

44. SAVETOVANJE

PROIZVODNJA I PRERADA

ULJARICA

PRODUCTION AND PROCESSING

OF OILSEEDS

ZBORNIK RADOVA

Budva, 25 – 30. 05. 2003.

PIRINAČ - VIŠENAMENSKA SIROVINA ZA ULJARSKU INDUSTRIJU

Mirjana Bocevska¹, Danica Andreevska², Verica Iliev²

¹Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje, Makedonija

²JNU: Zemjodelski Institut-Skopje, OPO za oriz -Kočani, Makedonija

IZVOD

Pirinač je biljka koja se prvenstveno uzgaja kao žitarica za ljudsku ishranu. Tokom prerade sirovog pirinča, pored glavnog proizvoda - belog pirinča namenjenog ishrani, dobijaju se ljske i mekinje. Ovi nuz proizvodi mogu naći višenamensku primenu u uljar-skoj industriji: kao izvori nutritivnog, oksidativno stabilnog ulja koje se može koristiti kao funkcionalna hrana, zatim kao adsorbenti za beljenje ulja i sredstva za prečišćavanje otpadnih voda.

Ključne reči: pirinač, ulje pirinčanih mekinja, orizanol, tokotrienoli, adsorpcija, beljenje

RICE - MULTI PURPOSED RAW MATERIAL FOR OIL INDUSTRY

ABSTRACT

Rice is plant which is primarily cultivated as cereal for human consumption. In the course of rough rice processing beside white rice intended for nutrition, hulls and bran are obtained. These adjoining products could be used as multi purposed raw materials for oil industry: as source of nutritive, stable oil which can be used as functional food, as adsorbents for oil bleaching and as agents for waste water treatment.

Key words: rice, rice bran oil, oryzanol, tokotrienols, adsorption, bleaching

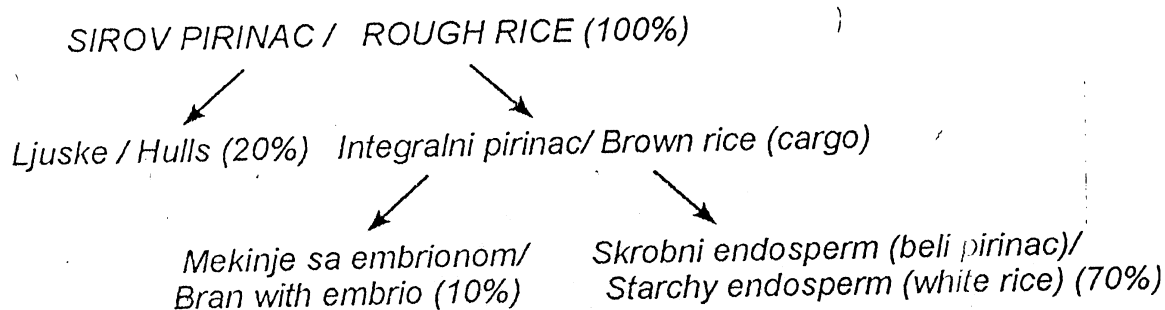
PIRINAČ- KOMERCIJALNO ZNAČAJNA ŽITARICA

Pirinač (*Oryza sativa*) je jednogodišnja biljka koja se uzgaja i ima komer-cijalni značaj, prvenstveno kao žitarica za ljudsku ishranu. Među žitaricama po zasejanim površinama zauzima drugo mesto odmah nakon pšenice, a po proseč-nom prinosu nalazi se na prvom mestu (1). Ustvari, pirinač je žitarica broj jedan u svetu. Izuzetno je hranljiv i hipoalergenik što njegove produkte čini jako po-željnim sastojcima hrane (2). Pretpostavlja se da potiče iz Indije gde se, kao i u Kini i Pakistanu, najviše proizvodi i danas.

Od evropskih zemalja Italija, Španija i Mađarska su zemlje gde se najviše uz-gaja. Proizvodnja sirovog pirinča u svetu u 2001. godini iznosila je 5.851.547.000 t sa proizvodnim potencijalom od 3.87 t/ha.

