

บทที่ ๑

การใช้แก๊สออกซิเจนในการหมัก

๑.๑ คำนำ

การศึกษาถึงความต้องการและการใช้ออกซิเจนของเชื้อจุลินทรีย์ได้เริ่มต้นขึ้นจากการค้นพบของ Pasteur ว่ายีสต์สามารถรับออกซิเจนและใช้ออกซิเจนเพื่อการออกซิไดซ์คาร์บอนและแหล่งพลังงานได้ แต่ยังไม่มีความก้าวหน้าอย่างสำคัญในการทำให้เข้าใจถึงปริมาณความต้องการออกซิเจนจนกระทั่งเมื่อประมาณปี ค.ศ. 1920 กลวิธีวิเคราะห์หายใจแบบแมนอเมตริก (manometric) ได้ถูกปรับปรุงขึ้นเพื่อศึกษาถึงอัตราการหายใจและปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของพืชตระกูลออกซิเคชั่น อย่างไรก็ตามกลวิธีการนี้ก็เหมาะสมเฉพาะแต่กับเซลล์ที่ไม่เจริญเติบโตหรืออยู่ในระยะพักตัวเท่านั้น เมื่อประมาณปี 1930 กลวิธีทางโพลารोगราฟิค (polarographic) ตรวจจับออกซิเจนอิเล็กโทรดได้ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาเกี่ยวกับการหายใจ (Baumberger, 1939) แต่อีกหลายสิบปีต่อมาออกซิเจนอิเล็กโทรดจึงได้ถูกปรับปรุงอย่างเพียงพอเพื่อศึกษาถึงผลของออกซิเจนอย่างกว้างขวาง เมื่อประมาณปี 1930 เช่นเดียวกันเรื่องราวเกี่ยวกับออกซิเคชั่นรีดักชันหรือศักย์ภาพรีดอกซ์ (redox potential) ได้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในแง่ซึ่งอาจนำมาใช้ในการควบคุมการออกซิเคชั่นของแหล่งพลังงานได้แก่ความสำคัญที่แท้จริงของรีดอกซ์โพเทนเชียลสำหรับเชื้อจุลินทรีย์นั้นยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด การประเมินค่าความสำคัญของรีดอกซ์โพเทนเชียลสำหรับเชื้อจุลินทรีย์จะได้อธิบายถึงต่อไปในตอน ๑.5

เมื่อประมาณปี 1940 ปัญหาการจกเตรียมออกซิเจนให้เพียงพอต่อเชื้อจุลินทรีย์ในของเหลว (Submerged culture) ที่หนาแน่นมากนั้นกลายเป็นสิ่งสำคัญเนื่องจากมีความจำเป็นต่ออุตสาหกรรมการผลิตสารปฏิชีวนะ ความต้องการที่คล้ายคลึงกันนี้สำหรับการผลิตยีสต์ทำขนมปัง ได้ถูกค้นพบจากการทดลองว่าสามารถเอาชนะได้โดยการเพิ่มเค็มน้ำตาลลงไป วิธีการนี้มีผลในการควบคุมความต้องการออกซิเจนของเชื้อจุลินทรีย์ การควบคุมความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายในของเหลวโดยอัตโนมัติอาจทำได้ในปัจจุบันและได้มีการใช้กลวิธีการนี้

โดยเฉพาะกับการหมักแบบคงที่ทางเคมีที่สถานะมั่นคงซึ่งมีความจำเป็นมากต่อการแสดงออกถึงความต้องการแกสออกซิเจน

9.2 ความต้องการแกสออกซิเจน

ในแอโรบิกเมตาโบลิซึมออกซิเจนจะทำหน้าที่เป็นตัวรับไฮโดรเจนหรืออิเล็กตรอนในขั้นสุดท้าย ขบวนการนี้มีเอนไซม์ออกซิเดส (oxidase enzyme) เป็นสื่อกลาง ออกซิเจนนอกจากมีบทบาทสำคัญเป็นตัวรับอิเล็กตรอนดังกล่าวมาแล้วยังถูกกระทำโดยเอนไซม์ ออกซิจีเนส (oxygenase enzyme) ให้เข้าไปรวมตัวอยู่ในโมเลกุลของคาร์บอนซีสเทรตโดยขบวนการคатаโบลิซึมโคอิกควิบ การทำงานของเอนไซม์ออกซิจีเนสถูกพบว่ามีเป็นจำนวนมากในขบวนการคатаโบลิซึมของไฮโดรคาร์บอนและสารประกอบที่มีโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกในโมเลกุล

การตรวจสอบครั้งแรกสำหรับปริมาณทั้งหมดของแกสออกซิเจนที่ต้องการในเมตาโบลิซึมพลังงานอาจคำนวณได้จากปริมาณสัมพันธ์โดยสมการเคมีของการออกซิเดชัน ตัวอย่างเช่นการออกซิเดชันของน้ำตาลกลูโคสในระหว่างการเจริญเติบโตของ Escherichia coli อาจเขียนเป็นสมการเคมีได้ว่า $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$ ปริมาณของแหล่งคาร์บอนที่ถูกออกซิไดซ์จะถูกทำให้เท่ากับความต้องการพลังงานที่ไคและจากปริมาณอันนี้ก็อาจคำนวณหาพิชผลหรือประสิทธิภาพในการเจริญเติบโตจากแหล่งพลังงาน (Y_E) ได้ดังในตอนที่ 8.2

เมื่อไฮโดรคาร์บอนถูกใช้เป็นตัวรับออกซิเจนที่ต้องการไม่เพียงแต่ถูกใช้เพื่อทำให้เกิดพลังงานเท่านั้นแต่ยังถูกใช้เพื่อยกระดับการออกซิเดชันของซีสเทรตให้สูงขึ้นจนถึงระดับที่เหมาะสมต่อการออกซิเดชันของชีวมวลอีกด้วย เมื่อคำนวณจากความสมบูรณ์ของออกซิเจนจะไควว่าการผลิตชีวมวลจากไฮโดรคาร์บอนต้องการออกซิเจนมากกว่าการผลิตจากคาร์โบไฮเดรต (Darlington, 1964) ปริมาณความต้องการออกซิเจนอาจคำนวณได้ดังต่อไปนี้ (Johnson, 1964) ให้ A = ปริมาณออกซิเจนที่ต้องการสำหรับคาร์บอน 1 กรัมของซีสเทรตไปเป็น CO_2, H_2O (และ NH_3 ถ้าซีสเทรตนั้นมีไนโตรเจนประกอบอยู่)

B = ปริมาณของออกซิเจนที่ต้องการสำหรับการสังเคราะห์ 1 กรัมชีวมวลแห้งไปเป็น CO_2 , H_2O และ NH_3 . Y = พืชผลการเจริญเติบโต (กรัมชีวมวลแห้ง/กรัมซับสเตรค)
 C = ปริมาณของออกซิเจนที่คงใช้ในการผลิตชีวมวลแห้ง 1 กรัมจะได้ออกซิเจนสมมูลดังนี้

oxygen required to produce 1 g dry biomass	= oxygen required to burn substrate consumed to produce 1 g dry biomass	- oxygen required to burn 1 g dry biomass
--	---	---

