

Н.И. ЖУКОВА, О.Д. АРЕФЬЕВА,
А.А. КОВШУН, Л.А. ЗЕМНУХОВА

Некоторые неперевариваемые углеводы сортов риса Приморского края

Исследовано содержание неперевариваемых углеводов (целлюлозы, пектина, пентозанов) семян риса и цветковой чешуи (шелухи) четырех сортов риса, районированных в Приморском крае. Установлен диапазон изменений количественного содержания углеводов в зависимости от сорта. Определены показатели качества волокнистых полуфабрикатов, выделенных из рисовой шелухи разными способами. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для оценки качества зерна в процессе селекции и волокнистых полуфабрикатов из шелухи риса.

Ключевые слова: сорта риса, семена риса, цветковая чешуя, шелуха риса, неперевариваемые углеводы, целлюлоза, пектин, пентозаны, волокнистый полуфабрикат.

Some indigestible carbohydrates of rice varieties in Primorsky Krai. N.I. ZHUKOVA, O.D. AREFIEVA, A.A. KOVSHUN (Far Eastern Federal University, Vladivostok), L.A. ZEMNUKHOVA (Far Eastern Federal University, Vladivostok, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The content of indigestible carbohydrates (cellulose, pectin, pentosans) of rice seeds and flowering scales (husks) of four rice varieties zoned in Primorsky Krai was studied. The range of changes in the quantitative content of carbohydrates depending on the rice variety was determined. Quality indicators of pulp obtained from rice husk in different ways were determined. The resulting experimental data can be used to assess the quality of grain in the selection process and of pulp obtained from rice husk.

Key words: rice varieties, rice seeds, flowering scales, rice husks, indigestible carbohydrates, cellulose, pectin, pentosans, pulp.

Введение

Производство риса неуклонно растет во всем мире, в том числе в России, где выращивается более 500 тыс. т в год. Согласно данным мелиоративного кадастра Приморский край располагает 245,6 тыс. га мелиорированных земель, из которых 60,9 тыс. га занято под культуру риса [8, 12]. Известно, что от общего объема производства риса 20 % приходится на отходы, которые, как правило, сжигаются. Сегодня существует множество способов переработки соломы и шелухи риса [16, 19, 20], но по техническим, экономическим и иным причинам они не используются в промышленности. Наиболее перспективным считается производство аморфного диоксида кремния из отходов рисовой шелухи [6, 16].

Заинтересованность в выращивании риса связана с тем, что данный злак является уникальным растением, обладающим ценными характеристиками. Питательная ценность

*ЖУКОВА Нина Ивановна – кандидат биологических наук, доцент, АРЕФЬЕВА Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент, КОВШУН Анастасия Александровна – кандидат химических наук, ассистент (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток), ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией (Дальневосточный федеральный университет, Владивосток; Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: zhukova-45@mail.ru

крупы риса определяется рядом биохимических показателей, которые зависят от генетической особенности сорта растения и экологических условий его возделывания [1]. Основным показателем пищевого качества крупы риса – количественное соотношение в ней белка, содержание которого в образцах приморской селекции колеблется в зависимости от сорта от 5 до 11 %, и крахмала, количество которого изменяется от 70 до 80 % [3, 4, 21]. В последние годы внимание многих исследователей обращено на изучение естественных энтеросорбентов – пищевых волокон, которые содержат широкий спектр химических веществ, прежде всего комплекс некрахмальных полисахаридов [5]. Пищевые волокна, слабо усваиваемые организмом человека, ускоряют перистальтику кишечника, нормализуют липидный и углеводный обмен в организме, способствуют выведению тяжелых металлов [17]. В то же время отходы риса являются дешевым возобновляемым сырьем для получения волокнистых материалов.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение содержания ряда сложных углеводов (целлюлозы, пектина и пентозаны в зерновках и цветковой чешуе) некоторых сортов риса, возделываемых на территории Приморского края, и определение показателей качества волокнистых полуфабрикатов из шелухи риса, полученных разными способами.

Методики и материалы эксперимента

В качестве исходного материала для исследования использовали семена и цветковую чешую четырех районированных в Приморском крае сортов риса – Дальневосточный, Приозерный 61, Ханкайский 52 и Ханкайский 429 [9] урожая 2015 г. Отделяли шелуху риса от зерновки, и обе фракции подвергали гомогенизации. В полученных фракциях гомогенатов оценивали содержание целлюлозы, пектинов и пентозанов. Содержание целлюлозы определяли по модифицированному методу Кюшнера–Хафера. Метод основан на окислении и растворении различных химических соединений, входящих в состав исследуемого материала, смесью уксусной и азотной кислот [10]. Количественное содержание пектиновых веществ устанавливали кальций-пектатным методом [2], пентозанов – методом Толленса по фурфуролу [14]. Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программы офисного пакета Microsoft Excel версии Microsoft Office.

