

УДК 664.38:664.644.53

Профессор В.В. Колпакова, к.э.н. Д.Н. Лукин,
(ФГБНУ ВНИИ крахмалопродуктов)

тел. (495) 557-15-00

E-mail: val-kolpakova@rambler.ru

к.б.н. Л.В. Чумикина,

(Институт биохимии им. А.Н.Баха) тел.: +7 (495) 336-19-35

E-mail: chumikina@mail.ru

к.б.н. Л.В. Шевякова

(Научно-исследовательский институт питания РАН) тел. (495) 698-57-36

E-mail: bessonov@ion.ru

Professor V.V. Kolpakova, Ph.D. D.N. Lukin,

(All-Russian Research Institute for Starch Products)

phone (495) 557-15-00

E-mail: val-kolpakova@rambler.ru

Ph.D. L.V. Chumikina,

(Institute of biochemistry n.a. A.N. Bach)

phone +7 (495) 336-19-35

E-mail: chumikina@mail.ru

Ph.D. L.V. Shevyakova

(Food research institute of RAS)

phone (495) 698-57-36

E-mail: bessonov@mail.ru

Химический состав и функциональные свойства рисовых белковых концентратов

Chemical composition and functional properties of rice protein concentrates

Реферат. Традиционно рис и продукты его переработки используются для приготовления каш, плова, салатов, кондитерских, рыбных, молочных и мясных изделий, в то же время разрабатываются новые способы его переработки с выделением белковых продуктов для более эффективного их использования, включая применение в глютеносвободной диете. Целью данной работы явилось сравнительное исследование пищевой, биологической ценности и функциональных свойств белковых и белково-кальциевых концентратов, полученных из рисовой муки, смолотой из белого и коричневого риса. Методы исследования применяли традиционные и специальные. Концентраты выделяли биохимическим способом с применением ферментных препаратов амилолитического, ксиланазного действия с последующим растворением белка в разбавленной соляной кислоте. Концентраты отличались по содержанию минеральных веществ (кальция, цинка, железа и других элементов), аминокислот и функциональным свойствам. Белковый концентрат из коричневого риса содержит меньше белка (78-80 %), но больше кальция, железа и цинка, чем концентрат из белого риса, полученный при тех же технологических режимах. Концентрат из белого риса содержит больше калия, магния, кобальта, молибдена и хрома. Оба вида концентратов содержат незаменимые аминокислоты в большем количестве, чем эталонный белок. Лимитирующими аминокислотами у них являются лизин и изолейцин. Перевариваемость концентрата из коричневого риса с пепсином и панкреатином *in vitro* выше, чем у яичного альбумина, а у концентрата из белого риса она выше, чем из коричневого. значения функциональных свойств и показатели пищевой ценности концентратов из белого риса свидетельствуют о целесообразности использования их в пищевых изделиях, в том числе и без глютена, приготовленных на основе пенных и эмульсионных систем, а из коричневого риса – на основе использования эмульсионных систем. Белковые концентраты из коричневого риса имеют более низкую пенообразующую способность, тогда как стабильность пены вообще отсутствует.

Summary. Traditionally rice and products of its processing are used to cook porridge, pilaf, lettuce, confectionery, fish, dairy and meat products. At the same time new ways of its processing with releasing of protein products for more effective using, including the use of a gluten-free diet, are developing. The task of this study was a comparative research of nutrition and biological value and functional properties of protein and protein-calcium concentrates produced from rice flour milled from white and brown rice. The traditional and special methods were used. Concentrates were isolated with enzyme preparations of xylanase and amylolytic activity with the next dissolution of protein in diluted hydrochloric acid. Concentrates differed in the content of mineral substances (calcium, zinc, iron and other elements), amino acids and functional properties. The values of the functional properties and indicators of the nutritional value of concentrates from white rice show the advisability of their using in food products, including gluten-free products prepared on the basis of the emulsion and foam systems, and concentrates from brown rice in food products prepared on the basis of using of the emulsion systems. Protein concentrates of brown rice have a low foaming capacity and there is no foam stability at all.

