

Получение ржаного солода, обогащенного селеном**К.Ю. Муравьев**, k.murav@yandex.ruканд. техн. наук **Н.В. Баракова**, n.barakova@mail.ru*Университет ИТМО**191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*канд. техн. наук **Ю.В. Хомяков**, himlabafi@yandex.ruканд. биол. наук **Г.Г. Панова**, gaiane@inbox.ru*Агрофизический научно-исследовательский институт**195220, Россия, Санкт-Петербург, Гражданский пр., 14*

Исследовали влияние селената натрия на способность зерна ржи сорта Вятка к прорастанию в процессе солодоращения и определяли его воздействие на накопление селена в солоде. Растворы селената натрия концентрацией 0,5 и 1 мг·дм⁻³ вносили в процессе получения неферментированного ржаного солода на двух стадиях: замачивания и проращивания. Влияние селената натрия на способность к прорастанию зерна ржи определяли по количеству проросших зерен; скорость прорастания – по средней длине ростков и корешков. Солод получали по следующей технологии: режим замачивания – в течение 19,5 ч с тремя воздушными паузами; режим проращивания – при температуре 14°C при постоянном доступе кислорода, периодическом увлажнении и перемешиванием зерна каждые 12 ч. Сушка солода состояла из трех этапов: первый – 40°C в течение 10 ч, второй этап – 70°C в течение 10 ч, третий этап – 100°C в течение 0,5 ч. Количество селена в солоде определяли с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии. Установлено, что при получении ржаного солода, обогащенного селеном, раствор селената натрия необходимо вносить на стадии замачивания зерна при концентрации не более 0,5 мг·дм⁻³. Накопление селена в солоде приводит к снижению экстрактивности солода. Этот результат необходимо учитывать при получении солода, обогащенного селеном, из других сортов ржи.

Ключевые слова: солодоращение; селен и его соединения; ржаной солод; скорость роста зерна; способность к прорастанию; яровая рожь.

DOI: 10.17586/2310-1164-2016-11-1-15-20

Obtaining of rye malt enriched with selenium**Kirill Yu. Murav'yov**, k.murav@yandex.ruPh.D. **Nadejda V. Barakova**, n.barakova@mail.ru*ITMO University**9, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia*Ph.D. **Yurii V. Khomyakov**, himlabafi@yandex.ruPh.D. **Gaiane G. Panova**, gaiane@inbox.ru*Scientific Institute of Agrophysics**14, Grazhdanskii ave., St. Petersburg, 195220, Russia*

The effect of sodium selenate on the development of Vyatka rye throughout malting has been studied. Selenium (Se) is known to stimulate growth and development of agricultural crops and enhance properties of the grain. To obtain non-fermented malted rye fortified with selenium different modes of selenium introduction were used, namely, applying solutions with 0.5 and 1.0 mg·dm⁻³ of sodium selenate, either during moisturizing or during sprouting. Germinating power was evaluated by the number of sprouted grains, germination rate – by the average length of sprouts and roots. The method of malting was as follows: soaking for 19.5 hours with three air breaks followed by sprouting at 14°C fully exposed to air with intermittent humidification and agitation every 12 hours. The method of malt drying had three stages: first, at 40°C for 10 hours, second, at 70°C for 10 hours, third, at 100°C for 0.5 hours. Selenium content in the resulting malt was determined by atomic absorption spectrometry. It is shown that the optimal mode of malted rye selenium fortification is adding solution of sodium selenate during moisturizing of kernels in concentrations no bigger than 0.5 mg·dm⁻³. Selenium accretion in the malt results in reducing malt extractivity. The research results should be taken into account if selenium fortified malts are to be produced from other varieties of crops.

Keywords: malting; selenium and its compounds; rye malt; grain growth rate; ability to germinate; spring rye.

Введение

Одним из элементов, признанным на территории России дефицитным, является селен. Он катализирует биохимические реакции, связанные с витамином Е и коэнзимом Q, усиливает функцию щитовидной железы, защищает молекулу ДНК от разрушения, а также входит в целый ряд ферментов, в частности, глутатионпероксидазы, предотвращающей окисление холестерина и жирных кислот [1].