U Evropi je 2001. god. proizvedeno svega 3.133.000 t, što predstavlja samo 0,5% od svetske proizvodnje. Međutim, proizvodni kapacitet je znatno veći i iznosi 5,25 t/ha. Zbog povoljnih klimatskih uslova pirinač se gaji i u Makedoniji po dolinama reke Bregalnice, Strume i nešto manje po dolini reke Vardar, na površini od oko 6.000 ha. U cilju dobijanja pirinča namenjenog ishrani, sirovi pirinač se mora podvrgnuti najpre čišćenju, eventualno parbojliranju, zatim ljuštenju, beljenju - poliranju i klasiranju. Čišćenjem se odstranjuju sve strane materije, kao prazna zrna, kamenčići i grančice.

Određeni varijetiti podležu parbojliranju (močenjem) očišćenih zrna u toploj vodi, kako bi se olakšalo ljuštenje i poboljšao kvalitet zrna. Ovim postupkom povećava se sadržaj tiamina u zrnu. Zatim sledi ljuštenje, pri čemu se takozvani braon (kargo) ili integralni pirinač odvaja od ljuske. Da bi se dobio beo pirinač namenjen ishrani, sledi proces beljenja (mlevenje) ili poliranja. Nakon ovog postupka, kao sporedni proizvod dobijaju se mekinje u čiji sastav pored perikarpa, aleuronskog sloja i subaleuronskih slojeva zrna ulazi i embrion (SI .1). Ljuska se zasad koristi kao gorivo, nakon čega se dobija izuzetno dobar abraziv a mekinje u ishrani stoke. Od nedavno se razrađuju metode za separaciju, modifikaciju i celishodnije iskorišćavanje pirinča i njegovih komponenata u obliku vrednih produkata (3).



Slika 1. Udeo pojedinih komponenata nakon prerade sirovog pirinča
Figure 1. The rate of components obtained after processing of rough rice

PIRINAČANE MEKINJE - IZVOR ZDRAVIH LIPIDA

O pirinču se sve do sredine prošlog veka nije razmišljalo kao o izvoru jestivog ulja u poređenju sa drugim izvorima. Ono je minorna komponenta u sirovom pirinču, ima ga svega oko 2 %, pri čemu je najveći deo ulja skoncentrisan u klici i slojevima koji sačinjavaju mekinje.

U mekinjama su njegove količine skoro ekvivalentne nekim uljaricama, osobito sojinom zrnu, što ih čini povoljnom sirovinom za izdvajanje ulja. Danas se u zemljama Azije kao Japan, Koreja, Kina, Tajvan, Tajland i Pakistan, ovo ulje dobija iz pirinčanih mekinja i intenzivno koristi u ishrani. Ulje pirinčanih mekinja nikada neće biti glavni izvor ulja, jer dok pirinač predstavlja skoro če-

tvrtinu svetske proizvodnje zrna iz žitarica, ukupni potencijal za ulje je manji od potencijala pamukovog semena. Međutim, poslednjih desetak godina povećan je interes za proizvodnju ovog ulja zbog velikih izvoznih mogućnosti baziranih na njegovu nutritivnu vrednost. Naime, pokazalo se, najpre kod pacova a zatim i kod ljudi, da se upotrebom pirinčanih mekinja u ishrani smanjuje nivo holesterola, osobito LDL-holesterola (Tab 1) i da su aktivne komponente povezane sa uljanom frakcijom mekinja tj. skoncentrisane u neosapunjivoj frakciji ulja.