ดังนั้น

$$C = A/Y - B \quad 9.1$$

ค่าของ B ถูกตรวจสอบได้เท่ากับ 41.7 mmol oxygen/g dry biomass $A = 33.33$ mmol oxygen/g glucose หรือ 107.1 mmol oxygen/g alkane (CH_2) โดย $Y = 0.5$ สำหรับกลูโคสและ 0.81 สำหรับ alkane ปริมาณของออกซิเจนที่คงสำหรับการสังเคราะห์เจริญเติบโตใน alkane ถูกพบว่าเป็น 3.6 เท่าของที่คงสำหรับการเจริญเติบโตในกลูโคส จากการเปรียบเทียบพืชผลหรือประสิทธิภาพในการเจริญเติบโตบนพื้นฐานของออกซิเจนที่ได้ให้ไว้ในตารางที่ 8.2 อาจเป็นไปได้ว่าอัตราการโยกย้ายออกซิเจน (ตอนที่ 9.6.1) เป็นสิ่งกำหนดจำกัดสิ่งที่ออกมา (output) จากถังหมัก อัตราการออกไปสูงสุด (maximum output rate) เมื่อใช้น้ำตาลกลูโคสเป็นซับสเตรคควรเป็น 3.6 เท่าของที่ใช้ n-alkanes เป็นซับสเตรค

พืชผลหรือประสิทธิภาพในการเจริญเติบโตสูงสุดทางทฤษฎีสำหรับออกซิเจนเมื่อใช้น้ำตาลกลูโคสเป็นแหล่งของธาตุคาร์บอนอาจถูกตรวจสอบได้ดังต่อไปนี้ เมื่อถือว่าออกซิเจนหนึ่งอะตอมทำให้ได้ 2 ATP moles ดังนั้น $P/O = 2$ และ 2 ATP ถูกทำให้เกิดขึ้นต่อโมลของน้ำตาลกลูโคสในระหว่างขบวนการไกลโคลิซิส (glycolysis) ดังนั้น ATP ทั้งหมดที่เกิดขึ้นต่อโมลของน้ำตาลกลูโคสที่ถูกออกซิโคไซจึงเป็น 26 เมื่อให้ค่า Y_{ATP} เป็น 25 g dry biomass/mol ATP (ตอนที่ 8.5) จะได้พืชผลหรือประสิทธิภาพในการเจริญเติบโตสูงสุดทางทฤษฎีสำหรับออกซิเจน ($Y_{x/O}$) คือ 3.39 g dry biomass/g oxygen ค่า $Y_{x/O}$ ที่ได้จากการทดลองสำหรับแบคทีเรียและฟังไจโดยไซคาร์โบไฮเดรตเป็นแหล่งพลังงานโดยทั่วไปจะใกล้เคียงหนึ่งเท่านั้น ความแตกต่างกันเป็นอย่างมากระหว่างค่าสูงสุด

ทางทฤษฎีกับค่าที่สังเกตได้จากกราฟทดลองของ $Y_{x/o}$ เป็นผลเนื่องมาจากพลังงานเพื่อการหมักและการสูญเสียการผลิต ATP

ในปฏิกิริยาการออกซิเคชันที่มีทั้งการทำงานของ เอนไซม์ออกซิจีเนสและ เอนไซม์ออกซิเคสสอง เอนไซม์บนอนุภาคเดียวกันจะมีการแข่งขันกันเพื่อใช้ออกซิเจน กิจกรรมของทั้งสอง เอนไซม์อาจถูกประเมินแยกกันได้เมื่อปริมาณสัมพันธ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากออกซิจีเนสนั้นเป็นที่ทราบแล้ว Harrison และคณะ (1969) ได้พิจารณาว่าการออกซิโคซ์เทเคน (decane) โดย Pseudomonas spp มีอัตราการใช้ออกซิเจนสำหรับขบวนการผลิตพลังงาน ($q_{O_2}^E$) ซึ่งอาจถูกทดแทนได้โดยสมการ

$$q_{O_2}^E = q_{O_2}^T - q_{\text{decane}}$$

ซึ่ง $q_{O_2}^E$ คือผลหารการเมตาบอลิซึมทั้งหมดสำหรับออกซิเจนและ q_{decane} คือผลหารการเมตาบอลิซึมสำหรับการใช้เทเคน ผลหารอาจแสดงค่าควมพื้นฐานเป็นโมลาร์ ในที่นี้ถือว่าปฏิกิริยาของออกซิจีเนสเป็นปฏิกิริยาที่มีปริมาณโมลาร์เท่ากับของเทเคน และออกซิเจน ดังนั้น q_{decane} ควรเท่ากับอัตราการใช้ออกซิเจนที่เกิดขึ้นโดยออกซิจีเนส

9.3 การละลายของแก๊สออกซิเจน

แก๊สออกซิเจนสามารถละลายในสื่อกลางที่เป็นน้ำได้เพียงไม่กี่มก./ลิตรที่ความดันที่ความดันหนึ่งบรรยากาศ (ตารางที่ 9.1) จึงนับว่าน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาตรของออกซิเจนที่ต้องการในเชื้อจุลินทรีย์ ในเชื้อจุลินทรีย์ที่หนาแน่นมากอาจต้องการแก๊สออกซิเจนสูงถึง 50 กรัม/ลิตร ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาวิธีให้แก๊สออกซิเจนละลายเข้าไปในสื่อกลางอาหารเหลวอยู่ตลอดเวลาการหมักโดยการถ่ายเทจากแก๊สหรืออากาศ

ปัจจัยสำคัญซึ่งมีผลต่อการละลายของแก๊สออกซิเจนคือส่วนความดันแก๊สออกซิเจน (partial pressure of oxygen) อุณหภูมิ และสิ่งต่าง ๆ ที่ละลายอยู่ในสื่อกลางนั้น ผลของส่วนความดันแก๊สออกซิเจนในวัฏภาคแก๊ส (p_g) อาจถูกแสดงออกโดยกฎของ Henry คือ

$$c_s = H p_g$$

ตารางที่ 9.1 Oxygen solubility in water and Henry's constant (H)

Temperature (°C)	Oxygen concentra- tion* (mg/l)	H (mg/l atm)
25	8.10	38.8
35	6.99	33.4

* In equilibrium with air at 1 atm $PO_2 = 0.209$ atm);
calculated from Eqn 9.3

ซึ่ง c_s = ความเข้มข้นอิ่มตัวของ ออกซิเจน และ H คือค่าคงที่ของ Henry ส่วนความดันแก๊สออกซิเจนอาจถูกเรียกว่าความเค็รียคออกซิเจน (oxygen tension)

