

Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg

Studiengang Diplom - Mathematik

DIPLOMARBEIT

Titel:

**Modellierung der
Hexadekan-Mineralisierung in
Sedimentsuspensionen**

in Abhängigkeit von der Gelöstsauerstoffkonzentration und
der Hexadekankonzentration

vorgelegt von:

Ralf Haußels

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Ebenhöh
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Knauer

Oldenburg, den 12. Februar 1997

Danksagung

Für die Betreuung meiner Diplomarbeit und die währende Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Ebenhöf.

Für die Diskussionsbereitschaft und konstruktive Kritik im biologischen Teil danke ich Frau Dr. Berthe-Corti.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Vorbemerkung	4
1.2	Übersicht	4
1.3	Verwendete Hilfsmittel	5
2	Grundlagen	6
2.1	Versuche zur Hexadekan-Mineralisierung	6
2.1.1	Versuchsbedingungen	6
2.1.2	Ergebnisse	7
2.2	Funktionsabläufe der Zelle	8
2.3	Die Zellkomponenten	10
2.4	Der MODELMAKER	11
3	Modellentwicklung	13
3.1	Zielsetzung	13
3.2	Modellansatz	13
3.3	Vorüberlegungen	15
3.4	Realisierung	16
3.4.1	Die Startwerte (Defined Values)	16
3.4.2	Die Compartments	18
3.4.3	Die Reaktionen (Flows)	20
3.4.4	Die Variablen	26
3.5	Der Definitionsbereich	27
3.6	Das Abbaumodell	31
4	Ergebnisse	32
4.1	Der Hexadekanabbau und die Abbaurrate	32
4.2	Der Sauerstoff und das Kohlendioxid	37
4.3	Der Respirationsquotient und der Mineralisierungsgrad	39
4.4	Das Protein und der Proteinерtrag	41
4.5	Die Dynamik des Abbaumodells	43
4.5.1	Dynamik der Reaktionen	45
4.5.2	Dynamik der Komponenten	46
4.6	Die Randwerte des Abbaumodells	47
4.6.1	Variation des Sauerstoffgehaltes	47
4.6.2	Variation der Hexadekankonzentration	48
4.6.3	Variation der Proteinkonzentration	48

4.6.4	Betrachtung $t \rightarrow \infty$	49
5	Ergänzungen	51
5.1	Modellierung des erhöhten Sauerstoffverbrauches	51
5.1.1	Modifikation des Abbaumodells	51
5.1.2	Ergebnis	53
5.2	Das Hexadekan in Suspension	56
5.2.1	Das Flächenmodell nach Berthe-Corti	56
5.2.2	Die Problematik und Alternativen	57
5.3	Aussichten	58
A	Versuchsdaten	60
B	Modelldefinition für MODELMAKER	65
C	Erklärung	69

Abbildungsverzeichnis

2.1	Stoffströme der Zelle	9
3.1	Abstrahierung der Zelle	14
3.2	Modellschema	15
3.3	Das Abbaumodell	31
4.1	Der Hexadekanabbau	33
4.2	Die Abbaurrate	34
4.3	Bestimmung der durchschnittlichen Abbaurrate ϕ_R	35
4.4	Sauerstoffabhängigkeit von ϕ_R	37
4.5	Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidproduktion	38
4.6	Der Respirationsquotient	40
4.7	Der Proteingehalt	42
4.8	Der Proteinertrag	44
4.9	Die Modellreaktionen	45
4.10	Die Kohlenstoffverteilung im Modell	46
5.1	Das modifizierte Abbaumodell	53
5.2	Der modifizierte Sauerstoffverbrauch	54
5.3	Der modifizierte Respirationsquotient	55
5.4	Das Flächenmodell	56
5.5	Erste Alternative zum Flächenmodell	57
5.6	Zweite Alternative zum Flächenmodell	58

Tabellenverzeichnis

4.1	Die durchschnittliche Abbaurrate im Modell	36
4.2	Sauerstoffabhängigkeit von ϕ_R	36
4.3	Der Mineralisierungsgrad	41
4.4	Der Yield der Gruppe 2 nach den Versuchsdaten	43

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Vorbemerkung

„Was geschieht im Wattenmeer der Deutschen Nordseeküste bei einem Tankerunfall? “ – diese Frage hat durch die vermehrten Vorfälle in der Nordsee wie auch weltweit in der Vergangenheit an Bedeutung gewonnen. So wurden durch das ICBM und den Fachbereich der Biologie der *Carl von Ossietzky* Universität Oldenburg in den letzten Jahren Versuchsreihen durchgeführt, um zu klären, inwiefern die mikrobielle Flora des Wattenmeeres in der Lage ist, Kohlenwasserstoffe abzubauen und welchen Einfluß dabei die Konzentrationen des Kohlenwasserstoffes und des Sauerstoffes ausüben. Diese wurden im Rahmen von Drittmittelprojekten und Diplomarbeiten mit dem Ziel durchgeführt, biologische Maßnahmen im Fall einer Ölverschmutzung der Wattoberfläche vorschlagen zu können.