Tabela 1. Hipoholesterolemična aktivnost neosapunjivih materija iz ulja pirinčanih mekinja

Table 1. Hypoholesterolemic activity of unsaponifiable matter of rice bran oil

| Ishrana koja sadrži 1% holesterol <i>Diet containing 1% cholesterol</i> | Holesterol (mg/dan)/ <i>Cholesterol (mg/d)</i> | | |
|--|--|----|-----|
| | Ukupno HDL LDL + VLDL <i>Total</i> | | |
| Kontrola (10 % arašidovo ulje) <i>Control (10% peanut oil)</i> | 374 | 43 | 331 |
| Ulje pirinčanih mekinja (10%) <i>Rice bran oil (10%)</i> | 288 | 48 | 240 |
| Kontrola + 0,2 % neosapunjivih <i>Control + 0,2% unsaponifiables</i> | 387 | 48 | 339 |
| Kontrola + 0,4 % neosapunjivih <i>Control + 0,4% unsaponifiables</i> | 243 | 48 | 195 |

Pirinčane mekinje, sporedni proizvod dobiven nakon poliranja (beljenja) integralnog zrna, sadrže ulje, proteine, vitamine, fitin, tripsin inhibitor, lipazu, orizanol i esencijalne minerale (Tab. 2) u količinama koje zavise od kvaliteteta i čistoće mekinja (4). Glavne sastavne komponente sirovog ulja ekstrahovanog iz pirinčanih mekinja pomoću heksana su neutralni lipidi, slobodne masne kiseline, voskovi i neosapunjive materije, Tab. 3. Pirinčano ulje ima znatno viši sadržaj neosapunjivih materija u poređenju sa drugim uljima. Glavna komponenta neosapunjivih materija, koja doprinosi da ovo ulje manifestuje hipoholesterolemičnu aktivnost je orizanol.

Orizanol je mešavina estra ferulične kiseline sa sterolima i triterpenskim alkoholima. Sirovo ulje može da sadrži i do 2% orizanola. Degumiranjem se njegova količina reducira na 1,7%. Sadržaj orizanola u pirinčanom ulju nakon fizičke rafinacije iznosi 1- 1,5 %, a nakon alkalne rafinacije svega 0,1 %. To znači da postupak rafinacije jako utiče na neosapunjive materije u ulju.

Rafinacija zavisi od karakteristika sirovog ulja. Heksan je uobičajeni rastvarač za ekstrakciju ulja. Temperatura ekstrakcije utiče na sadržaj voskova u sirovom ulju. Ekstrakcija na temperaturi od 50°C obezbeđuje veći prinos ulja koje zbog slabijeg kvaliteta daje manji prinos nakon rafinacije. Ekstrakcija na nižim temperaturama daje uglavnom ulje koje sadrži neutralne lipide. Selekcija pogod-

nog postupka za rafinaciju zavisi od sadržaja SMK u ulju. Za ulja koja imaju visok sadržaj SMK, >10 %, potrebna je alkalna rafinacija pri čemu se u sapunskoj frakciji gubi velika količina neosapunjivih materija. Ako su mekinje odmah nakon izdvajanja iz integralnog pirinča termički tretirane, čime je inaktivisana lipazna aktivnost, može se dobiti ulje sa znatno nižim sadržajem SMK, zbog čega je omogućena primena fizičke rafinacije, nakon čega dobijeno ulje ima znatno viši sadržaj orizanola. Orizanol ima antioksidativno dejstvo slično vitaminu E i smatra se da promovira rast kod ljudi i životinja, olakšava cirkulaciju krvi i stimuliše sekreciju hormona.

Tabela 2. Sastavne komponente pirinčanih mekinja (3,5,6)
Table 2. Components of rice bran (3,5,6)