การละลายของแก๊สออกซิเจนในน้ำได้ถูกตรวจสอบโดย Truesdale และคณะ (1950) แล้วได้เสนอเป็นความสัมพันธ์จากการทดลองไว้ว่า

$$c_s = 14.16 - 0.3943T + 0.007714T^2 - 0.0000646T^3 \quad 9.3$$

ซึ่ง c_s คือค่าความเข้มข้นอิ่มตัวของแก๊สออกซิเจน (mg/l) ในน้ำบริสุทธิ์ที่ $T^\circ\text{C}$ ด้วยอากาศที่มีความดัน 1 บรรยากาศ (air contains 20.9% oxygen, oxygen tension 158.8 mmHg) สมการนี้มีความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (standard error) ของเส้นกราฟเท่ากับ 0.05 mg/l

ความไวแก๊สออกซิเจน (oxygen activity) ในสารละลายอิ่มตัวถูกกำหนดได้โดยความสัมพันธ์ $a = fc_s$ ซึ่ง f คือสัมประสิทธิ์ความไว (activity coefficient) ความไวของแก๊สคือไคววาเท่ากับส่วนความดันของแก๊ส คือ $a = p_o$ ดังนั้นค่าคงที่ของ Henry (H) ก็คือส่วนกลับของสัมประสิทธิ์ความไวหรือ $f = 1/H$ การละลายของแก๊สโดยทั่วไปจะลดการละลายของออกซิเจนจึงหมายความว่าความไวออกซิเจนถูกทำให้เพิ่มขึ้น ผลเช่นนี้อาจมีความสำคัญมากตัวอย่างเช่นในสารละลายอิ่มตัวด้วยโซเกียมคลอไรด์ การละลายของออกซิเจนจะเป็นประมาณครึ่งหนึ่งนั่นก็คือมีสัมประสิทธิ์ความไวออกซิเจนเป็นสองเท่า Truesdale และคณะ (1955) ได้ศึกษาถึงผลของความเค็มน้ำทะเลต่อการละลายของออกซิเจน

9.4 การวัดปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่ละลาย

9.4.1 การวัดความเข้มข้นของแก๊สออกซิเจน

วิธีการพื้นฐานสองวิธีซึ่งใช้ในการตรวจสอบความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลาย วิธีการหนึ่งคือการไทเทรชัน (titration) โดยวิธีการของ Winkler (Lunge & Keane, 1908) ซึ่งขึ้นอยู่กับออกซิเดชันของเกลือแมงกานีส (manganous salt) ไปเป็นเปอร์แมงกาเนต (permanganate) โดยออกซิเจน แล้วทำการไทเทรต (titrate) ไอโอดีนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากไอโอดิเดอ (iodide) โดยเปอร์แมงกาเนต วิธีการนี้ถูกรบกวนโดยสารอินทรีย์และนำมาใช้กับเชื้อจุลินทรีย์ในสื่อกลางอาหารได้อย่างจำกัด วิธีการที่สองขึ้นอยู่กับการวิเคราะห์แก๊ส (Roughton & Scholander, 1953) ในวิธีการนี้ออกซิเจนจะถูกกำจัดออกจากสารละลายโดยทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์แล้วแก๊สที่เกิดขึ้นจะถูกวิเคราะห์ วิธีการนี้แตกต่างจากวิธีการไทเทรชันคือไม่ได้รับการรบกวนจากสารอินทรีย์ อย่างไรก็ตามวิธีการทั้งสองอย่างนี้ก็ยังไม่รวดเร็วและละเอียดอ่อนพอที่จะนำมาใช้ในช่วงของความเข้มข้นออกซิเจนที่ละลายซึ่งสามารถกำหนดค่าจำกัดอัตราความเร็วในการหายใจของจุลินทรีย์ตามปกติได้

9.4.2 การวัดความเค็บบอกซิเจนที่ละลาย

ความเค็บบอกซิเจนหรือส่วนความดันออกซิเจนอาจถูกตรวจสอบได้ด้วยเครื่องวัดกระแสไฟฟ้าจากออกซิเจนอิเล็กโทรดซึ่งกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเป็นส่วนโดยตรงของความเค็บบอกซิเจน ดังนั้นออกซิเจนอิเล็กโทรดจึงใช้วัดความไวออกซิเจนของสารละลายแต่ไม่ได้ใช้วัดความเข้มข้นของออกซิเจนในสารละลายนั้น ตัวอย่างเช่นเมื่อทำให้อิมมัลชันของไขมันเคลือบโรตซึ่งทำให้ความเข้มข้นออกซิเจนที่ละลายลดลงครึ่งหนึ่ง จะไม่มีผลต่อการอ่านค่าออกซิเจนอิเล็กโทรดที่ความดันแก๊สซึ่งกำหนดให้ จึงเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าที่อ่านได้จากออกซิเจนอิเล็กโทรดให้เป็นความเข้มข้นออกซิเจนที่ละลายจะต้องใช้ค่า H ประกอบด้วยดังสมการที่ 9.2 อย่างไรก็ตามเพื่อจุดประสงค์ส่วนใหญ่จึงเป็นการสะดวกที่จะแสดงค่าที่อ่านได้จากออกซิเจนอิเล็กโทรดในหน่วยคำว่า "ความเค็บบอกซิเจนที่ละลาย" (dissolved oxygen tension, DOT) ออกซิเจนอิเล็กโทรด

ถูกใช้ได้อย่างละเอียดเป็นผลสำเร็จในการวัดและควบคุม ใกล้เคียงระดับเศษส่วนของ mmHg (MacLennan & Pirt, 1966)

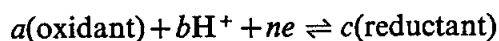
ความเครียดออกซิเจนที่ละลายในของเหลวโดยการจุ่มหลอดอิเล็กโทรดที่หาคั้ววัสดุซึ่งออกซิเจนสามารถซึมผ่านเข้าไปได้เช่น Teflon ลงไปในสื่อกลางการหมัก แล้วล้างหลอดด้วยแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่ปราศจากออกซิเจน ออกซิเจนที่ละลายจะแพร่ซึมเข้าไปในหลอดและ DOT ถูกทำให้สัมพันธ์กับปริมาณออกซิเจนในกระแสแก๊สที่ถูกตรวจสอบโดยเครื่องวัดวิเคราะห์แก๊สบางชนิด (Phillips & Johnson, 1961)

9.5 ศักยภาพรีดอกซ์ (REDOX POTENTIAL)

9.5.1 ขอบำหนด

ออกซิเดชัน-รีดักชันหรือศักยภาพรีดอกซ์ถูกวัดเพื่อตรวจสอบแนวโน้มของสารละลายที่จะให้หรือรับอิเล็กตรอน ศักยภาพรีดอกซ์ถูกวัดโดยจุ่มอิเล็กโทรดที่เฉื่อยเช่น พลาตินัมลงในสารละลายแล้วสังเกตจากความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างพลาตินัมและอิเล็กโทรดอ้างอิง

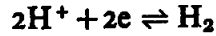
ขบวนการออกซิเดชัน-รีดักชันที่ย้อนกลับได้ อาจเขียนเป็นสมการเคมีโดยทั่วไปได้ดังนี้