In einem Zeitraum von über fünf Jahren wurden 16 Versuche mit Hexadekan ($C_{16}H_{34}$) als Kohlenwasserstoffvertreter unter verschiedenen Voraussetzungen durchgeführt. Um die hierbei stattfindenden Mechanismen besser analysieren und eventuell die Fragen, die durch die Versuche aufgetreten sind, beantworten zu können, machte Frau Dr. Berthe-Corti den Vorschlag, dieses Versuchssystem mathematisch zu modellieren.

1.2 Übersicht

In Kapitel 2 wird zuerst kurz auf die Mineralisierungsversuche eingegangen und dann die Funktionsweise und Zusammensetzung der hexadekanabbaufähigen Mikroorganismen skizziert. Damit wird in Kapitel 3 ein Ansatz formuliert, woraus dann Schritt für Schritt das Abbaumodell entwickelt wird. In Kapitel 4 werden die Modellergebnisse den Versuchsergebnissen gegenüber gestellt, die Resultate interpretiert und das globale Modellverhalten analysiert. Schließlich werden in Kapitel 5 Modellmodifikationen erörtert und Überlegun-

gen über deren Realität angestellt.

Die komplette Auflistung der Versuchsdaten und eine zusammengefaßte Modelldefinition zur Reimplementierung in MODELMAKER befinden sich im Anhang.

1.3 Verwendete Hilfsmittel

Außer den im Literaturverzeichnis angegebenen Quellen standen Informationen von Herrn Prof. Dr. Ebenhöf und Frau Dr. Berthe-Corti zur Verfügung, die im folgenden zitiert werden.

Für die Modellentwicklung wurde das Programm MODELMAKER verwendet.

Kapitel 2

Grundlagen

Vor der Modellentwicklung ist es notwendig, sich mit der zugrundeliegenden Materie auseinanderzusetzen. Zunächst wird also auf die Mineralisierungsversuche eingegangen.

2.1 Versuche zur Hexadekan-Mineralisierung

Die Versuchsbedingungen¹ und -ergebnisse² werden hier im wesentlichen nur soweit erwähnt, wie sie für das spätere Modell eine Rolle spielen.

2.1.1 Versuchsbedingungen

Für die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Sauerstoff- und der Hexadekankonzentration auf den Hexadekanabbau durch Mikroorganismen wurden Sedimentproben aus dem Deutschen Wattenmeer (Jadebusen) verwendet. Diese wurden luftgetrocknet, homogenisiert und dann mit Hexadekan mit einer Konzentration zwischen 0,44 und 92,1 $\frac{mmol}{l}$ versetzt. Schließlich wurden sie mit Salzwasser vermengt, so daß auf 1l Wattersuspension etwa 110g Trockensediment kommen. Die Korngrößenverteilung des Sediments lag bei:

Ton	($\emptyset < 0,002$ mm)	14,8 %
Silt	($\emptyset 0,002$ bis 0,06 mm)	44,6 %
Sand	($\emptyset > 0,06$ mm)	40,7 %

Weiter wurde eine autochthone Wattmikroorganismen-Mischpopulation eingesetzt. Zusätzlich wurden diese mit hexadekan-adaptierten Mikroorganismen geimpft, um die Inkubationszeiten der Fermentationsläufe zu verkürzen. Der Proteingehalt der Versuchssuspension lag zwischen 0,08 und 0,30 $\frac{g}{l}$. Die Gelöstsauerstoffkonzentration (pO_2) wurde zwischen

¹Quellen:[1]S.21ff und [2]

²Quellen:[2], [3] und Versuchsdaten aus Anhang A

0.1 und 80 % variiert, wobei die maximale Sauerstoffkonzentration bei $240 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ liegt. Die Versuchsdauer lag zwischen 165 und 315 Stunden.

Folgende Daten werden nicht für das Modell berücksichtigt, seien der Übersicht halber jedoch erwähnt:

Bei 5-80% pO_2 wurde $NaNO_3$ und bei 0-5% pO_2 wurde $(NH_4)_2SO_4$ als Stickstoffquelle zugefügt. Phosphat wurde in der Form Na_2HPO_4 zugegeben. Die Versuchstemperatur lag bei $20^\circ C$ und der pH-Wert zwischen 7,0 und 8,4.

2.1.2 Ergebnisse

Um eine bessere Übersicht zu erlangen, wurden die Versuche (in Anlehnung an die von Herrn Ebenhöf zugänglich gemachten Unterlagen) numeriert und nach ihrer anfänglichen Hexadekankonzentration in drei Gruppen unterteilt:

Gruppe 1:	0.44	-	0.58	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$
Gruppe 2:	5.03	-	6.80	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$
Gruppe 3:	51.30	-	92.10	$\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$

Bei allen Versuchen wurde eine Latenzzeit von 15 bis 25 Stunden beobachtet.

Der Hexadekanabbau (abgebautes Hexadekan im Vergleich zur Anfangskonzentration) betrug bei 0.1% pO_2 etwa 20%, bei 0.3-0.4% pO_2 zwischen 60 und 80% und lag ansonsten bei durchschnittlich 86%. Ausnahme bilden hier die Versuche mit geringer Hexadekankonzentration (Gruppe 1), hier schwankt der Wert zwischen 50 und 85%.

Der Mineralisierungsgrad³ betrug in der Gruppe 1 etwa 70%, in der Gruppe 2 ebenfalls (bei geringem pO_2 um 52%) und in der Gruppe 3 lediglich 30%.