Ключевые слова: белый рис, коричневый рис, белковые концентраты, пищевая ценность, функциональные свойства

Keywords: white rice, brown rice, protein concentrates, nutritional value, functional properties.

© Колпакова В.В., Лукин Д.Н.,
Чумикина Л.В., Шевякова Л.В., 2015

Рис является основным продуктом питания для 2,5 млрд. человек в Азии и сотен миллионов людей других континентов. Зерно перерабатывают в крупу, муку, спирт, пиво и т.д. Рисовые продукты, обладая высокой питательной ценностью, используются для приготовления каш, плова, салатов, кондитерских, рыбных, молочных и мясных изделий [1]. Рисовая мука заменяет крахмал, соевые концентраты, изоляты, пшеничную муку, используется для придания изделиям приятного вкуса и внешнего вида. Мука не имеет ограничений по предельно допустимой концентрации (ПДК) или ЛД₅₀. Продукты переработки риса не содержат проламинавую фракцию «глутена», которая у некоторых людей вызывает аллергию с нарушением пищеварения (целиакия), поэтому они применяются в диетическом питании людей всех возрастов, особенно детей (каши, консервы для детского питания и т.д.). Рис является источником незаменимых аминокислот, минеральных веществ, витаминов группы В.

В мире широко используются описанные выше традиционные способы переработки риса, однако продолжается поиск перспективных путей его переработки с получением белковых ингредиентов с хорошими питательными и функциональными свойствами [2]. Одним из преимуществ белков риса является повышенное содержание в них лизина (3-4 %), при этом до 80 % их количества приходится на глутелиновую фракцию, для выделения которой обычно используют растворы щелочи, даже если применяют энзимы. Но так как щелочь денатурирует белки, разрушая структуру некоторых аминокислот и, прежде всего, лизина, то нами разработан новый способ выделения рисовых белковых концентратов из муки [3], включающий обработку рисовой муки с ферментными препаратами (ФП) амилазного и ксиланазного действия последующим экстрагированием белков разбавленной соляной кислотой. Определены режимы экстрагирования и осаждения белков с цитратом и без цитрата кальция для получения, соответственно, белкового (БК) или белково-кальциевого концентратов (БКК) с выходом 7,8-8,1 % от общего количества муки. В литературе имеются сведения, что коричневый рис обогащен микронутриентами, поэтому он предпочтителен в отношении пищевой ценности, в то же время нет данных о белковых препаратах, получаемых из коричневого риса, пищевой ценности и возможности их применения в производстве пищевых изделий в сравнении с белковыми продуктами из белого риса.

Целью данной работы явилось определение показателей пищевой, биологической ценности и функциональных свойств белковых концентратов из белого и коричневого риса, полученных по разработанному нами способу, и определение возможности их использования в производстве изделий с различными пищевыми системами.

В качестве материалов использовали муку из белого риса марки «Гао там» и муку из коричневого риса марки «Тхай Зыонг» (Вьетнам). Муку получали на мельничном оборудовании с размерами частиц, проходящих через сито № 43ПА-70. В качестве энзимов применяли ферментные препараты от фирмы Novozymes (Дания): Фунгамил Супер АХ с амилалитической активностью 2500 ед./г и грибной ксиланазной активностью 500 ед./г.

Белки выделяли при гидромодуле вода:мука 1:6, концентрации ФП 70-75 ед./г сырья, рН 5.0, температуре 67 °С в течение 2 ч., после чего от осадка на центрифуге отделяли супернатант 1, к остатку добавляли раствор 0,01 н. HCl и проводили экстракцию при гидромодуле 1:9 в течение 2 ч. Экстракт отделяли центрифугированием, объединяли с супернатантом 1 и добавляли 2 % цитрата натрия для осаждения белка, который высушивали лиофильным способом. Все реагенты были химические чистые.

