

Область техники

Настоящее изобретение относится к новому способу озонной обработки растительных материалов, включающих, более конкретно, пшеницу, другие злаки и бобовые культуры. Этот способ озонной обработки можно осуществить, в частности, с целью производства так называемой «технологичной» муки из зерна мягкой пшеницы. Это мука, физические и/или химические свойства которой подобраны так, чтобы они удовлетворяли определенным критериям, необходимым для ее последующего использования в хлебопекарной и кондитерской промышленности. Этот способ можно также осуществить с целью производства манной крупы и макаронных изделий из зерна твердой пшеницы.

Предшествующий уровень техники

Многие физические и химические свойства особенно важны для муки, используемой в промышленности, связанной с кулинарной обработкой зерновых культур. Эти свойства очень желательны не только потому, что они обеспечивают легкость использования и низкие расходы, связанные с промышленным технологическим процессом, но и из-за того качества, которое они придают рассматриваемому продукту.

Эти свойства, более конкретно, должны удовлетворять следующим потребностям.

а) Производители замороженных хлебных изделий используют все более быстрые процессы замешивания, для которых необходима мука с повышенной гидратацией.

б) Механические свойства теста, полученного из муки, должны иметь определенные характеристики, которые имеют решающее значение для формования и структуры продукта, полученного после выпекания. Этими основными характеристиками являются упругость, растяжимость, толерантность и пористость во время подъема теста.

Упругость и растяжимость относятся к тесту, предназначенному для традиционного хлебопечения, и оказывают важное влияние на подъем теста и структуру хлеба после выпечки, а также на обрабатываемость в ходе процессов замешивания и формования.

Толерантность - это способность теста адаптироваться к различным технологическим процессам.

Пористость относится, главным образом, к так называемым английским и галуэским кексам «с высоким отношением упругости к растяжимости», где образующаяся альвеолярная структура имеет основное значение для брожения и поведения в процессе выпечки (непрерывное и равномерное увеличение объема без опадания после выпечки).

в) Желательно инактивировать некоторые ферменты, в норме присутствующие в муке, с одной стороны, для регулирования реакций, в которых образуются окрашенные субстраты, и, с другой стороны, для того, чтобы улучшить общие свойства сохраняемости продукта. В частности, ферментами, участвующими в образовании цвета хлебного мякиша, являются полифенолоксидаза и липоксигеназа. Что касается свойств сохраняемости и, в частности, окисления липидов (причины прогорклости), то здесь основным ферментом, участвующим в процессе, является липаза.

На современном уровне техники описано много способов обработки, которые дают возможность удовлетворить один или несколько критериев, требуемых от муки. Однако эти способы применялись преимущественно к муке, а не к немолотому зерну.

Так, для обработки муки с целью придания ей специфических свойств использовали хлор и его производные, более конкретно - диоксид хлора, а также бром и его производные. Эти виды обработки использовали, главным образом, в Соединенных Штатах Америки, Великобритании и скандинавских странах. Эти способы, хотя они и очень полезны для промышленных производителей продуктов типа «английских кексов» и «галуэских кексов», в настоящее время являются субъектами юридического запрета, в частности в Европе. Поэтому производители этих продуктов вынуждены искать другие решения из-за непригодности стандартной муки из мягкой пшеницы для производства их продуктов.

Для адаптации муки к некоторым технологическим процессам мукомолы обычно используют определенные добавки, чтобы модифицировать поведение теста, полученного из стандартной муки. Например, добавление амилаз может привести к увеличению объема продукта, полученного после выпечки, к лучшей гидратации муки во время смачивания и замешивания теста и к замедлению очерствения готового продукта, эти характеристики непосредственно связаны с частичным гидролизом крахмала муки с участием амилаз.

Сходным образом, добавление к муке аскорбиновой кислоты дает возможность повысить упругость теста.

Однако часть потребителей настойчиво требует снижения количества добавок в муке. Соответственно, использование амилаз и аскорбиновой кислоты, хотя оно и позволяет улучшить некоторые физико-химические свойства, не может быть признано полностью удовлетворительным.

Новым типом обработки, не основанным на включении добавок, является тепловая обработка. Тепловые обработки дают возможность инактивировать клейковину, то есть предотвратить образование клейковинной сети. Эти способы также модифицируют крахмал посредством его пептизации в большей или меньшей степени. Поэтому они дают возможность регулировать некоторые физические и химические свойства муки.

Однако тепловые обработки не являются идеальным решением для удовлетворения требований по-

требителей муки, поскольку они обладают различными недостатками, которые мешают их оптимальному использованию для рассматриваемых прикладных задач. В частности, они потребляют большое количество энергии и с трудом позволяют равномерную обработку во всей массе обрабатываемой муки (существование градиента температуры в массе муки во время обработки). Поэтому производство муки для промышленности, связанной с кулинарной обработкой злаков, связано с множеством проблем, абсолютно удовлетворительного решения которых не обеспечивает ни один из ранее описанных способов.

Сущность изобретения

Авторами настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что обработка немолотого зерна пшеницы озоном при определенных условиях представляет собой весьма удовлетворительное решение этих проблем, так как обеспечивает муку, удовлетворяющую многим желательным критериям физических и химических свойств, и одновременно обеспечивает такое бактериологическое и санитарное качество муки, которое не могут обеспечить уже существующие способы.

Как будет разъяснено ниже, исследования авторов изобретения продемонстрировали, что условия озонной обработки согласно настоящему изобретению обеспечивают возможность проникновения озона в сердцевину тканей и даже в клетки немолотого растительного материала, в котором эти структуры (ткани, клетки) являются неповрежденными.

Поэтому в этих условиях озон может непосредственно реагировать с биомолекулами, содержащимися в этих тканях и клетках, причем такие реакции не происходят в немолотых растительных материалах, обрабатываемых озоном с использованием способов, ранее описанных в соответствии с существующим уровнем техники.

Исследования, представленные в настоящем описании изобретения, относятся, прежде всего, к озонной обработке зерна пшеницы. Однако предусмотрено и применение представленного в данной работе способа к растительным материалам, отличающимся от пшеницы. Растительные материалы, которые могут быть использованы в данном способе, включают зерно злаков, отличающихся от пшеницы, таких как кукуруза, ячмень, рожь и тритикале. Предусмотрено также применение этого способа к растительным материалам, включающим бобовые растения, такие как соя, горох, цератония и гуар, а также к другим видам растений, таким как лен и крестоцветные (Cruciferae) (капуста, рапс, горчица). В случае бобовых растений модификация белков внутри тканей или клеток может принести производственную пользу после экстракции специфических продуктов, содержащих модифицированные белки.

Согласно первому аспекту изобретения, объектом данного изобретения является способ озонной обработки немолотых растительных материалов, который включает, по меньшей мере, следующие стадии:

а) предварительное увлажнение растительного материала посредством добавления определенного объема воды;

б) фаза покоя увлажненного растительного материала;

в) действие озона на растительный материал,

при этом способ характеризуется тем, что фаза покоя имеет продолжительность, большую или равную 1 дню, тем, что озонная обработка производится с использованием сухого озонсодержащего газа, и тем, что он включает дополнительное увлажнение, осуществляемое одновременно с воздействием озона или не более чем за 10 мин до него в условиях, которые обеспечивают возможность добавить к растительному материалу от 3 до 10 мас.%, а предпочтительно от 3 до 5 мас.%, воды в пересчете на сухую массу материала.