Für die Gruppe 2 wurden außerdem für alle Sauerstoffkonzentrationen die durchschnittliche Abbaurate (sei ϕ_R) mit⁴ $16.2 \frac{\text{mg}}{\text{l}\cdot\text{h}}$ und die durchschnittliche Proteinproduktion mit 0,3g Protein pro g Hexadekan (Ausnahme: 0,6g für $pO_2 = 1\%$) bestimmt. Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt konnte also nicht nachgewiesen werden.

Gemessen wurde außerdem noch der Sauerstoffverbrauch, die Kohlenstoffdioxid-Produktion, der Proteingehalt und es wurde der Respirationsquotient bestimmt (die genauen Versuchsdaten hierzu finden sich im Anhang A). Hierbei lagen die O_2 - und CO_2 -Werte bei geringer Hexadekankonzentration (Gruppe 1) unerwartet hoch. Bei hoher Hexadekankonzentration und hoher Sauerstoffkonzentration hingegen kam es zu einem ungewöhnlich niedrigen Respirationsquotienten, also einem gegenüber der CO_2 -Produktion, stark erhöhten Sauerstoffverbrauch (siehe dazu auch die Modellauswertung in Kapitel 4).

³prozentualer Anteil des von den Mikroorganismen aufgenommenen Hexadekans, das in CO_2 umgesetzt - *mineralisiert* - wurde

⁴mg Hexadekan pro l Suspension und Stunde

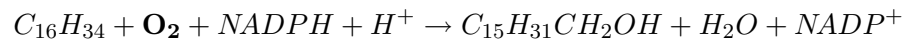
Wie die Versuchsanordnung zeigt, läßt sich schließen, daß in der Suspension nahezu ausschließlich Mikroorganismen zu finden sind, die sich von Hexadekan ernähren. Deshalb werden im folgenden nur solche Mikroorganismen betrachtet.

Nun werden die Zellen in Funktion (zum Beschreiben des Verhaltens) und Zusammensetzung (für quantitative Aussagen)⁵ näher betrachtet.

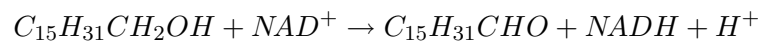
2.2 Funktionsabläufe der Zelle

Das Hexadekan tritt durch die Membran in die Zelle ein. In der Membran wird es dabei durch ein Oxygenase-Enzymsystem zu Alkohol (Hexadekanol), Aldehyd und Fettsäure (Palmitat) nach folgenden ([4]S.11f) Reaktionsgleichungen oxydiert:

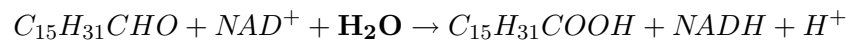
I.) Oxydation des Hexadekans ($C_{16}H_{34}$) zu Hexadekanol ($C_{15}H_{31}CH_2OH$):



II.) Oxydation des Hexadekanols zu Hexadekanyl ($C_{15}H_{31}CHO$):



III.) Oxydation des Hexadekanyl zu Palmitat ($C_{15}H_{31}COOH$):



Aus I.) und III.) ergibt sich, daß⁶ $1\frac{1}{2}$ Mol O_2 für die Produktion von 1 Mol Palmitat verbraucht werden. Die Michaeliskonstante dieses Oxygenasesystems ist in der Literatur nicht explizit zu finden. Für Glycerin wird jedoch ein km der Oxygenase von $0.084 \frac{mg}{l}$ (nach [12]) bzw. für Glycerin/Acetat ein km von $0.042 - 0.45 \frac{mg}{l}$ (nach [13]) angegeben. Da das Hexadekan in seiner Struktur dem Glycerin nahekommt, ist mit einem ähnlichen km-Wert zu rechnen, d.h. also im Bereich $0.0013 - 0.014 \frac{mmol}{l}$.

Das Palmitat wird unter Einwirkung von Coenzym A und unter Spaltung von ATP zu ADP in Palmitat-Coenzym A überführt und dann in die β -Oxydation eingespeist, in der pro Palmitat 8 Acetyl-Coenzym A entstehen (für diesen Prozeß wird kein molekularer Sauerstoff benötigt), oder es kann von der Zelle zur Synthese von Lipiden und Tensiden verwendet werden.

Das Acetyl-COA wird in den Tricarbonsäurezyklus eingeschleust und kann dann zur Produktion von Zuckern und Aminosäuren (\rightarrow Proteinen) verwendet werden. Der größte

⁵Quellen: [6], [7] und [8]

⁶Die Sauerstofflieferanten sind fett unterlegt.

