

固定化酵母酒精生成动力学及其数学模型

李祥麟 金宁人

(浙江工学院化工系, 杭州)

本文采用解析法对海藻酸钙为载体, 以葡萄糖为底物进行酒精连续发酵的管式反应器内所呈现的固定化K字酵母酒精发酵动力学进行了较为系统的研究, 建立了由6个方程组成的酒精生成动力学数学模型, 并对此模型进行了应用方面的研究。结果表明: 此动力学呈现葡萄糖的反竞争性和酒精非竞争性联合抑制的不可逆特征; 其数学模型在所涉及的参数拟合及分别在不同反应器和浓度扩展时的发酵过程所进行的实际校验中, 最大的算术平均百分误差为13.81%, 在薯干糖化液的发酵动力学应用中, 具有平均差为8.28%之良好预测精度; 同时, 通过模型中参数式计算得葡萄糖抑制的浓度范围为130—450g/L, 而酒精抑制的浓度范围是3.07—16.45%(v/v)。

关键词 固定化K字酵母; 酒精; 发酵动力学; 数学模型

近年来, 随着固定化细胞技术的发展, 国内外有关以葡萄糖为底物来研究固定化细胞酒精发酵技术及动力学的报道日益增加。虽然其动力学的表达形式众多, 但是能与理论相对应的不外乎有: 葡萄糖表现为非竞争性^[1]和反竞争性^[2-4]抑制, 而酒精则呈现为非竞争性^[1-3,5-7]和线性^[1-3,8,9]抑制等类型。且对于基质和产物抑制的实际检验很少报道^[2], 对产物的可逆性问题尚未涉及, 模型的扩展及其应用研究进展缓慢。虽然也有文献提及过模型参数是葡萄糖初始浓度的弱函数的阐述^[10], 但是并未作进一步的归纳和处理, 使模型的适用受到限制, 然而, 描述固定化K字酵母的酒精发酵动力学至今尚未见报道。

本文在可获得酒精得率为92.75%、酒精生产能力为20.92g/Lgel·h(相应的酒精浓度9.2786%(v/v)底物葡萄糖浓度154g/L)及生物催化剂可连续使用50天的发酵工艺条件下, 以动力学的理论推导和实验结果为依据, 对管式反应器内的固定

化K字酵母之酒精发酵动力学及模型进行了较系统的研究, 同时进行了其应用方面的研讨, 并将模型的预测与实验进行了比较。

材料和方法

(一)材料与设备

1. 菌种: K字酵母(*Saccharomyces cerevisiae*), 杭州长征化工厂酒精车间提供。
2. 固定化材料: 海藻酸钠, 上海化学试剂分装厂, 化学纯; 氯化钙。
3. 发酵底物(g/L): (1)葡萄糖100, 150, 200, 蛋白胨1, K_2HPO_4 0.5, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5, $CaCl_2$ 5, 尿素2, 柠檬酸2; (2)薯干糖化液(原醪液总糖浓度为110, 杭州长征化工厂, 经两层纱布滤去固形物后采用边糖化边发酵态作底物, 进入反应器时含可发酵性糖为89.9)。

本文于1990年3月6日收到。

4 管式反应器：1* 为 $\phi 25.4 \times 600$ mm 和 2* 为 $\phi 25.4 \times 400$ mm 的玻璃柱，分别配有 $\phi 120 \times 770$ mm 和 $\phi 120 \times 570$ mm 的玻璃套缸式恒温水浴。

(二) 分析方法

葡萄糖浓度采用以 Lane-Eynon 法为基础的返滴定法测定，酒精浓度选用 SP-2305 型气相色谱仪的热导检测器测定，并由 C-R3A 型数据处理装置直接计算而得；酵母浓度采用一定体积的生物催化剂凝胶粒溶解于 NaH_2PO_4 溶液后用次甲基蓝染色的血球计数板测定，反应器中的催化剂总体积 V_{gcl} 用排液法测定，底物体积流量 F_0 用秒表量筒由流出液测得。

