

УДК 664

ПРОТЕИНЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ – ИННОВАЦИОННЫЕ КОМПОНЕНТЫ
В ЭКОЛОГИЧНОМ ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А. Хёлинг, В. В. Волков

PROTEINS FROM BY-PRODUCTS – INNOVATIVE COMPONENTS
IN SUSTAINABLE INDUSTRIAL PRODUCTION

A. Hoeling, V. V. Volkov

Протеины - это интересный природный материал с огромным экономическим потенциалом для применения в промышленности. С экономической и экологической точек зрения (дилемма «пища или топливо») более предпочтительным источником протеинов являются побочные продукты и отходы.

Протеины из побочных продуктов и отходов могут быть недорого экстрагированы с помощью нехимических технологий. Технология компании ANiMOX – это гидротермальный процесс экстракции и модификации для получения протеиновых гидролизатов. Под определенным давлением и температурой протеины извлекаются из матрицы и расщепляются на пептиды и аминокислоты.

С помощью управления параметрами процесса можно изменять показатели выхода протеинов, жиров и минеральных веществ, качество и образование побочных продуктов. Жидкая реакционная суспензия технически легко разделяется на три фракции (жиры, протеиновый раствор и минеральный осадок). Фазы отдельно перерабатываются в конечные продукты. Благодаря гидротермальному расщеплению вес большей части молекул не превышает 10 KDa, что увеличивает их усвояемость и делает очень привлекательным применение данного материала в производстве продуктов питания и кормов. В то же время белковые соединения расщепляются и образуются реактивные группы в конце цепочки, которые способствуют осуществлению большого количества физиологических и химических реакций. Полученные протеины можно применять при производстве кормов, в пищевой промышленности, производстве биополимеров, тензидов, косметики и др.

В настоящей статье также представлены результаты экономических расчетов для протеиновой фабрики, работающей по данной технологии. На основании результатов 20 экспериментов с калининградским рыбным сырьем, проведенных ANiMOX и КГТУ в 2014-2015 гг., можно ожидать, что при переработке рыбных отходов на протеиновой фабрике можно будет достигнуть 80%-ного показателя извлечения имеющихся в сырье протеинов, при этом содержание белков в основном продукте, протеиновых гидролизатах, будет превышать 95%.

аминокислоты, гидролиз, пептиды, протеины, протеиновая фабрика, Калининградская область

Proteins are interesting natural materials with high economic potential for application in industry, which were largely forgotten besides food processing industry. From

economic and environmental points of view (food or fuel discussions) residues and by-products are much more preferred protein sources.

Proteins from residues and by-products can be cost-effectively extracted using non-chemical technologies. Technology by ANiMOX is a hydrothermal extraction and modification process for production of protein hydrolysates. Under specific pressure and temperature proteins are extracted from their matrix and splitted into peptides and amino-acids.

By adjusting process parameters we can change the characteristics of the final products, their quality and building-up of by-products. Liquid reaction suspension can be technically easily divided into 3 fractions (fat, protein solution and mineral sediment). Fractions are separately converted into final products. The weight of the major share of molecules lies under 10 KDa thanks to the hydrothermal splitting. This improves their digestibility and makes them very attractive for application in food and feed production. At the same time, during the splitting process the proteins build up reaction groups at the chain ends, which can facilitate a large number of physiological and chemical reactions. The protein products can be used for feeding stuff, food, biopolymers, tensides, cosmetics, etc.

