

氨基酸发酵过程的热量计算

冯 容 保

(上海味精厂, 上海)

一、发酵热的一般测定方法

在发酵过程中, 菌体分解营养物质而产生能量, 其中一部分能量供菌体生长和生成代谢产物, 另一部分以热量形式释放出来, 一般把在发酵过程中所释放出来的热量称为发酵热。受不同发酵条件的影响, 不同时间发酵的热量数值也有较大的差异。

发酵过程须移去的热量 = 生物反应热

+ 搅拌热 - 蒸发热 - 显热 - 辐射热

或

$$Q_{\text{发酵}} = Q_{\text{生物反应}} + Q_{\text{搅拌}} - Q_{\text{蒸发}} - Q_{\text{显热}} - Q_{\text{辐射热}} \quad (1)$$

式中 $Q_{\text{蒸发}}$ 为因通入空气而使水份蒸发所带走的热量; $Q_{\text{显热}}$ 为空气因显热变化而带走的热量; $Q_{\text{生物反应}}$ 则包括基质氧化, 菌体合成和产物生成的热量。

式(1)中搅拌热, 蒸发热, 显热及辐射热均可根据化工原理进行计算, 但生物反应热则比较复杂, 而当发酵罐的搅拌通气条件及培养温度一经确定后, 因其他数值是恒定的, 则

$$[Q_{\text{发酵}}]_2 - [Q_{\text{发酵}}]_1 = [Q_{\text{生物反应}}]_2 - [Q_{\text{生物反应}}]_1 \quad (2)$$

因此可以直接测定发酵过程产生的净热量

而确定其生物反应热。根据式(2)计算或测定的结果, 就可以确定发酵热, 进而确定发酵过程中冷却水用量及冷却设备蛇管或夹套所需的传热面积, 为发酵罐的设计提供依据。

1. 利用冷却水的测定方法: 通过测定一定时间内冷却水的流量和冷却水进出口的温差, 用下式计算 $Q_{\text{发酵}}$ 值, 单位[千卡/米³·小时]

$$Q_{\text{发酵}} = GC(t_2 - t_1)/V \quad (3)$$

式中 G , 冷却水的流量, [升/小时]

C , 水的比热, [千卡/公斤·°C]

t_2, t_1 , 进出口冷却水的温度[°C]

V , 发酵液的体积[米³]

2. 利用发酵温度上升的方法: 用发酵罐罐温的自动控制系统, 使发酵罐温度达到恒定, 然后关闭自控装置, 测量温度随时间上升的速率 S , 用下式计算 $Q_{\text{发酵}}$ 值^[1]

$$Q_{\text{发酵}} = KS \quad (4)$$

式中 S , 升温速率, [°C/时]

K , 热容量, [千卡/升·°C]

$$K = \frac{\text{(发酵液重量} \times \text{发酵液比热)} + \text{(罐重量} \times \text{罐材料比热)}}{\text{总重量}}$$

以上二种测定方法必须使发酵过程严格控

制温度恒定,否则会引起测定误差。下面介绍一种利用有机化合物的燃烧值的热量平衡的近似计算方法,这种方法在抗菌素发酵^[2],酵母生产中已得到验证,引用于氨基酸发酵,也得到了满意的结果。

二、热平衡法分析

利用盖斯定律及燃烧热进行计算。

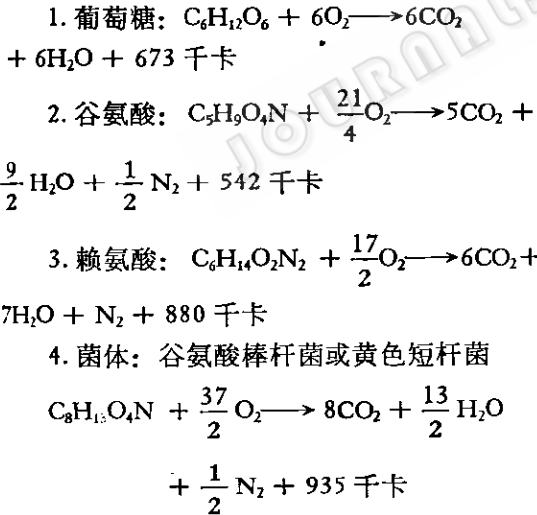
(一) 盖斯定律

反应的热效应决定于系统的终态和初态,而与变化的途径无关。按照盖斯定律,反应的热效应等于产物的生成热的总和减去作用物的生成热的总和即

$$\Delta H = \Sigma(\Delta H_{\text{生成}})_{\text{产物}} - \Sigma(\Delta H_{\text{生成}})_{\text{作用物}} \quad (5)$$