| Komponenta Component | (%) ⁵ |
|---|---|
| Proteini / Proteins | 15 |
| Ulje / Oil | 18 |
| Pepeo / Ash | 7 |
| Ugljeni hidrati / Carbohydrates | 50 |
| Vlakna / Fiber | |
| Sirova / Crude | 7 |
| Ukupna dijetetska / Total dietary | 28 |
| Rastvorljiva vlakna / Soluble fiber | 2,4 |
| Nerastvorljiva vlakna / Insoluble fiber | 25,6 |
| | (mg/g) ⁶ |
| Magnezijum / Magnesium | 5 - 13 |
| Kalcijum / Calcium | 0,3 - 1,2 |
| Fosfor / Phosphorus | 11 - 15 |
| Fitin fosforiliran / Phytin phosphorus | 9 - 22 |
| | ($\mu\text{g/g}$) ³ (obezmašćene) (defatted) |
| Hrom / Chromium | 0,8 |
| Kobalt / Cobalt | < 0,8 |
| Bakar / Copper | 26,0 |
| Nikel / Nickel | 2,1 |
| Cink / Zinc | 95,7 |
| Vitamini - Vitamins | ($\mu\text{g/g}$) ⁵ |
| Tiamin (B ₁) - Thiamine (B ₁) | 12 - 24 |
| Riboflavin (B ₂) - Riboflavin (B ₂) | 1,8 - 2,4 |
| Niacin - Niacin | 224 - 389 |

Tokotrienoli su analozi tokoferola (vitamina E) koji poseduju antioksidativna svojstva. α -Tokotrienol pokazuje 45% od aktivnosti vitamina E. γ -Tokotrienol je glavni tokotrienol i možda je najsnažniji tokotrienol koji utiče na snižavanje sadržaja holesterola. Komercijalno ulje pirinčanih mekinja može da sadrži i do 98 mg γ -tokotrienola u 100 g ulja.

Tabela 3. Sastavne komponente sirovog ulja pirinčanih mekinja
Table 3. Composition of crude rice bran oil

| Sastojci Components | Sastav (g/100 g ulja) ^{5,7} Composition (g/100 g oil) |
|---|---|
| Osapujjivi lipidi / Saponifiable lipids | 90 - 96 |
| Neutralni lipidi / Neutral lipids | 79 - 85 |
| Triacilgliceroli / Triacylglyceroli | 66 - 77 |
| Diacilgliceroli / Diacylglyceroli | 2.4 - 3.6 |
| Monoacilgliceroli / Monoacylglyceroli | 4.7 - 6.2 |
| Slobodne masne kiseline / Free fatty acids | 1.6 - 3.6 |
| Voskovi / Waxes | 2.4 - 3.6 |
| Glukolipidi / Glycolipids | 5.4 - 6.7 |
| Fosfolipidi / Phospholipids | 3.6 - 4.8 |
| Neosapunjiva frakcija / Unsaponifiable fraction | 4.2 |
| 4-Dezmetilsteroli / 4-Desmethylsterols | 1.8 |
| 4-Monometilsteroli / 4-Monomethylsterols | 0.4 |
| 4,4'-Dimetilsteroli / 4,4'-Dimethylsterols | 1.2 |
| Triterpenski alkoholi / Triterpene alcohol | 28 ⁵ |
| Jaglevodorodi / Hydrocarbons | 0.8 |
| Tokoferoli / Tocopherols | 0.04 |
| Tokoterienoli / Tocotrienols | 0.07 |

Ulje pirinčanih mekinja je tokom prženja stabilnije u odnosu na bilo koje komercijalno ulje, zbor ravnomernijeg bilansa između linolne (38,4%) i oleinske (34,4%) kiseline i niskog sadržaja linolenske (2,2%) kiseline, visokog sadržaja antioksidanata, podjednako vitamera vitamina E i orizanola.