This article provides the main results of business calculations for a protein factory functioning with this technology. Based on the results of 20 tests with fish raw materials from the Kaliningrad region realized by ANiMOX and KSTU in 2014-2015 we can expect that at the planned protein factory 80 % of the proteins contained in the raw materials will be extracted and protein content of 95 % in the protein hydrolysates will be achieved.

amino acids, hydrolysis, peptides, proteins, protein factory, the Kaliningrad region

ВВЕДЕНИЕ

Применение натуральных протеинов животного и растительного происхождения в качестве базовых промышленных материалов, за исключением пищевой промышленности, в большей степени забыто. Однако в истории они играли важную роль. Еще в египетских гробницах, на картинах великих художников прошлых веков, в строительных растворах стен средневековых укреплений – везде находятся доказательства применения протеинов в форме крови, яичного белка, казеина и прочих прежде всего как компоненты строительных материалов для улучшения качества красок и использования в других областях. Сто лет назад натуральные протеины также сыграли роль в становлении химии полимеров (казеин + формальдегид = галалит / молочный камень). Сегодня имеется возможность реализации инновационного потенциала протеинов для промышленности и повышения экологичности промышленного производства [1].

При производстве базовых химических материалов в промышленности сейчас широко используются такие традиционные источники биомассы, как сахарный тростник, солома, трава, кукуруза и картофель. Из-за разнообразных функциональных особенностей протеинов возрастает их роль в промышленном производстве. Однако при промышленном использовании биомассы возникает проблема применения сельскохозяйственных культур, пригодных для производства продуктов питания в качестве промышленного сырья, что вызывает рост цен на продукты питания и отражается негативно, прежде всего, на качестве жизни

людей с невысоким доходом - дилемма «пища или топливо». При растущем населении земли просто необходимо сохранять сельскохозяйственные земли в качестве основного фактора для производства продуктов питания. Поэтому с экономической и экологической точек зрения более предпочтительным источником протеинов являются побочные продукты и отходы. Это относится и к использованию протеинов. Сделать данный процесс экономически привлекательным - важнейшая технологическая задача. Для использования протеинов имеется достаточное количество вторичного сырья и отходов животного и растительного происхождения из сферы производства продуктов питания и прочих промышленных областей, например производства биодизеля.

В табл. 1 представлен потенциал доступных протеинов в секторе мясопереработки в странах ЕС

Таблица 1. Источники протеинов животного происхождения
Table 1. Protein sources of animal origin

Категория	Содержание протеинов	ЕС 27 (2005/06)		ФРГ (2011) ¹	
		Сырье	Протеины	Сырье	Протеины
Животное происхождение	% (сухое вещество)	т	т	т	т
К 1	48	7.400.000	1.776.000	1.000.000	240.000
К 2	40	1.000.000	200.000	120.000	24.000
К 3	40	10.800.000	2.160.000	1.600.000	320.000

Из-за действующего законодательства в ЕС² данный потенциал может использоваться только наполовину - категория К3 исключается. Полученные протеины из допустимых источников сырья разрешается применять в кормах для птицы, свиней и рыбы. Кроме того, существует в мире намного больший потенциал использования протеинсодержащих побочных продуктов растительного происхождения (табл. 2).

Таблица 2. Источники протеинов растительного происхождения
Table 2. Protein sources of plant origin

Категория	Содержание протеинов	Мир в целом (2005/06)		ФРГ (2010)	
		Шрот	Протеины	Шрот	Протеины
Растительное происхождение	% (сухое вещество)	т	т	т	т
Соя	48	160.000.000	77.000.000	Нет данных	Нет данных
Рапс	40	25.000.000	10.000.000	4.455.000	1.693.000
Подсолнечник	40	16.000.000	5.000.000	Нет данных	Нет данных

В Германии, например, уже давно не все побочные продукты после получения рапсового масла скармливаются животным: около 25% от общего объема не может быть использовано в качестве кормов, т. е. значительное содержание протеинов (до 30%) часто не используется.

¹ Источник: STN VTN, Bonn 2013

² Предписание 1069/2009 Еврокомиссии

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОТЕИНОВЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ

Существуют эффективные химические и биотехнологические технологии для получения протеинов из сырья животного и растительного происхождения. Однако они зачастую дороги и специфичны по отношению к сырью. Тем не менее возможно недорогое получение протеинов из побочных продуктов животного и растительного происхождения с использованием нехимических технологий.