ซึ่ง a และ c คือจำนวนโมลของออกซิแดนต์และรีดักแตนต์ตามลำดับ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกถ่ายเทในขบวนการศักยภาพรีดอกซ์ (E_h) ของขบวนการดังกล่าวที่กำหนดได้โดยสมการ

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxidant}]^a [\text{H}^+]^b}{[\text{reductant}]^c} \quad 9.4$$

จำนวนในวงเล็บเหลี่ยมคือค่าความไว (activity) ของสารปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง (ความเข้มข้นอาจถูกใช้แทนที่ค่าความไวได้เมื่อสัมประสิทธิ์ความไวเป็นอันหนึ่งอันเดียวกัน) R คือค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) และ F คือจำนวนฟาราเดย์ (faraday quantity) ของกระแสไฟฟ้า ปฏิกิริยาของไฮโดรเจนอิเล็กโทรดถูกกำหนดได้โดย



และจะได้ว่า

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \quad 9.5$$

P_{H_2} คือส่วนความดันของแก๊สไฮโดรเจน ไฮโดรเจนอีเล็กโตรดมาตรฐานจะถูกทำให้เกิดขึ้นได้เมื่อ $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ M}$ และ $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ จะได้ว่า $E_h = E_0$ ซึ่งศักย์ภาพถูกกำหนดให้เป็นศูนย์ ถ้าศักย์ภาพไม่ได้ถูกวัดเปรียบเทียบกับไฮโดรเจนอีเล็กโตรดมาตรฐานแต่เปรียบเทียบกับคาโลเมลอีเล็กโตรด (calomel electrode) หรืออีเล็กโตรดอ้างอิงอย่างอื่น ถ้า E_1 คือศักย์ภาพที่วัดได้และ E_h^0 คือศักย์ภาพของอีเล็กโตรดอ้างอิง ดังนั้น $E_h = E_1 + E_h^0$ ค่า E_h^0 สำหรับอีเล็กโตรดอ้างอิงต่าง ๆ ได้ถูกให้ไว้โดย Jacob (1970, p. 101)

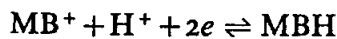
สมการที่ 9.4 แสดงว่าค่า E_h ขึ้นอยู่กับพีเอช (pH) ถ้าเขียนสมการที่ 9.4 เสียใหม่ให้อยู่ในรูปของ

$$E_h = E_0 + 2.30 \cdot \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{oxidant}]^a}{[\text{reductant}]^b} - 2.30 \cdot \frac{bRT}{nF} \text{pH} \quad 9.6$$

ดังนั้นความลาดเอียงของเส้นกราฟ E_h เทียบกับค่า pH เมื่อค่าความไวของออกซิเจนต์และรีดักแตนต์คงที่จะเป็น $-2.30 \cdot bRT/nF$ ซึ่งหมายถึงการเปลี่ยนแปลงของ E_h เมื่อ pH เปลี่ยนไป 1 หน่วย ถ้า $b/n = 1$ ค่านี้ของ $\Delta E_h / \Delta \text{pH}$ คือ 58 mV ที่ 30°C

การวัดค่า E_h ซึ่งเกี่ยวข้องกับกระแสไฟฟ้าได้ถูกกล่าวถึงอย่างละเอียดโดย Jacob (1970) การอ่านค่า E_h ขึ้นอยู่กับการจัดเตรียมพลาตินัมอีเล็กโตรดเป็นอย่างมาก ตัวอย่างเช่น ระวังของการรบกวนค่าความสะอาดอีเล็กโตรด (Jacob, 1970, p. 100)

สารบ่งชี้ (indicator) หลายอย่างอาจถูกใช้เพื่อวัดค่าของ E_h ได้ ช่วงของ E_h สำหรับสารบ่งชี้ที่จะใช้อาจพิจารณาได้จากการเปรียบเทียบกับ methylene blue ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า



และ

$$E_h = E_0 + 2.30 \cdot \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{MB}^+]}{[\text{MBH}]} - 2.30 \cdot \frac{RT}{2F} \cdot \text{pH} \quad 9.7$$

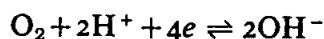
ดังนั้นในหน่วย mV

$$E_h = E_0 + 29 \cdot \log \frac{[MB^+]}{[MBH]} - 29 \text{ pH} \quad 9.8$$

ที่ 30°C ค่าของ E_0 คือ E_h เมื่อ $[MB^+] = [MBH]$ และ $\text{pH} = 0$ ที่ $\text{pH} 7$ จะเขียนได้ว่า $E_h = E_0' = E_0 - 203 \text{ mV}$ ช่วง E_h ของสารบ่งชี้จะถูกถือได้ว่าเป็นช่วง E_h เมื่อปริมาณของสารบ่งชี้ซึ่งอยู่ในรูปออกซิโคซเปลี่ยนแปลงไปจาก 90% เป็น 10% ของทั้งหมดนั้นก็คือ $\log [MB^+]/[MBH]$ เปลี่ยนไป 2 จึงหมายความว่า E_h เปลี่ยนไปประมาณ 60 mV และสามารถเขียนช่วง E_h ของ methylene blue ได้เป็น E_0 หรือ $E_0' \pm 30 \text{ mV}$

9.5.2 ศักยภาพรีดอกของสารละลายออกซิเจน

ความสำคัญของศักยภาพรีดอกในสื่อกลางการหมักปกติยังคงมีคมน้อยเนื่องจาก การควบคุมสิ่งที่ไม่ดีและรีบีโอเล็คตรอนยังไม่ได้รับการพิสูจน์ อย่างไรก็ตามก็มีการแสดงให้เห็นว่าออกซิเจนสามารถควบคุมค่า E_h ของเชื้อจุลินทรีย์ในสื่อกลางสารอาหารซับซ้อนได้ (Barnes & Ingram, 1956) E_h ของสารละลายออกซิเจนอาจถูกอนุมานได้จาก การพิจารณาปฏิกิริยา



ซึ่งจะได้ว่า

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2}{[\text{OH}^-]^2} \quad 9.9$$

P_{O_2} คือความเคี้ยวออกซิเจนที่ละลาย และถือว่าปฏิกิริยาอยู่ในสมดุล แทนค่าสำหรับ $[\text{OH}^-]$ จากค่าคงที่ของน้ำคือ $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ เปลี่ยนฐานของลอกลอกเป็นฐาน 10 และจัดรูปแบบของสมการที่ 9.9 เสียใหม่จะได้ว่า

$$E_h = E_0' + \frac{2 \cdot 30 \cdot RT}{4F} \log P_{\text{O}_2} + 2 \cdot 30 \cdot \frac{RT}{F} \log [\text{H}^+] \quad 9.10$$

ค่าของ E_0' คือ 1229 mV (Clark 1960, p. 79) ดังนั้นสมการที่ 9.10 จึงกลายเป็น

$$E_h = 1229 + 14.8 \log P_{\text{O}_2} - 59 \text{ pH} \quad 9.11$$

ซึ่ง E_h ถูกวัดเป็น mV และ P_{O_2} เป็นบรรยากาศ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง E_h และ $\log P_{\text{O}_2}$ เป็นเส้นตรง ตามสมการที่ 9.11 (Jacob, 1970)