(三) 动力学实验

将预先制得的固定化 K 字酵母凝胶粒无菌地移入管式反应器，并进行柱内酵母增殖至约 10^9 个酵母/ml 凝胶粒，然后如图 1 所示，开动进料蠕动泵进行连续发酵操作。当建立某一稳定的 F_0 后，每隔 1—2 h 从反应器出口处取样分析其酒精浓度 P ，直到 P 维持 4—6 h 基本不变而视为稳态后即可获得所需的动力学实验数据。1*，2* 反应器葡萄糖为底物的动力学

表 1 实验数据

Table 1 Experimental data

葡萄糖浓度 Glucose conc. S_0 (g/L)	1* 反应器 Bioreactor		2* 反应器 Bioreactor	
	V_{gcl}/F_0 (h)	P (g/L)	V_{gcl}/F_0 (h)	P (g/L)
100	0.888	14.7	0.7372	8.9
	1.811	30.0	1.603	24.0
	3.731	44.7	3.205	42.0
	4.039	45.5	4.487	44.8
150			5.000	45.6
	1.087	10.5	1.474	17.4
	1.992	32.2	3.526	33.2
	3.423	51.1	5.609	50.2
	4.528	60.4	8.013	66.3
200	7.064	71.1	9.455	68.6
			10.74	71.4
	0.797	12.6	0.7372	11.6
	1.992	28.3	2.724	33.5
	2.246	34.0	4.151	53.4
	3.623	43.4	4.471	58.4
	4.456	49.3	7.949	74.9
	7.426	73.4		
	10.40	85.8		
	12.81	88.7		
13.04	90.6			

pH4.0, $t = 31^\circ\text{C}$

实验结果见表 1，1* 反应器薯干糖化液的实验结果列于表 5。

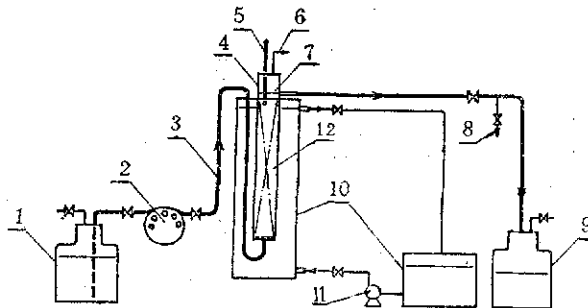


图 1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of continuous fermentation experiment

- 1. 底物贮瓶 Feed tank
- 2. 进料蠕动泵 Peristaltic feed pump
- 3. 橡皮管 Rubber tube
- 4. 管式反应器 Tubular bioreactor
- 5. 温度计 Thermometer
- 6. CO₂ 出口 CO₂ gas exit
- 7. 纱布挡板 Gauze baffle
- 8. 样品口 Sample port
- 9. 产品受瓶 Product tank
- 10. 恒温水浴 Thermostatic water bath
- 11. 水泵 Water pump
- 12. 生物催化剂 Biocatalyst

(四) 动力学速率方程理论推导法

本文从酒精的发酵机制出发, 结合文献报道的可能抑制形式, 在提出两种联合抑制(即葡萄糖和酒精均为非竞争性的联合抑制, 葡萄糖为反竞争性和酒精为非竞争性的联合抑制)酶的可逆和不可逆图解式后, 用快速平衡法, 结合酵母与酶的关系式 $X = C \cdot [E]_t$, 经基于过程 $\mu > 0$ 之事实以 ATP 总能量的偶联利用式为基础进行的理论推导, 再经为研究产物可逆性需要的命令型变换式:

$$1 - aP = \frac{K_{iP}}{K_{iP} + P} \left(1 - \frac{P}{P_{\text{平}}}\right) \quad (1)$$

$$1 - aP = \frac{K_{iP}}{K_{iP} + P} \quad (2)$$

简化, 导得两种联合抑制的理论速率方程分别为:

$$r_P = X v_{mP} \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{K_{iS}}{K_{iS} + S} \cdot (1 - aP) \quad (3)$$

$$r_P = X v_{mP} \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_{iS}}} \cdot (1 - aP) \quad (4)$$