В условиях дефицита микро- и макроэлементов одним из способов восполнения их недостатка является употребление функциональных продуктов, обогащенных микронутриентами [2]. Особое место в их производстве занимают зерновые культуры, при этом одной из самых распространенных сельскохозяйственных культур в России является рожь (*Secale cereale L.*) В рецептурах хлебобулочных изделий нередко используется ржаной ферментированный солод, который придает изделиям «хлебный» вкус и аромат, а ржаной неферментированный солод применяется в качестве добавки, ускоряющей протекание ферментативных реакций, а также применяется в производстве белого кваса [3].

Установлено, что селен оказывает стимулирующее действие на рост и развитие злаковых растений на примере пшеницы: увеличивает энергию прорастания и всхожесть семян, способствует накоплению биомассы растений, повышает урожайность, улучшая при этом технологические показатели зерна. Кроме того, селен повышает адаптацию пшеницы и ячменя к условиям техногенного загрязнения почвы тяжелыми металлами, в частности, свинцом и кадмием [4–7]. Большинство проведенных исследований относятся к сельскохозяйственной отрасли и касаются влияния предпосевной обработки солями и наночастицами селена на жизнеспособность и вегетацию растений без дальнейшей перспективы производства солода, обогащенного селеном. При этом исследований о влиянии селена на физиологические и технологические показатели зерна ржи и ржаного солода крайне мало. В работе К. Антоненко было обнаружено стимулирующее влияние селена на амилолитические ферменты ржаного неферментированного солода, в частности α - и β -амилазы, при внесении селената натрия в процессе замачивания зерна [8]. Однако при этом, в данной работе не показано влияние селена на другие технологические показатели солода.

В связи с этим цель данной работы – исследование влияния селена на способность к прорастанию, скорость роста зерна, накоплению селена в солоде и его экстрактивность.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась яровая рожь сорта Вятка. Химический состав зерна содержит: белка – 9,9%, крахмала – 55,8% (из которого в процессе проращивания в сахар переходит 8–12%), клетчатки – 1,32%, пищевых волокон – 16,4%. Клейковинная фракция в белке ржи составляет около 40%, натура – 705 г · дм⁻³, абсолютная масса – 24,2 г, стекловидность – 35%. Полученный из этого сорта ржи солод имеет 40–50% углеводов (по мальтозе), декстринов – 4–5% и 700 мг · кг⁻¹ аминного азота. Температурный оптимум амилаз солода – 65–70°C [9].

Обогащение семян ржи селеном проводилось в процессе солодоращения. Для проведения эксперимента были приготовлены 5 вариантов, каждый из которых состоял из 100 зерен. Проращивание проводилось в чашках Петри.

Мойка зерен осуществлялась в проточной воде при температуре 20°C в течение 15 мин. Дезинфекция проводилась раствором перманганата при температуре 15°C в течение 2 ч. Мойка и дезинфекция ржи выполнялись одинаково для всех вариантов.

Замачивание осуществлялось чередованием водных и воздушных пауз. Продолжительность первых составляла 6 ч, вторых – 30 мин. Всего режимом предусматривались три водные и три воздушные паузы. В качестве растворов для замачивания второго и третьего варианта использовались растворы селената натрия концентрацией 0,5 и 1 мг · дм⁻³ соответственно. Количество растворов и воды, использованных на одну водную паузу – 50 мл. Общее время замачивания соответствовало 19,5 ч [10].

Проращивание зерен ржи осуществлялось по классической методике при температуре 14°C с постоянным доступом кислорода [11]. Увлажнение зерна ржи и его перемешивание проводилось каждые 12 ч. Увлажнение зерен в первом, втором и третьем опытном варианте производилось водой, в четвертом и пятом опытном варианте – растворами селената натрия концентрацией 0,5 и 1 мг · дм⁻³ соответственно. Общее количество растворов селената натрия, вносимых в четвертый и пятый вариант,

составило 40 мл на один вариант. Влияние селена на способность и скорость зерен ржи к прорастанию оценивали по количеству проросших зерен, длине их ростка и корешка.

