УДК 636.087

С.А. Донков, М.Ю. Кадетова

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ КРАХМАЛА И КРАХМАЛСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ САХАРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ЖИВОТНОВОДСТВА (ОБЗОР ПАТЕНТОВ)

S.A. Donkov, M.Y. Kadetova

ENZYMATIC HYDROLYSIS OF STARCH AND STARCH-CONTAINING PLANT RAW MATERIAL IN OBTAINING SUGAR-CONTAINING PRODUCTS FOR ANIMAL HUSBANDRY (A REVIEW OF PATENTS)

Донков С.А. – канд. биол. наук, доц. каф. анатомии, патологической анатомии и хирургии Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск.
E-mail: dnv-23@mail.ru
Кадетова М.Ю. – студ. 4-го курса Красноярского государственного аграрного университета, г. Красноярск.
E-mail: dnv-23@mail.ru

Donkov S.A. – Cand. Biol. Sci., Assoc. Prof., Chair of Anatomy, Pathological Anatomy and Surgery, Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk.
E-mail: dnv-23@mail.ru
Kadetova M.Yu. – 4th-Year Student, Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk.
E-mail: dnv-23@mail.ru

В статье приведены результаты патентного поиска по теме ферментативного гидролиза крахмала и зернового сырья, где представлены технические решения по ферментативному гидролизу крахмала и крахмалсодержащего сырья. Патентные исследования проведены на глубину 24 года с 1994 по 2018 г. Делается вывод об актуальности данного направления исследований для животноводства. Это подтверждается растущим количеством выдаваемых патентов на изобретения, посвященных разработке методов получения зерновых гидролизатов и кормовой патоки. Все 17 рассматриваемых изобретений направлены на совершенствование способа переработки крахмала и крахмалсодержащего растительного сырья методом ферментативного гидролиза. Авторы патентов в качестве сырья используют крахмал, ржаную муку, зерно ржи, зерно овса, зерно ячменя, зерно пшеницы. Для осуществления метода применяют следующие ферменты: глюкоамилазу, β-амилазу, грибную α-амилазу, бактериальную α-амилазу, ксиланазу, амилосубтилин, глюкаваморин, целловирдин, пуллуланазу, ферментные препараты – «Биобейк», «БАН 480 Л», «Сан Экстра Л», «Фунгамил BG», «Термамил», а также мультиэнзимные композиции различного состава, преимущественно импортного производства. Из оборудования используют экструдеры, кавитаторы, биореакторы. В одном из патентов для осветления глюкозного сиропа предлагают применять озоно-воздушную смесь. Ассортимент получаемой продукции включает: пищевую патоку, кормовую патоку, сахаросодержащие (сахаристые) продукты, глюкозу, кормовые гидролизаты. Ведущие ученые патентуют изобретения, связанные с ферментативным гидролизом крахмалсодержащего зернового сырья, с целью получения либо сахаристого продукта, либо кормового гидролизата, что говорит об актуальности этого научного направления, связанного с глубокой переработкой зерна на кормовые цели для животноводства.

Ключевые слова*: гидролиз крахмала, сахаросодержащий продукт, животноводство, переработка зерна, патентный поиск.*

The results of patent search on the subject of fermentative conversion and grain raw materials with technical solutions on fermentative conversion and starch-containing raw materials are given in the study. Patent researches were conducted on the depth of 24 years from 1994 to 2018. The conclusion about the relevance of this direction of the re-

searches for animal husbandry was drawn. It was confirmed by growing number of granted patents for the inventions devoted to the development of methods of receiving grain hydrolyzates and feed molasses. All 17 inventions under consideration were aimed at improving the method of processing starch and starch-containing plant raw materials by enzymatic hydrolysis. The authors of the patents used starch, rye flour, rye grain, oats grain, barley grain, wheat grain as raw materials. For the implementation of the method the following enzymes were used: glucoamylase, β-amylase, fungal α-amylase, bacterial α-amylase, xylanase, amilosubtilin, glucosamin, celloviridin, pullulanase, enzyme preparations – "Biobag", "BAN 480 L", "San Extra L", "Fungames BG", "Termamyl" and multienzyme compositions, mostly imported. From the equipment extruders, cavitators, bioreactors were used. In one of the patents for clarification of glucose syrup it was offered to use ozone-air mixture. The range of received products included: food molasses, feed molasses, sugar-containing (sugary) products, glucose, feed hydrolyzates. Leading scientists patent the inventions related to enzymatic hydrolysis of starch-containing grain raw materials in order to obtain either a sugary product or feed hydrolyzate, which indicates the relevance of this scientific direction associated with deep processing of grain for livestock fodder.