同时, 为判别葡萄糖抑制形式的需要, 在同一拟合精度下又可得到(3)、(4)式之参数换算式:

$$X v_{mP(4)} = X v_{mP(3)} / \left[1 + \frac{K_{S(3)}}{K_{iS(3)}}\right];$$

$$K_{S(4)} = K_{S(3)} / \left[1 + \frac{K_{S(3)}}{K_{iS(3)}}\right];$$

$$K_{iS(4)} = K_{iS(3)} + K_{S(3)} \quad (5)$$

结果与讨论

本文以 $V_{g, t} / F_0$ 为目标函数, 选用速率方程(3)的积分式和非线性曲线拟合的Marquardt方法, 对表1中1[#]反应器的 $S_0 = 150$ 和 200 g/L 所对应的实验数据进行动力学参数的搜索拟合, 由其拟合值, 再用换算式(5)计算得到理论速率方程(4)的参数值, 然后利用计算的相关指数 R 对曲线的拟合进行显著性检验。结果如表2所示。可见, 表2之参数拟合已呈现出拟合精度较佳、且相关性好之结果。因此, 以此为依据相继对动力学特征、数学模型等方面进行了研究。

表 2 参数拟合结果

Table 2 The results of parameter simulation

速率方程 Rate Equation	参数拟合值 Parameter simulation values				拟合条件 Condition		拟合结果 The results of simulation					动力学特性 Kinetic Character	
	$X v_{mP}$ ($\text{g/L} \cdot \text{h}$)	K_S (g/L)	$1/a$ (g/L)	K_{iS} (g/L)	S_0 (g/L)	$Y_{P/S}$	Average deviation (%)				Related Index R		Inspect R
							$\sigma \frac{V_{g, t}}{F_0 v}$	$ \sigma _P$	$\sigma \frac{V_{g, t}}{F_0 v}$	σ_P			
Eq. (3)	5294	4147	154.4	17.30	150	0.48	1.33	1.06	1.56	1.32	0.9997	+	Glucose, noncompetitive inhibition Ethanol, noncompetitive inhibition
	62.01	152.0	138.4	143.7	200	0.48	6.39	4.50	7.86	6.10	0.9945	+	
Eq. (4)	21.99	17.23	154.4	4165	150	0.48	1.33	1.06	1.56	1.32	0.9997	+	Glucose, uncompetitive inhibition Ethanol, noncompetitive inhibition
	30.13	73.87	138.4	295.7	200	0.48	6.39	4.50	7.86	6.10	0.9945	+	

(一) 固定化 K 字酵母酒精发酵动力学特征

依据表 2 中参数拟合值的合理性和可

能性, 分析与确定了发酵过程的动力学性质。

1. 酒精的抑制与可逆性: 首先表 2

参数拟合值 $a|_{S_0=150} = \frac{1}{154.4}$ 和 $a|_{S_0=200} =$

$\frac{1}{138.4}$ 之相对大小所呈现的酒精影响显然

与发酵的规律完全相符, 即随 S_0 的增大而加强之特性, 可见酒精浓度的影响用线性特征来表示是合理的。关于其可逆性特征则由(1)和(2)式分别解出的 K_{iP} , 并以其存在物理意义 ($K_{iP} > 0$) 的条件 ① $1/a < P_{\text{平}}$ 和条件 ② $1/a > P$ 来决定。对于可逆过程以代入关系式 $P_{\text{平}} < P_{\text{max}}$ ($P_{\text{max}} = 0.511S_0$) 于条件 ① 后扩大为 $1/a < 0.511S_0$ 。作判据, 这样, 当代入拟

合值 $a|_{S_0=150} = \frac{1}{154.4}$ 和 $a|_{S_0=200} = \frac{1}{138.4}$

于扩大式而矛盾时, 推知条件 ① 不成立, 可见可逆假设不正确。反之若将这两组拟合值代入不可逆过程之条件 ② $1/a > P$ (P 取表 1 中相应 S_0 所对应的实测最大值) 则可完全成立。据此判定酒精发酵中所呈现的应是不可逆之特征, 进而也反证了命令变换式(1)(2)对可逆性判别的有效性和正确性。另外, 由于不可逆命令式(2)所呈现的关系 $K_{iP} = 1/a - P$ 又符合于酒精抑制的规律, 故认为参数拟合值 a 已较准确而隐含地表达了酒精非竞争性抑制且不可逆的动力学特征。

