甲醇蛋白市场及应用前景

于泽峰

(山西兰花科技创业股份有限公司技术中心)

摘 要: 简要介绍了甲酵蛋白的性质、市场、生产及应用等方面的情况,并分析了开发甲酵蛋白必要性和可行性。

关键词: 甲醇; 单细胞蛋白; 市场; 应用前景

1 前言

甲醇蛋白是以甲醇为基质生产的单细胞蛋白。即通过培养单细胞生物而获得的菌体蛋白质 (简称 SCP)。与鱼粉、大豆等天然动植物蛋白相比,其营养价值极高,甲醇蛋白中的粗蛋 白质含量平均都在 70%以上。而且还含有丰富的氨基酸、矿物质以及维生素。它目前主要用作畜禽饲料营养添加剂。

利用生物技术制取甲醇蛋白也是甲醇的一个新的消费途径,对解决当前甲醇市场供过于求的现状能起到重要的作用。

2 甲醇蛋白的特点及组分

甲醇蛋白与传统蛋白相比,具有厂区占地面积少、不受环境和气候的影响、可连续生产、易于控制、污染小等优势,同时具有如下典型特征:

(1) 具有较高的蛋白产率和营养价值

甲醇蛋白与各种蛋白源 (如大豆、鱼粉、肉骨粉等)相比,具有较高的营养性,它富含 80%的粗蛋白和丰富的维生素,且极易消化。大豆含蛋白 45%,鱼粉含蛋白 61%,大豆粕含蛋白 40%,菜籽粕含蛋白 32%。肉骨粉含蛋白 45%。 国外大量实验表明,在饲料中添加 20% ~30%的甲醇蛋白,其效果比单纯使用鱼粉的饲料效果要好得多。甲醇蛋白富含 17种氨基酸,其中还有动物体内无法合成的氨基酸。

(2) 繁殖速度快

甲醇蛋白在发酵罐中的繁殖速度可达 2. $5\sim3$. $7g/L \cdot h$, 而烷烃蛋白只有 0. $15\sim2$. $3g/L \cdot h$ 。

(3) 原料来源丰富

当前大型甲醇装置的建成,使甲醇成本大大降低,从而也大大降低了甲醇蛋白成本。甲醇在常温下为液态,并能与水完全混合,故在培养基中易于分散,菌体也易于洗涤且吸收。

(4) 无毒、安全可靠

ICI 公司曾用 8 年时间对甲醇蛋白进行毒性理学试验,用了近 500t 甲醇蛋白(商品名"Pruteen")产品喂养了约 30 万只动物(包括鼠类、家畜、猪、牛、羊等),试验内容包括身体形状、繁殖功能、遗传、致癌作用等。同时对其死后的组织、器官、内分泌物作了选择性解剖分析,一切正常。最终试验结果证明:甲醇蛋白无毒,是一种安全的动物饲料添加剂。

2.1 国外市场分析

上世纪 60 年代后期,世界上不少国家纷纷研究甲醇蛋白,70 年代初研究单位达 1000 多个,

已成为世界性的研究课题,并取得很大进展。国外采用选择性微生物以甲醇为碳源生产单细胞蛋白(即甲醇蛋白)的生产厂商及研究机构及主要方法有两大类(共6种):

- ①采用嗜甲醇营养菌的方法:英国的 ICI 法、瑞典的 Norprotein 法、德国的赫斯特·伍德公司(Hoechst-Uhde)法;
- ②采用酵母的方法: 日本的三菱瓦斯化学(MGC)法、法国石油协会(IFP)法。 这些技术的开发多始于 20 世纪 60 年代后期。其中,英国居领先地位,1980 年已有 10 万吨 级的甲醇蛋白装置投产。世界主要的甲醇蛋白装置见表 1。

序号	国家	公司	微生物	装置能力 kt/a	备注
1	英国	ICI	细菌	1	1972 年投产
2	英国	ICI	细菌	100	1980 年投产
3	德国	德国赫斯特-伍德	细菌	1	中试, 1978 年运转
4	法国	IFP	酵母		中试
5	日本	MGC	酵母	0.5	中试,1974 年运转
6	瑞典	Nerprotein	细菌		中试
7	西班牙	林德		1.5	中试,1979 年建成
8	捷克	国营石油		1	小试,1971 年运行
9	原苏联				小试