Соответственно, было обнаружено, что для достижения желаемой цели должны быть соблюдены следующие два условия, которые и составляют новизну данного способа:

1) Между предварительным увлажнением растительного материала, подлежащего обработке, и озонной обработкой должна существовать фаза покоя, имеющая продолжительность, по меньшей мере, 1 день.

2) Во время озонной обработки к материалу следует добавить дополнительное количество воды, это количество составляет от 3 до 10 мас.% в пересчете на сухую массу материала.

В частном случае растительный материал предпочтительно содержит зерно мягкой или твердой пшеницы.

Краткое описание графических материалов

Изобретение станет более понятным из последующего пояснительного описания со ссылками на прилагаемые рисунки, где

фиг. 1 демонстрирует гистологический срез зерна пшеницы на периферии, на котором изображены 3 основных слоя (перикарпий, алейроновый слой и эндосперм), и упрощенные механизмы действия озона в зависимости от использованного способа обработки - сухого или влажного;

фиг. 2 демонстрирует влияние дозы озона на альвеограмму, полученную на альвеографе Шопена-Дюбуа, все остальные параметры процесса во всех случаях были одинаковыми.

Кривая, обозначенная цифрой 1, соответствует тесту из стандартной, сбалансированной муки, не обработанной озоном.

Кривая, обозначенная цифрой 2, соответствует тесту, полученному из муки, произведенной из зер-

на, предварительно обработанного озоном, и имеющему большую упругость и меньшую растяжимость по сравнению с тестом, обозначенным цифрой 1.

Кривые 3 и 4 соответствуют альвеограммам теста, полученного из муки, произведенной из зерна, которое предварительно было обработано увеличенной дозой озона, и/или увлажнение которого варьировали. Эти кривые иллюстрируют действие озона на параметр упругости и на параметр растяжимости.

Кривая 5 соответствует тесту, полученному из так называемой «технологичной» муки, произведенной из зерна, которое было обработано озоном в оптимальных для модификации белка условиях. Кривая 5 особенно хорошо соответствует теоретическим кривым, требующимся для производства так называемых «английских кексов» с «высоким отношением упругости к растяжимости». Эта кривая соответствует максимальной упругости, равной или большей 150 единиц, и минимальной растяжимости.

Фиг. 3 иллюстрирует влияние доли раздробленного зерна на изменение отношения P/L , полученного с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа. Для этого авторы настоящего изобретения дробили переменный процент зерна, добавляли эти зерна к нераздробленному зерну, а затем обрабатывали смесь постоянными дозами озона. Муку, полученную после размола, исследовали с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа, и рассчитывали отношение P/L .

Фиг. 4 иллюстрирует влияние озонной обработки на вязкость раствора, содержащего муку, при точно определенной концентрации твердых веществ, как функцию времени, и в зависимости от процесса повышения температуры, стабилизации температуры и последующего охлаждения.

На этом рисунке изображены две кривые, соответствующие нормальной, необработанной муке и муке, обработанной согласно параметрам, описанным в настоящей работе.

Фиг. 5 демонстрирует влияние pH воды, использованной для дополнительного увлажнения, на вязкость муки, полученной из зерен, обработанных в процессе глубокого действия, эта вязкость была исследована с использованием RVA-способа (быстрого анализа вязкости) аналогично экспериментам, представленным на фиг. 4.

Кривые, отражающие изменение вязкости, относятся к двум характерным вариантам мягкой пшеницы, вариант 1 - это мягкая пшеница типа Курто, т.е. сильная пшеница, а вариант 2 соответствует пшенице типа Шанго, то есть обычной мягкой пшенице, пригодной для хлебопечения. Контроль соответствует смешанной пшенице, используемой для стандартного хлебопечения.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В предыдущей заявке на патент, опубликованной под № WO 01/43556, авторы настоящего изобретения уже описали применение озона для обработки зерна мягкой пшеницы для производства муки.

В вышеуказанной заявке на патент описана камера для обработки зерна озоном, которую можно использовать в рамках настоящего изобретения. Однако в вышеуказанной предыдущей заявке на патент не были проведены или предложены исследования, относящиеся к эффектам, получаемым за счет продолжительного периода покоя между предварительным увлажнением и обработкой озоном, и исследования, относящиеся к воздействию добавления «дополнительной» воды во время обработки озоном.

Авторы настоящего изобретения предлагают следующее объяснение результатов, полученных ими при осуществлении способа согласно настоящему изобретению, хотя их не следует интерпретировать как ограничивающие область применения настоящего изобретения.

Типичный способ озонирования, который может быть проведен специалистами в данной области техники, осуществляющими способ, описанный в заявке на патент WO 01/43556, в благоприятном диапазоне значений, в котором озон используется, в частности, для обеспечения санитарной и бактериологической безопасности, приводит к поверхностному действию озона на зерно. Теперь, в рамках настоящего изобретения, озон может вызывать модификации в глубине зерна пшеницы. Проникновение озона к сердцевине зерна за счет преимуществ конкретных условий согласно настоящему изобретению обеспечивает этой реактивной молекуле возможность действовать на белки (клейковину), крахмал, ферменты и пентозаны. Эффекты озона на поверхности и внутри зерен пшеницы могут быть обобщены с помощью фиг. 1. Фиг. 1 представляет собой гистологический срез зерна пшеницы на периферии, на котором изображены 3 основных слоя (перикарпий, алейроновый слой и эндосперм) и упрощенные механизмы действия озона в зависимости от того, какой использован способ обработки - сухой или влажный.

Сухой способ соответствует обработке озоном зерна пшеницы, содержание влаги в котором соответствует естественной влажности при сборе урожая или хранении зерна (влажность от 13 до 15% в пересчете на общую массу). В этом случае озон преимущественно действует на периферии зерна и поэтому оказывает поверхностное действие (реакция со всеми химическими или органическими соединениями, присутствующими на вышеуказанной поверхности). Проникновение озона внутрь зерна очень мало.

Влажный метод соответствует обработке озоном зерна пшеницы, которое было подвергнуто дополнительной гидратации в соответствии с результатами и параметрами обработки способа, описанного в данной работе. В этом случае озон оказывает глубокое действие, реагируя с компонентами трех слоев, описанных выше.

Авторы полагают, что, чем больше период покоя, то есть время, проходящее между предварительным увлажнением и фазой обработки озоном (также называемое «временем кондиционирования»), тем большее количество влаги проникает в зерно, расширяет микропоры и открывает каналы для быстрого

обмена и для проникновения озона внутрь зерна.

Расширение этих микропор (см. фиг. 1) имеет первостепенное значение для развития химических реакций, вызываемых озоном внутри зерна. Расширение микропор, образование реактивных каналов и присутствие влаги, а, следовательно, микропленки воды внутри этих пор благоприятствуют обмену между газом и твердым телом и глубокому действию озона на зерно.