Таблица 1 – Количество вносимого селената натрия в процессе солодоращения

Способ внесения селената натрия	Концентрация селената натрия во вносимых растворах, мг · дм ⁻³	Количество внесенного селената натрия за время солодоращения, мг
Контроль (без внесения селената)	0	0
при замачивании	0,5	0,075
	1,0	0,15
при проращивании	0,5	0,04
	1,0	0,08

Для определения количества проросшего солода осуществлялся отбор ста зерен и производился подсчет количества зерна, имевшего соответствующие характеристики (специфичный запах, наличие ростка и корешка). За длину ростка и корешка принималось среднеарифметическое значение этих параметров у десяти проросших зерен с каждого варианта.

Сушка солода производилась в сушильном шкафу VT 6130 M BL. На первом этапе в течение 10 ч при температуре 45°C проводилось высушивание образцов до влажности 30%. Затем температура повышалась до 70°C и образцы выдерживались в течение 10 ч до достижения влажности 10%. На последней стадии образцы высушивались до влажности 3,5–4,0% при температуре 100°C в течение 0,5 часа. По окончании высушивания полученный ржаной солод охлаждался до комнатной температуры, и производилось отделение ростков и корешков через сита с диаметром отверстий 1–2 мм.

Определение селена в полученном ржаном неферментированном солоде проводилось по ГОСТ Р 53182–2008 «Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Определение общего мышьяка и селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с генерацией гидридов с предварительной минерализацией пробы под давлением» на атомно-абсорбционном спектрофотометре NovAA компании Analytik Jena. Сущность метода заключается в том, что ионы селена реагируют с боргидридом натрия в кислой среде с образованием гидрида селена, который относится потоком газа в разогретую измерительную кювету, где происходит его атомизация. Количественный анализ селена проводят методом атомной абсорбции при длине волны 196,0 нм.

Для анализа солода было приготовлено конгрессное сусло [12, с. 11–12]. Для этого ржаной неферментированный солод измельчали до получения тонкого помола, добавляли дистиллированную воду при температуре 47°C в соотношении 1:4 к массе солода. Далее полученный затор ставили на водяную баню при температуре 45°C. При этой температуре смесь выдерживалась 30 мин при периодическом помешивании. Далее температуру поднимали до 70°C и вливали в затор дистиллированную воду в количестве 1:2 к массе солода до полного осахаривания крахмала солода. Время осахаривания сусла определяли путем йодной пробы. Для полной инактивации ферментов затор нагревали до 78°C и выдерживали в течение 10 мин. Сусло смешивалось с дистиллированной водой до массы, в 9 раз превышающей массу навески солода, для охлаждения до комнатной температуры. В полученном сусле определяли содержание сухих веществ (с помощью электронного рефрактометра PTR 46 фирмы «Индекс инструментс»), экстрактивность солода пересчетом по формуле [12, с. 12]:

$$E = \frac{e(800 + W)}{100 - e},$$

где E – экстрактивность солода, %;

e – экстрактивность конгрессного сусла, %;

W – влажность солода, %;

и титруемая кислотность солода путем основного титрования раствором гидроксида натрия [12, с. 22].

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведены результаты определения влияния растворов селената натрия на скорость и способность зерен ржи к прорастанию.

Таблица 2 – Влияние селена на способность к прорастанию и скорость прорастания зерен ржи

Стадия внесения селената натрия	Концентрация рабочих растворов, мг·дм ⁻³	Количество проросших зерен, %	Средняя длина ростка, мм	Средняя длина корешка, мм
контроль	0	98	5,8 ± 0,6	13,6 ± 0,9
при замачивании	0,5	76	10,6 ± 2,1	25,2 ± 1,6
	1,0	74	10,1 ± 1,6	19,3 ± 1,3
при проращивании	0,5	55	5,6 ± 0,2	8,8 ± 0,2
	1,0	0	–	–

Из таблицы следует, что внесение селената натрия концентрацией 0,5 мг·дм⁻³ и 1 мг·дм⁻³ при замачивании снижает способность зерна к прорастанию на 22 и 24% относительно контрольного образца.