Массовую долю влаги в муке, БК и БКК определяли методом высушивания до постоянной массы при температуре 100-105 °С, массовую долю белка – методом Кьельдаля, жира – экстракцией в аппарате Сокслета с диэтиловым эфиром, зольность – методом сжигания при 600-900 °С [10]. Восстанавливающие сахара анализировали методом Бертрана, содержание клетчатки – методом Кюршнера и Ганека. Общее количество гемицеллюлоз определяли гидролизом 2 %-ной соляной кислотой с последующим анализом сахаров по методу Бертрана. Массовую долю углеводов в белковых продуктах рассчитывали вычитанием из 100 г массовой доли белка, жира, золы и влаги. Массовую долю всех показателей выражали как процент от общей массы продукта.

Аминокислотный состав белков определяли на хроматографе модели L-8800 фирмы «Hitachi» (Япония) с сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом и ступенчатым градиентом натрий-цитратных буферных растворов с возрастающим значением рН и молярности. Данные обрабатывались в online системе «МультиХром 1.52» для Windows 98

(Россия). 3-5 мг образца помещали в стеклянную ампулу и добавляли 300 мкл смеси концентрированной соляной и трифторуксусной кислот (2:1) с 0,1 % 2-меркаптоэтанолом. Образец замораживали в жидком азоте, вакуумировали и проводили гидролиз при 155 °С 1 ч. Содержимое ампулы переносили в пробирку и досуха удаляли гидролизующую смесь, повторив дважды процедуру упаривания на Centrivar Concentrator Labconco (США). К сухому остатку добавляли 0,1 н HCl и центрифугировали 5 мин при 800xg на центрифуге Microfuge 22R (Beckman-Coulter, US). При расчете аминокислотного сгора использовали шкалу эталонного белка ФАО/ВОЗ (1985 г.).

Содержание минеральных веществ определяли минерализацией проб сухим озолением с последующим измерением концентрации элемента в растворе минерализата методом пламенной атомной абсорбции.

Перевариваемость белков определяли *in vitro* с использованием пепсина и панкреатина по методу Покровского и Ертанова. Продукты гидролиза определяли по Лоури и выражали в мг тирозина на г белка. Степень перевариваемости выражали как отношение количества продуктов гидролиза в растворе после действия ферментов, выраженное в мг тирозина к общему количеству тирозина, содержащегося в навеске образца.

Функциональные свойства рисовых концентратов определялись по методикам, описанным в работе [4].

Анализы проводились в 3-4 повторностях, результаты представляли как средние арифметические, достоверными считались значимости различий при $p < 0.05$. Статистическую обработку результатов осуществляли с применением программы Statistica 6.0.

Химический состав рисовой муки и белковых концентратов, полученных по разработанному нами способу, оценивали по содержанию белка, жира, клетчатки, восстанавливающих сахаров, крахмала, гемицеллюлоз, влаги и зольности. Из таблицы 1 видно, что исследуемые белковые продукты относились к группе «Концентраты». Концентраты из коричневого риса содержат на 5-6 % меньше белка, но на 45-55 % больше крахмала, по сравнению с БК из белого риса, а содержание зольных элементов, клетчатки и жира, практически, одинаковое. В БК из коричневого риса в 2,3 раза больше кальция, в 1,1 – 2,5 раза больше железа, цинка, и, наоборот, в нем

в 1,1 – 3,2 раза меньше калия, магния, натрия, кобальта, молибдена, хрома, свинца и кадмия. Для концентрата, осажденного солью кальция, у обоих вида риса также обнаружены отличия. У белого риса БКК, в отличие от БК, содержит в 4,3 раза больше зольных элементов, среди них почти в 100 раз больше кальция, в 1,7 раза железа, в 3,5 раза цинка, в 1,7 раза молибдена и в 1,13 раза больше марганца. Аналогичные закономерности отличий в количестве минеральных элементов в БКК, по сравнению с БК, обнаружены и у коричневого риса. В БКК в 42 раза больше содержится кальция, железа – на 14 % и цинка в 2 раза. Если же сравнить между собой БКК из коричневого и белого риса, то видно, что первый содержит на 7 % больше кальция и в 1,6 раза больше железа, тогда как калия, магния, кобальта, молибдена, хрома и кадмия, наоборот, значительно меньше.