2 葡萄糖的抑制: 对葡萄糖非竞争性抑制型, 由于表 2 中 $K_{iS}|_{S_0=150} = 17.3$ 和 $K_{iS}|_{S_0=200} = 143.7$ 之参数值相对大小所呈现的葡萄糖抑制强弱相反于方程(3)所表达的抑制规律, 同时拟合数据 $Xv_{mP}|_{S_0=150} = 5294$ 过大已属于实际不能达到的虚拟态, 可见, 非竞争性抑制参数值在合理性和可能性上均无立足之点。然而, 由于反竞争性抑制型方程(4)中的 $K_{iS}|_{S_0=150} = 4165$ 和 $K_{iS}|_{S_0=200} = 295.7$ 以及

$Xv_{mP}|_{S_0=150} = 21.99$ 和 $Xv_{mP}|_{S_0=200} = 30.13$ 等参数拟合值的合理性和可能性均符合实际规律。因此, 在固定化 K 字酵母的酒精发酵中, 葡萄糖应呈现反竞争性抑制的动力学特征。

综上所述, 固定化 K 字酵母酒精发酵动力学应由葡萄糖反竞争性 and 酒精随其浓度变化的非竞争性相联合的抑制、且为宏观的不可逆等特征所构成, 其数学模型的基础方程和参数值为表 2 中(4)式部分。

(二) 固定化酵母酒精生成动力学模型

1. 模型的建立

(1) 模型基础方程底物浓度的扩展:

为适应发酵工业中方便求取不同底物浓度下相应的动力学参数值, 且仅用一个数学模型来表达之需要, 应用模型基础方程(4), 以其参数拟合值及 $S_0 = 0$ 时的参数值边界条件为依据, 分别建立了模型参数与 S_0 的函数关系式。

① Xv_{mP} , K_S , K_{iS} 函数式

由以上依据所呈现的 $Xv_{mP} - S_0$, $K_S - S_0$, $1/K_{iS} - S_0$ 曲线形式, 在分别设定其关系为抛物线和指数曲线, 即:

$$Xv_{mP} = a + bS_0 + cS_0^2$$

$$K_S = a' + e^{b'(\frac{S_0}{100})^{c'}}$$

$$1/K_{iS} = a'' + e^{b''(\frac{S_0}{100})^{c''}}$$

后, 代入表 2 方程(4)中的两组参数值及边界条件, 则分别解得相应的具体函数表达式为:

$$Xv_{mP} = 0.1344S_0 + 0.8134 \times 10^{-4}S_0^2 \quad (6)$$

$$K_S = \exp(2.908 \times 10^{-3}S_0^{1.378}) - 1 \quad (7)$$

$$K_{iS} = [\exp(2.421 \times 10^{-24}S_0^{9.189}) - 1]^{-1} \quad (8)$$

② α 函数式

根据模型基础方程(4)式中 aP 即代

表酒精线性抑制分数之物理意义, 在设定用 $\alpha P = a + bS_0$ 之直线关系后, 将 $S = S_0$ 时 $P = Y_{P/S} \cdot S_0$ 之关系式代入即得 $\alpha =$

$\frac{a + bS_0}{Y_{P/S} S_0}$ 之函数式, 再代入表 2 方程 (4)

的两组参数值即得到 α 具体函数表达式为:

$$\alpha = 0.947 \times 10^{-2} - 0.449/S_0 \quad (9)$$

(2) 反应器柱长和酵母浓度影响总系数 β 的引入: 在本研究中, 反应器长径比的影响主要涉及到流体的流动状态及由 CO_2 引起的返混现象, 然而这种物理的混合影响必然涉及模型基础方程式中的 Xv_{mP} 之变化; 况且生物催化剂中酵母浓度 X 的变化由于受生命活动复杂性的影响又是一定范围内的随机变量。因此, 从完善模型角度出发, 采用以动力学拟合时的实验条件为基准(用上标 \circ 表示), 引入一个总效应系数 β 进行反应器柱长和酵母浓度变化总效应修正, 从而描述了这些影响结果, 将修正关系式 $Xv_{mP} = \beta \cdot X^\circ v_{mP}^\circ$ 应用于模型中, 在这种基准处理下, 函数式 (6) 中的 Xv_{mP} 改为基准态 $X^\circ v_{mP}^\circ$, 关于 β 系数的求取, 根据拟合时积分式 $\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} =$