อย่างไรก็ตามค่า E'_0 นั้นต่ำกว่าค่าทางทฤษฎีมาก เมื่ออากาศมีความชื้น 1 บรรยากาศ ($PO_2 = 0.209 \text{ atm}$) และ $pH=7$ ค่า E_h ตามทฤษฎีคือ 806 mV แต่ค่าสูงสุดที่วัดได้กลับมีค่าประมาณ 400 mV (Jacob, 1970, p.119) ดังนั้นค่า E_h ของออกซิเจนจึงผิดปกติและจะคงตรวจสอบจากการทดลอง นอกจากนี้ค่าความลาดเอียงของเส้นกราฟ E_h เทียบกับ $\log PO_2$ จากการทดลองพบว่าเป็น $60 \text{ mV}/\log PO_2$ ค่านี้จึงถือว่าต่ำกว่าลงมาถึง 10^{-9} บรรยากาศของออกซิเจน (Schuldiner et al., 1966) แต่จากสมการที่ 9.11 ความลาดเอียงควรเป็น $15 \text{ mV}/\log PO_2$ ความคลาดเคลื่อนระหว่างค่าจากการทดลองและค่าตามทฤษฎีนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากขบวนการออกซิเคชัน-รีดักชันในสารละลายออกซิเจนไม่อยู่ในภาวะสมดุลย์ตามทฤษฎีที่โคสมุติเอาไว้

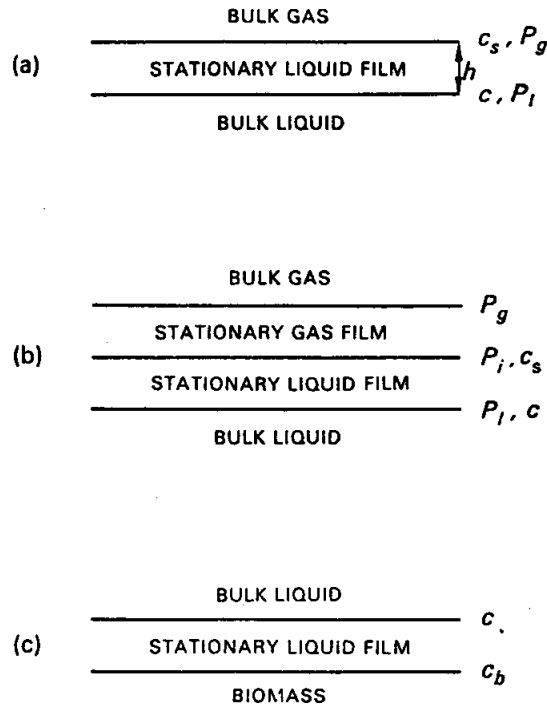
ได้มีรายงานจากการทดลองจำนวนหนึ่งว่าค่า E_h อาจถูกใช้เพื่อวัดความเครียดออกซิเจนที่ละลาย (DOT) ในสื่อกลางการหมัก (Jacob, 1970, p. 116) อย่างไรก็ตามความเครียดออกซิเจนที่ต้องการสำหรับเชื้อจุลินทรีย์ที่ต้องการออกซิเจนการวัดค่า E_h ก็มักบอกควยจำนวนที่ผิดพลาด (log) จึงมองว่าน้อยกว่าการวัดค่า DOT ควยออกซิเจน-อิเล็กโตรดที่มีเยื่อหุ้ม กระแสไฟฟ้าจากออกซิเจนอิเล็กโตรดจะตอบสนองโดยตรงต่อค่า DOT ในแง่ที่แตกต่างออกไปคือค่า E_h อาจกลับมีประโยชน์ต่อการวัดค่า DOT เมื่อ $\log DOT$ มีค่าต่ำกว่าค่าอิ่มตัวควยอากาศที่ 1 บรรยากาศประมาณตั้งแต่สามขึ้นไป

9.6 การถ่ายเทออกซิเจนในการหมัก

9.6.1 การถ่ายเทจากแก๊สไปสู่ของเหลว

ถึงแม้ว่าความรู้เกี่ยวกับปัจจัยซึ่งมีผลกระทบต่อ การถ่ายเทออกซิเจนจากแก๊สไปยังของเหลวถือว่าก้าวหน้าไปมากแต่ยังคงมีข้อจำกัดเกี่ยวกับอัตราของขบวนการสำหรับจุลินทรีย์ที่ใช้ออกซิเจน หลักการเกี่ยวกับการคุมเข้มแก๊สที่ถูกปรับปรุงขึ้นสำหรับการถ่ายเทออกซิเจนยังสามารถประยุกต์ใช้ได้กับการคุมเข้มขั้วสเตรคที่เป็นแก๊สอย่างอื่นอีกด้วย เช่น แก๊สมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนในเชื้อจุลินทรีย์ต่าง ๆ เป็นต้น

ความคิดอย่างง่ายที่สุดเกี่ยวกับขบวนการการดูดซึมแก๊สคือ ทฤษฎีแผ่นเยื่อนิ่งของเหลว (stationary liquid film theory) ที่ผิวประชิด(interface) ระหว่างวัฏภาคแก๊ส และของเหลวถูกสมมุติว่าเป็นแผ่นเยื่อนิ่งของเหลวซึ่งมีความหนาและในระหว่างความหนาของแผ่นเยื่อนี้มีความเข้มข้นของแก๊สที่ละลายอยู่แตกต่างกันดังรูปที่ 9.1 (a)



รูปที่ 9.1 Oxygen concentration gradients in gas to liquid transfer and liquid to biomass transfer; c and P refer to the dissolved oxygen concentrations and oxygen tensions respectively. (a) Liquid film gradient in gas to liquid transfer. (b) Two-film model of gas to liquid transfer. (c) Liquid film gradient in liquid to biomass transfer.