***Keywords**: starch hydrolysis, sugar-containing product, animal husbandry, grain processing, patent search.*

Введение. Разработкой методов ферментативного гидролиза крахмала и зернового сырья в Российской Федерации занимается большое число исследователей. Гидролиз крахмала ферментами в отличие от кислотного гидролиза привлекает своей простотой исполнения и экологичностью, а также этот способ получения сахаров из крахмала актуален для регионов Сибири, где нет крахмало-паточного производства, а из-за суровых климатических условий и высокой себестоимости переработки не целесообразно выращивать сахаросодержащие технические культуры – сахарную свеклу, сахарное сорго и сахарный тростник. Сахара, получаемые из крахмала в виде патоки, используют в различных отраслях пищевой промышленности. В советское время патоку скармливали и сельскохозяйственным животным с целью повышения у них продуктивности, но в настоящее время этого не делают, так как ее скармливание является экономически невыгодным. Однако поиск методов, повышающих количество сахаров в кормах, остается актуальным. Для животноводства перспективным является разработка методов ферментативного гидролиза зерна, так как скармливание дойным коровам сахаросодержащего зернового гидролизата увеличивает их молочную продуктивность.

В Большой советской энциклопедии приводится следующее определение патоки: патока – сахаристый продукт, получаемый осахариванием (гидролизом) крахмала (главным образом картофельного и маисового) разбавленными кислотами или ферментами с последующим фильтрованием и увариванием сиропа [4]. Патоку применяют в кондитерской промышленности, при изготовлении джемов и варенья, в хлебопечении.

Согласно ГОСТ Р 52060-2003 «Патока крахмальная. Общие технические условия» [1], в зависимости от способа производства и углеводного состава патоку подразделяют на следующие виды: низкоосахаренная, карамельная кислотная, карамельная ферментативная, мальтозная, высокоосахаренная (с массовой долей глюкозы 45 % и более). Согласно этому регламенту при кислотном гидролизе крахмала используют соляную кислоту с последующей ее нейтрализацией щелочами, а для ферментативного гидролиза используют амилолитические ферменты микробиального происхождения – бактериальную альфа-амилазу (амилосубтилин), грибную альфа-амилазу (амилоризин), глюкоамилазу очищенную (глюкаваморин). Допускается применение других ферментных препаратов соответствующего действия.

Документов, регламентирующих технологию производства и состав зерновых гидролизатов для сельскохозяйственных животных, в РФ не имеется.

Патент не является регламентирующим документом. Согласно статье 1354 ГК РФ, выданный патент удостоверяет приоритет изобретения и свидетельствует о регистрации права на интеллектуальную собственность в виде изобретения. Охрана интеллектуальных прав на

изобретение предоставляется государством на основании выданного патента.

В настоящее время новосибирскими учеными Россельхозакадемии разработана технология, позволяющая переработать различное зерновое сырье в зерновой гидролизат с повышенным содержанием сахаров [3]. Осуществление данной технологии происходит следующим образом: фуражное зерно загружают в кавитатор, в нем происходит замачивание зерна, его измельчение и нагревание до температуры клейстеризации крахмала, далее в емкость добавляют амилолитические ферменты микробиального происхождения и происходит расщепление молекул крахмала до простых сахаров. Скармливание зернового гидролизата с повышенным содержанием сахаров позволяет увеличить молочную продуктивность коров на 10–15%.

В обзоре [2] авторами сделана попытка проанализировать запатентованные технологии, которые предлагают решение данных вопросов, но, к сожалению, авторы не приводят патентов, посвященных разработке технологии получения сахаросодержащих продуктов из зерна для животноводства.

Цель исследования: изучить патенты, в которых представлены технические решения по ферментативному гидролизу крахмала и крахмалсодержащего сырья.

Патентные исследования проводили на глубину 24 года с 1994 по 2018 г. Поиск патентов проводили по электронной базе данных ФИПСа в категории С13К 1/06 – глюкоза, сиропы, содержащие глюкозу, полученные осахариванием крахмала или сырья, содержащего крахмал.