Авторы настоящего изобретения установили, что 24-часовой период покоя между фазой предварительного увлажнения и фазой обработки озоном является минимальным периодом, который достаточен для большинства целевых прикладных задач. Однако этот период может быть изменен в соответствии с сортами пшеницы или качеством пшеницы, подлежащей обработке.

Параллельно этому, исследования авторов настоящего изобретения показали, что добавление воды к зерну во время фактической озонизации или не более чем за 10 мин до этого имеет большое значение для действия озона на сердцевину зерна.

Природа пшеницы, в сочетании с ее сортовыми различиями, такова, что строение периферических слоев у различных сортов разное, что обуславливает различную кинетику проникновения воды у различных сортов.

Способ согласно настоящему изобретению также превосходно подходит для производства продуктов посредством размола зерна твердой пшеницы (манной крупы или муки).

Авторы настоящего изобретения, по существу, неожиданно открыли, что обработка озоном согласно настоящему изобретению ценна не только для зерна мягкой пшеницы, но и для зерна твердой пшеницы. Линия продуктов из твердой пшеницы сталкивается с многочисленными проблемами, которые отличаются от проблем, влияющих на линию продуктов из мягкой пшеницы, и для которых еще не найдено абсолютно удовлетворительных решений.

а) Твердая пшеница очень сильно загрязнена микотоксинами и, в частности, DON (дезоксиниваленоном), это загрязнение обусловлено сродством грибов рода *Fusarium* к твердой пшенице.

б) Определенные проблемы связаны с регулированием цвета манной крупы:

1) нормальный желтый цвет манной крупы может осветляться под действием природной липоксигеназы, что приводит к неприятию потребителем этих осветленных манных круп,

2) с другой стороны, РРО (полифенолоксидаза), которая, как и липоксигеназа, присутствует в твердой пшенице в естественных условиях, имеет тенденцию придавать манной крупе коричневую окраску, что опять-таки приводит к ее неприятию потребителем.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что обработка твердой пшеницы озоном дает возможность производить муку и манную крупу, в которых ингибирование липоксигеназы и полифенолоксидазы обеспечивает максимальную сохранность желтого цвета, требуемого от манной крупы, и позволяет полностью исключить возможность последующего приобретения коричневого цвета. Естественно, что, чем больше способность озона проникать внутрь зерна, тем большим будет ингибирование этих ферментов.

Подробное описание способа согласно настоящему изобретению

Далее будут определены условия, при которых посредством обработки зерна пшеницы может быть произведена мука с желаемыми физическими и химическими свойствами.

После уборки урожая и хранения зерно пшеницы имеет естественное содержание влаги от 13 до 15%, в зависимости от климатических условий во время сбора урожая. Содержание влаги в зерне можно измерить различными способами, хорошо известными специалистам в данной области техники, включая, например, автоматические NIR-анализы (анализы в ближней инфракрасной области спектра).

Первой стадией производства муки является так называемая стадия предварительного увлажнения, которую специалисты в данной области техники называют «кондиционированием». Целью этой стадии, которой обязательно предшествуют стадии очистки и удаления пыли и инородных тел, например посредством продувки, просеивания и т.п., является увеличение содержания влаги в зерне примерно до 16-18%. В общем, вода, добавляемая в рамках предварительного увлажнения зерна перед озонной обработкой, дает возможность увеличить содержание влаги в зерне предпочтительно на 3-5% в пересчете на сухую массу зерна. Предварительное увлажнение придает зерну определенные свойства, как во время озонной обработки, так и во время размола.

Предварительное увлажнение производят с использованием источника воды, предпочтительно питьевой воды. Вода, используемая для предварительного увлажнения, предпочтительно должна быть свободна от окислителей, так что нет необходимости использовать озонированную воду, как рекомендовано в публикации международной заявки WO 01/43556.

После предварительного увлажнения зерно оставляют на так называемую «фазу покоя» перед озонной обработкой. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что эта фаза покоя должна длиться, по меньшей мере 1 день. На самом деле было обнаружено, что недостаточно длительный период покоя, короче примерно 24 ч, не позволяет озону во время обработки достичь сердцевины зерна, а значит и вызывать желаемые эффекты. Период покоя фактически оказывает прямое влияние на проникновение влаги и, вследствие этого, на последующее действие озона внутри зерна. Модулирование этого периода модулирует и воздействие озона.

Хотя способ согласно настоящему изобретению допускает технически приемлемые результаты при периодах покоя, превышающих 72 ч, забота об обеспечении экономически эффективного использования реактора приводит к тому, что выбирают период покоя, меньший или равный 72 ч. Поэтому период покоя предпочтительно должен находиться в диапазоне между 1 и 3 днями. Особо предпочтительно, чтобы период покоя в способе согласно настоящему изобретению находился в диапазоне между 36 и 48 ч.

После фазы покоя зерно подвергают специфической обработке, при которой они подвергаются действию озона в реакторе с непрерывным перемешиванием, как описано в публикации международной заявки WO 01/43556.

Преимущественно, используемый в данном случае газ будет сухим озонсодержащим газом с точкой росы между -60 и -80°C . Этот газ может быть получен стандартными методами из газов-носителей, которыми могут быть атмосферный кислород, чистый кислород или смесь этих двух газов. Сухой озонсодержащий газ-носитель может быть получен из сухого источника кислорода с помощью озонизатора.

Используемое количество озона лежит в диапазоне от 6 до 20 г/кг зерна и предпочтительно в диапазоне от 7 до 13 г/кг зерна. Естественно, что точное количество зависит от природы пшеницы и ожидаемых результатов.

Если используется газ-носитель, концентрация озона в газе-носителе в типичном случае составляет от 60 до 200 г/м³ при нормальных условиях (760 мм рт.ст. и 0°C), и предпочтительно от 80 до 140 г/м³ при нормальных условиях (760 мм рт.ст. и 0°C).

Давление озонсодержащих газов-носителей в реакторе во время обработки в типичном случае лежит в диапазоне от 200 до 1100 мбар, и предпочтительно в диапазоне от 600 до 800 мбар.

Специалисты в данной области техники могут выбрать подходящее время воздействия для озонной обработки в зависимости от концентрации и давления озона в реакторе. Это время обычно составляет порядка от 30 до 60 мин.

Авторы настоящего изобретения наблюдали, что во время воздействия озона на зерно, к зерну следует добавить некоторое количество так называемой «дополнительной» воды. Это количество воды составляет от 3 до 10% и предпочтительно от 3 до 5% в пересчете на сухую массу зерна. Количество использованной воды можно определить с помощью массового расходомера или другими способами, хорошо известными специалистам в данной области техники. С учетом того, что эффектом стадии предварительного увлажнения является повышение содержания влаги в зерне до значения, предпочтительно лежащего в диапазоне от 16 до 18%, эффектом добавления «дополнительной» воды будет увеличение содержания влаги в зерне до значения, предпочтительно лежащего в диапазоне от 19 до 28%, и особо предпочтительно от 19 до 23%.

Воду, используемую для так называемого «дополнительного» увлажнения, предпочтительно добавлять в форме аэрозоля, состоящего из очень мелких капелек и распыляемого под давлением на зерна в герметичной камере, которой может быть сам реактор, используемый для обработки, или соединенное с ним устройство. Во время этой фазы дополнительного увлажнения массу зерна следует перемешивать так, чтобы образующаяся на зернах пленка жидкости была однородной и вступала в контакт со всеми зернами.