表 1 世界主要甲醇蛋白装置

目前,英国 ICI 公司可设计承建 10 万吨级的甲醇蛋白生产装置。如前苏联拟引进 IC1 技术 建 10 万吨/年的甲醇蛋白装置。ICI 公司还作过 30 万吨/年甲醇蛋白的可行性研究。2006 年时,全世界单细胞蛋白饲料年产量为 200 余万吨。

2.2 国内市场分析

据中国饲料工业协会信息中心介绍,2008年1月至4月,全国饲料总产量约为3920万吨,同比增长13.6%。2008年全年饲料产量增幅将超过10%,总产量将超过1.3亿吨。巴西、中国和墨西哥为饲料工业发展最快的三个国家。国内饲料总产量及预测见表2及图1。

表 2 国内饲料总产量及预测 单位: 万吨										
年份	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2020
产量	7429	8020	8319	8781	9300	10700	9800	12300	13000	15600

2020 2008 2007 2006 **2005** [₩]2004 2003 2002 2001 2000 0 2000 4000 6000 8000 10000 14000 12000 16000

图 1 近年来国内饲料工业总产量统计及预测(单位: 万吨)

据中国农科院饲料研究所的有关专家分析,到 2010 年和 2020 年,我国蛋白质饲料需求量分别为 0.6 亿吨和 0.72 亿吨,而资源供给量仅为 0.22 亿吨和 0.24 亿吨,供需缺口分别为 0.38 亿吨和 0.48 亿吨。我国不可能长期依赖增加鱼粉进口量来满足蛋白质饲料需求,因此,研究开发畜、禽、鱼类生长所必需的、能促进其生长发育、防止疾病以及提高生产性能等作用的质好价廉的新饲料--蛋白资源将是当务之急。

以甲醇为原料合成甲醇蛋白用作高能量的精饲料,每1吨可节省粮食3.5吨,可配制10吨饲料,社会效益和经济效益均十分可观。所以,发展甲醇蛋白是解决我国养殖业及食品工业蛋白质短缺问题的重要途径之一,对解决我国的粮食问题也具有重大的战略意义。

近几年随着蛋白质饲料的日益短缺和甲醇产量的增长,国内很多企业经过各方面论证,纷纷准备新建大型甲醇蛋白生产装置,如重庆川庆化工厂拟引进生产工艺装置合资建设 6 万吨/年甲醇蛋白生产装置;山东省莱西市昌华集团股份有限公司,拟引进资金、关键设备和工艺技术新建 2 万吨/年饲料级甲醇蛋白生产装置;吐鲁番永新石化有限责任公司与香港永禾集团公司筹资拟新建 10 万吨/年甲醇蛋白生产装置;济南化肥厂有限责任公司拟建一套 3000吨/年甲醇蛋白生产装置;芜湖飞鹰木材加工有限责任公司也拟建设 10 万吨/年甲醇蛋白生产装置等。

3 甲醇蛋白工艺技术

3.1 甲醇蛋白生产工艺技术

3.1.1 国外甲醇蛋白生产技术

目前世界上甲醇蛋白实现工业化生产的已有英国 ICI 法、德国 Hoechst-Uhde 法、瑞典 Norprotein 法、日本 MGC 法、法国 IFP 法、美国 Provesteen 法等六种主要生产工艺。其中 以英国 ICI 和日本三菱瓦斯化学的方法最具代表性。生产方法的工艺条件见表 3。

方法	生产能力 g.L ⁻¹ .h ⁻¹	发酵温度 ℃	рН	蛋白质含量%	发酵罐型式
英国 ICI 法	5	35~40	6.7	79	空气提升式 加压外循环
德国 Hoechst-Uhde 法	5	40	0 6.5~7.5 70~90		空气提升式 内循环
日本 MGC 法	5	28~29	3.0	50~60	空气提升式
法国 IFP 法	3.4	35~36	3.0~3.5	60~62	升气式
瑞典 Norprotein 法				81	加压式