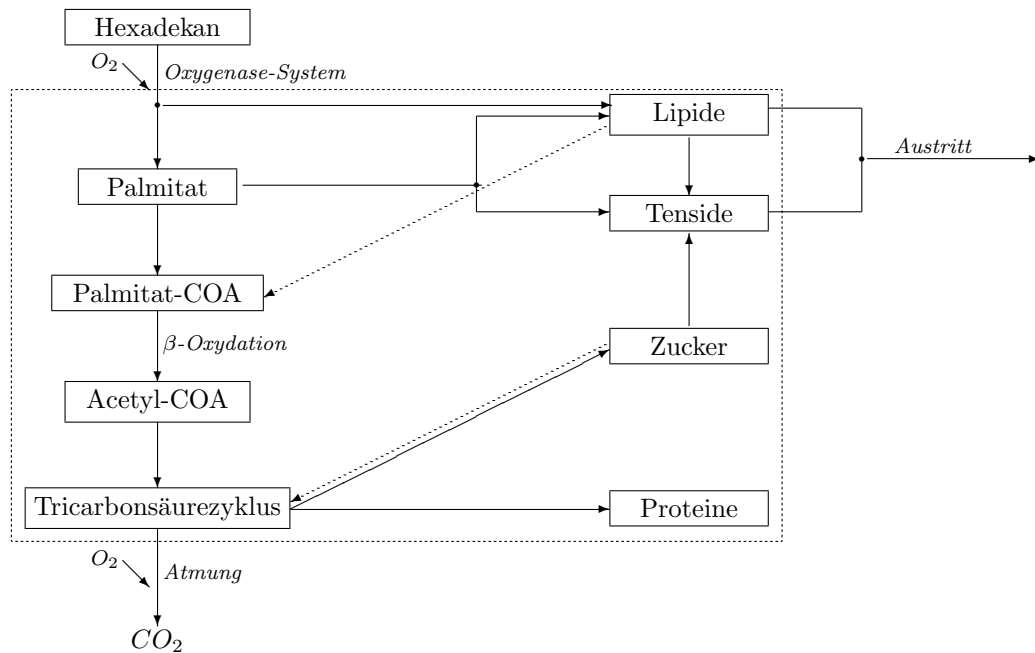
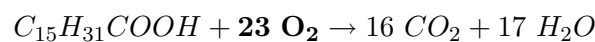


Abbildung 2.1: Stoffströme der Zelle (modifiziert nach Berthe-Corti)

Teil des Substrats wird jedoch im Tricarbonsäurezyklus oxydiert und gleichzeitig decarboxyliert. Die freigesetzten Protonen (H^+) werden in Form von $NAD(P)H + H^+$ in die Atmungskette eingeschleust. Es ergibt sich folgende Gesamtreaktion:

IV.) Mineralisierung des Palmitats:



Das bedeutet, daß für 1 Mol Palmitat 23 Mol Sauerstoff verbraucht werden. Die Sauerstoffaffinität dieses Enzymsystems liegt nach Frau Berthe-Corti etwa zwischen $0.3 \cdot 10^{-6}$ und $1.5 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{l}$.

Die Lipide dienen als Zellstrukturen und werden in Tenside umgesetzt oder degradiert und wieder dem Stoffwechsel als Palmitat-COA zugeführt. Ebenso werden geringe Mengen von Lipiden und Tensiden ausgeschieden.

Sollte die Hexadekankonzentration in der Zelle sehr hoch sein, so kann dies zu einer verstärkten Synthese von Lipiden oder auch direkter Speicherung des $C_{16}H_{34}$ bzw. dessen Produkte führen (in der Skizze sei dies mit den Lipiden erfaßt).

Damit sind alle wesentlichen Zellfunktionen beschrieben und lassen sich als Skizze (Abb. 2.1) darstellen.

2.3 Die Zellkomponenten

Um später die Zelle modellieren zu können, sind genauere Informationen über die Beschaffenheit und Verteilung der Zellkomponenten nötig. Dazu wird zunächst für jede Zellkomponente das durchschnittliche Molekulargewicht (MG) und der Kohlenstoffanteil ermittelt. Dazu

Definition 2.1: Die Einheit $molC$ bezeichne die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, z.B. $1 mol C_{16}H_{34} \cong 16 molC C_{16}H_{34}$.

Die Zellkomponenten:

- Ein **Protein** besteht im Durchschnitt (nach [6]S.112) aus 29 Stickstoff- (N), 107 Kohlenstoff- (C), 219 Wasserstoff- (H) und 49 Sauerstoffatomen (O). Das ergibt ein Molekulargewicht von $MG_P = 29 \cdot 14g + 107 \cdot 12g + 219 \cdot 1g + 49 \cdot 16g = 2693g$ und $107 \frac{molC}{mol}$.
- Die **Fettsäuren** sind beim Wachstum auf Alkan in der Regel um 2C-Atome länger als das Substrat ($C_{16}H_{34}$) selbst (nach [8],1.Kap), d.h. sie sind von der Gestalt $CH_3(CH_2)_nCOOH$. Dies ergibt ein Molekulargewicht von $MG_F = 18 \cdot 12g + 36 \cdot 1g + 2 \cdot 16g = 284g$ und $18 \frac{molC}{mol}$.
- Bei **Lipiden** verhält es sich ebenfalls so, daß sie um 2C-Atome länger sind als das Substrat (nach [8],1.Kap), somit die Form $C_3H_5O_3 \cdot 3 \times (CH_3(CH_2)_n)$ haben, was ein Molekulargewicht von $MG_L = 60 \cdot 12g + 122 \cdot 1g + 3 \cdot 16g = 890g$ und $60 \frac{molC}{mol}$ bedeutet.
- Bei den **Tensiden** gibt es solche enormen Unterschiede, daß zwei Vertreter angegeben werden (aus [9]S.27 Fig.2 und S.29 Fig.3):
 - i.) $C_{36}H_{64}O_{10}$
 $MG_{T_1} = 36 \cdot 12g + 64 \cdot 1g + 10 \cdot 16g = 656g$ und $36 \frac{molC}{mol}$.
 - ii.) $C_{132}H_{252}O_{14}$
 $MG_{T_2} = 132 \cdot 12g + 252 \cdot 1g + 14 \cdot 16g = 2060g$ und $132 \frac{molC}{mol}$.