Компания ANiMOX GmbH, Берлин, Германия разработала запатентованную и в России³ высокоэффективную гидротермальную технологию экстракции и модификации протеинов для производства протеиновых гидролизатов. С помощью этой технологии возможно производство с низкой себестоимостью протеинов высокого качества и хорошей функциональностью. В этом технологическом процессе под воздействием температуры и давления в водной среде протеины извлекаются из матрицы и расщепляются в протеиновые гидролизаты, представляющие из себя водорастворимые смеси пептидов и аминокислот (рис. 1).

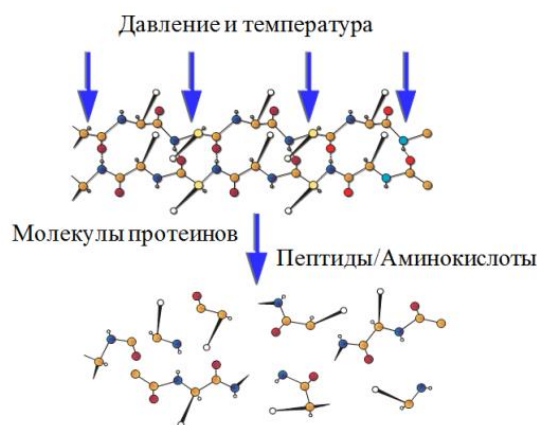


Рис. 1. Гидротермальное расщепление протеинов
Fig. 1. Hydrothermal splitting of protein

Параметры гидролизного процесса определяют показатели извлечения и качества протеинов, а также образования побочных продуктов⁴ [2]. В большинстве случаев данной технологией достигается показатель извлечения имеющихся в сырье протеинов 80%. Молекулярный вес протеинов может регулироваться в соответствии с требуемыми для области применения параметрами. Содержание белков в протеиновых гидролизатах превышает 95%. В данной технологии протеиновая фаза технически легко отделяется от жировой и минеральной фазы декантером и сепаратором. Обе эти фазы затем перерабатываются в отдельных процессах до рыночных продуктов. Жиры могут быть использованы в кормовой индустрии, химии жиров, смазочных и других областях применения. Минеральный осадок может быть использован как удобрение, кормовая компонента или наполнитель в полимерной химии. Если для получаемых жиров имеются рынки сбыта по вышеуказанным областям применения, а также в фармакологии и косметике, то для получаемого минерального осадка требуется более глубокая проработка потенциальных рынков. В связи с высоким содержанием фосфата минеральный

³ RU 2 374 893 C2

⁴ Так называемые продукты Майяра, изученные французским ученым Майяром

осадок хорошо подходит в качестве кормового фосфата. Кроме того, он очень хорош как удобрение. Из-за высокого содержания органических соединений (более 40%) у осадка отличные топливные показатели, и он может служить в качестве дополнительного топливного источника в производственном гидротермальном процессе. Получаемая зола может быть использована в качестве безуранового специального фосфата в производстве кормов. Также в промышленности существуют и другие области применения, о которых авторы более подробно пишут далее. В пептидно-аминокислотной смеси имеются также витамины, которые улучшают пищевую ценность протеиновых гидролизатов для кормов.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТЕИНОВЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ

Характерной чертой для протеиновых гидролизатов, получаемых по технологии ANiMOX, является их высокая чистота (протеиногенные компоненты около 95%). Продукт содержит небольшие остатки жиров (<1%) и до 5 % минеральных веществ (зола). Для большинства областей применения эти включения не столь значимы. Благодаря гидротермальному расщеплению при необходимости вес большей части получаемых молекул может быть ниже 10 KDa, что увеличивает их усвояемость и делает очень привлекательными для производства продуктов питания и кормов [3]. В то же время белковые соединения расщепляются и образуются реактивные группы в конце цепочки (амино-, карбокси-, гидроксид- и сульфитные группы), которые могут способствовать осуществлению большого количества физиологических и химических реакций [4]. ANiMOX создал торговую марку ANiPept™ для сухих протеиновых гидролизатов (рис. 2).