Определение аминокислотного состава концентратов показало, что концентраты богаты такими заменимыми аминокислотами, как пролин, аспарагиновая, глутаминовая кислоты и аргинин, что в целом соответствует особенностям зерновых белков (таблица 2).

Таблица 1

Химический состав концентратов, г/100г продукта

Показатели	Белый рис		Коричневый рис	
	БК	БКК	БК	БКК
Влага	5.0±1.0	5.0±1.0	5.0±1.0	5.0±1.0
Белок	84±1.0	84±1.0	79±1.0	79±1.0
Крахмал	10 ±1.0	9.6±1.0	15.1±1.0	14.7±1.0
Клетчатка	0.3±0.3	0.3±0.3	0.3±0.2	0.3±0.15
Жир	0.3±0.04	0.3±0.03	0.3±0.03	0.3±0.02
Зола	0.30±0.05	1.30±0.04	0.25±0.06	1.25±0.07
Минеральные элементы, мг/кг продукта:				
калий	103.0	46.3	73.1	33.2
кальций	73.4	7010	170.0	7504
магний	366.0	350.0	193.0	190.1
натрий	140.0	107.0	128.0	98.2
железо	3.26	5.40	8.10	9.20
медь	4.00	4.57	4.36	4.70
марганец	2.35	2.66	2.10	2.43
цинк	10.20	35.9	17.0	34.2
кобальт	0.019	0.020	0.009	0.010
молибден	0.259	0.448	0.104	0.24
хром	0.080	0.094	0.025	0.035
свинец	0.090	0.099	0.058	0.061
кадмий	0.088	0.089	0.033	0.040

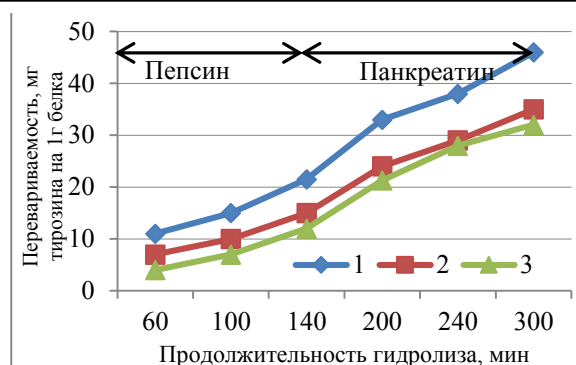
Таблица 2

Аминокислотный состав рисовых концентратов

Аминокислота	Аминокислоты, г/ 100 г белка		Аминокислотный скор, %	
	Рис			
	Бе- лый	Корич- невый	Белый	Корич- невый
Изолейцин	3.4	3.2	85	80
Лейцин	7.6	6.7	108	96
Лизин	3.2	2.9	58	53
Метионин (М)	1.5	1.7	М+Ц	
Цистин (Ц)	1.9	2.0	97	107
Фенилаланин + тирозин	9.6	7.8	152	123
Треонин	4.8	4.4	110	120
Валин	5.5	5.5	110	110
Аспарагино- вая кислота	9.5	9.5		
Серин	5.5	5.5		
Глутаминовая кислота	19.6	18.6		
Пролин	6.7	6.2		
Глицин	4.8	5.1		
Аланин	6.4	6.0		
Гистидин	1.9	19		
Аргинин	10.6	11.0		

Концентраты рисовых белков хорошо сбалансированы по незаменимым аминокислотам: треонину, валину, лейцину, серусодержащим, ароматическим аминокислотам. Первой лимитирующей аминокислотой являлся лизин, второй - изолейцин. Содержание лизина обнаружено несколько больше, а изолейцина - меньше, чем опубликовано, например, Кальманом [5] для концентрата из органических рисовых отрубей (2,7 и 4,4 г/100 г, соответственно). В БК из коричневого риса содержалось меньше лейцина, лизина, фенилаланина с тирозином, но несколько больше серосодержащих аминокислот, чем в БК из белого риса. Общая сумма незаменимых аминокислот в БК из коричневого риса составила 34,2, из белого риса – 37,5 г/100 г белка, что на 2,2 и 5,4 г/100 г, соответственно, больше, чем в эталонном белке.