表 3 甲醇蛋白生产方法的工艺条件

(1) 英国 ICI 法

ICI 法甲醇蛋白生产工艺过程为: 预先在发酵罐内加入经过灭菌的甲醇水溶液和一定量的营养物质,如磷酸及其它营养元素,然后再将经过灭菌处理的含氨空气、甲醇及其它培养液从压力循环发酵罐底部加入。在高静压下利用空气搅拌促进氧溶解于溶液中,并增大上升溶液的孔隙率,使各种物料混合均匀。空气搅拌作用使发酵罐内溶液形成自然循环。控制发酵罐内温度为 35~40℃、pH 为 6.7 时开始发酵作用。培养液中甲醇浓度保持为 1~10×10-6,经过 30 小时左右的发酵,所产生的 CO2 和剩余的空气由发酵罐顶部排出,重度增大后的溶液顺着发酵罐的一边向下流,含粗产品的发酵液从塔底连续取出,从而,使发酵罐中的细菌浓度始终保持在 30g/L。调整含粗产品发酵液的 pH 值使细菌凝聚,再经离心分离、闪蒸脱水、

干燥得到甲醇蛋白产品。发酵过程中产生的热量由发酵罐底部的冷却器来完成热交换。甲醇蛋白产品有粒状和粉状两种:粒状用作家畜、家禽、鱼等的饲料蛋白;粉状用以代替奶粉。 其工艺过程如图 2 所示。

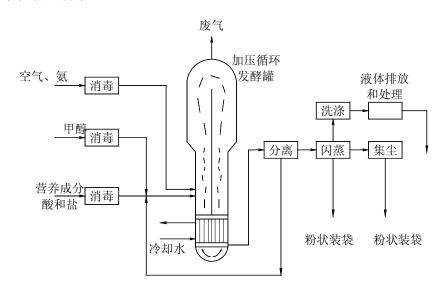


图 2 ICI 法甲醇蛋白工艺流程简图

英国 ICI 公司于 1980 年建设了世界上第一座甲醇蛋白工业生产装置,规模为 10.0 万吨/年,并拥有世界上最大的连续发酵器。该法系采用嗜甲醇营养细菌连续发酵生产单细胞蛋白,其产品的商品名为"Pruteen",产品中含有 72%的粗蛋白,蛋氨酸和赖氨酸含量与白鱼粉非常相近,作为富含热量、维生素、矿物质及高蛋白的饲料在市场上销售。

(2) 日本三菱瓦斯化学法 (MGC 法)

甲醇、盐类、磷酸、水、空气等原料经过灭菌、过滤后加入发酵罐。此法系采用酵母菌连续发酵方法。发酵罐内设置多层多孔隔板,以空气搅拌作用高效进行氧的迁移和搅拌。罐中菌体重度为 35kg/m3,生产效率达 5kg/m3•h。从发酵罐出来的培养液经离心机分离,清液返回发酵罐;离心后的物料经预处理、混合、粒化、干燥后得到粒状产品。为了节能,此法可用燃气透平的废气进行菌体干燥。

日本三菱瓦斯化学公司于 1974 年建立了 500t/a 的甲醇蛋白实验装置,进行中试,并以其取得的工艺数据为根据,确定 60~100kt/a 生产装置的工艺技术,其工艺流程如图 3 所示。

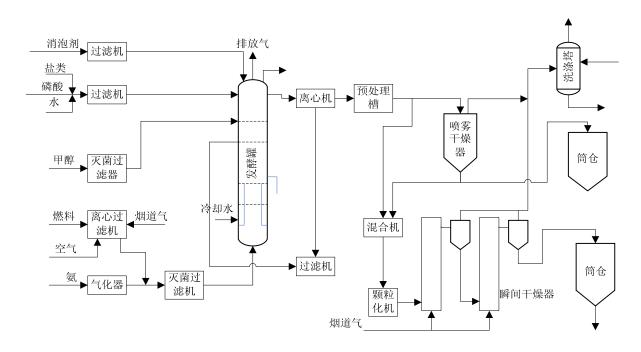


图 3 MGC 法甲醇蛋白工艺流程简图

(3) 德国赫斯特-伍德法(HU法)

此法是在富集氨-磷酸的甲醇基质中,采用明亮甲基单孢菌连续发酵,生产甲醇蛋白的一种技术,已于 1978 年开发成功,并在法兰克福建成了 1000 吨的试验装置。本法是将磷酸、盐、水和微量元素按比例混合,经加热和冷却消毒后泵入发酵罐;甲醇经加热、冷却消毒后单独送入发酵罐。发酵罐内事先装有培养液生成的细胞悬浮液。发酵过程中加入氨水,使反应液的 pH 值保持在 7.0 左右。发酵罐出来的物料经浓缩、离心分离、干燥等处理得到产品。该公司的产品主要是供给人类食用(只要将发酵罐中的细菌细胞分成蛋白质和核酸,当蛋白中所含核酸<1.0%时,就可供人食用,如加入面包中做强化剂)。其产品也可作为禽、畜饲料蛋白。