Предпочтительно добавлять «дополнительную» воду к зерну одновременно с действием на него озона. «Одновременно» следует понимать как то, что воду добавляют во время фактической реакции с озоном. Альтернативно, воду можно добавлять за некоторое время до поступления озона в реактор, это время должно составлять не более 10 мин и предпочтительно от 2 до 3 мин до начала подачи озона.

В особо предпочтительном примере осуществления настоящего изобретения вода, используемая для дополнительного увлажнения, содержит модификатор pH.

Авторы настоящего изобретения фактически открыли, что изменение pH воды, используемой для дополнительного увлажнения, является особенно ценным способом модулирования желательных физико-химических свойств муки, полученной после обработки зерна в способе согласно настоящему изобретению. Так, использование вещества для доведения pH до базового уровня в диапазоне от 8 до 12 обычно дает возможность повысить упругость теста. В этом случае воду, используемую для дополнительного увлажнения, можно сделать щелочной с помощью основания, которое разрешено для применения в контексте пищевых сельскохозяйственных продуктов, например гидроксида натрия, карбоната натрия или бикарбоната натрия пищевого качества.

Также может быть полезным иметь тесто с меньшей упругостью: авторы настоящего изобретения показали, что в данном случае особенно полезно использование для дополнительного увлажнения воды с pH в диапазоне от 3 до 6. Кислотами для получения такого pH, которые разрешены для применения в секторе сельскохозяйственных пищевых продуктов, являются, например, лимонная кислота, уксусная кислота или любая слабая кислота пищевого качества.

Способы измерения физических и химических свойств муки, полученной после озонной обработки

Для того чтобы подтвердить значение способа, который описан в данной работе, авторы использовали и усовершенствовали несколько способов измерения физических и химических свойств, которые обеспечили возможность оценить пригодность муки, полученной для использования в процессах производства продуктов для потребления людьми в промышленности, связанной с кулинарной обработкой

злаков. Соответственно:

1) Механические свойства теста во время его брожения (растяжимость, упругость, разбухание) и во время выпекания (пористость, оседание при охлаждении) оценивались с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа.

2) Изменение вязкости раствора, содержащего муку, во время тепловой обработки с последующим охлаждением было изучено с помощью так называемого RVA-способа (быстрого анализа вязкости); для этой цели можно использовать и другие средства измерения, в частности вискозиметр Брабендера.

3) Изменение цвета мякиша продуктов, полученных из муки, с течением времени оценивали путем сравнения с цветом свежих контрольных продуктов.

4) Срок хранения в присутствии воздуха муки, полученной после обработки зерна пшеницы озоном согласно настоящему изобретению, исследовали посредством определения содержания жирных кислот.

5) Способы химического анализа были использованы также для контроля за биохимическими изменениями в зерне. В частности, контролировали содержание мальтозы в зерне и измеряли образование MDA (малонового диальдегида). Появление мальтозы является показателем, отражающим гидролиз крахмала. Естественная концентрация мальтозы в зерне порядка 300 мг/100 г зерна и содержание мальтозы, значительно превышающее эти значения, отражает уровень метаболизма крахмала. С другой стороны, содержание MDA коррелирует с активностью ферментов, участвующих в окислительных процессах.

Примеры параметров озонной обработки зерна пшеницы приведены в табл. 1. Пять партий зерна пшеницы были обработаны озоном, при этом варьировали различные параметры процесса, в частности длительность периода покоя, количество дополнительно добавленной воды и pH этой воды. Результаты измерения вязкости, альвеограммы и другие измерения приведены для каждого набора параметров способа. Также приведены результаты сравнения с пробой пшеницы, которая не проходила озонирование.

Исследовавшиеся пробы пшеницы были смесями различных сортов пшеницы, которые широко используются в хлебопекарной промышленности. В других сериях экспериментов были обработаны превосходные чистые сорта, пригодные для хлебопечения; в этом идеальном случае авторы настоящего изобретения получили результаты такого же рода, как и приведенные ниже.

Таблица 1

Примеры продуктов, на которых были проведены измерения

Параметры обработки	Контроль	Обработка 1	Обработка 2	Обработка 3	Обработка 4	Обработка 5
% дополнительно добавленной воды, в пересчете на сухую массу зерна						
2%		X			X	
4%			X	X		X
Период покоя						
24 часа		X				X
48 часов			X	X	X	
Доза O ₃ в г/кг зерна						
3		X				
5					X	
10			X			X
pH дополнительной воды						
12			X			
4				X		
7		X			X	X
Давление озона в реакторе						
350 мбар		X			X	X
800 мбар			X	X		
Проведенные измерения						
Вязкость RVA-способом						
Пик	150	170	215	190	200	210
Плато	170	185	255	210	225	240
Альвеограмма Шопена-Дюбуа						
P (мм водного столба)	64	70	97	100	83	93
L (мм)	85	79	26	23	68	40
P/L	0,75	0,89	3,73	4,35	1,22	2,33
W (10 ⁻⁴ J)	187	186	124	104	178	148
Содержание амилазы (мг/100 г)	220	2120	957	788	1316	1043
MDA (окисление липидов в мкг/100 г)	590	560	450	490	470	430

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1. Воздействие дозы озона на результаты измерений с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа.

Исследования с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа - это анализ, основанный на следующих наблюдениях: когда тесто поднимается, внутри него формируется множество мелких пузырьков диоксида углерода (CO₂), образующих альвеолы, которые варьируют по размеру и числу в зависимости от пластически-эластических свойств удерживающей их клейковины.

Поэтому эксперимент состоит в искусственном воспроизведении этого явления посредством воздействия воздуха под давлением на образец теста дискообразной формы при точно определенных условиях (время воздействия, температура, гидратация) с целью измерения его растяжимости.

Прибор регистрирует график, который можно интерпретировать следующим образом:

высота кривой, которая отражает максимальное давление воздуха P в тесте, определяет сопротивление клейковины ее деформации. Она (высота кривой) отражает упругость теста. Чем больше значение P , тем большее сопротивление удлинению оказывает тесто, и в экстремальном случае оно сокращается;

длина кривой, L , определяет время, в течение которого клейковина может быть деформирована без образования пластической деформации. Длина L отображает растяжимость. Чем больше значение L , тем легче тесто растягивается, не разрываясь. Это значение связано с увеличением объема пузырьков G ;

W (площадь под кривой) соответствует работе деформации в пересчете на один грамм теста. Она отражает «хлебопекарную способность»;

отношение P/L отображает соотношение между упругостью P и растяжимостью L клейковины.

Считается, что в первом приближении измерения с помощью альвеографа относятся к белкам. Известно, что при перемешивании муки в присутствии воды захватывается атмосферный кислород. Он окисляет белки, содержащиеся в муке (клейковину) и приводит к образованию временных белковых агрегатов, что приводит к образованию сети, механически укрепляющей тесто и придающей ему стабильность во время подъема.

Фиг. 2 иллюстрирует влияние дозы озона на альвеограмму, полученную с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа, все остальные параметры процесса поддерживались постоянными.