В процессе поиска были выявлены 17 патентов, в которых представлены технические решения по ферментативному гидролизу крахмала и крахмалсодержащего сырья:

1. Способ получения сахаросодержащего продукта из ржаной муки. № 2013449, патент опубликован: 30.05.1994. Способ получения сахаросодержащего продукта из ржаной муки, предусматривающий ее смешивание с водой до образования суспензии, разжижение последней амилолитическими ферментами муки при 65–56 °С и pH 4,5–5,0 в течение 10–30 мин, гидролиз разжиженной суспензии ферментом до заданного содержания редуцирующих веществ и инактивацию фермента. Для гидролиза используют фермент глюкоамилазу в количестве 4,0–7,0 единиц глюкоамилазной активности на 1 г крахмала муки, процесс ведут в течение 5,0–22,0 ч при 56–65 °С. Патентообладатель: Попадич И.А.

2. Способ производства глюкозы из крахмала. № 2036969, патент опубликован: 09.06.1995. Сущность: в предложенном способе для очистки глюкозных и паточных сиропов вместо сорбентов используют озоно-воздушные смеси. Патентообладатели: Морозов Л.А., Никифоров Ю.Н., Рожко А.В., Сарапука В.Я.

3. Способ получения сахаристых продуктов из ржи. № 2085590, патент опубликован: 27.07.1997. Сущность изобретения: смешивают измельченное до муки зерно ржи с водой до образования суспензии, суспензию разжижают амилолитическими и цитолитическими ферментами муки при ее подогреве. Патентообладатель: Всероссийский НИИ крахмалопродуктов.

4. Способ ферментативного гидролиза субстрата. № 2245925, патент опубликован: 10.02.2005. Способ ферментативного гидролиза его субстрата предусматривает его контакт с биокатализатором, приготовленным путем адсорбционной иммобилизации фермента на носителе с ячеистой макроструктурой пеноматериала. Изобретение обеспечивает интенсификацию массообмена между реакционной средой, содержащей субстрат, и биокатализатором, в результате чего повышается скорость процесса гидролиза, а также степень превращения субстрата из-за уменьшения диффузионных ограничений. Патентообладатели: Институт катализа им. Г.К. Берескова СО РАН, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН.

5. Способ получения гидролизата из крахмалосодержащего сырья и установка для его осуществления. № 2264473, патент опубликован: 20.11.2005. Способ предусматривает использование исходного крахмалосодержащего сырья с влажностью 20–28 % и подачу его в варочный шнековый экструдер. Патентообладатель: ГНУ ВНИИПБТ РАСХ.

6. Способ получения кормовой патоки. № 2265364, патент опубликован: 10.12.2005. Способ относится к получению кормов для животных. Способ заключается в увлажнении, измельчении и ферментном гидролизе зерна, при этом отношение зерна к воде составляет 1:1, температура воды 35–40 °С, а в качестве фер-

ментов используют α-амилазу 1,0–1,5 ед/г крахмала и ксиланазу 1–2 ед/г целлулозы. Способ позволяет получать продукт, содержащий легкоусвояемые углеводы. Патентообладатель: ООО ПО «Сиббиофарм».

7. Способ получения патоки из крахмала. № 2283349, патент опубликован: 10.09.2006. Способ предусматривает приготовление крахмальной суспензии, которую подают в емкость газовихревого биореактора и нагревают до 90–98 °С. Затем проводят разжижение ее ферментным препаратом альфа-амилазой. Полученный гидролизат очищают и уваривают с получением патоки. Изобретение обеспечивает ускорение и упрощение процесса путем равномерного распределения ферментных препаратов в крахмальной суспензии и гидролизуемой массе. Патентообладатель: ООО «Сибирская патока».

8. Способ получения сахаристых продуктов из зернового сырья. № 2285725, патент опубликован: 20.10.2006. Способ предусматривает активацию воды в роторно-пульсационном аппарате в течение 5–15 мин. Из исходного сырья используют пшеничную муку, пшеничные отруби, зерно ржи, ржаную муку, ржаные отруби. В зависимости от исходного сырья используются соответствующие ферментные препараты с необходимой активностью: амилосубтилин, глюкаваморин, мультиэнзимная композиция, содержащая эти ферменты, а также целловиридин. Патентообладатель: ГНУ СибНИПТИП СО РАСХН.

9. Способ получения глюкозы. № 2314351, патент опубликован: 10.01.2008. Способ получения глюкозы предусматривает промывку крахмала, приготовление крахмальной суспензии, гидролиз крахмала путем его разжижения и осахаривания ферментами, фильтрование и обесцвечивание сиропа активным углем, его концентрирование и кристаллизацию. Для гидролиза крахмала на стадии разжижения используют препарат бактериальной α-амилазы Spezyme LT 300, полученный из генетически модифицированного штамма Bacillus amyloquefailus с оптимумом действия в диапазоне pH 5,3–5,8. Осахаривание проводят с использованием комплекса ферментов, состоящего из глюкоамилазы AMG и пуллуланазы Promozym. Патентообладатель: ГНУ Всероссийский НИИ крахмалопродуктов.