(4) 法国 IFP 法

该法的工艺流程为培养基液体经喷管系统吸入需要的空气,然后进入一段(或二段)发酵罐;于 35~36℃、pH 为 3.0~3.5 的条件下进行发酵。由发酵罐出来的物料经离心分离、过滤、溶解、干燥后得到产品。此法采用酵母菌发酵,生产甲醇蛋白。

(5) 瑞典的 Norprotein 法

此法系采用专性嗜甲基细菌发酵。首先将原料甲醇、营养液、氨、空气、水等物料严格灭菌,然后进入发酵罐;发酵的甲醇是通过多点流入发酵罐或同压缩空气一起供入。此法是在 30 ℃、pH 为 4.5、发酵罐经过严格灭菌的状况下进行操作;从发酵罐出来的物料经絮凝、悬浮、过滤、干燥后得到产品。由于此法对灭菌要求严格,所以可生产满足食品工业卫生要求的甲醇蛋白产品。发酵罐排出气体的能量可在与压缩机相连接的透平中得以回收,然后与热空气混合用于产品干燥。

(6) 美国 Provesteen 法

美国 Phillips Petroleum 公司于 1983 年开发出以酵母菌为菌种的甲醇蛋白生产新工艺,并在 75 吨/年中试基础上于 1985 年建成了 1360~2270 吨/年的工业示范装置。其商品名为 Provesteen。此工艺的特点是改进发酵罐热交换和氧传递条件,生产高浓度甲醇蛋白,菌体收率达 120~150mg/L。

3.1.2 国内甲醇蛋白生产技术的开发

自 20 世纪 70 年代以来,我国也在大力开展甲醇蛋白的研究,主要单位包括中国科学院微生物研究所、北京市营养源研究所、中国科学院上海有机研究所、中国石油克拉玛依研究院、四川大学、南京工业大学(我国生物化工工程研究技术中心)等单位。近年来中国石油克拉玛依石化公司研究院引进一株单胞菌 Sx,使甲醇转化率达 40%以上,蛋白质含量达 80%以上,居国内领先水平。但这些技术均距大规模产业化尚远,尤其不能满足万吨级以上规模甲醇蛋白生产的技术要求。经与南京工业大学联系,我国生物化工技术带头人欧阳平凯院士告知:南京工业大学生物化工技术中心优选与培殖了生产甲醇蛋白的菌种,并通过实验室小试;完成了 1 吨/年及 5 吨/年的模式。目前,正在进行 50 吨/年的放大试验,同时筹建 250 吨/年的工业示范装置。总之,推动我国甲醇蛋白生产技术工业化的条件已经成熟,完全可以较快地实现工业化。

目前,国内蛋白质生产共有 40 余家,其基本上是以酒精、糖、味精、纸张、淀粉、豆制品、屠宰场等的废弃物为原料,年总产量不过 1.5~2.0 万吨,只相当于国外一个中试装置的产量。至今,我国尚无甲醇蛋白工业生产装置,但近几年随着蛋白质饲料的日益短缺和甲醇产量的增长,国内许多企业经过各方面论证,据悉,有十余家企业纷纷准备新建大型甲醇蛋白生产装置。其中,青海第一化肥厂拟投资 2.5 亿元人民币,采用英国 ICI 法建设 2 万吨/年甲醇蛋白工业生产装置;重庆川庆化工厂拟投资 1.5 亿元人民币引进生产装置,合资建设 6 万吨/年甲醇蛋白生产装置;山东莱西市昌华集团拟新建 2 万吨/年饲料级甲醇蛋白生产装置等等。目前国内多倾向引进英国 ICI 技术,虽然我国已有一些单位企图引进,但至今均未如愿,看来引进难度很大,而且引进费用也是很大的。从国内对甲醇蛋白技术研发工作进展情况来看,现在已进入工业化开发阶段,也可以采用国内技术,为推动我国甲醇蛋白生产技术的工业化开路。鉴于此,本项目可采用南京工业大学研发的,采用酵母菌为菌种的甲醇蛋白工艺技术进行设计,以减少引进技术的投入,节省建设投资。