ของเหลวที่ผิวประชิดพอกันกับเนื้อแก๊สถูกถือว่าเป็นตัวไปช่วยแก๊สซึ่งกำหนดให้มีความเข้มข้นเป็น c_s ส่วนเนื้อในของเหลวถูกกำหนดให้มีความเข้มข้นของแก๊สเป็น c เมื่อพิจารณาเป็นหนึ่งหน่วยปริมาตรของเหลวซึ่งมีพื้นผิวประชิด (interfacial area) เท่ากับ a จะได้อัตราการดูดซึมแก๊สต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรเป็น

$$R_s = \frac{dc}{dt} = \frac{k_L a}{h} (c_s - c) \quad 9.12$$

ซึ่ง h คือความหนาของแผ่นเยื่อหนึ่ง และ k_L คือค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพแพร่กระจาย (diffusion coefficient) ของแก๊ส เนื่องจากโดยทั่วไปค่าของ h นั้นไม่ทราบจึงถูกรวมเป็นค่าเดียวกับ k_L และเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$dc/dt = K_L a (c_s - c) \quad 9.13$$

สมการที่ 9.13 เป็นความสัมพันธ์โดยทั่วไปสำหรับการกระจายของสารผ่านสิ่งกีดขวางซึ่ง $(c_s - c)$ อาจหมายถึงแรงขับเคลื่อน ในทำนองเดียวกันกับการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งกระแส = ความต่างศักย์/ความต้านทาน ปัจจัย $K_L a$ ในสมการที่ 9.13 อาจถูกมองเป็นค่าผกผันกับความต้านทานการถ่ายเทออกซิเจน อัตราการดูดซับออกซิเจนอาจถูกแสดงออกในรูปของส่วนความดันออกซิเจนในแก๊สและในของเหลว (p_g และ p_l ตามลำดับ) โดยแทนค่า $c_s = H p_g$ และ $c = H p_l$

$$dc/dt = K_L a H (p_g - p_l) \quad 9.14$$

ประสิทธิภาพในการดูดซับออกซิเจนตามปกติจะถูกแสดงออกในรูปของ $K_L a$ หรือ $K_L a H$ อย่างใดอย่างหนึ่ง อัตราการดูดซับออกซิเจนสูงสุดที่ส่วนความดันออกซิเจนหนึ่งซึ่งกำหนดไว้ในวัฏภาคแก๊สอาจเกิดขึ้นได้เมื่อ $c = 0$ จะได้ว่า

$$(dc/dt)_{max} = K_L a c_s = K_L a H p_g \quad 9.15$$

นอกจากนี้ยังได้มีการแจกแจงอย่างละเอียดเกี่ยวกับทฤษฎีแผ่นเยื่อหนึ่ง (Aiba et al., 1965) อีกอย่างหนึ่งคือการจัดตั้งทฤษฎีสองแผ่นเยื่อ (two-film theory) ซึ่งนอกจากมีแผ่นเยื่อหนึ่งของของเหลวแล้วยังถูกสมมุติให้มีแผ่นเยื่อหนึ่งของแก๊สที่ผิวประชิดอีกด้วย ดังรูปที่ 9.1 (b) อัตราการดูดซับออกซิเจนเมื่ออยู่ในสถานะมั่นคงอาจถูกแทนได้ว่า

$$dc/dt = K_g a H (p_g - p_l) = K_L a H (p_l - p_l) = K_L a H (p_g - p_l) \quad 9.16$$

ซึ่ง $1/K_g$ คือความต้านทานของแผ่นเยื่อแก๊ส (gas film) $1/K_L$ คือความต้านทานของแผ่นเยื่อของเหลว (liquid film) และ $1/K_t$ คือความต้านทานทั้งหมดซึ่งถูกกำหนดได้โดย

$$1/K_t = 1/K_g + 1/K_L \quad 9.17$$

ในระบบที่มีการปั่นกววนหรือคนจนมีความปั่นป่วน (turbulence) เกิดขึ้นมาก ความต้านทานของแผ่นเยื่อแก๊สอาจถูกละทิ้งได้ (Aiba et al., 1965, p. 135; Finn, 1954) ดังนั้น

$$K_t = K_L$$

จากสมการที่ 9.14 จึงอาจสรุปได้ว่าอัตราการถ่ายเทออกซิเจนจากแก๊สไปสู่ออกซิเจนของเหลว เป็นสัดส่วนโดยตรงต่อพื้นที่ผิวประชิด ส่วนความดันออกซิเจน และค่าคงที่ของ Henry แต่เปลี่ยนแปลงกลับกันกับความต้านทานของแผ่นเยื่อของเหลว (I/K_L)

9.6.2 การถ่ายเทจากของเหลวไปยังชีวมวล

การถ่ายเทแก๊สผ่านของเหลวไปยังผิวของชีวมวลจะมีความต้านทานต่อการแพร่กระจายร่วมด้วย ความต้านทานนั้นเป็นผลของแผ่นเยื่อของเหลวที่ล้อมรอบชีวมวล ดังรูปที่ 9.1(c) Finn (1954) ใ้ค้อนุมานจากตัวเลขเกี่ยวกับการหายใจของยีสต์เซลล์แขวนลอยในสื่อกลางอาหาร เหลวที่อยู่ถึงความเข้มข้นที่แตกต่างกันสูงสุดในแผ่นเยื่อของเหลวที่ล้อมรอบยีสต์เซลล์คือ $(c - c_b)$ ดังรูปที่ 9.1(c) และควรมีค่าเท่ากับ 2×10^{-7} M. ส่วนเซลล์ในของเหลวที่ถูกปั่นกวหรือคนความหนาของแผ่นเยื่อ และความเข้มข้นที่แตกต่างกันระหว่างความหนาของแผ่นเยื่อนี้จะลดน้อยลง ความเข้มข้นที่แตกต่างกันน้อยเช่นนี้อาจถูกละทิ้งได้เมื่อเทียบกับค่า DO_T ซึ่งมีค่าประมาณ 10^{-6} ถึง 10^{-5} M (ตารางที่ 2.1) เมื่ออัตราการหายใจเริ่มถูกกำหนดจากกิจกรรมออกซิเจน (Borkowski & Johnson, 1967)

Tsao (1970) ได้เสนอว่าเซลล์ของจุลินทรีย์อาจผ่าทะลุแผ่นเยื่อของเหลวที่ผิวประชิดระหว่างแก๊สกับของเหลวได้หรือแม้แต่ว่าสามารถเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สภายในเซลล์ของคนโคอันเป็นผลเนื่องมาจากความไวผิว (surface activity) ของเซลล์ การผ่าทะลุแผ่นเยื่อของเหลวของเซลล์มีผลทำให้ความหนาของแผ่นเยื่อลดลงและเป็นการเพิ่มค่า $K_L a$ การทดสอบทฤษฎีนี้ยังคงกระทำกันอยู่จึงยังไม่อาจสรุปได้

9.7 การวัดค่า $K_L a$ ในของเหลวที่ปราศจากชีวมวล

9.7.1 การวัดค่า $K_L a$ โดยใช้สารเคมีออกซิเจน

การวัดค่าออกซิเจนด้วยสารเคมีเช่น pyrogallol (Dixon & Elliott, 1930) และ sodium sulphite โดยมี cupric ion เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Cooper et al., 1944) อาจถูกใช้เพื่อวัดอัตราการละลายของออกซิเจน หลักการของวิธีนี้คือ อัตราการออกซิเจน