Для исследования шелухи риса взят сорт Дальневосточный. Шелуху просеивали через сито (размер частиц 2 мм) для удаления мелких фракций, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе (образец 1).

Волокнистые полуфабрикаты получали из образца 1 обработкой (гидролизом) его 0,1 М раствором HCl (образец 2), 0,1 М раствором NaOH (образец 3), последовательной обработкой 0,1 М раствором HCl и 0,1 М раствором NaOH (образец 4). Гидролиз сырья проводили при нагревании до 90 °С и поддержании температуры в течение 1 ч с постоянным перемешиванием на вертикальной мешалке Wise Stir (HS-50) с перемешивающим устройством пропеллерного типа, совершающим около 800–1000 об/мин. Массовое соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образующийся волокнистый остаток отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали на воздухе. В полученных волокнистых остатках определяли зольность (по ГОСТу 18461-93¹), влажность (по ГОСТу 16932-93²), жесткость по Бьеркману [18] и остаточное содержание лигнина (число Каппа) в соответствии с ГОСТом 10070-74³. Для определения жесткости

¹ ГОСТ 18461-93. Целлюлоза. Метод определения содержания золы. Введен 01.01.1995 г. М.: Изд-во стандартов, 1995. 8 с.

² ГОСТ 16932-93. Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества. Введен 01.01.1995 г. М.: Изд-во стандартов, 1995. 8 с.

³ ГОСТ 10070-74. Целлюлоза и полуцеллюлоза. Метод определения числа Каппа. Введен 01.01.1975 г. М.: Изд-во стандартов, 1980. 16 с.

и остаточного содержания лигнина высушенные на воздухе образцы измельчали до фракции 0,5 мм на быстроходной роторной мельнице Fritsch Pulverisette 14.

Метод определения жесткости волокнистых полуфабрикатов по Бьеркману основан на окислении остаточного лигнина в волокнистых полуфабрикатах перманганатом калия в кислой среде. Одна перманганатная единица (градус Бьеркмана – °Бе) представляет собой количество раствора перманганата калия (в см³), содержащего 0,02 г-экв/дм³ KMnO₄, поглощенного за 30 с 2 г абсолютно сухого волокнистого полуфабриката при комнатной температуре [18].

Остаточное содержание лигнина (число Каппа) в волокнистых полуфабрикатах определяли в соответствии с ГОСТом 10070-74. Метод основан на установлении перманганатного числа, т.е., как и в методе Бьеркмана, количества перманганата калия, поглощаемого волокнистым полуфабрикатом в стандартных условиях.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные, характеризующие количественное содержание обнаруженных веществ в зерновке и цветковой чешуе риса, представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Содержание целлюлозы, пектина и пентозанов в зерновке различных сортов риса, %

Сорт	Целлюлоза	Пектин	Пентозаны	Суммарное содержание
Приозерный 61	5,02 ± 0,08	1,84 ± 0,18	0,15 ± 0,14	7,01
Дальневосточный	9,01 ± 0,15	4,62 ± 0,09	0,30 ± 0,22	13,93
Ханкайский 429	7,10 ± 0,12	3,69 ± 0,34	0,22 ± 0,16	11,01
Ханкайский 52	4,10 ± 0,11	0,92 ± 0,26	0,10 ± 0,16	5,12

Таблица 2
Содержание целлюлозы, пектина и пентозанов в цветочной чешуе риса различных сортов, %

Сорт	Целлюлоза	Пектин	Пентозаны	Суммарное содержание
Приозерный 61	41,10 ± 0,30	0,90 ± 0,15	0,09 ± 0,22	42,09
Дальневосточный	53,08 ± 0,24	2,12 ± 0,18	0,22 ± 0,19	55,42
Ханкайский 429	47,04 ± 0,09	1,38 ± 0,14	0,17 ± 0,16	48,59
Ханкайский 52	33,10 ± 0,16	0,55 ± 0,15	0,07 ± 0,20	33,72

Из табл. 1 и 2 следует, что содержание целлюлозы варьирует примерно в диапазоне 4–9 % в зерновке и 33–53 % в шелухе риса. Наибольшее содержание целлюлозы выявлено в зерне и чешуе риса сорта Дальневосточный. Известно, что содержание целлюлозы в зерне зависит от его размера: чем меньше размер зерна, тем больше в нем целлюлозы [15]. Приморские районированные сорта Ханкайский 52 и Ханкайский 429 являются длиннозерными, но содержания целлюлозы в их зерновках и шелухе заметно различаются.