$\int_{S_0}^s \frac{dS}{r_P} = \frac{1}{Xv_{mP}} f(K_S, K_{iS}, \alpha, P)$ 所呈现的反比关系及其最小二乘拟合的原理,

本文采用以 $\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}}$ 计算值与实验值的平均百分误差 δ 趋于零时为条件, 即由式 (10) 计算或反复计算到一定精度而得。

$$\beta = \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{计}i} / \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{实}i} = \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{计}i} / \left[(1 + \delta_i - \delta) \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{实}i} \right] \quad (10)$$

(3) 动力学数学模型: 综合以上浓度扩展和 β 系数引入等结果, 本文建立的动力学数学模型由以下 6 式组成:

$$r_P = \beta \cdot X^\circ v_{mP}^\circ \frac{S}{K_S + S + S^2/K_{iS}}$$

$$(1 - \alpha P)$$

$$X^\circ v_{mP}^\circ = 0.1344 S_0 + 0.8134 \times 10^{-4} S_0^2$$

$$K_S = \exp(2.908 \times 10^{-3} S_0^{1.378}) - 1$$

$$K_{iS} = [\exp(2.421 \times 10^{-24} S_0^{0.169}) - 1]^{-1}$$

$$\alpha = 0.947 \times 10^{-2} - 0.449/S_0$$

$$\beta = \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{计}i} / \left[(1 + \delta_i - \delta) \left(\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}} \right)_{\text{实}i} \right] \quad (11)$$

2. 模型的检验: 为了对数学模型 (11) 进行预测能力的评价, 用模型 (11) 对表 1 中 2 $^\circ$ 反应器 $S_0 = 150, 200 \text{g/L}$ 实验数据进行模拟计算以阐明 β 引入的结果, 其实验值和模型计算值之比较见表 3; 在此基础上, 为体现模型的浓度扩展效果即全面预测能力, 选用表 1 中 $S_0 = 100 \text{g/L}$ 的 1 $^\circ, 2^\circ$ 反应器实验数据, 分别用模型 (11) 及 Monod 方程进行了模拟计算及拟合, 其预测结果如表 4 所示。

从表 3、4 中可知, 数学模型 (11) 对于三种典型的 S_0 , 其动力学拟合及校验的算术平均百分误差 $|\delta|$ 就 $\frac{V_{g,el}}{F_{O_2}}$ 而言最

大为 13.81%, 最小为 1.33%, 可见数学模型 (11) 的预测效果是良好的。同时, 由表 4 在 $S_0 = 100 \text{g/L}$ 时的拟合和预测结果对于两种反应器所呈现的误差可知: 模型 (11) 的相对稳定性优于 Monod 方程, 即模型 (11) 对 1 $^\circ$ 和 2 $^\circ$ 反应器实验所呈现的预测误差其均方根值 σ 分别为 11.33% 和 14.44%, 而 Monod 方程的 σ 则分别为 5.42% 和 14.56%。