สารเคมีถูกกำหนดจำกัดโดยอัตราการถ่ายเทออกซิเจนจากแก๊สไปยังของเหลวเท่านั้น การออกซิเคชันซัลไฟต์โดยไซโทรมของแองเป็นคาตาลิสต์ที่ถูกใช้ตรวจสอบหาอัตราการละลายของออกซิเจนในถังหมักอย่างกว้างขวาง วิธีการนี้อัตราการดูดซับออกซิเจนเป็นอิสระจากความเข้มข้นของซัลไฟต์เมื่อซัลไฟต์มีความเข้มข้นสูงกว่าประมาณ 0.01M (Phillips & Johnson, 1959) อัตราการดูดซับออกซิเจนขึ้นอยู่กับธรรมชาติของคาตาลิสต์เนื่องจากอัตราความเร็วอาจถูกทำให้เพิ่มขึ้นได้เป็นหลายเท่าโดยไซโคบาลทอัสไอออน (Cobaltous ion) และคอปริกไอออน (Cupric ion) (Pirt & Gillett, 1955) ผลจากธรรมชาติของคาตาลิสต์เช่นนี้อาจมีสาเหตุมาจากปฏิกิริยาเคมีซึ่งไม่เพียงแต่เกิดขึ้นภายในเนื้อของสารละลายเท่านั้นแต่ยังอาจเกิดขึ้นกับแผ่นเยื่อหนึ่งได้อีกด้วย ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มอัตราความเร็วของปฏิกิริยาโดยลดความหนาของแผ่นเยื่อของเหลวนั่นเอง ในระหว่างการออกซิเคชันของซัลไฟต์ ความเครียดออกซิเจนที่ละลายในทางปฏิบัติจะเท่ากับศูนย์ ดังนั้นอัตราการดูดซับออกซิเจนจึงถูกกำหนดโดย $K_L a H_p$

เนื่องจากความแตกต่างระหว่างขบวนการสำหรับแผ่นเยื่อของเหลว ความต้านทานของแผ่นเยื่อของเหลวในสารละลายซัลไฟต์กับในเชื้อจุลินทรีย์จึงไม่จำเป็นต้องเท่ากัน เมื่อเปรียบเทียบอัตราการละลายสูงสุดของออกซิเจนในเชื้อแบคทีเรียกับการออกซิเคชันของซัลไฟต์โดยไซโทรมของแองเป็นคาตาลิสต์ (Pirt & Callow, 1958a) พบว่าค่า $K_L a$ ของซัลไฟต์ออกซิเคชันสูงกว่าของเชื้อจุลินทรีย์ด้วยปัจจัย 1.3 ถึง 2.0 นอกจากนี้ Phillips และ Johnson (1961) ยังพบด้วยว่าค่า $K_L a$ ทั้งในเชื้อแบคทีเรียและเชื้อราที่เป็นเส้นสายอาจถูกทำให้สูงกว่าในซัลไฟต์ออกซิเคชันที่มีไซโทรมของแองเป็นคาตาลิสต์ได้ถึง 50% ความแตกต่างเช่นนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของ K_L หรือ a อย่างใดอย่างหนึ่ง

Hsieh และคณะ (1969) ศึกษ้อัตราการละลายของออกซิเจนโดยใช้ระบบกลูโคสออกซิเดส (glucose oxidase system) ในระบบนี้มีการใช้เอนไซม์สามชนิดเพื่อออกซิไดส์กลูโคสให้เป็นกรดกลูโคนิกและน้ำ อัตราการดูดซับออกซิเจนถูกวัดโดยการไทเทรชัน (tri-ation) ของกรดที่เกิดขึ้น จากความรู้เกี่ยวกับค่า Michaelis constant ของระบบเอนไซม์และความเร็วสูงสุดในการออกซิเคชันทำให้สามารถคำนวณหาความเข้มข้น

ออกซิเจนที่ละลาย (c) ใ้ค่า K_{La} อาจถูกคำนวณได้จากสมการที่ 9.13 ค่า K_{La} ที่ถูกตรวจสอบโดยวิธีการนี้บางครั้งก็พบว่าสูงกว่าค่าที่ไ้จากวิธีการของซิลไฟท์ออกซิเจนขึ้น โดยมีทองแดง เป็นคาตาไลสต์

9.7.2 ถ้วยออกซิเจนอิเล็กโทรด

ถ้วยออกซิเจนอิเล็กโทรดที่มีการตอบสนองไ้อย่างรวดเร็วอัตราการละลายของออกซิเจนอาจถูกตรวจสอบไ้จากการวัดอัตราการเพิ่มขึ้นของความเครียดออกซิเจนที่ละลายโดยตรงภายหลังจากที่ไ้ถูกทำให้ตกต่ำลงด้วยการปล่อยแก๊สอื่นที่ปราศจากออกซิเจนเข้าไปในระบบหรือถึงหมักแล้ว เมื่อแทนค่า $dc/dt = Hdp_1/dt$ ในสมการที่ 9.14 จะไ้ว่า

$$dp_1/dt = K_{La}(p_g - p_1) \quad 9.18$$

จากการอินทิเกรตจะไ้ว่า

$$\ln(p_g - p_1) = \ln(p_g - p_{10}) - K_{La}t \quad 9.19$$

ซึ่ง p_{10} = ค่า DOT เมื่อ $t=0$ เสนกราฟของ $\ln(p_g - p_1)$ ต่อ t มีค่าความลาดเอียง = $-K_{La}$ วิธีการนี้มีข้อไ้เปรียบกว่าวิธีการทางเคมีในแง่ซึ่งสามารถไ้ใช้ไ้กับสื่อกลางการหมักที่เป็นของเหลวไ้หลายอย่างและไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีผลกระทบต่อความต้านทานของแผ่นเบือของเหลว นอกจากนี้ไ้มีรายงานแสดงความสอดคล้องกันเป็นอย่งดีระหว่างวิธีการซิลไฟท์ออกซิเจนขึ้น โดยมีทองแดง เป็นคาตาไลสต์กับการไ้ของออกซิเจนอิเล็กโทรด (Chain & Gualandi, 1954)

9.8 การวัดค่า K_{La} ในระหว่างการหมัก

9.8.1 โดยอาศัยหลักแหล่งการเคลื่อนไหว เมื่ออยู่ในสถานะมันคง

ค่าของ K_{La} ในระหว่างการหมักแบบคงที่ทางเคมีอาจถูกวัดไ้เมื่ออยู่ในสถานะมันคงซึ่งความสมดุลย์ของออกซิเจนในเชื้อจุลินทรีย์อาจถูกกำหนดไ้โดย

$$\text{net accumulation} = \text{amount in medium added} + \text{transfer from gas to liquid} - \text{uptake by biomass} - \text{wash out}$$