Содержание пектиновых веществ в зерновке составляет 0,92–4,62 %, в цветочной чешуе – 0,55–2,12 %. Наиболее высокое содержание пектинов наблюдается в исследованных образцах риса сорта Дальневосточный. Пектиновые вещества являются высокомолекулярными комплексами сложных углеводных производных, имеющих коллоидный характер. В виде нерастворимого протопектина они входят в состав стенок растительных клеток. Пектины связывают в желудочно-кишечном тракте тяжелые металлы (свинец, ртуть, кадмий и др.), включая радионуклиды, и образуют комплексы, которые выводятся из организма. Пектины в большей степени, чем другие части пищевых волокон, способствуют выведению холестерина из организма [13].

Пентозаны – целлюлозоподобные полисахариды, построенные из ксилозы, арабинозы и других пентоз (как и вышепредставленные целлюлоза и пектины), относятся к группе пищевых волокон. Содержание пентозанов в образцах имеет низкие значения: в зерновке – от 0,1 до 0,3 %, в цветочной чешуе – от 0,07 до 0,2 %. Относительно высоким содержанием пентозанов характеризуются сорта Дальневосточный и Ханкайский 429 (табл. 1, 2). Сравнение суммарного содержания пищевых волокон в зерновке и чешуе различных сортов риса показывает, что количество углеводов в чешуе исследованных сортов риса значительно выше, чем в зерновках, и колеблется в пределах 5–4 % в зерне и 34–55 % в цветочной чешуе. По результатам анализа можно сделать вывод о том, что в процессе переработки рисового зерна теряется значительная часть пищевых волокон, необходимых для нормального функционирования организма человека, и часть полезных веществ, которые можно использовать в процессе повторной переработки. Суточный рацион взрослого человека должен содержать 25–30 г пищевых волокон. Из табл. 1 следует, что в 100 г риса сортов Ханкайский 429 и Дальневосточный содержится почти половина суточной нормы пищевых волокон (11,01 и 13,93 % соответственно). Следует отметить, что из химических веществ, входящих в состав пищевых волокон, кроме исследуемых метаболитов, полезными свойствами обладает и лигнин. Ранее нами был установлен относительно высокий процент лигнина в зерне риса Ханкайский 429 и Дальневосточный [5]. В работе [7] показана возможность использования цветочной чешуи риса как источника пищевых волокон в производстве продуктов питания.

Полученные результаты расширяют представления о биохимических показателях приморских сортов риса. Так, пектин и пентозаны являются запасными веществами; они более или менее полно используются при прорастании и включены в общий метаболизм вегетирующего риса. Исследование рассматриваемых полисахаридов представляет практический интерес с точки зрения селекции растений. Цветочная чешуя риса может быть перспективным сырьем для получения сложных углеводов. Исходя из полученных экспериментальных данных, можно предположить, что по количеству некрахмальных углеводов наиболее ценными для употребления в пищу и перспективными сортами для использования в селекции риса являются Дальневосточный и Ханкайский 429. Однако для более полного анализа необходимо изучить динамику содержания данных веществ в разных сортах риса за несколько лет.

Выделение целлюлозы из древесного или другого растительного сырья происходит в процессе варки, получаемый при этом продукт является технической целлюлозой или волокнистым полуфабрикатом [11]. Волокнистый полуфабрикат может быть разной степени провара (степени делигнификации) и имеет разные свойства. Присутствие в волокнистых полуфабрикатах различных примесей, таких как минеральные вещества, смолы и жиры, остаточный лигнин и пентозаны, характеризует степень чистоты целлюлозы и определяет возможность дальнейшей ее переработки в другие продукты.

Результаты исследования качества волокнистых полуфабрикатов (образцы 2–4) в сравнении с рисовой шелухой (образец 1) представлены в табл. 3.

Полученные данные показывают, что все образцы волокнистых полуфабрикатов относятся к жесткому типу целлюлозы, поскольку величина ее жесткости превышает 100 °Бе. Степень провара (делигнификации) волокнистого сырья оценивается с помощью числа Каппа. Максимальное значение числа Каппа – 129 – установлено в рисовой шелухе без обработки (образец 1). Обработка образцов кислотной (образец 2), щелочной (образец 3) и кислотно-щелочной (образец 4) варками снижает число Каппа, и соответственно содержание остаточного лигнина также уменьшается. Согласно ISO 302:2015 (Pulps. Determination of Kappa number.– <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:302:ed-3:v1:en>) сырье со значением числа Каппа в пределах от 1 до 100 пригодно для дальнейшей переработки в картон. Этим требованиям соответствуют образцы 3 и 4 волокнистых полуфабрикатов. Массовая доля влаги у образцов, полученных различными методами обработки, меняется незначительно. Массовая доля золы изменяется от 3,4 до 21,2 %. Такой диапазон данного