Для характеристики пищевой и биологической ценности белков исследовали степень их перевариваемости, о которой судили по скорости гидролиза и количеству продуктов ферментативного протеолиза в пересчете на содержащийся в них азот аминокислот. Перевариваемость бк *in vitro* изучали в сравнении с яичным альбумином.

Рисунок 1. Перевариваемость белков рисовых концентратов *in vitro*

Белковые концентраты: 1 – БК из белого риса; 2 – БК из коричневого риса; 3 – яичный альбумин (контроль)

Из рисунка 1 видно, что на первой стадии у всех образцов атакуемость белков пепсином протекала медленнее, чем панкреатином. С увеличением времени протеолиза степень перевариваемости белков постепенно повышалась, через 1 ч после начала действия панкреатина она резко увеличилась, затем вновь плавно повышалась. Гидролиз белков более интенсивно протекал у рисовых концентратов, чем у яичного альбумина; концу гидролиза перевариваемость БК из белого риса под действием пепсина превышала перевариваемость яичного альбумина в 1,5 раза, а с панкреатином – в 2,8 раза. Важно отметить, что перевариваемость БК из коричневого риса на всем протяжении протеолиза с пепсином на 38-66 %, а с панкреатином – на 28-50 % ниже, чем перевариваемость концентрата из белого риса. Таким образом, полученные результаты в условиях *in vitro* можно использовать для прогнозирования степени утилизации белков организмом в составе пищевых продуктов, содержащих концентрированные препараты риса.

Для оценки возможности использования концентратов в производстве пищевых изделий изучены их функциональные свойства (таблица 3). Видно, что ЖСС, ВСС и растворимость концентрата, полученного из белого риса без цитрата кальция, выше на 10-15%, чем аналогичные свойства у БК из коричневого риса.

Значительные различия обнаружены для пенообразующих свойств: у БК из белого риса ПОС почти в 5-6 раз выше, чем у БК из коричневого риса; стабильность пены у БК из коричневого риса вообще отсутствовала. Осаждение белков солями кальция практически не повлияло на растворимость, ЖСС, ЖЭС и СЭ концентратов, содержащих цитрат кальция, для обоих видов риса, тогда как значения пенообразующих свойств уменьшились: на 11-18 % у белого риса и на 60 % - у коричневого. Значения всех функциональных свойств БКК из коричневого риса, по-прежнему, оставались ниже, чем значения

свойств БКК из белого риса. Таким образом, пенообразующие свойства рисовых концентратов оказались наиболее подвержены изменению под влиянием цитрата кальция.

Т а б л и ц а 3

Функциональные свойства рисовых концентратов

Функциональные свойства	Белый рис		Коричневый рис	
	БК	БКК	БК	БКК
	1	2	3	4
ВСС, г/г	1.50±0.02	1.49±0.03	1.32±0.03	1.29±0.05
ЖСС, г/г	1.42±0.02	1.41±0.04	1.27±0.05	1.26±0.03
ЖЭС, %	50±3.1	50±2.1	46±1.1	46±1.0
СЭ, %	50±2.3	50±2.2	48±1.3	48±2.0
ПОС, %	90±1.1	81±1.2	16±1.0	10±0.8
СП, %	83,0±1.1	70±1.2	0	0
Растворимость, %	3.0±0.6	3.0±0.5	2.6±0.1	2.6±0.2

Примечание: концентраты: 1, 3 - без цитрата кальция; 2, 4 - с цитратом кальция; ВСС - водосвязывающая способность; ЖСС - жиросвязывающая способность; ПОС - пенообразующая способность; ЖЭС - жирозмульгирующая способность; СЭ - стабильность эмульсии; СП - стабильность пены