Видно, что отношение P/L (где P - давление, действующее на тесто, а L - удлинение теста) равномерно возрастает с увеличением использованной дозы озона. Кривая, обозначенная цифрой 1, соответствует стандартной, хорошо сбалансированной муке, не обработанной озоном.

При использовании малых доз озона тесто становится более вязким. Поэтому кривая, обозначенная цифрой 2, соответствует тесту, полученному из муки, произведенной из зерна, предварительно обработанного озоном, и имеющему большую упругость и меньшую растяжимость, чем тесто, соответствующее кривой обозначенной цифрой 1. Следует указать, что эта модификация альвеограммы очень сходна с модификацией, полученной при добавлении аскорбиновой кислоты. В этой связи очень интересно отметить, что предварительная обработка зерна озоном дает возможность отказаться от добавления аскорбиновой кислоты перед замешиванием теста и, тем самым, соблюсти вышеуказанное пожелание об исключении использования добавок.

Кривые 3 и 4 соответствуют альвеограммам теста, полученного из муки, произведенной из зерна, которое было предварительно обработано увеличенной дозой озона, и/или у которого варьировали увлажнение. Эти кривые превосходно отражают действие озона на параметр упругости и на параметр растяжимости. При более высокой дозе озона тесто становится более упругим, но и слегка пористым. В этом случае обеспечивается повышение стабильности при выпекании так называемых английских и генуэзских кексов с «высоким отношением упругости к растяжимости» - критерий, к которому стремятся промышленники.

При очень высокой дозе озона альвеограмма утрачивает плато и асимметрию и принимает форму пика, сходную с графиками, полученными в случае хлорированной муки.

Кривая 5 соответствует тесту, произведенному из так называемой «технологичной» муки, полученной из зерна, предварительно обработанного озоном в оптимальных для модификации белков условиях. Кривая 5 специфически соответствует теоретическим кривым, требующимся для производства так называемых английских кексов с «высоким отношением упругости к растяжимости». Для этой кривой характерна максимальная упругость, равная или превышающая 150 единиц, и минимальная растяжимость. В этом последнем случае клейковина, модифицированная озоном, обладает очень низкой растяжимостью и одновременно высокой пористостью. Эта характеристика обеспечивает ее нейтральность при производстве продуктов, содержащих много сахара, других белков и жиров, и позволяет избежать избыточного увеличения объема во время выпекания с последующим опаданием при охлаждении. Из такой муки получают кексы, которые «поднимаются» более медленно, сохраняют свою форму после брожения и не «оседают» после охлаждения.

Пример 2. Определение мальтозы, образующейся при гидролизе крахмала.

Авторы настоящего изобретения наблюдали, что в результате озонной обработки зерна пшеницы согласно настоящему изобретению до тех пор, пока озон проникает внутрь зерна, происходит слабый гидролиз крахмала. Этот гидролиз крахмала может отображаться появлением в анализах мальтозного пика.

Мальтозу определяют в качестве части общего определения сахаров. Сахара разделяют на полимерной ионообменной колонке, оптимизированной для анализа сахаров, эта колонка работает при щелочном pH сахара, pK_a которых варьирует в диапазоне от 12 до 14, находятся в анионной форме и избирательно реагируют с аминокгруппами смолы.

Принцип определения состоит в электрохимической реакции окисления: возникающий электрический ток пропорционален концентрации сахара.

Мелибиозу используют в качестве внутреннего стандарта для компенсации вариаций электрохимических реакций, обусловленных вариациями подвижной фазы, температуры и природы инжескированной пробы.

Содержание мальтозы в обработанной пшенице сравнивали с содержанием мальтозы в контрольной пшенице. Естественная концентрация мальтозы в зерне необработанной пшеницы - порядка 300 мг/100 г зерна. Это содержание мальтозы может достигать максимального значения, равного 2000 мг/100 г зерна, после озонной обработки в условиях, описанных в предыдущих параграфах. Появление этого пика указывает на уровень метаболизма крахмала. Озонная обработка в оптимальных условиях, открытых авторами настоящего изобретения, обычно приводит к гидролизу крахмала, соответствующему изменению массы крахмала примерно на 1-5% и предпочтительно примерно на 3%. Гидролиз крахмала создает достаточное количество мальтозы для обеспечения размножения дрожжей и, вследствие этого, дает возможность исключить добавление амилазы.

Пример 3. Исследование озонной обработки гомогенных партий пшеницы, содержащих искусственно увеличенную долю раздробленных зерен.

Авторами настоящего изобретения были составлены гомогенные партии пшеницы, в которых доля раздробленных зерен перед озонной обработкой была искусственно увеличена (посредством механического воздействия). Доля раздробленных зерен вначале была увеличена для исследовательских целей, но изменение доли раздробленных зерен может также быть промышленно применимым способом регулирования физических и химических свойств муки, полученной способом согласно настоящему изобретению.

С научной точки зрения, поскольку содержимое раздробленных зерен находится в прямом контакте с озоном, а не внутри зерна во время его обработки, то их (раздробленных зерен) использование обеспечивает лучшее понимание природы реакций, вызываемых озоном.

Обработанное озоном зерно, в котором была увеличена доля раздробленных зерен, размалывали в ходе мукомольного процесса, то есть раздробленные зерна и неповрежденные зерна размалывали совместно, и получали альвеограмму для расчета значения P/L в полученной муке. Пример изменения отношения P/L, вызванного изменением доли раздробленных зерен, приведен на фиг. 3.

Фиг. 3 отражает влияние доли раздробленных зерен на изменение отношения P/L, полученного с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа. Для этого дробили различный процент зерен, добавляли эти зерна к нераздробленным зернам, а затем обрабатывали смесь постоянными дозами озона. Муку, полученную после размола, исследовали с помощью альвеографа Шопена-Дюбуа и рассчитывали отношение P/L.

Авторы наблюдали, что наклон графика очень сильно зависел от использованного сорта пшеницы. Анализ графика № 3 допускает следующие интерпретации:

- при доле раздробленных зерен, равной 0% (без учета треснувших зерен или очень малоповрежденных зерен, количество которых невозможно оценить), изменение P/L равно примерно 0,5, что меньше, чем можно получить после добавления 100 мг аскорбиновой кислоты на кг муки для одного и того же сорта пшеницы. Следующие четыре точки соответствуют:

P/L = 3	Доля раздробленных зерен: 7,6%
P/L = 3,9	Доля раздробленных зерен: 11,3%
P/L = 5,6	Доля раздробленных зерен: 17,0%
P/L = 6,4	Доля раздробленных зерен: 19,5%

Эту кривую можно интерпретировать следующим образом:

раздробленные зерна обеспечивают озону прямой доступ и способствуют химическим реакциям между озоном и белками. Если производится и гидратируется тесто, то клейковинная сеть, предварительно окисленная озоном, имеет большую упругость, что объясняет увеличение значения P/L с ростом процентного содержания раздробленных зерен;

раздробленные зерна обеспечивают озону прямой доступ и способствуют химическим реакциям между озоном и крахмалом. Вследствие этого, меньше воды доступно для белков, что линейно увеличивает упругость клейковинной сети. Так как озон способствует абсорбции воды крахмалом во время замешивания теста, относительная гидратация клейковины в случае озонной обработки снижается, что приводит к большому отношению P/L.