Показатели качества волокнистых полуфабрикатов из рисовой шелухи

Образец	Значение жесткости целлюлозы, °Бе	Число Каппа	Содержание остаточного лигнина, %	Массовая доля воды, %	Массовая доля золы, %
1	124,4 ± 0,6	129	19,3 ± 0,5	4,8 ± 0,2	20,2 ± 0,7
2	118 ± 3,7	104	15,6 ± 0,6	5,3 ± 0,4	21,2 ± 0,1
3	102,8 ± 0,5	85,5	12,8 ± 0,4	6,6 ± 0,1	3,4 ± 0,1
4	104,7 ± 1,5	82,4	12,4 ± 0,5	6,1 ± 0,1	4,4 ± 0,1

показателя связан с тем, что при обработке рисовой шелухи щелочью в раствор экстрагируется аморфный диоксид кремния и другие растворимые вещества органической и неорганической природы, входящие в состав цветковой чешуи, как показано, например, в работах [6, 16].

Выводы

На основании полученных данных показано, что по количественному содержанию исследуемых углеводов лидируют сорта риса Дальневосточный и Ханкайский 429, районированные в Приморском крае. Указанные сорта могут быть рекомендованы в качестве селекционного материала для выведения новых сортов с высокими пищевыми показателями, а отходы их переработки – для получения биохимически важных углеводов.

Определены показатели качества волокнистых полуфабрикатов, полученных кислотной, щелочной и кислотно-щелочной варками цветковой чешуи (шелухи) риса. Показано, что продукты, образующиеся после щелочной и кислотно-щелочной обработки, могут быть использованы для производства различных небеленых видов картонно-бумажной продукции.

Авторы выражают благодарность кандидату сельскохозяйственных наук В.А. Ковалевской за предоставленные для исследования образцы риса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин Е.П., Алешин Н.Е. Рис. М.: Заводская правда, 1993. 504 с.
2. Гулый И.С., Донченко Л.В., Карпович Н.С. Методические указания по определению пектиновых веществ в производстве. М.: Спектр, 1997. 40 с.
3. Жукова Н.И. Некоторые биохимические характеристики сортов риса Приморского края // Науч. альманах. 2015. № 11-4 (13). С. 202–204.
4. Жукова Н.И., Цой Е.А. Редуцирующие и нередуцирующие сахара различных сортов риса Приморского края // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. № 2-1. С. 69–71.
5. Жукова Н.И., Цой Е.А. Целлюлоза и лигнин различных сортов риса Приморского края // Альманах совр. науки и образования. 2013. № 4 (71). С. 72–74.
6. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследования условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журн. прикладной химии. 2005. Т. 78, вып. 2. С. 324–328.
7. Каравай Л.В. Обоснование технологии использования вторичных продуктов переработки риса в кулинарных изделиях: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток, 2009. 21 с.
8. Каталог сортов полевых, овощных и плодово-ягодных культур, возделываемых в Приморском крае. М.: Росинформагротех, 2005. 243 с.
9. Ковалевская В.А. Селекция риса в Дальневосточной зоне рисосеяния // Достижения науки и техники АПК. 2008. № 6. С. 8–10.
10. Методы биохимических исследований растений / под ред. А.И. Ермакова. Л.: Агропромиздат, 1987. 430 с.
11. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Изд. 2-е. В 3 т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 624 с.

12. Носовский В.С., Некрас Ю.В., Табаченко А.А. О конкурентоспособности дальневосточного риса // Вестн. ТГЭУ. 2013. № 1. С. 3–13.
13. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорганич. химия. 2009. Т. 35, № 3. С. 293–310.
14. Петров К.П. Методы биохимии растительных продуктов: учеб. пособие. Киев: Выща шк., 1978. 224 с.
15. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Колос, 1980. 495 с.
16. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 3. С. 116–122.
17. Шатнюк Л.Н. Пищевые ингредиенты в создании продуктов здорового питания // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. 2005. № 2. С. 18–22.
18. Щербакова Т.П. Технология целлюлозы: сб. описаний лабораторных работ. Сыктывкар: СЛИ, 2014. 31 с.
19. Permatasari N., Sucharya T.N., Nandiyanto A.B.D. Review: Agricultural Wastes as a Source of Silica Material // Indonesian J. Sci. Technol. 2016. Vol. 1, N 1. P. 82–106.
20. Satlewal A., Agrawal R., Bhagia S., Das P., Ragauskas A. Rice straw as a feedstock for biofuels: Availability, recalcitrance, and chemical properties // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2017. Oct. DOI: 10.1002/bbb.1818.
21. Zhukova N.I., Zemnukhova L.A., Kovalevskaya V.A., Tsoi E.A. Some Biochemical Parameters of Rice Varieties of Primorskii Krai // Rus. J. Bioorgan. Chem. 2013. Vol. 39, N 7. P. 739–742.