LJUSKE PIRINČA - ADSORBENT ZA KOMERCIJALNO BELJENJE ULJA

Komercijalno beljenje pomoću adsorpcije je značajna faza u rafinaciji biljnih ulja u cilju eliminisanja karotinoidnih pigmenata i ostataka iz prethodnih rafinacionih stupnjeva, čime je i omogućeno dobijanje svetlo-obojenih ulja koja su prihvatljivija za konzumente. Beljenje se izvodi pomoću montmorinolitnih aluminosilikatnih glina na 100°C, pri umanjenom pritisku, pri čemu se pored pigmenata adsorbuju i slobodne masne kiseline, fosfolipidi i produkti peroksidacije zaostali nakon alkalne rafinacije i degumiranja ulja. Danas se često glinama dodaju i sintetski silika gelovi zbog njihovog silnog afiniteta ka fosfolipidima, čime se umanjuje konkurentnost između fosfolipida i pigmenata za mesta vezivanja. Time se, ustvari, pojačava podjednako vezivanje pigmenata, ali i fosfolipida iz ulja. Orizova ljuska je biološki izvor silike (silicijum dioksida). Spaljivanjem ljuske dobijeni pepeo sadrži 55% silike za zaostalim ugljenikom. Žarenjem na 500°C dobija se pepeo koji sadrži oko 97% silicijuma i 2% kalijum oksida. Ispitivanja

pomoću X-difrakcije su pokazala da je silika pirinčane ljuske amorfan kristobalit. Izotermna ispitivanja su pokazala da adsorbuje karotinoidne pigmente, slobodne masne kiseline i fosfolipide iz heksanske miscele sojinog ulja (8,9). Pomoću Fourier transform infracrvene spektroskopije pokazano je da je mehanizam adsorpcije slobodnih masnih kiselina i fosfolipida sličan kao kod sintetske amorfne silicijumove kiseline. Slobodna adsorpciona površina silike iz pirinčane ljuske je izuzetno mala, svega 41,22 m²/g naspram 303,37 m²/g za komercijalnu glinu za beljenje Filtrol, i 604,04 m²/g za sintetski silika hidrogel Trisil (9), što ograničava njen adsorpcioni kapacitet i komercijalno vrednovanje. Međutim čine se naponi za povećanje površine i adsorpcionog kapaciteta pirinčane ljuske tako da one mogu biti vrednovane u područjima gde se gaji pirinač, jer se mogu iskoristiti kao jeftin adsorbent fosfolipida koji je neophodan pri proizvodnji ulja.

LJUSKE I MEKINJE PIRINČA-ADSORBENTI ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNID VODA

Ljuske i mekinje pirinča pokazuju određenu sposobnost za adsorbovanje teških metala (Cr, Co, Zn, Ni) i organskih materija (hloroform), što ih čini pogodnim sredstvima za prečišćavanje otpadnih voda (10). Imajući u vidu korišćenje organskih rastvarača u kontrolnim laboratorijama, ove se sirovine mogu primeniti kao ekološki prečišćivači otpadnih voda iz kontrolnih laboratorija.

LITERATURA

1. Mačihina L.I. Očistka risa, Kolos, Moskva, 1981.
2. Shih, F.F. and Daigle K. Use of enzyme for separation of protein from rice flour, *Cereal. Chem.* 74,437-441,1997
3. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans, W.J. Use of rice milling byproduct (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution, *J Environ. Sci. Health*, , A28 (9) 1977-1992, 1993.
4. Shin T-S., Godber, S.J., Martin, D.E. and Wells J.H. Hydraulic stability and changes in E vitamers and oryzanol of extruded rice bran during storage, *J Food Csi.* 62,704-707, 1997.
5. Ortohoefer, F.T. Rice Bran Oil: Healthy lipid source, *Food Techn.* 63, 62-64, 1996.
6. Juliano B.O. Rice chemistry and technology, American Association of cereal chemists, St. Paul, Minn, 1985.
7. Deckere, E.A.M. and Korver, O. Minor constituents of rice bran oil as functional foods, *Nutrition Reviews*, 54 , S120-S126, 1996.
8. Proctor, A., Adhikari, C. and Blyholder G.D. Mode of oleic acid adsorption on rice hull ash cristobalite, *J Am. Oil Chem. Soc.* 72, 311-335, 1995.

9. Proctor, A., Carl, P.K. and Parker, C.A. Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions, *J Am. Oil Chem. Soc.* 72, 459-462, 1995.
10. Adachi, A., Takagi, S. and Okano, T. Adsorption and adsorption mechanism of rice bran for chloroform from tap water, *Chemosphere*, 46, 87-92, 2002.