นั่นคือ

$$dc/dt = DHp_g + K_LaH(p_g - p_l) - xq_{O_2} - DHp_l \quad 9.20$$

ซึ่ง D = อัตราความเร็วในการเจือจาง x = ชีวมวลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร และถือว่าสื่อกลางอาหารที่เค็มลงไปอิมมัลชันออกซิเจน สำหรับเชื้อจุลินทรีย์ส่วนใหญ่พจน์แรกทางค่านขวามือ (DHp_g) ของสมการที่ 9.20 อาจละทิ้งได้เนื่องจากมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพจน์ที่สอง และพจน์ที่สี่ (DHp_l) ก็อาจละทิ้งได้เช่นกันเนื่องจากมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับพจน์ที่สาม ดังนั้นจึงเขียนสมการเสียใหม่ได้ว่า

$$dc/dt = K_LaH(p_g - p_l) - xq_{O_2} \quad 9.21$$

เมื่ออยู่ในสถานะมั่นคงคือเมื่อ $dc/dt = 0$ จะได้ว่า

$$p_l = p_g - xq_{O_2}/K_LaH \quad 9.22$$

ค่าของอัตราการไหลออกซิเจน (xq_{O_2}) อาจถูกตรวจสอบได้จากกราฟวิเคราะห์แก๊สหรือโดยวิธีการซึ่งอาศัยหลักแห่งการเคลื่อนไหวเมื่อไม่ได้อยู่ในสถานะมั่นคง (ตอนที่ 9.8.2) อย่างใดอย่างหนึ่ง ถ้าอัตราความเร็วในการเจือจางคงที่ค่าของ xq_{O_2} ก็อาจถูกรักษาไว้ให้คงที่โดยตลอดช่วงของค่า p_g ซึ่งกว้างมากเมื่อเขียนเส้นกราฟของ p_l ต่อ p_g จะได้ค่าความลาดเอียงเท่ากับ $-1/K_LaH$ จนกระทั่งความเข้มข้นของออกซิเจนเริ่มเป็นสิ่งกำหนดจำกัดอัตราการหายใจ สำหรับเชื้อ Klebsiella aerogenes ความสัมพันธ์เส้นตรงเช่นนี้ จะเกิดขึ้นจนกระทั่งมีค่า DOT น้อยกว่า 15 mmHg (Harrison & Pirt, 1967)

9.8.2 โดยอาศัยหลักแห่งการเคลื่อนไหวเมื่อไม่ได้อยู่ในสถานะมั่นคง

ในการหมักแบบเก็บแก๊สอัตราการไหลออกซิเจนต่อหน่วยปริมาตรของเชื้อจุลินทรีย์ถูกกำหนดได้โดย

$$dc/dt = K_La(c_s - c) - q_{O_2}x \quad 9.23$$

ซึ่ง x คือชีวมวลที่เวลา t เมื่อหยุดให้ออกซิเจนแก่เชื้อจุลินทรีย์ในการหมักพจน์แรกทางค่านขวามือของสมการที่ 9.23 จะกลายเป็นศูนย์ ดังนั้น $dc/dt = q_{O_2}x$ จากความลาดเอียงของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง c ต่อ t จากรูปที่ 9.2 อัตราการไหลออกซิเจน $q_{O_2}x$ สามารถถูกคำนวณได้ ต่อมาเมื่อมีการให้อากาศความเข้มข้นของออกซิเจนที่ละลายจะกลับ

สูงขึ้นตามสมการที่ 9.23 และความลาดเอียงของเส้นกราฟก็คือ dc/dt เมื่อจกเวียงสมการที่ 9.23 เสียใหม่จะไควว่า

$$c = \frac{-1}{K_{La}} \left(\frac{dc}{dt} + q_{O_2} x \right) + c_s \quad 9.24$$

จากความสัมพันธ์เช่นนี้จะเห็นไควว่าเมื่อค่า K_{La} คงที่ถ้าลากเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง c กับ $(dc/dt + q_{O_2} x)$ จะไควความลาดเอียงเท่ากับ $-1/K_{La}$ พจน์ $(dc/dt + q_{O_2} x)$ อาจถูกทำให้เปลี่ยนแปลงไควโดยการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของชีวมวลหรือส่วนความดันของออกซิเจนในวัศภาคแก๊ส ระยะเวลาที่ใช้ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าของ c จะต้องสั้นมากเพียงพอเพื่อให้ไควรับผลกระทบเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของชีวมวลเพียงเล็กน้อยจึงละทิ้งไคว วิธีการนี้ถูกนำมาใช้โดย Bandyo-padhyay และคณะ (1967) Fujio และคณะ (1973) ซอมที่จะใช้อีกรูปแบบหนึ่งซึ่งเป็นรูปแบบอินทิเกรตของสมการที่ 9.23 เพื่อหาค่าของ K_{La} คือ

$$\ln(1 - c/c_B) = -K_{La} t \quad 9.25$$

ซึ่ง $t=0$ เมื่อ $c=0$ และ c_B คือค่าของ c ก่อนที่จะหยุดให้อากาศเพียงเล็กน้อยดังรูปที่ 9.2 จึงถือว่า $dc/dt \approx 0$ โดยการแทนค่า $c = Hp_I$ และ $c_B = Hp_{IB}$ ซึ่ง p_I และ p_{IB} คือค่าความเค็วชออกซิเจนที่ละลาย (DOT) สมการที่ 9.25 จึงกลายเป็น

$$\ln(1 - p_I/p_{IB}) = -K_{La} t \quad 9.26$$

ดังนั้นจึงสามารถตรวจสอบหาค่าของ K_{La} ไควจากความลาดเอียงของเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1 - p_I/p_{IB})$ กับ t และไควมีความจำเป็นต้องทราบค่าคงที่ของ Henry เหมือนดังในกรณีของสมการที่ 9.24

9.8.3 กวัยการเจริญเติบโตที่ถูกกำหนดจกวัคไควออกซิเจน

เมื่อการหายใจถูกจกวัคกวัยออกซิเจนจะสามารถแทนค่าในสมการที่ 9.23 ไควว่า $c \approx 0$ และ $dc/dt = 0$ ดังนั้น

$$K_{La} c_s = K_{La} H p_o = q_{O_2} x \quad 9.27$$

อัตราการใช้ออกซิเจน ($q_{O_2} x$) ถูกตรวจสอบไควโดยการวิเคราะห์แก๊ส และดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาค่าของ $K_{La} H$ หรือ K_{La} ไคว.

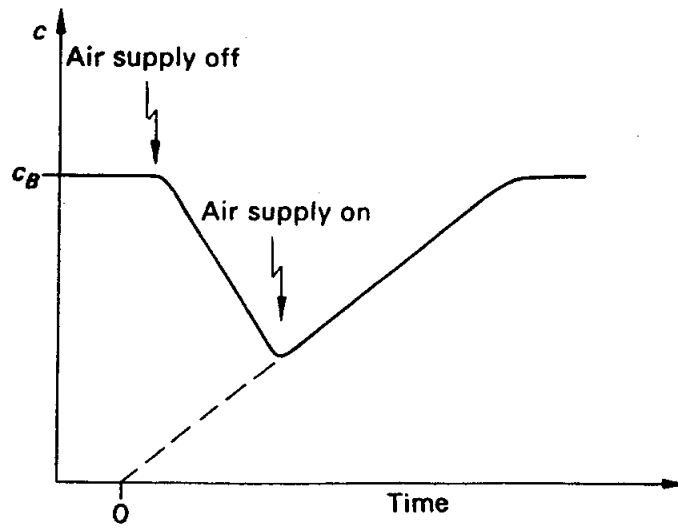


Fig. 9.2 Changes in dissolved oxygen concentration (c) used to calculate $K_L a$ by unsteady-state kinetics (Section 9.8.2).