10. Способ получения сахаристых продуктов из ржаной и пшеничной муки. № 2340681, патент опубликован: 10.12.2008. Способ предусматривает приготовление суспензии из муки и анолита с pH 4,2–4,5, полученного электроактивированием раствора хлористого кальция с его концентрацией 0,01 или 0,05 %. Патентообладатель: ГНУ СибНИПТИП СО РАСХН.

11. Способ получения сахаросодержащего продукта из зерна ржи. № 2347816, патент опубликован: 27.02.2009. Экструдат клейстеризуют и разжижают при температуре 50–70 °С в течение 40–90 мин путем введения ксиланазного ферментного препарата Шеарзим 500 Л в количестве 30–60 ед. ксиланазной активности на 1 г экструдата. Патентообладатель: ГОУ ВПО Московский ГУПП.

12. Способ получения сахаросодержащего продукта. № 2349645, патент опубликован: 20.03.2009. Способ предусматривает замачивание зерна овса в воде с pH 3,0 при соотношении компонентов 1:3 в течение 60 мин при температуре 40 °С с последующей промывкой, обработку целлюлолитическим ферментным препаратом «БИОБЕЙК-721» (маназа, ксиланаза, целлобиаза, экзо-β-1,4-глюкозидаза) в количестве 0,1–0,2 % к массе зерна при гидромодуле 1:3, температуре 40–45 °С, pH 4,5–5,0 в течение 30–60 мин для гидролиза клеточных стенок зерна. Патентообладатель: ГОУ ВПО ОрелГТУ.

13. Способ получения гидролизата из крахмалсодержащего сырья. № 2382082, патент опубликован: 20.02.2010. Способ предусматривает подачу исходного крахмалсодержащего сырья с влажностью 20–28 % в варочную камеру шнекового экструдера, экструдирование сырья при температуре 150–200 °С и давлении $0{,}2–10\cdot10^5$ Па и гидролиз полученного экструдата водой или раствором разжижающего фермента в смеси с послеспиртовой бардой. Изобретение обеспечивает получение гидролизатов из крахмалсодержащего сырья с высокой концентрацией сухих веществ до 55 % и возможность утилизации послеспиртовой барды. Патентообладатель: ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии.

14. Способ получения сахаросодержащего продукта. № 2402614, патент опубликован: 27.10.2010. Сущность способа заключается в том, что целое зерно ячменя замачивают в воде

с pH 3,0 при соотношении компонентов 1:3 в течение 60 мин при температуре 40 °С, промывают его водой, гидролизируют целлюлитическим ферментным препаратом «Фунгамил BG» в течение 30–60 мин для гидролиза клеточных стенок зерна, повторно промывают зерно, диспергируют до степени измельчения не более 300 мкм, сушат, обрабатывают зерно амилолитическим ферментным препаратом «Термамил 2Х», осахаривают разжиженную массу амилолитическим ферментным препаратом «Глюкаваморин Г18Х». Патентообладатель: ГОУ ВП ОрёлГТУ.

15. Способ получения патоки из крахмала. № 2421525, патент опубликован: 20.06.2011. Способ получения патоки из крахмала включает приготовление крахмальной суспензии при перемешивании, нагревание, разжижение крахмальной суспензии, кавитационную обработку с нагреванием суспензии, разжижение крахмальной суспензии под действием ферментного препарата, охлаждение разжиженного крахмала до температуры осахаривания, обработку жидкого продукта осахаривающим ферментным препаратом в газовихревом биореакторе. В качестве ферментного препарата, разжижающего суспензию крахмала, может быть использована альфа-амилаза, или амилосубтилин. В качестве осахаривающего крахмальную суспензию ферментного препарата может быть использована глюкоамилаза, или β-амилаза. Патентообладатель: Рамазанов Ю.А., Аксенов В.В.

16. Способ получения кормовых гидролизатов из зерна пшеницы. № 2443783, патент опубликован: 27.02.2012. Способ предусматривает получение водно-зерновой суспензии в кавитационном диспергаторе из плющенного зерна пшеницы и кислого водного раствора с pH 4,0–4,5 единиц, полученного добавлением муравьиной или лимонной кислот. Для разжижения используют мультиэнзимные композиции, состоящие из амилосубтилина и целлолюкса или Liquozyme Supra и Accellerase 1000, для осахаривания – глюкалюкс или Dextrozyme DX с рассчитанной активностью в одном кавитационном аппарате. Патентообладатели: Аксенов В.В., Лукъяненко Н.И.