因有机化合物容易燃烧生成 CO₂ 和 H₂O,其燃烧热可以准确的用量热计测定,而比使用生成热简便。规定如下:燃烧热系 1 克分子化合物完全氧化成为较高的氧化物时的热效应;根据燃烧热的定义,燃烧产物 CO₂ 和 H₂O 以及 O₂ 的燃烧热均等于零;含氮的有机物的燃烧产物为 N₂。

(二) 燃烧反应



(三) 燃烧热值

1. 根据实验测定的氨基酸燃烧热值见表1。
2. 微生物的燃烧热值(千卡/公斤干菌体)^[3,4]:包括灰分在内的干菌体。细菌为 5000;霉菌为 4900;酵母为 4800。或用以下经验公式计算,首先由元素分析得出菌体分子的组成式^[5]

表 1 氨基酸的燃烧热值

氨基酸名称	燃烧热值 (千卡/克分子)	氨基酸名称	燃烧热值 (千卡/克分子)
天门冬氨酸	385	胱氨酸	998
丙氨酸	390	缬氨酸	698
异亮氨酸	855	苯丙氨酸	1110
谷氨酸	542	脯氨酸	652
色氨酸	1345	亮氨酸	853
谷氨酰胺	615	赖氨酸	880
苏氨酸	491	甘氨酸	231
蛋氨酸	759	精氨酸	894
酪氨酸	1058	半胱氨酸	532
鸟氨酸	724	天门冬酰胺	464

$$\Delta H_{\text{燃烧}} = 8.07C + 34.43 \left(H - \frac{O}{8} \right) [\text{千卡/克}] \quad (6)$$

例 1. 微生物的组成为 C₆H₁₀NO₃, 分子量相当于 144, 含碳 50%, 氢 6.9%, 氧 33%, 则

$$\Delta H_{\text{燃烧}} = 8.07 \times 0.5 + 34.43 \left(0.069 - \frac{0.33}{8} \right) = 5 [\text{千卡/克}]$$

3. 营养物质的燃烧热值(千卡/公斤): 蛋白质 5400; 脂肪 9300; 碳水化合物 4200; 葡萄糖 3740; 核酸 3500; 玉米浆 2940。

三、发酵热值的计算

根据不同发酵时间的物料平衡, 转化为热量平衡来进行计算:

$$Q_{\text{发酵热}} = \Sigma(\Delta H_{\text{燃烧}})_{t_0} - \Sigma(\Delta H_{\text{燃烧}})_{t_1} \quad (7)$$

式中: t, t₀ 为 t 小时及零小时

四、发酵热值的计算实例

(一) 50 立方米发酵罐的谷氨酸发酵

1. 谷氨酸发酵的过程: 见表 2。

表 2 谷氨酸发酵的记录

发酵时间 (小时)	尿素* (%)	残糖 (%)	谷氨酸产率 (%)	干菌体量 (%)
0	0.58	10.45	—	—
6	0.31	10.08	—	0.48
12	—	7.05	0.59	1.08
18	—	4.65	2.13	1.20
24	—	2.68	3.22	—
31	—	0.58	4.52	—

* 产物生成期补充尿素量不计在内

2. 谷氨酸发酵过程的物料平衡: 见表 3, 表

表 3 发酵过程的物料平衡

发酵周期 (小时)	糖	谷氨酸	尿素	菌体	玉米浆
0—6	-3.7	—	-2.9	+4.8	-2.4
6—12	-30.3	+5.9	—	+6.0	-3.0
12—18	-24.0	+15.4	-16	+1.2	-0.6
18—31	-41.7	+23.9	—	—	—

中单位为公斤/米³。

3. 计算: (1) $[Q_{\text{发酵}}]_{0-6} = 3.7 \times 3740 + 2.4 \times 2940 + 2.9 \times 2540 - 4.8 \times 5000 = 4260$ [千卡/米³]

发酵 0—6 小时平均发热量为 $4260/6 = 710$ [千卡/米³·小时] 平均升温为 0.71℃ (如以实际 4 小时后开始升温, 则平均升温为 2.13℃)。