Рис. 2. Рыбные протеиновые гидролизаты в виде гранулата ANiPept™
Fig 2. Fish protein hydrolysates in form of ANiPept™ granulate

Ниже приведены некоторые из возможных областей применения протеиновых дериватов и модификатов:

а. Протеиновые дериваты в производстве кормов

Уже сегодня протеиновые гидролизаты, получаемые при помощи технологии ANiMOX в виде сухого гранулата, используются в кормах для животных. Возможно также производство более недорогого жидкого концентрата, но у него хуже показатели по хранению, чем у гранулата. Также успешно апробировано использование получаемых протеинов в кормах для домашних животных и пушных зверей. Важным направлением для применения протеинов являются корма для аквакультуры, так как благодаря высокому содержанию белков можно улучшать качество кормов для аквакультуры и закрывать так называемый протеино-

вый разрыв в производстве кормов. Уже сегодня возрастает значение протеиновых продуктов, полученных по технологии ANiMOX при производстве специальных кормов: для поросят, свиноматок, гусей, уток, птенцов и рыбной молоди.

б. Протеиновые дериваты в пищевой промышленности

При соответствующей обработке побочных продуктов на месте их возникновения (рыбо- или мясоперерабатывающие предприятия) с помощью технологии возможно получение протеиновых продуктов, которые могут быть использованы в пищевой промышленности. Их можно добавлять в колбасы и мясные полуфабрикаты, тесто для выпечки или использовать как источник протеинов в спортивном питании [5, 6]. Кафедрой пищевой биотехнологии Калининградского государственного технического университета было проведено много исследований в этой области.

в. С применением протеинов и их дериватов становится возможным экологичное и эффективное промышленное производство в различных новых областях [7]. Благодаря процессу гидролиза многие полезные качества протеинов сохраняются, а реактивные группы делают возможным создание новых инновационных продуктов. Например, при производстве клея, красок, покрытий протеиновые дериваты, добавляемые в клей, краску, связывают формальдегиды [8]. По данному направлению имеются успешные результаты тестов. Также возможно использование протеинов в тензидной химии и химии полимеров.

г. Применение протеиновых дериватов в биотехнологических процессах в качестве азотного источника показало по некоторым направлениям неплохие результаты, при этом являясь более недорогим по сравнению с альтернативными решениями материалом (рис 3) [9]. Сегодня одним из основных препятствий для массового производства биополимеров, в частности, полилактида (PLA) или полигидроксиалканоаты (PHA), является высокая стоимость азотных источников для ферментативного процесса [10]. Применяя протеиновые гидролизаты ANiMOX эти расходы можно значительно понизить, обеспечивая дополнительный импульс для развития производства биополимеров [11].

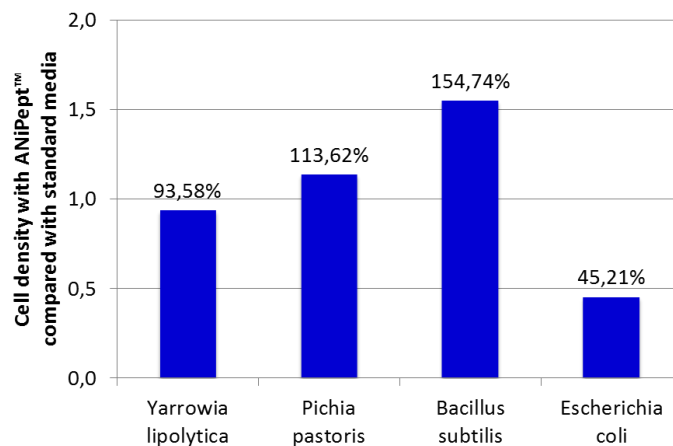


Рис. 3. Результаты экспериментов по протеиновым гидролизатам ANiMOX в качестве азотного источника для роста бактерий