17. Способ получения сахаристых продуктов из крахмалосодержащего сырья. № 2522771, патент опубликован: 20.07.2014. Способ предусматривает измельчение и смешивание сырья с электроактивированной водой в биореакторе. Процесс ведут в ультразвуковом поле. Изобретение обеспечивает упрощение и ускорение процесса деполимеризации крахмала до моносахаридов и снижение энергозатрат. Патентообладатель: ГНУ СибНИИП Россельхозакадемии.

Выводы. Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что все перечисленные изобретения направлены на совершенствование способа переработки крахмала и крахмалсодержащего растительного сырья методом ферментативного гидролиза.

Различные авторы в качестве сырья используют крахмал, ржаную муку, зерно ржи, зерно овса, зерно ячменя, зерно пшеницы.

Для осуществления метода применяют следующие ферменты: глюкоамилазу, β-амилазу, грибную α-амилазу, бактериальную α-амилазу, ксиланазу, амилосубтилин, глюкаваморин, целловирдин, пуллуланазу, ферментные препараты «Биобейк», «БАН 480 Л», «Сан Экстра Л», «Фунгамил BG», «Термамил», а также мультиэнзимные композиции различного состава, преимущественно импортного производства.

Из оборудования применяют экструдеры, кавитаторы, биореакторы. В одном из патентов для осветления глюкозного сиропа предлагают применять озоно-воздушную смесь.

Ассортимент получаемой продукции достаточно широк и включает: пищевую патоку, кормовую патоку, сахаросодержащие (сахаристые) продукты, глюкозу, кормовые гидролизаты.

Лидером изобретательской активности в исследуемой области являются новосибирские ученые – это В.В. Аксенов, который является соавтором 4 патентов, а также К.Я. Мотовилов – соавтор 3 патентов, причем эти авторы патентуют изобретения, связанные с ферментативным гидролизом крахмалсодержащего зернового сырья с целью получения либо сахаристого продукта, либо кормового гидролизата, что говорит об актуальности этого научного направления, связанного с глубокой переработкой зерна на кормовые цели для животноводства.

Литература

1. ГОСТ Р 52060-2003. Патока крахмальная. Общие технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 33 с.
2. *Углов В.А., Бородай Е.В., Аксёнов В.В.* Производство сахаристых продуктов из крахмала (патентный поиск) // Современные тенденции технических наук: мат-лы V Междунар. науч. конф. (г. Казань, май 2017 г.). – Казань: Бук, 2017. – С. 57–59.
3. *Мотовилов К.Я., Аксенов В.В., Ермохин В.Г.* и др. Технология переработки зернового крахмалсодержащего сырья на кормовые сахара и их использование в животноводстве: метод. руководство. – Новосибирск, 2012. – 32 с.
4. Большая советская энциклопедия, БСЭ. – 2012. – Т. 19. Ч. 2. 3-е изд [Электрон. ресурс]. – URL: http://bse.uaio.ru.-BSE/1902.htm. (дата обращения: 16.12.2018).

Literatura

1. GOST R 52060-2003. Patoka krahmal'naja. Obshhie tehnicheskie uslovija. – M.: Izd-vo standartov, 2003. – 33 s.
2. *Uglov V.A., Borodaj E.V., Aksjonov V.V.* Proizvodstvo saharistyh produktov iz krahmala (patentnyj poisk) // Sovremennye tendencii tehnicheskih nauk: mat-ly V Mezhdunar. nauch. konf. (g. Kazan', maj 2017 g.). – Kazan': Buk, 2017. – S. 57–59.
3. *Motovilov K.Ja., Aksenov V.V., Ermohin V.G.* i dr. Tehnologija pererabotki zernovogo krahmalsoderzhashhego syr'ja na kormovye sahara i ih ispol'zovanie v zhivotnovodstve: metod. rukovodstvo. – Novosibirsk, 2012. – 32 s.
4. Bol'shaja sovetskaja jenciklopedija, BSJe. – 2012. – T. 19. Ch 2. 3-e izd. [Jelektron. resurs]. – URL: http://bse.uaio.ru.-BSE/1902.htm. (data obrashhenija: 16.12.2018).