Пример 4. Исследование изменения вязкости растворов муки с течением времени.

Авторы настоящего изобретения открыли, что для оценки физических и химических свойств муки полезно исследовать изменение вязкости водных растворов муки с течением времени.

Фиг. 4 иллюстрирует влияние озонной обработки на вязкость раствора, содержащего муку при точно определенной концентрации твердых веществ, как функцию времени и в соответствии с процессом повышения температуры, ее стабилизации и последующего охлаждения.

На этом рисунке изображены две кривые, соответствующие нормальной, необработанной муке и муке, обработанной в соответствии с параметрами, описанными в настоящей работе.

Кривая, помеченная словом «температура», отражает изменения температуры, которым подвергается проба, содержащая муку, во время анализа. Крайний левый отрезок температурной кривой соответствует температуре в начале анализа, т.е. комнатной температуре (примерно 20°C), а второй отрезок кривой соответствует постепенному повышению температуры анализируемой пробы до максимальной температуры, равной 90°C. Плато, которое образует третий отрезок кривой, соответствует постоянной температуре пробы во время измерения вязкости. Четвертый снижающийся участок кривой соответствует

выделению тепла и снижению температуры пробы при контролируемом охлаждении до равновесного значения, превышающего комнатную температуру (примерно 25°C).

Кривые, полученные для нормальной муки и обработанной муки, соответствуют результатам измерений вязкости, выраженным в RVA-единицах; отметим, что одна RVA-единица равна 10 сП.

Из этих кривых видно, что обработка зерна озоном перед размолотом значительно увеличивает вязкость соответствующих растворов муки. Это повышение вязкости вызвано действием озона на крахмал и, по-видимому, также на некоторые амилазы.

Эти кривые отчетливо демонстрируют, что озон проникает глубоко внутрь зерен и реагирует с компонентами эндосперма (в данном случае, с крахмалом).

Фиг. 4 дает возможность сравнить муку, обработанную способом согласно настоящему изобретению, с нормальной мукой; оба вида муки анализировали посредством процедуры под названием RVA (быстрый анализ вязкости). Рисунок показывает не только то, что кривая изменена, но и то, что, в частности, конечная вязкость обработанной муки значительно больше, чем вязкость необработанной муки. Можно признать, что, по меньшей мере частично, изменения профилей вязкости растворов муки являются результатом модификаций крахмала. С одной стороны, озон может приводить к поперечной сшивке крахмала, следствием чего является прямое увеличение вязкости. С другой стороны, озон ингибирует амилазу, фермент, гидролизующий крахмал.

Поскольку озон проникает внутрь зерна, он может действовать на ферменты, которые преимущественно запасаются в алейронном слое (см. фиг. 1). Модификация амилазы озоном приводит к изменению конформации амилазы и к ингибированию значительной процентной доли ее активности. Это ингибирование амилазы было также продемонстрировано с помощью так называемого метода «времени падения по Хадбергу».

Пример 5. Воздействие озона на полифенолоксидазу, липазу и липоксигеназу.

Авторы изобретения наблюдали также, что в условиях, определенных в рамках настоящего изобретения, озон ингибирует и другие ферменты, кроме амилазы. Прямым следствием ингибирования полифенолоксидазы, липазы и липоксигеназы озоном является влияние на цвет мякиша продуктов, полученных из муки, произведенной из зерна, предварительно обработанного озоном. В случае обработки озоном мякиш светлее, а полученная мука значительно лучше хранится. Авторы также наблюдали, что время хранения в присутствии воздуха муки, полученной из зерна, предварительно обработанного озоном, увеличивается на 60-80%, а в некоторых случаях - более чем на 100%. Это объясняется ингибированием озоном липазы, что способствует стабилизации муки, и отсутствием окисления природных жирных кислот.

Пример 6. Воздействие озона на содержание MDA (малонового диальдегида).

MDA считается маркером перекисного окисления полиненасыщенных жирных кислот, имеющих по меньшей мере две двойные связи.

Общее содержание MDA определяют посредством реакции с тиобарбитуровой кислотой (ТВА). Концентрацию комплекса, образующегося из одной молекулы MDA и двух молекул ТВА, можно затем измерить либо посредством спектрофотометрии, либо посредством обратноточной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ, англоязычная аббревиатура - HPLC). Реакция с ТВА не является специфической для MDA, и при определении посредством спектрофотометрии могут возникать помехи. Результаты этого анализа обычно выражают как содержание TBARS или ТВА-реактивных веществ. Проблема помех исключается в том случае, если комплексное соединение ТВА-MDA определяют посредством обратноточной ВЭЖХ.

С помощью стандартных способов лабораторного анализа определение MDA было выполнено на муке, полученной посредством размолта зерна после его обработки озоном согласно настоящему изобретению. Используемые количества озона находились в диапазоне от 5 до 12 г озона на кг пшеницы. Было обнаружено, что содержание MDA после обработки снижается как функция степени увлажнения зерна и пропорционально использованной дозе озона. Снижение содержания MDA было достоверным, в типичном случае оно составляло порядка 15-25%.

Поскольку содержание MDA является показателем активности ферментов окисления, эти результаты подтверждают, что при условии достаточного проникновения озона внутрь зерна, обработка озоном замедляет процесс окисления, вероятно, за счет действия на принимающие в нем участие ферменты.

Таким образом, озонная обработка согласно настоящему изобретению оказывает стабилизирующий эффект на процессы окисления. Отсутствие активности липоксигеназы подтверждает отсутствие окисления липидов.

Пример 7. Воздействие pH воды, используемой для дополнительного увлажнения.

Было обнаружено, что воздействие озона на зерно очень сильно зависит от pH воды, используемой для дополнительного увлажнения зерна пшеницы, проводимого одновременно с воздействием озона. В этом контексте было очень важным исследовать с использованием RVA-способа изменение вязкости с течением времени в процессе тепловой обработки. На фиг. 5 изображены различные профили вязкости муки, полученной после озонной обработки зерна, которое подвергалось дополнительному увлажнению водными растворами с различными значениями pH.

Фиг. 5 отражает влияние рН воды, использованной для дополнительного увлажнения зерна, на вязкость муки, полученной из зерна, обработанного в процессе глубокого действия, эту вязкость исследовали посредством RVA-способа так же, как и в экспериментах, изображенных на фиг. 4.

Кривые, отображающие изменения вязкости, относятся к двум характерным сортам мягкой пшеницы; сорт 1 - это мягкая пшеница типа Курто, т.е. сильная пшеница, а сорт 2 соответствует пшенице типа Шанго, т.е. обычной мягкой пшенице, пригодной для хлебопечения. Контроль соответствует смешанной пшенице, используемой для стандартного хлебопечения.

Увеличение или уменьшение вязкости очень сильно зависит от сорта обработанной пшеницы, для каждого сорта характерно специфическое поведение.

Было обнаружено, что при щелочном рН происходит значительное возрастание вязкости теста. Исследования авторов изобретения показали, что для получения более вязкого теста диапазон значений рН воды, используемой для дополнительного увлажнения, предпочтительно должен лежать в диапазоне между 8 и 13 и особо предпочтительно от 8,5 до 9,5.

