, 1982. – 264 с.
8. Фосфор в окружающей среде. Под ред. А.Битона, Дж.Спенсера и Д.Митчела. – М.: Мир, 1977. – 760 с.