表 3 模型基础方程及β效果检验
Table 3 The inspection of model basic equation and β effect

反应器 Bioreactor	$S_0 = 150\text{g/L}$				$S_0 = 200\text{g/L}$			
	实验值 Experiment	模型值 Model	百分误差 Percent deviation	平均误差 Average deviation	实验值 Experiment	模型值 Model	百分误差 Percent deviation	平均误差 Average deviation
	$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\delta_i (\%)$	(%)	$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\delta_i (\%)$	(%)
1*	1.087	1.105	+1.656	$\delta_1: -0.0704$ $ \delta : 1.33$ $\sigma_1: 1.56$ $(\beta = 1.00)$	0.797	0.889	+11.543	$\delta_1: +2.526$ $ \delta : 6.39$ $\sigma_1: 7.86$ $(\beta = 1.00)$
	1.992	1.941	-2.560		1.992	2.115	+6.175	
	3.423	3.474	+1.490		2.246	2.605	+15.984	
	4.528	4.490	-0.839		3.623	3.482	-3.892	
	7.064	7.057	-0.099		4.456	4.090	-8.214	
					7.426	7.462	+0.485	
					10.397	10.787	+3.751	
					12.806	12.130	-5.279	
					13.042	13.326	+2.178	
2*	1.474	1.541	+4.545	$\delta_1: +0.5705$ $ \delta : 5.80$ $\sigma_1: 6.48$ $(\beta = 0.6338)$	0.7372	0.7675	+4.110	$\delta_1: +0.2424$ $ \delta : 8.11$ $\sigma_1: 8.45$ $(\beta = 1.063)$
	3.526	3.173	-10.01		2.724	2.410	-11.53	
	5.609	5.346	-4.689		4.151	4.499	+8.384	
	8.013	8.524	+6.377		4.471	4.846	+8.387	
	9.455	9.361	-0.9942		7.949	7.302	-8.139	
	10.74	11.62	+8.194					

表 4 数学模型预测结果比较

Table 4 The comparison of the results predicted experiment with model

反应器 Bioreactor	$S_0 = 100$ 实验值 Experiment	数学模型(11) Mathematical model*			Monod方程 Equation $\gamma_P = Xv_{mP} \frac{S}{K_s + S}$ **		
		模型值 Model	百分误差 Percent deviation	平均误差 Average deviation	计算值 Calculation	百分误差 Percent deviation	平均误差 Average deviation
		$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\delta_i (\%)$	(%)	$\frac{V_{gel}}{F_{ov}} (h)$	$\delta_i (\%)$	(%)
1*	0.8875	0.9570	+7.831	$\delta_1: +0.0382$ $ \delta : 10.99$ $\sigma_1: 11.33$ $(\beta = 1.177)$	0.8007	-9.780	$\delta_1: -2.494$ $ \delta : 4.15$ $\sigma_1: 5.42$ $(\beta = 1.00)$
	1.811	2.069	+14.246		1.8706	+3.313	
	3.731	3.404	-8.764		3.722	-0.241	
	4.039	3.509	-13.122		3.907	-3.268	
2*	0.7372	0.6751	-8.424	$\delta_1: +0.064$ $ \delta : 13.81$ $\sigma_1: 14.44$ $(\beta = 0.9914)$	0.5643	-23.454	$\delta_1: -0.1582$ $ \delta : 11.26$ $\sigma_1: 14.58$ $(\beta = 0.8284)$
	1.603	1.918	+19.651		1.697	+5.364	
	3.205	3.687	+15.039		3.884	+21.186	
	4.487	4.056	-9.606		4.519	+0.713	
	5.000	4.183	-16.340		4.745	-5.100	

* $S_0 = 100\text{g/L}$; $X^{\delta} v_{mP}^{\delta} = 14.25\text{g/L gel}\cdot\text{h}$, $K_s = 4.26\text{g/L}$, $K_i s = 172414\text{g/L}$, $\alpha = 0.00498$ (Model calculation values)

** $S_0 = 100\text{g/L}$; $X^{\delta} v_{mP}^{\delta} = 38.34\text{g/L gel}\cdot\text{h}$, $K_s = 92.3\text{g/L}$ (Parameter simulation values)

(三)酒精生成动力学模型的应用

1. 薯干原料糖化液的酒精发酵: 为检验模型(11)对不同原料发酵动力学的适

用性, 选用薯干糖化液在1*反应器中的实验数据进行了模型(11)的模拟计算和预测, 结果见下表5: 其中的模型参数值由

$S_0 = 89.9 \text{g/L}$ 代入模型(11)计算得:

$$X^{\circ} \nu_{mP}^{\circ} = 12.740, K_s = 3.194,$$

$$K_{is} = 454545, \alpha = \frac{1}{223}$$

其模拟计算式:

$$\left[\frac{V_{gcl}}{F_{ov}} \right]_{\text{计}} = \frac{1}{\beta \cdot 12.740} [2.0556$$

$$\ln \frac{89.9}{89.9 - \frac{P}{0.511}} - 220.77 \ln \left(1 - \frac{P}{223} \right) + 0.00096P]$$