Nun wird der Kohlenstoffanteil an der Zelle bestimmt. Dazu

Annahme 2.1: 55% der Zellmasse bestehe aus Proteinen. Die restlichen Komponenten (wie aufgeführt) seien gleichverteilt bzgl. des C-Anteils, d.h., der Kohlenstoffanteil dieser Komponenten ergibt sich aus deren Mittel.

Bemerkung: Nach ([10],S.1081 Tab.57) fallen bei Bakterien, die auf Hexadekan wachsen, 72% der Biomasse auf das Protein. Nach der Meinung von Frau Berthe-Corti sind es maximal 60%.

Mit der Annahme erhält man

Ergebnis 2.1: Die Zelle hat einen Proteinanteil (PA) von

$$PA = 0.55$$

und einen Kohlenstoffanteil (CA) von

$$CA = PA \cdot \frac{107 \text{ molC}}{2693 \text{ g}} + (1 - PA) \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{18 \text{ molC}}{284 \text{ g}} + \frac{60 \text{ molC}}{890 \text{ g}} + \frac{36 \text{ molC}}{656 \text{ g}} + \frac{132 \text{ molC}}{2060 \text{ g}} \right)$$

$$= 4.995 \cdot 10^{-2} \frac{\text{molC}}{\text{g}}.$$

2.4 Der MODELMAKER

Für die Konstruktion des Modells wurde das Programm MODELMAKER verwendet. Dieser stellt eine Reihe von Objekten zur Verfügung, die es erlauben, ein übersichtliches Schema zu erstellen. Die Bezeichnungen sind in der Regel selbsterklärend, dennoch seien die verwendeten Komponenten hier kurz erklärt:

- *Defined Values* sind feste Werte, die in Form von Gleichungen aus Defined Values und Konstanten beschrieben werden. Sie werden als Sechsecke ($\langle \text{Name} \rangle$) dargestellt. Im Modell bezeichnen sie die Eingabewerte und werden zu Beginn einmal berechnet.
- *Variables* werden ebenfalls mittels Gleichungen aus (beliebigen) anderen Komponenten beschrieben. Im Modell erscheinen sie als abgerundete Rechtecke ($\text{Oval}(\text{Name})$). Sie bezeichnen im wesentlichen die Modellaussagen.
- *Compartments* beschreiben Modellgrößen, denen ein Anfangswert zugewiesen wird und deren Änderungen in Form von Differentialgleichungen beschrieben werden. Sie werden im Modell als Rechtecke ($\text{Rect}(\text{Name})$) gekennzeichnet und beschreiben die eigentlichen Modellkomponenten.
- *Flows* sind Beschreibungen von Stoffumsätzen zwischen zwei Compartments und werden als beschriftete gerichtete Pfeile ($\xrightarrow{\text{Name}}$) dargestellt. Sie bezeichnen somit die Reaktionen.

- *Influences* bezeichnen den Einfluß einer Komponente auf eine andere und werden mit einem gestrichelten Pfeil (.....→) dargestellt. Sie dienen nur der Informationsübertragung.

Alle aufgeführten Komponenten können lokal oder global (**fett** bei der Definition und schraffiert im Modellschema (Abb. 3.3)). Im folgenden seien die Komponenten, falls nicht anders erwähnt, lokal definiert. Konstanten werden in einer *Parameterliste* eingetragen.

Kapitel 3

Modellentwicklung

3.1 Zielsetzung

Das Modell soll die Versuchsergebnisse reproduzieren und, soweit dies möglich ist, die Stoffwechselfvorgänge im Mikroorganismus simulieren. Dabei soll sich das Modell an Meßdaten des Hexadekanabbaus, des Sauerstoffverbrauchs, der Kohlendioxidproduktion und des Proteingehalts orientieren. Aus diesen Modellwerten sollen dann, wie in den Versuchen, der Mineralisierungsgrad, der Respirationsquotient, der Proteinertrag und die Abbaurate bestimmt werden.

Der erste Schritt zur Realisierung liegt nun in der Formulierung eines Modellansatzes.

3.2 Modellansatz

Die Skizze der Zellfunktionen (Abb. 2.1) liefert bereits einen guten Ansatz, jedoch beschreibt sie die Zelle noch zu komplex für eine Modellierung. Deshalb wird die Zelle grob in drei Komponenten geteilt, da eine genaue Trennung aufgrund der Komplexität des Mikroorganismus und der notwendigen Abstraktion nicht möglich ist (siehe Abb. 3.1):

- **Der aktive Zellteil (AZ)**

Dies seien im wesentlichen alle Zellkomponenten, die direkt mit der Alkanumsetzung in Verbindung stehen (vom Palmitat und Acetyl-COA bis hin zur Atmungskette).