Fig. 3. Results of testing ANiMOX protein hydrolysates as a nitrogen source for growing microorganisms

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКОНОМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В настоящее время ANiMOX вместе с заинтересованными коммерческими, научными и государственными партнерами Калининградской области работает над проектом создания протеиновой фабрики по технологии ANiMOX. Переработка вторичного сырья на этой фабрике позволит утилизировать образующиеся побочные продукты переработки рыбы, птицы и мяса по безотходной технологии, закрывая кругооборот ценных материалов и задействуя недоиспользованное сырье для производства более ценных продуктов.

Для подобной установки ANiMOX в 2012 г. продал лицензию крупному немецкому предприятию, на основании которой в 2013 г. была построена первая промышленная установка по утилизации 20.000 т побочных продуктов мясопереработки. С осени 2014 г. эта фабрика безотказно работает в три смены.

Протеиновая фабрика в Калининградской области будет состоять из трех линий, чтобы обеспечить получение протеиновых гидролизатов из всех доступных на сегодня источников сырья. Такие продукты могут быть использованы и в специальных областях по значительно более высоким ценам, а также экспортироваться.

Основываясь на результатах тестов ANiMOX и КГТУ, при применении нашей новой технологии при консервативном сценарии из 1 т рыбных отходов можно получить продукцию на 250 ЕВРО⁵. При более глубокой переработке и производстве с более высокой добавленной стоимостью продуктов (протеины для спортивного питания, рыбный желатин, компоненты для кормов и т.д.) имеется значительный потенциал для увеличения получаемых доходов до 1 000 ЕВРО из 1 т рыбных отходов.

Планируемый объем инвестиций составляет 360-420 млн. руб. (5-7 млн. ЕВРО). Экономические показатели по трем базовым сценариям на примере рыбного сырья:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1. ВНД - Внутренняя норма доходности (англ. IRR) | 25,9/ 58,84/ 77,17 %; |
| 2. ЧДД - Чистый дисконтированный доход ⁶ в тыс. ЕВРО | 4 700/ 17 108/ 33 084; |
| 3. Капитальные расходы (англ. CAPEX) в тыс. ЕВРО | 5 200 - 6 200; |
| 4. Операционные расходы ⁷ (англ. OPEX) в тыс. ЕВРО | 1 812,72; |
| 5. Точка безубыточности ⁸ (англ. BEP) | около 3000 т отходов/год. |

ВЫВОДЫ

Современная протеиновая фабрика (рис. 4) в Калининградской области экономически, экологически и политически интересна.

Она обеспечивает возврат инвестиций менее чем за два года. При создании фабрики будет максимально использоваться оборудование российского производства. На данной высокотехнологичной линии будет создано девять рабочих мест. С учетом мультипликативного эффекта выпускаемой продукции равном 4-5 появятся 40-50 новых рабочих мест в Калининградской области в птицеводстве, аквакультуре, производстве биополимеров и т. п.

⁵ Основываясь на расчетах для линии с мощностью 20.000 т сырья/год

⁶ При расчетной ставке дисконтирования $i=WACC=15\%$

⁷ Ср. расчетная величина

⁸ Ср. расчетная величина

Имеющиеся в области объемы сырья от переработки рыбы, а также птицы и свинины значительны. Так, известно, что образующиеся отходы от переработки рыбы в Калининградской области в объемах более 10 тыс. т используются сегодня далеко не самым эффективным образом. С другой стороны, в регионе предпринимаются большие усилия для развития птицеводства, свиноводства и аквакультуры. Уже сегодня в области производится более 20 тыс. т куриного мяса и 30 тыс. т свинины. Таким образом, рынки сбыта для получаемых из рыбных отходов 1.500 – 3.000 тыс. т протеиновых гидролизатов вполне осязаемы уже сейчас. На мировом рынке цена подобных протеиновых гидролизатов продуктов составляет 1200 ЕВРО/т и больше (75.000 руб./т). Доходы от сбыта только протеиновых гидролизатов могут превысить 600 млн. руб. (10 млн. ЕВРО в год). Плюс дополнительные доходы от жиров и минеральных продуктов должны принести дополнительные 150-200 млн. руб. (2-3 млн. ЕВРО). Общий объем доходов за год может составить 750-800 млн. руб. (10-12 млн. ЕВРО).