При этом длина ростков увеличилась на 84 (C_{Na2SeO4} = 0,5 мг·дм⁻³) и 74% (C_{Na2SeO4} = 1,0 мг·дм⁻³), а длина корешков – на 85 и 42% соответственно. Это можно объяснить тем, что селен ускоряет синтез токоферолов, токотриенолов и убихинонов, оказывает положительное влияние на поглощение и транспорт необходимых растению микроэлементов, повышает стрессоустойчивость растений [13–15].

Внесение селената натрия концентрацией 0,5 мг·дм⁻³ на стадии проращивания снизило способность зерна к прорастанию на 43% относительно контрольного образца, а внесение селената натрия концентрацией 1,0 мг·дм⁻³ лишило зерно способности к прорастанию.

Внесение селената натрия концентрацией 0,5 мг·дм⁻³ на стадии проращивания привело к уменьшению длины ростков на 3,4%, а средней длины корешков – на 35,3%. Это может быть следствием действия селена, вносимого при прорастании зерна, на росток и корешок. Известно, что ввиду высокого сродства серы и селена последний начинает замещать серу в аминокислотах метионине и цистеине, снижая тем самым ферментную активность зерна, и как следствие, препятствуя его развитию [16].

После окончания проращивания зерно высушивалось по описанной методике до влажности 3–4%. В полученном солоде определяли содержание селена с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты определения селена в ржаном солоде приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Содержание селена в ржаном солоде

Стадия внесения селената натрия	Концентрация селената натрия в растворе, мг·дм ⁻³	Содержание селена в готовом солоде, мг·кг ⁻¹ сухого вещества
контроль (без внесения селената)	0	0
при замачивании	0,5	267,3
	1,0	296,7
при проращивании	0,5	17,2
	1,0	–

Из таблицы 3 следует, что накопление селена в солоде зависит от концентрации раствора селената натрия, при этом максимальное накопление селена отмечено при внесении раствора селената натрия концентрацией 1,0 мг·дм⁻³ во время замачивания.

Для оценки физико-химических свойств солода было приготовлено конгрессное сусло. Результаты анализа сусла приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-химические свойства солода и сусла из солода, обогащенного селеном

Стадия внесения селената натрия	Концентрация селената натрия в растворе, мг·дм ⁻³	Время осахаривания, мин	Массовая доля экстракта в сусле, %	Кислотность сусла, мл 1н NaOH	Массовая доля экстракта в солоде, %
контроль (без внесения селената)	0	12	11,2	0,8	92,7
при замачивании	0,5	12	10,5*	0,8	86,9*
	1,0	12	10,1*	0,8	83,6*
при проращивании	0,5	12	10,9*	0,9*	90,2
	1,0	–	–	–	–

Примечание: * - значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ном уровне значимости

Из таблицы 4 видно, что сусло содержит на 0,7–1,1% меньше сухих веществ в том случае, когда во время солодоращения зерно ржи обрабатывалось растворами, содержащими 0,5 и 1,0 мг · дм⁻³ селената натрия соответственно.

Заключение

Установлено, что при обогащении неферментированного ржаного солода селеном необходимо вносить раствор селената натрия на стадии замачивания зерна, при этом более высокая концентрация раствора приводит к большей эффективности обогащения солода селеном и одновременно — снижению экстрактивности солода.

Полученные в ходе экспериментов данные могут быть использованы в дальнейших экспериментах по получению солода, обогащенного селеном, из других сортов ржи.