- **Der passive Zellteil (PZ)**

Hier befinden sich der Zucker, die Proteine, sowie alle inaktive Zellsubstanzen.

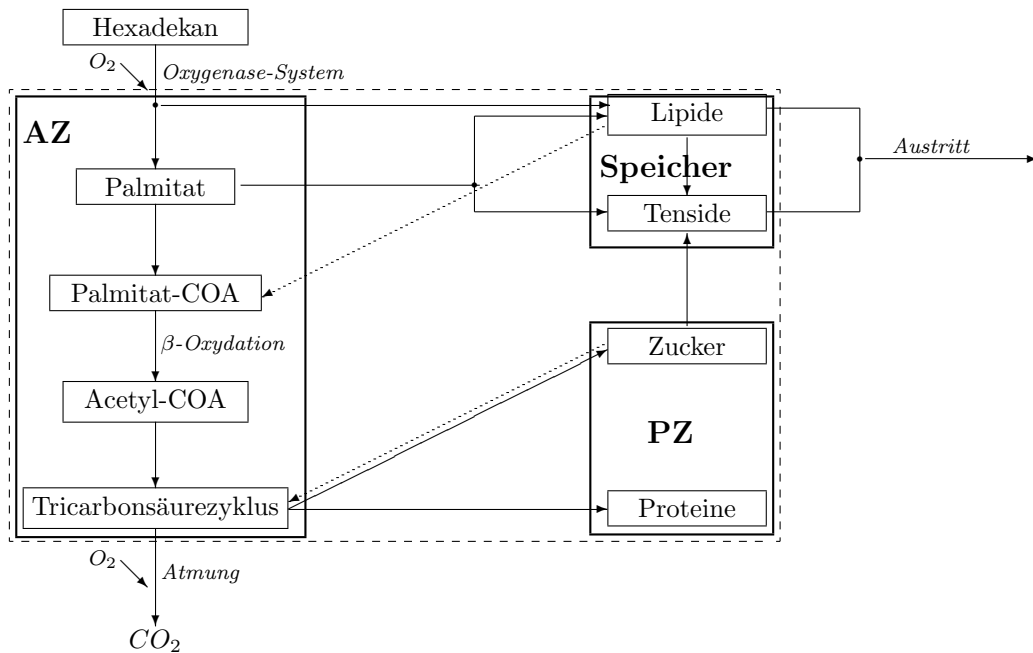


Abbildung 3.1: Abstrahierung der Zelle (modifiziert nach Berthe-Corti)

- **Der Speicherteil (Speicher)**

Hier befinden sich die Lipide, Tenside und das Hexadekan bzw. die Zwischenprodukte (bei hoher Hexadekankonzentration in der Zelle).

Die Umgebung der Zelle wird mit den Komponenten *Alkan* (für das Hexadekan), CO_2 , *Milieu* (Lipide und Tenside, die in die Suspension ausgeschieden wurden) und O_2_verbr (zum Messen des verbrauchten Sauerstoffes) erfasst. Weiter werden die für jeden Versuch gegebenen Anfangskonzentrationen für das Hexadekan und das Protein sowie die Sauerstoffsättigung zugefügt¹. Damit ergibt sich aus Abb. 3.1, den Komponenten des MODELMAKERS und entsprechenden Reaktionsbezeichnungen das Modellschema (siehe Abb. 3.2).

Bemerkung: Im folgenden werden die Werte der Modellkomponenten (siehe Abb. 3.2) im Text gekennzeichnet. Dabei steht $[Name]$ für ein Compartment, $< Name >$ für ein defined Value und $name$ für eine Reaktion. Die im Modell bezeichnete Reaktion *oxygenase* zur Hexadekanaufnahme ist nicht zu verwechseln mit dem Oxygenase-Enzymsystem.

¹Alle gewünschten Modellaussagen lassen sich aus diesen Komponenten bestimmen. Die entsprechenden Gleichungen werden erst später zum Modell hinzugefügt.