С другой стороны, при кислотном рН было обнаружено, что вязкость снижается относительно контроля, имеющего нейтральный рН. Эксперименты показали, что предпочтительный диапазон рН для производства менее вязкого теста находился между 3 и 6.

Не желая быть связанным какой-либо одной теоретической интерпретацией, авторы настоящего изобретения все же придерживаются мнения, что в щелочных условиях озон увеличивает реакционную способность по свободнорадикальному типу, что может приводить к поперечным сшивкам крахмала и, соответственно, увеличивать вязкость. Эти исследования продемонстрировали, что, с другой стороны, при кислотных рН крахмал может расщепляться за счет влияния на двойные связи или связи между мономерами, в результате чего подавляется перекрестное связывание и вследствие этого снижается вязкость.

Эти кривые совместно показывают, что озон действует в глубине зерна, так как модифицируется крахмал, содержащийся в эндосперме.

Общее заключение

Взятые вместе, наблюдения, кратко изложенные выше, показывают, что при обработке в специфических условиях можно обеспечить глубокое проникновение озона в ткани или даже в клетки неразмолотого растительного материала, например зерен пшеницы. До сих пор не был описан способ, который обеспечивает возможность проникновения реакционноспособного газа в растительные структуры, такие как зерна или другие неповрежденные ткани, перед их измельчением. Открытия авторов настоящего изобретения продемонстрировали, что при условии обеспечения достаточного периода покоя и регулирования увлажнения структур, таких как зерна пшеницы, можно обеспечить возможность проникновения озона в сердцевину этих структур.

От этого типа обработки выигрывают все прикладные задачи, которые требуют повышения вязкости теста, полученного из пшеничной муки, и одновременно большей пористости клейковины, что дает возможность газам, образующимся при выпекании, выделяться, проходя через массу теста и не образуя пузыри. Это любые прикладные задачи, связанные с выпечкой хлеба и глазированием, а также, как указано выше, производство английских кексов, геноуэских кексов и других продуктов, содержащих сахар, а также любых кексов, имеющих эмульгированную структуру, то есть содержащих жир, воду и эмульгаторы; одним из стандартных примеров таких кексов в Северной Америке являются слоеные кексы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки немолотого растительного зернового материала, включающий, по меньшей мере, следующие стадии:

а) предварительное увлажнение растительного материала посредством добавления определенного объема воды;

б) фазу покоя увлажненного растительного материала;

в) воздействие на растительный материал озона,

и характеризующийся тем, что фаза покоя имеет продолжительность, большую или равную 24 ч, обработка озоном производится с использованием сухого озонсодержащего газа, при этом способ включает дополнительное увлажнение, осуществляемое одновременно или не более чем за 10 мин до обработки озоном в условиях, обеспечивающих возможность добавления к растительному материалу от 3 до 10 мас.%, а предпочтительно от 3 до 5 мас.% воды, в пересчете на сухую массу материала.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что растительный материал содержит зерно мягкой пшеницы.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что растительный материал содержит зерно твердой пшеницы.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что вода, используемая для дополнительного увлажнения, не является нейтральной и содержит модификатор рН.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что рН воды, используемой для дополнительного увлажнения, составляет от 3 до 6.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что кислотность воды, используемой для дополнительного ув-

лажнения, обеспечивается лимонной кислотой, уксусной кислотой или любой другой слабой кислотой пищевого качества.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что рН воды, используемой для дополнительного увлажнения, составляет от 8 до 12.

8. Способ согласно п.7, отличающийся тем, что щелочность воды, используемой для дополнительного увлажнения, обеспечивается гидроксидом натрия пищевого качества, карбонатом натрия, бикарбонатом натрия или любым другим щелочным продуктом пищевого качества.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что период покоя находится в диапазоне от 24 до 72 ч, а предпочтительно от 36 до 48 ч.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что воду, используемую для дополнительного увлажнения, добавляют к растительному материалу в виде аэрозоля, состоящего из мелких капелек и получаемого посредством распыления воды под давлением.

11. Способ по любому из пп.2-8, отличающийся тем, что во время предварительного увлажнения добавляют от 3 до 5 мас.% воды в пересчете на сухую массу зерна для увеличения содержания влаги в зерне до значения, равного 16-18%.

12. Способ по любому из пп.2-11, отличающийся тем, что перед предварительным увлажнением добавляют раздробленные зерна, причем количество раздробленных зерен составляет от 0,5 до 20%, предпочтительно от 3 до 10% от общей массы зерна.

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что количество используемого озона составляет от 6 до 20 г озона на кг растительного материала, предпочтительно от 7 до 13 г озона/кг.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что концентрация озона в озонсодержащем газе-носителе составляет от 60 до 200 г/м³ при нормальных условиях (760 мм рт. ст. и 0°C), предпочтительно от 80 до 140 г/м³ при нормальных условиях (760 мм рт. ст. и 0°C).

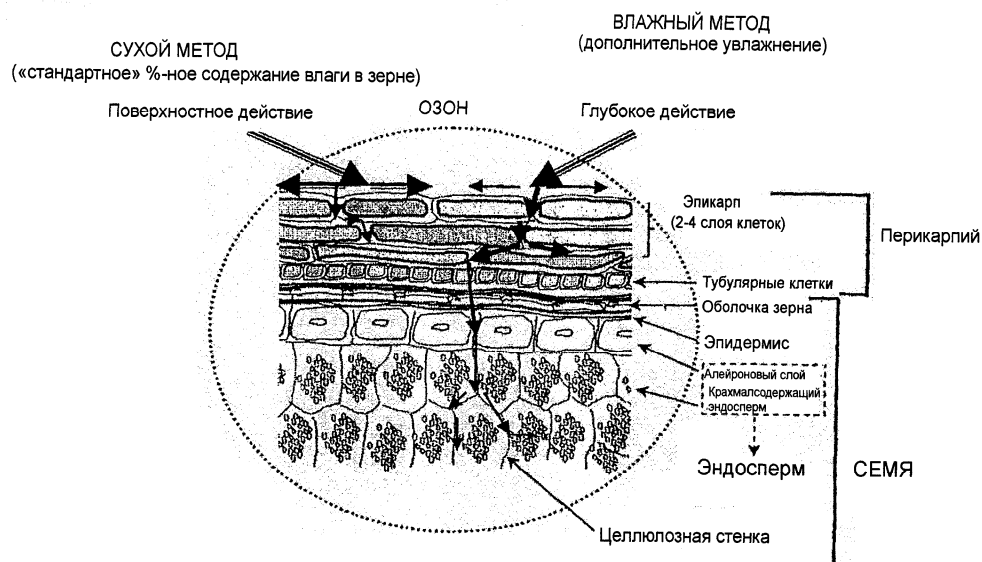
15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что давление озонсодержащего газа составляет от 200 до 1100 мбар, предпочтительно от 600 до 800 мбар.

16. Способ производства муки, который включает в себя обработку зерна мягкой пшеницы озоном согласно способу по любому из пп.1-15 и стадию измельчения обработанного зерна.