Литература

1. Галочкин В.А., Галочкина В.П. Органические и минеральные формы селена, их метаболизм, биологическая доступность и роль в организме // Сельскохозяйственная биология. 2011. № 4. С. 3–15.
2. Агаджанян Н.А., Скальный А.В., Детков В.Ю. Элементный портрет человека: заболеваемость, демография и проблема управления здоровьем нации // Экология человека. 2013. С. 3–12.
3. Жученко А.А. Рожь – важнейшая продовольственная и кормовая культура России // Агропродовольственная политика России. 2012. № 3. С. 14–21.
4. Юркова И.Н., Омельченко А.В. Влияние наночастиц селена и селенита натрия на рост и развитие растений пшеницы // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия «Биология, Химия». 2015. № 3. С. 99–106.
5. Вихрева В.А., Надежкина Е.С., Блинохватов А.А. Использование селена для снижения стресса, вызванного тяжелыми металлами, у зерновых культур на ранних этапах онтогенеза // Нива Поволжья. 2015. № 3(36). С. 34–39.
6. Голубкина Н.А., Кекина Е.Г., Надежкин С.М. Перспективы обогащения сельскохозяйственных растений йодом и селеном // Микроэлементы в медицине. 2015. № 16 (3). С. 12–19.
7. Шумилин А.О., Серигина И.И., Хрунов А.А., Белецкий С.Л., Полубояринов П.А. Эффективность действия селеносодержащих соединений на урожайность и некоторые показатели качества зерна яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Злата // Проблемы агрохимии и экологии. 2016 г. № 1. С. 24–28.
8. Antonenko K., Duma M., Kreicbergs V., Kunkulberga D. The influence of microelements selenium and copper on the rye malt amylase activity and flour technological properties. *Agronomy Research*. 2016, no. 14(S2), pp. 1261–1270.
9. Лаптева Н.К., Кедрова Л.И., Уткина Е.И., Сафина Н.З. Качество ржаного солода в зависимости от производства зерна, сортовых особенностей культуры и режимов ферментации // Достижения науки и техники. 2012. № 6. С. 81–85.
10. Фараджева Е.В., Чусова А.Е. Интенсификация технологии ржаного солода // Пиво и напитки. 2010. № 6. С. 8–9.
11. Ларионова К.Е., Рожнов Е.Д. Оптимизация процесса солодоращения ржи // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности» (Бийск, 20–22 мая 2015 г.). Бийск, 2015. С. 461–464.
12. Смотраева И.В., Меледина Т.В. Анализ качества готового солода: учебно-методическое пособие к лабораторным работам. СПб.: Ин-т холода и биотехнологий, 2013. 38 с.
13. Голубкина Н.А., Полубояринов П.А., Синдирева А.В. Селен в продуктах растительного происхождения // Вопросы питания. 2017. № 2. С. 63–69.
14. Голубкина Н.А., Добруцкая Е.Г., Новоселов Ю.М. Гормональное регулирование накопления селена растениями // Овощи России. 2015. № 3–4. С. 104–107.
15. Голубкина Н.А., Капитальчук М.В., Капитальчук И.П. Акумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва – растения – человек» в условиях Молдавии // Поволжский экологический журнал. 2011. № 3. С. 323–335.
16. Соловьева А.Ю. Изучение аккумуляции селена и влияния его на накопление первичных и вторичных метаболитов в лекарственном и эфирно-масличном сырье: дис. канд. с.-х. наук. Москва, 2014. 147 с.

References

1. Galochkin V. A., Galochkina V. P. Organicheskie i mineral'nye formy selena, ikh metabolizm, biologicheskaya dostupnost' i rol' v organizme [Organic and mineral forms of selenium, their metabolism, bioavailability and role in the body]. *Agricultural Biology*. 2011, no. 4, pp. 3–15.
2. Agadzhanian N.A. Skal'nyi, Detkov V.Y. Elementnyi portret cheloveka: zbolevaemost', demografiya i problema upravleniya zdorov'em natsii [Elemental profile of man: incidence, demography and managing the health of the nation]. *Human Ecology*. 2013, November, pp. 3–12.