Кроме того, создание данной фабрики в Калининградской области послужит толчком для развития аквакультуры, птицеводства и животноводства, производства биополимеров, зеленой промышленной химии (тензиды, жиры) [12].

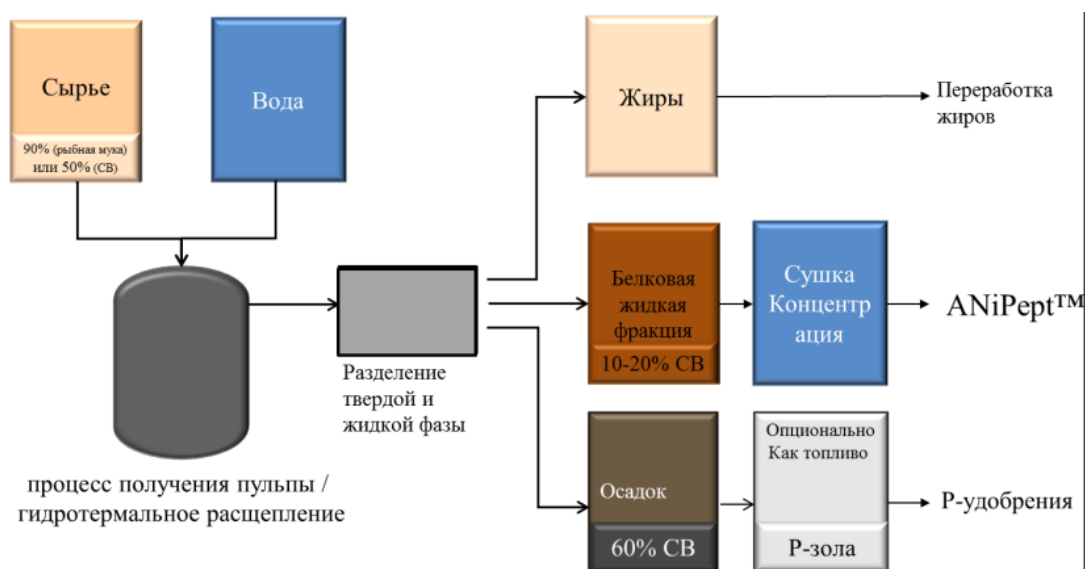


Рис. 4. Схема протеиновой фабрики по технологии ANiMOX
 Fig. 4. Scheme of the protein factory based on ANiMOX technology

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lammens T.M. et al. Techno-economic assessment of the production of biobased chemicals from glutamic acid, Dec. 2011.
2. Maillard, L.-C., Action des aminés sur les sucres; formation des mëlanoïdines par voie méthodique Comptes rendus, 154 (1912), 66-68.