显然, 模型(11)应用于薯干糖化液酒精发酵的动力学过程, 其预测的 $|\delta|$ 对 P 为

6.85%, 对 $\frac{V_{gcl}}{F_{ov}}$ 则为 8.28%, 可见模型

的应用性能良好, 此良好的预测结果又再次证实了模型基础方程底物浓度扩展到 $S_0 = 89.9 \text{g/L}$ 之有效性。

2. 抑制现象及抑制浓度范围理论推算

为判别某一 S_0 及相应 P 最大值所呈现的抑制强弱, 以明确模型(11)的简化条

表 5 数学模型预测薯干糖化液动力学实验结果

Table 5 The results predicted the kinetic experiment of saccharified solution with model

实验值 Experiment P(g/L)	实验值 Experiment $\frac{V_{gcl}}{F_{ov}}$ (h)	P 预测 Prediction			V_{gcl}/F_{ov} 预测 Prediction		
		模型值 Model P(g/L)	百分误差 Percent deviation δ_i (%)	平均误差 Average deviation (%)	模型值 Model V_{gcl}/F_{ov} (h)	百分误差 Percent deviation δ_i (%)	平均误差 Average deviation (%)
0		0					
20.711	2.0303	23.32	+12.26	δ = 6.85	1.7876	-11.954	δ = 8.28
25.518	2.3286	26.46	+3.692		2.2388	-3.856	
25.940	2.5138	28.35	+9.291	$\sigma = 7.86$	2.2792	-9.332	$\sigma = 9.56$
39.070	3.5821	38.51	-1.433		3.6476	+1.829	
44.974	3.9588	41.58	-7.547	($\beta = 1.00$)	4.5303	+14.436	($\beta = 1.00$)

件, 本文应用模型(11)中的参数计算式, 引入最大抑制系数 ζ 的概念进行理论上模型(11)的应用研究和探讨。

(1) 葡萄糖的抑制现象及抑制范围: 若底物无抑制效应 ($K_{is} \rightarrow \infty$), 则模型(11)可简化为:

$$r_{Pa} = \beta \cdot X^{\circ} \nu_{mP}^{\circ} \frac{S}{K_s + S} \cdot (1 - \alpha P) \quad (12)$$

因此有底物抑制时的 ζ 计算式为:

$$\zeta_s = \frac{r_{Pa} - r_P}{r_P} = 1 - (K_s + S_0) / \left(K_s + S_0 + \frac{S_0^2}{K_{is}} \right) \quad (13)$$

这样, 对 $S_0 = 150$ 和 200g/L 时的酒精发酵所呈现的最大抑制系数分别由(13)式计算

得 $\zeta_s = 3.13\%$ 和 33.06% , 可见, 对 $S_0 \leq 150 \text{g/L}$ 时应用简化的酒精单抑制模型(12)是允许的; 同理, 对底物抑制的浓度范围则由(13)式结合(7)(8)二式用试差法求得, 计算结果为: 葡萄糖抑制的 S_0 范围是 $130-450 \text{g/L}$ (相应的 ζ_s 范围是 $0.77-99.21\%$), 此范围已表明对 $S_0 \leq 100 \text{g/L}$ 时的发酵动力学应用简化模型(12)是正确的。

(2) 酒精的抑制现象及抑制范围: 由模型(11)中 αP 及 ζ 之含义则知酒精抑制时的 ζ 计算式为:

$$\begin{aligned} \zeta_P &= \alpha P_{max} = \alpha \cdot S_0 \cdot Y_{P/S} \\ &= (0.947 \times 10^{-2} S_0 - 0.449) \cdot Y_{P/S} \end{aligned} \quad (14)$$

应用此式计算 $S_0 = 100, 150$ 和 200g/L 时

的 ζ_P 分别为25.45%，46.63%和69.36% ($Y_{P/S}$ 取0.48)。显然这三种典型的 S_0 均存在明显的酒精抑制效应，在模型(11)中所表达的抑制项均不能忽略而简化，否则误差太大。然而对于其抑制范围的求取，则