(2) $[Q_{\text{发酵}}]_{6-12} = 30.3 \times 3740 + 3 \times 2940 - 5.9 \times 3690 - 6 \times 5000 = 70371$ [千卡/米³], 发酵 6—12 小时平均发热量为 11730 [千卡/米³·小时], 升温为 11.73℃。

(3) $[Q_{\text{发酵}}]_{12-18} = 24 \times 3740 + 0.6 \times 2940 + 6 \times 2540 - 1.2 \times 5000 - 15.4 \times 3690 = 43930$ [千卡/米³], 发酵 12—18 小时平均发热量为 7320 [千卡/米³·小时], 平均升温为 7.32℃。

(4) $[Q_{\text{发酵}}]_{18-31} = 41.7 \times 3740 - 23.9 \times 3690 - 67767$ [千卡/米³], 发酵 18—31 小时平均发热量为 5210 [千卡/米³·小时], 平均升温为 5.21℃。

(5) $[Q_{\text{发酵}}]_{0-31} = 98.7 \times 3740 + 6 \times 2940 + 8.9 \times 2540 - 12 \times 5000 - 45.2 \times 3690 = 182576$ [千卡/米³], 发酵过程中平均发热量为 5890 [千卡/米³·小时], 发酵过程中平均升温为 5.89℃, 而高峰期间 6—12 小时为 11.73℃, 即菌体增长期发热量为高峰。

(二) 赖氨酸发酵热的计算

1. 20 米³发酵罐赖氨酸发酵过程的物料平衡: 见表 4。

2. L-赖氨酸盐酸盐的燃烧热值:

$$880 \times \frac{1000}{182} = 4835 \text{ [千卡/公斤]}。$$

表 4 赖氨酸发酵的物料平衡

结果[公斤/米 ³] 指标	时间 (小时)	0—24	24—48	48—72	0—72
耗 糖		90	70	25	185
产赖氨酸		9.89	12.22	9.00	31.09
产干菌体		10.15	3.29	—	13.44
耗玉米浆		15.1	4.90	—	20.00

3. 发酵热值的计算: 同上述谷氨酸计算的方法。

(1) $[Q_{\text{发酵}}]_{0-24} = 283331$ [千卡/米³], 平均发热量为 11805 [千卡/米³·小时], 平均每小时升温为 11.8℃。

(2) $[Q_{\text{发酵}}]_{24-48} = 200966$ [千卡/米³], 平均发热量为 8374 [千卡/米³·小时], 平均升温为 8.37℃。

(3) $[Q_{\text{发酵}}]_{48-72} = 49985$ [千卡/米³], 平均发热量为 2083 [千卡/米³·小时], 平均升温为 2.08℃。

(4) $[Q_{\text{发酵}}]_{0-72} = \frac{11805 + 8374 + 2083}{3} = 7428$ [千卡/米³·小时] 整个发酵过程的平均升温为 7.42℃。

五、讨论

应用热化学的动力学分析法, 根据发酵初期及终了的培养基成份及产物的燃烧热值计算发酵热, 比较简便。这些数值与过去实际测定值接近, 可供发酵罐设计及过程放大参考。

在氨基酸发酵的过程中, 菌体的增长期所产生的发酵热值为最高。发酵热数值与使用的菌株, 培养条件及发酵周期有关, 一般发酵液温度升高的数值均比抗菌素发酵要高。

发酵热的数值与菌体耗氧系数之间有如下线性关系^[6]: 发酵热 [千卡/升·小时] = 常数 × 耗氧系数 [毫克分子氧/升·小时] (8)

在氨基酸的发酵过程中, 放热量大, 其耗氧系数也高, 所以上式可供氨基酸发酵时确定搅拌通气条件及供氧参考。

根据发酵罐使用过程热量平衡及物料核算, 有助于建立数学模型, 并可用于控制发酵过程。

参 考 文 献

- [1] Edvard, A. F.: *Biotechnol. and Bioeng.*, 10(2): 233—237, 1968.
- [2] Charles, L. C.: *Process Biochem*, 14(5): 31—33, 1979.

- [3] Prochazka, G. J.: *Biotechnol. and Bioeng.*, 15(5): 1007—1060, 1973.
- [4] Grady, C. P. L.: *ibid*, 17(6): 858—872, 1975.
- [5] Henry, Y. Wang: *ibid*, 18(6): 1811—1814, 1976.
- [6] 永井史郎: *发酵协会誌*, 33: 317—327, 1975.