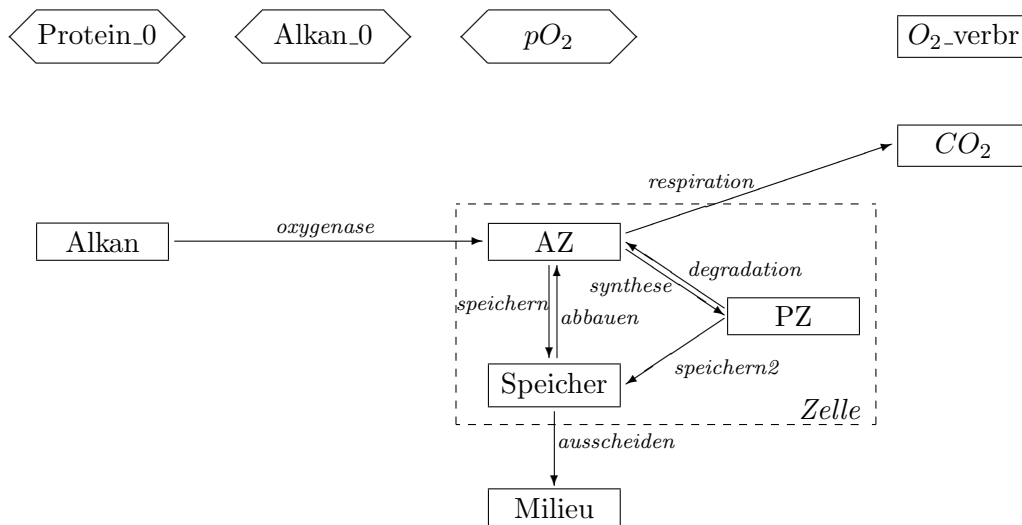


Abbildung 3.2: Modellschema

3.3 Vorüberlegungen

Vor der eigentlichen Realisierung dieses Ansatzes werden zunächst noch ein paar Gedanken über die Modellmechanismen gemacht.

Generell soll gelten, daß sich die Zellkomponenten – bzw. Compartments – [AZ] und [PZ] in der Ruhephase (keine oder geringe Zellaktivität) in einem Gleichgewichtszustand befinden, wobei der Anteil der [AZ] relativ gering sein wird (laut Definition spiegelt [AZ] die Zellaktivität wider). Somit befinden sich [AZ] und [PZ] bereits am Anfang des Versuchs im Gleichgewichtszustand. Man kann annehmen, daß die *synthese* nur dann stattfindet, wenn [AZ] und die *degradation* nur dann, wenn [PZ] über der Norm liegt, d.h. das System AZ/PZ ist bestrebt, wieder in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Weiter wird der Einfachheit halber angenommen, daß der [Speicher] anfangs leer ist und nur dann gespeichert wird, wenn die [AZ] im Überschuß vorliegen. Da die Elimination (im Modell als *oxygenase* bezeichnet) nach den Versuchsergebnissen erst ein paar Stunden nach Versuchsbeginn einsetzt, werden die einzig möglichen Reaktionen am Anfang die *respiration* und folglich (s.o.) die *degradation* sein. Sobald die Elimination (*oxygenase*) einsetzt, erhöht sich der Anteil der [AZ] drastisch, so daß die *synthese* und das *speichern* einsetzen. Erst wenn die Hexadekankonzentration zu gering ist und der Speicher nahezu vollständig mineralisiert wurde, schlägt das Gleichgewicht wieder um und die *degradation* beginnt von neuem. Jedoch geschieht dies erst nach einigen Wochen. Da die Versuche nur über Tage laufen (max. 315 Stunden in den Versuchen und 400 Stunden im Modell), spielt

dies für das Modell keine Rolle. Nun hat sich bei der Modellentwicklung gezeigt, daß die *degradation* am Anfang nur einen minimalen Einfluß auf die Ergebnisse hat und somit wird sie an dieser Stelle weglassen.

Weiterhin hat sich während der Modellentwicklung gezeigt, daß die Reaktion *speichern2* ebenfalls nur äußerst schwach ist und keinen sichtbaren Einfluß auf das Modell nimmt. Dies läßt sich dadurch erklären, daß kein signifikantes Absinken der Proteinwerte gemessen wurde (siehe Anhang A und Kapitel 4). Somit wird also auch diese Reaktion weggelassen, um die Anzahl der unbekannt Parameter zu minimieren.

Von den Reaktionen finden nur die *oxygenase* und die *respiration* unter direktem Einfluß von Sauerstoff statt. Die Synthese, das Abbauen und auch das Oxygenase-System verwenden Energie, die durch die Atmung gewonnen wird, d.h. die *respiration* ist eine gewichtete Summe dieser Reaktionen. Das *ausscheiden* schließlich ist lediglich ein Diffusionsprozeß.

3.4 Realisierung

Vorab wird die Frage nach den Einheiten der einzelnen Komponenten geklärt:

Für die Reaktionen und die Compartments wird einheitlich $\frac{mmolC}{l}$ gewählt bzw. für den Sauerstoff $\frac{mmol}{l}$ (da im O_2 -Molekül kein Kohlenstoff vorhanden ist). Somit wird überall die Anzahl der O_2 -Moleküle pro C-Atom gemessen. Die Anfangskonzentrationen sind in unterschiedlichen Einheiten gegeben² ($\langle Alkan_0 \rangle$ in $\frac{mmol}{l}$, $\langle Protein_0 \rangle$ in $\frac{g}{l}$, $\langle pO_2 \rangle$ in % zum maximal löslichen Sauerstoffgehalt) und müssen für die jeweiligen Komponenten umgerechnet werden.

3.4.1 Die Startwerte (Defined Values)

Zu den Startwerten gehören die Anfangskonzentrationen, deren Umrechnungen in $\frac{mmolC}{l}$ sowie die übrigen Startwerte der *Compartments* (Modellkomponenten). Wie bereits unter 2.4 erwähnt, werden sie als *Defined Values* definiert. Benötigte Konstanten werden im folgenden als *Parameter* definiert.

Definition 3.1: Die Anfangskonzentrationen sind von Versuch zu Versuch unterschiedlich. Deshalb wird zunächst der *Parameter* *_Versuch*³ eingeführt. Dann werden die *Defined Values* $\langle Alkan_0 \rangle$, $\langle Protein_0 \rangle$ und $\langle pO_2 \rangle$ nach Fallunterscheidung (siehe dazu Anhang A) definiert:

²Sie richten sich nach den Einheiten der Meßwerte.