将无抑制和完全抑制时相应的 $\zeta_P = 0$ 和1代入(14)式解得，在选取 $Y_{P/S} = 0.511$ 时理论推算的酒精抑制的浓度范围为：以 S_0 表示时应为47.4—254.1g/L，以酒精体积浓度表示时则是3.07—16.45%(v/v)。

符 号 说 明

C 酵母浓度与其含有酒化酶浓度的比例常数

E 酒化酶

$a, b, c, a', b', c', a'', b'', c''$ 模型中参数计算式的常数项

F_{0P} 底物进料流量(L/h)

K_S 底物葡萄糖的饱和常数(g/L)

K_{iP} 酒精抑制常数(g/L)

K_{iS} 葡萄糖抑制常数(g/L)

P 产物酒精浓度(g/L)

$P_{平}$ 酒精在发酵液中的平衡浓度(g/L)

R 动力学拟合结果与实验值的相关指数

r_P 产物酒精的生成速率(g酒精/L gel·h)

S 底物葡萄糖浓度(g/L)

S_0 底物进料的葡萄糖初始浓度(g/L)

V_{gel} 反应器床层中凝胶粒的实际体积(L)

X 凝胶粒中酵母细胞浓度(亿个细胞/ml gel)

X_{vmp} 酒精生成的最大速率(g酒精/L gel·h)

$Y_{P/S}$ 酒精得率因子(g酒精/g葡萄糖)

α 酒精的线性抑制常数(L/g)

β 反应器长度和酵母浓度影响的总系数

δ_i 模型计算值与实验值的百分误差(%)

$\bar{\delta}$ 百分误差平均值(%)

$|\bar{\delta}|$ 算术平均百分误差(%)

ζ_S 葡萄糖的最大抑制系数

ζ_P 酒精的最大抑制系数

μ 酵母细胞的比生长速率(h^{-1})

v_{mp} 酒精的最大比生成速率(g/千亿个细胞·h)

σ 均方根平均百分误差(%)

上标: o 以动力学拟合时的实验条件为基准

下标: max 最大值

t 总值

实 实验测定值

计 模型计算值

α 酒精单抑制

(i) 方程(i)所对应之值

参 考 文 献

- [1] Luong, J.H.T.: *Biotechnol. Bioeng.*, 27:1652—1661, 1985.
- [2] Daugulis, A.J. and Swaine, D.E.: *Biotechnol. Bioeng.*, 29:639—645, 1987.
- [3] Dourado, A. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 29:188—194, 1987.
- [4] Andrews, J.E.: *Biotechnol. Bioeng.*, 10:707, 1968.
- [5] 合叶修一, 永井史郎(胡章助等译): *生物化学工程——反应动力学*, 化学工业出版社, 北京, 1984.
- [6] Aiba, S. and Shoda, M.: *J. Ferment. Technol.*, 47:790, 1969.
- [7] Yamane, T. and Shimizu, S.: *Biotechnol. Bioeng.*, 24:2731—2737, 1982.
- [8] Jones, S.T. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 26:742—747, 1984.
- [9] Furusaki, S. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 25:2921—2928, 1983.
- [10] Melick, M.R. et al.: *Biotechnol. Bioeng.*, 29:370—382, 1987.

Kinetics and Mathematical Model of Ethanol Formation by Immobilized Yeast Cells

Li Xianglin Jin Ningren

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang Institute of Technology, Hangzhou)

The ethanol fermentation kinetics of the immobilized K yeast cells on Ca-Alginate using tubular bioreactors was studied. A mathematical model, which consists of 6 equations and describes the kinetics of ethanol formation, was set up. Some applications of the model were discussed. The results showed that the fermentation process had the kinetics characteristics of combined inhibition; ethanol in noncompetitive inhibition with irreversible performance and glucose in uncompetitive inhibition. The maximum average percent deviation of the model calculation was found to be 13.81% in the simulation of the model parameters and experiment examination of the model. The average percent deviation of the model prediction was showed to be 8.28% in the application of saccharified solution from sweet potato. The concentration range of inhibition were obtained to be 130—450g/L on glucose and 3.07—16.45% (v/v) ethanol.

Key words

Immobilized K yeast cells; ethanol; fermentation kinetics; mathematical model