3. Zhuchenko A.A. Rozh' – vazhneishaya prodovol'stvennaya i kormovaya kul'tura Rossii [Rye is the most important food and fodder crop of Russia]. *Agro-Food Policy of Russia*. 2012, no.3, pp. 14–21.
4. Yurkova I.N., Omeľchenko A.V. Vliyanie nanochastits selena i selenita natriya na rost i razvitie rastenii pshenitsy [Effect of selenium nanoparticles and sodium selenite on the growth and development of wheat plants]. *V.I. Vernadskiy Crimean Federal University Newsletter. Series "Biology, Chemistry"*. 2015, V. 1(67), no. 3, pp. 99–106.
5. Vikhreva V.A., Nad'ezhkina E.S., Blinokhvatova A.A. Ispol'zovanie selena dlya snizheniya stressa, vyzvannogo tyazhelyimi metallami, u zernovykh kul'tur na rannikh etapakh ontogeneza [Using selenium to fight heavy metal induced stress on crops during earlier stages of ontogenesis]. *Niva Povolzhya*. 2015, no. 3(36), pp. 34–39.
6. Golubkina N.A., E.G. Kyekin, Nad'ezhkin S.M. Perspektivy obogashcheniya sel'skokhozyaistvennykh rastenii iodom i selenom [Prospects for crops fortification with iodine and selenium]. *Trace Elements in Medicine*. 2015, no. 16(3), pp. 12–19.
7. Shumilin A.O., Serigina I.I., Khrunov A.A., Beľetskiy S.L., Poluboyarinov P.A. Effektivnost' deistviya selensoderzhashchikh soedinenii na urozhainost' i nekotorye pokazateli kachestva zerna yarovoi pshenitsy (*Triticum aestivum L.*) sorta Zlata [The effect of selenium-containing compounds on yield and some quality indices of spring wheat (*Triticum aestivum L.*) Zlata variety grains]. *Problems of Agrochemistry and Ecology*. 2016, no. 1, pp. 24–28.
8. Antonenko K., Duma M., Kreicbergs V., Kunkulberga D. The influence of microelements selenium and copper on the rye malt amylase activity and flour technological properties. *Agronomy Research*. 2016, no. 14(S2), pp. 1261–1270.
9. Lapteva N.K., Kyedrova L.I., Utkina Y.I., Safina N.Z. Kachestvo rzhanogo soloda v zavisimosti ot proizvodstva zerna, sortovykh osobennostei kul'tury i rezhimov fermentatsii [The effects of malting techniques, sort specificity and modes of fermentation on the properties of malted rye]. *Advances in Science and Technology*. 2012, no. 6, pp. 81–85.
10. Faradzheva E.V., Chusova A.E. Intensifikatsiya tekhnologii rzhanogo soloda [Intensification of the technology of rye malt]. *Beer and Beverages*. 2010, no. 6. pp 8–9.
11. Larionova K.Y., Rozhnov E.D. Optimizatsiya protsessa solodorashcheniya rzhi [Optimization of rye malting process]. *Proceedings of 8th International scientific conference "Processing Techniques and Equipment in Chemical, Biochemical and Food Industry"* (Biysk, May 20–22, 2015) Biysk, 2015, pp. 461–464.
12. Smotraeva I.V., Meledina T.V. *Analiz kachestva gotovogo soloda: uchebno-metodicheskoe posobie k laboratornym rabotam* [Assessment of Malt Quality: a Reference]. St. Petersburg ITMO University Publ., 2013. P. 38.
13. Golubkina N.A., Poluboyarinov P.A., Sindiryova V.A. Selen v produktakh rastitel'nogo proiskhozhdeniya [Selenium in foods of plant origin]. *Problems in Nutrition*. 2017, V. 86, no. 2, pp. 63–69.
14. Golubkina N.A., Dobrutskaya Y.G., Novosyolov Y.M. Gormonal'noe regulirovanie nakopleniya selena rasteniyami [Hormonal regulation of selenium uptake by plants]. *Vegetables*. 2015, no. 3–4, pp. 104–107.
15. Golubkina N.A., Kapitanchuk M.V., Kapitanchuk I.P. Akumulyatsiya i migratsiya selena v komponentakh biogeokhimicheskoi tsepi «pochva–rasteniya–chelovek» v usloviyakh Moldavii [Accumulation and migration of selenium compounds in the food chain in Moldavia]. *Volga Region Ecological J.* 2015, no. 3, pp. 323–335.
16. Solovyova A.Y. Izuchenie akkumulyatsii selena i vliyaniya ego na nakoplenie pervichnykh i vtorichnykh metabolitov v lekarstvennom i efirno-maslichnom syr'e [Study of selenium accumulation and its influence on the accumulation of primary and secondary metabolites in medicinal and essential-oil raw materials]. *Ph.D. thesis*. Moscow. 2014, 147 p.

Статья поступила в редакцию 18.12.2017