Таким образом, исследована пищевая и биологическая ценность белковых концентратов из белого и коричневого риса, выделенных осаждением белков в изoeлектрической точке с цитратом и без цитрата кальция, изучены функциональные свойства концентратов. Установлено, что БК из коричневого риса содержит на 5-6 % меньше белка (78-80 %), но больше кальция, железа и цинка, чем концентрат из белого риса, полученный при тех же технологических режимах. С другой стороны,

в БК из белого риса содержится больше калия, магния, кобальта, молибдена и хрома. Оба БК содержат незаменимые аминокислоты в большем количестве, чем эталонный белок. Лимитирующими аминокислотами обоих БК являются лизин и изолейцин. Перевариваемость БК из риса с пепсином и панкреатином *in vitro* выше, чем у яичного альбумина, а у БК из белого риса она выше на 28-38 %, чем у БК из коричневого риса.

БКК, полученные осаждением белков с цитратом кальция, содержит в своем составе значительно больше кальция и цинка, чем БК, произведенные без цитрата кальция, что позволяет заключить о возможности применения концентратов в составе пищевых продуктов для профилактики дефицита в организме указанных выше микронутриентов. Функциональные свойства БК из коричневого риса отличаются от аналогичных свойств БК из белого риса: ВСС, ЖСС и ЖЭС незначительно, но ниже, тогда как ПОС намного меньше у БК из коричневого риса, стабильность пены у последнего вообще отсутствовала. Присутствие кальция в составе обоих концентратов несколько понижало ПОС и практически не отражалось на всех других функциональных свойствах. БК и БКК из белого риса рекомендуется использовать как в эмульсионных, так и пенных системах, тогда как концентраты из коричневого риса - целесообразней применять в эмульсионных или каких-то иных системах, на что укажут дальнейшие исследования.

Работа поддержана Грантом Президента РФ ведущей научной школы
№ НШ-5834.2014.4

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тихомирова Н.А., Ле Тхи Диеу Хуонг Сухой молокосодержащий продукт для школьного питания // Молочная промышленность. 2013. № 5. С. 77-78.
- 2 Hou L., Zhu Y., Li Q. Characterization and preparation of broken rice proteins modified by proteases // Food Technol. Biotechnol. 2010. № 1. P. 50-55.
- 3 Куинь Ч. Ф., Колпакова В.В. Растворимость и выход белков рисовой муки в присутствии ферментных препаратов // Известия вузов. Пищевая технология. 2012. № 4. С.30-33.
- 4 Колпакова В.В., Фан Куинь Чам, Юдина Т.А., Шевякова Л.В. и др. Использование рисовых концентратов в мучных безглютеновых изделиях // Хлебопродукты. 2015. № 10. С. 36-41.
- 5 Kalman D.S. Amino acid composition of an organic brown rice protein concentrate and isolate compared to soy and whey concentrates and isolates // Foods. 2014. № 3. P. 394-402.

REFERENCES

- 1 Tikhomirova N.A., Le Thi Hieu Hong dry milk-containing product for school nutrition. *Molochnaya promyshlennost'*. [Dairy industry], 2013, no. 5, pp. 77-78. (In Russ.).
- 2 Hou L., Zhu Y., Li Q. Characterization and preparation of broken rice proteins modified by proteases. *Food Technol. Biotechnol.*, 2010, no. 1, pp. 50-55.
- 3 Quynh Ch. F., Kolpakova V.V. Solubility and protein yield of rice flour in the presence of enzyme preparations. *Izvestiya vuzov. [Proceedings of the universities. Food technology]*, 2012, no. 4, pp. 30-33. (In Russ.).
- 4 Kolpakova V.V., Phan Quynh Cham, Yudina T.A., Shevyakova L.V. et al. The use of rice flour concentrates gluten-free products. *Khleboprodukty. [Bakery]*, 2015, no. 10, pp. 36-41. (In Russ.).
- 5 Kalman D.S. Amino acid composition of an organic brown rice protein concentrate and isolate compared to soy and whey concentrates and isolates. *Foods*, 2014, no. 3, pp. 394-402.