3. Grimm, T. Extraction process and application of proteins from animal residues and by-products, Internationale Konferenz zum 100. Gründungsjubiläum der KSTU, Kaliningrad, 2013.
4. Hodge J. E., Rist C. E., The Amadori Rearrangement under New Conditions and its Significance for Non enzymatic Browning Reactions J. Am. Chem. Soc., 75 (1952), 316.
5. Hettiarachy, N.N. and Ziegler, G.R. Structure-function relationship of food protein, Marcel Dekker New York 1994.
6. Westphal, G. et al. Proteine - nutritive und funktionelle Eigenschaften. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2003.
7. R&D Review of Toyota CRDL Vol. 36 No. 4 (2001.12) and Vol. 37 No. 2 (2002.6).
8. Matyasovsky, J. et al. Modification of polycondensation adhesives with animal proteins, in Annals of Warsaw Agricultural University. Forestry and Wood Technology. No. 53. SGGW Warszawa, 2003.
9. Höhling, A., Winter, B., Venus, J. Tierische Proteinhydrolysate als N-Quelle für die Milchsäurefermentation, Biospektrum 02.2015, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, S. 228-229.
10. Höhling, A. Industrielle Biomaterialien aus Abfallprotein – Proteinbasierte Biopolymere und für Nährsubstrate, DECHEMA Kolloquium Luckenwalde, 2012.
11. Höhling, A. Herstellung und Charakterisierung von Proteinhydrolysaten tierischer Herkunft als N-Quelle für Fermentationsprozesse, DECHEMA Frühjahrstagung, Frankfurt (M), 2013.
12. Braunegg et al. Verwertung von Reststoffen aus Schlachtung und Fleischverarbeitung mit hoher Wertschöpfung, Fabrik der Zukunft Graz 2006.

REFERENCES

1. Lammens T.M. et al. Techno-economic assessment of the production of biobased chemicals from glutamic acid, Dec. 2011.
2. Maillard, L.-C., Action des aminés sur les sucres; formation des mëlanoïdines par voie méthodique Comptes rendus, 154 (1912), pp. 66-68.
3. Grimm, T. Extraction process and application of proteins from animal residues and by-products, Internationale Konferenz zum 100. Gründungsjubiläum der KSTU, Kaliningrad, 2013.
4. Hodge J. E., Rist C. E., The Amadori Rearrangement under New Conditions and its Significance for Non enzymatic Browning Reactions J. Am. Chem. Soc., 75 (1952), 316.
5. Hettiarachy, N.N. and Ziegler, G.R. Structure-function relationship of food pro-teïn, Marcel Dekker New York, 1994.
6. Westphal, G. et al. Proteine - nutritive und funktionelle Eigenschaften. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2003.

7. R&D Review of Toyota CRDL. Vol. 36, no. 4 (2001.12) and vol. 37, no. 2 (2002.6).

8. Matyasovsky, J. et al. Modification of polycondensation adhesives with animal proteins, in Annals of Warsaw Agricultural University. Forestry and Wood Technology, no. 53. SGGW Warszawa, 2003.

9. Höhling, A., Winter, B., Venus, J. Tierische Proteinhydrolysate als N-Quelle für die Milchsäurefermentation, Biospektrum 02.2015, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, pp. 228-229

10. Höhling, A. Industrielle Biomaterialien aus Abfallprotein – Proteinbasierte Bio-polymere und für Nährsubstrate, DECHEMA Kolloquium Luckenwalde, 2012.

11. Höhling, A. Herstellung und Charakterisierung von Proteinhydrolysaten tierischer Herkunft als N-Quelle für Fermentationsprozesse, DECHEMA Frühjahrstagung, Frankfurt (M), 2013.

12. Braunegg et al. Verwertung von Reststoffen aus Schlachtung und Fleischverarbeitung mit hoher Wertschöpfung, Fabrik der Zukunft Graz, 2006.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Аксель Хёлинг – генеральный директор технологической компании ANiMOX GmbH, г. Берлин (Германия); доктор экономических наук;
e-mail: a.hoehling@animox.de

Axel Hoeling – General director of the technology company ANiMOX GmbH, Berlin (Germany); Doctor of Economic Sciences;
e-mail: a.hoehling@animox.de

Волков Владимир Владимирович – Калининградский государственный технический университет; аспирант, ведущий специалист управления инновационной деятельности;
e-mail: vladimir.volkov@klgtu.ru

Volkov Vladimir Vladimirovich – Kaliningrad State Technical University; postgraduate student, leading specialist of the Department for Innovation Activities;
e-mail: vladimir.volkov@klgtu.ru