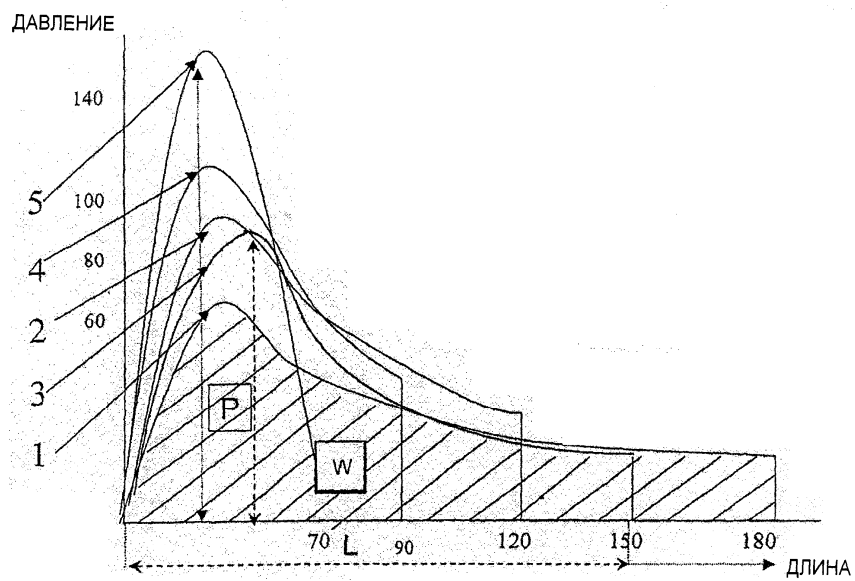
17. Способ по п.16, отличающийся тем, что параметры процесса обработки зерна мягкой пшеницы выбраны так, что после стадии измельчения зерна вязкость полученной муки увеличивается на 10-50% по сравнению с мукой, полученной из необработанного зерна, а отношение P/L, где P - давление воздуха в тесте, а L - удлинение теста, для обработанной муки больше 2,5 и особенно предпочтительно больше 3,5.

18. Мука, полученная в соответствии со способом по п.7.

19. Способ производства манной крупы или макаронных изделий, который включает в себя обработку зерна твердой пшеницы озоном согласно любому из пп.1-15 и стадию измельчения обработанного зерна.

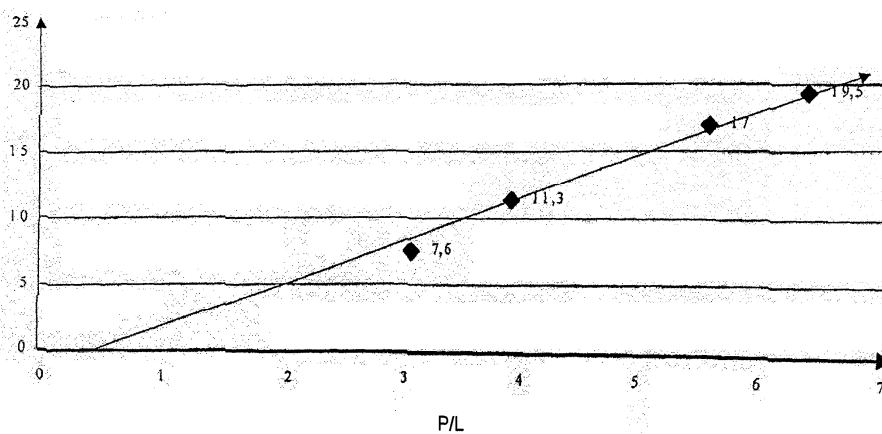


Фиг. 1

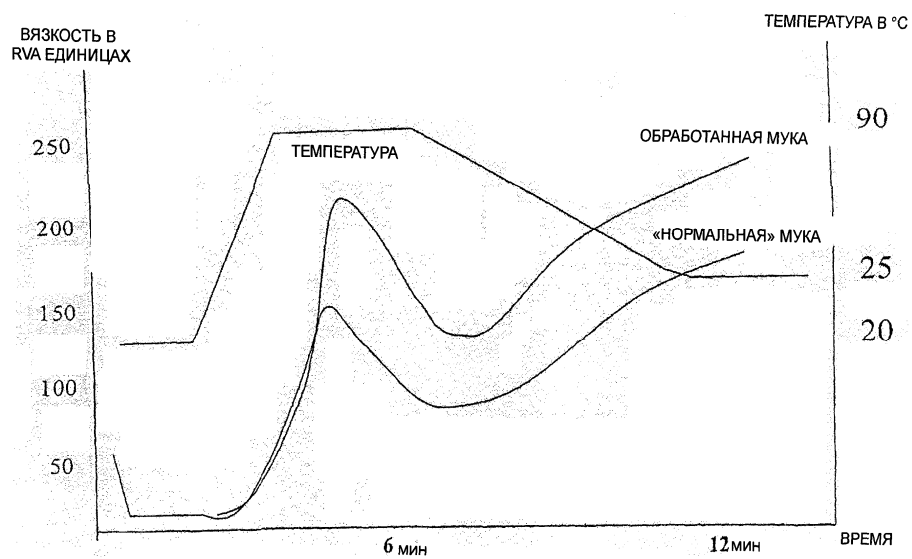


Фиг. 2

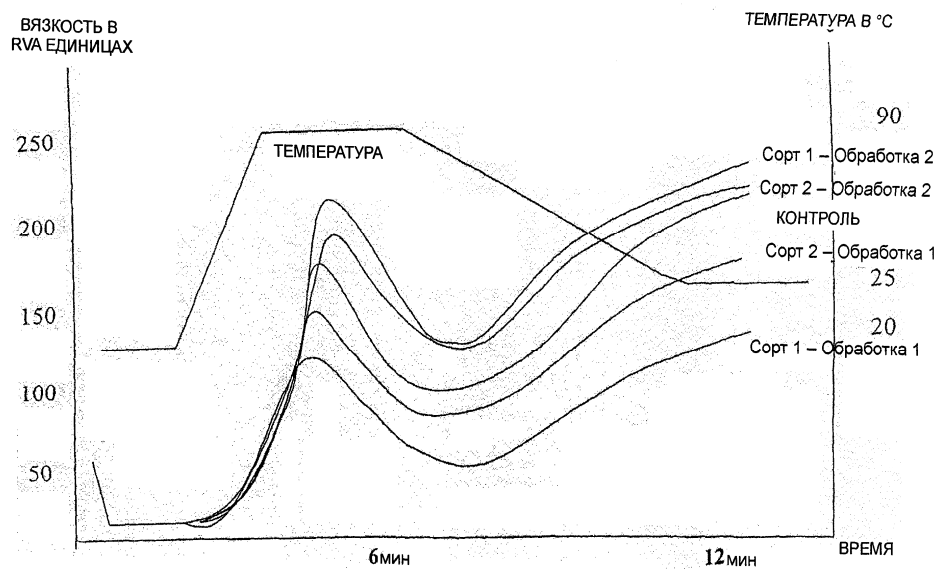
ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ ОБРАБОТКИ

ДОЛЯ РАЗДРОБЛЕННЫХ
ЗЕРЕН (%)

Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6