³Der Unterstrich *_* am Anfang sorgt dafür, daß dieser Parameter am Anfang der Parameterliste steht.

_Versuch	Alkan_0 [$\frac{mmol}{l}$]	Protein_0 [$\frac{g}{l}$]	pO_2 [%]
01	51.30	0.20	0.1
02	5.85	0.22	0.1
03	0.50	0.22	0.3
04	5.27	0.23	0.3
05	70.50	0.08	0.4
06	6.80	0.15	1.0
07	0.44	0.18	5.0
08	5.03	0.22	5.0
09	5.75	0.18	5.0
10	92.10	0.11	5.0
11	0.45	0.20	10.0
12	5.45	0.24	10.0
13	5.03	0.23	20.0
14	0.58	0.14	80.0
15	5.64	0.30	80.0
16	78.67	0.08	80.0
default	0.0	0.0	0.0

Da die *Compartments* in $\frac{mmolC}{l}$ (bzw. in $\frac{mmol}{l}$ für den Sauerstoff) gerechnet werden, müssen die Anfangswerte zunächst umgerechnet werden.

Definition 3.2: Für $[Alkan]$ wird $\langle Alkan_0 \rangle$ von $\frac{mmol}{l}$ in $\frac{mmolC}{l}$ umgerechnet. Da ein Hexadekanmolekül 16 C-Atome besitzt, definiert man den globalen *Defined Value*

$$\boxed{\text{Alk_0}} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := 16 \cdot Alkan_0$$

Hierzu muß der lokale $\langle Alkan_0 \rangle$ mit dem $\langle Alk_0 \rangle$ mittels Influence verbunden werden. Da sich aber solche Notwendigkeit aus dem Zusammenhang ergibt, wird dies im folgenden nicht mehr erwähnen⁴.

Definition 3.3: Der Sauerstoffgehalt wird von % in $\frac{mmol}{l}$ umgerechnet. Nach 2.1.1 liegt die maximale Sauerstoffkonzentration (= 100 % pO_2) bei 240 $\frac{\mu mol}{l}$. Damit ergibt sich der globale *Defined Value*

$$\boxed{\text{O}_2} \left[\frac{mmol}{l} \right] := 0.0024 \cdot pO_2$$

Nun müssen aus den gemessenen Proteinwerten in $\frac{g}{l}$ die Zellwerte in $\frac{mmolC}{l}$ bestimmt werden. Dazu zunächst

Annahme 3.1: Am Versuchsbeginn fallen 15% der Zellmasse auf $[AZ]$, 85% auf $[PZ]$ und 0% auf den Speicher.

⁴Eine komplette Übersicht findet sich unter 3.6

Damit ist nach den Vorüberlegungen (3.3) der Gleichgewichtszustand definiert.

Definition 3.4: Dies wird im *Parameter* $AZ_{\text{norm}} := 0.15$ festgehalten.

Folglich ist der Normzustand für $[PZ]$ gegeben mit $1 - AZ_{\text{norm}}$ und es lassen sich nun die Startwerte der Zellkomponenten bestimmen.

Definition 3.5: Nach Ergebnis 2.1 lassen sich die *Parameter* $PA:=0.55$ (Proteinanteil) und $CA:=4.995 \cdot 10^{-2} \frac{\text{molC}}{\text{g}}$ (Kohlenstoffanteil der Zelle) definieren. Nun bestimmt sich aus der Proteinkonzentration ($\frac{g}{l}$) mittels PA die Zellmassenkonzentration und mit CA erhält man dann die Kohlenstoffkonzentration der Zelle. Schließlich verteilt sich diese nach Annahme 3.1 auf die Startwerte der Compartments $[AZ]$, $[PZ]$ und $[Speicher]$, wobei letzterer 0 ist:

$$\boxed{\text{AZ}_0} \left[\frac{\text{mmolC}}{l} \right] := \text{Protein}_0 \cdot AZ_{\text{norm}} \cdot 1000 \cdot \frac{CA}{PA}$$

und

$$\boxed{\text{PZ}_0} \left[\frac{\text{mmolC}}{l} \right] := \text{Protein}_0 \cdot (1 - AZ_{\text{norm}}) \cdot 1000 \cdot \frac{CA}{PA}$$

Zu Versuchsbeginn ist weder CO_2 bzw. verbrauchter O_2 gemessen worden, noch habe die Zelle Stoffe ausgeschieden. Damit ist gewährleistet, daß das Modell nur die Kohlenstoffmenge beinhaltet, die durch das Hexadekan und die Zellen selbst in den Versuch mit eingebracht werden. Also ergeben sich für $[CO_2]$, $[O_2_{\text{verbr}}]$ und $[Milieu]$ jeweils die Startwerte 0 und somit sind für alle Compartments die Startwerte bestimmt.

3.4.2 Die Compartments

Definition 3.6: t sei unabhängige Variable der Zeit (in $[h]$).

Mit den Startwerten und dem Modellschema 3.2 lassen sich nun die Compartments definieren⁵. Hierbei müssen jeweils der Anfangswert für $t = 0$ und die Differenzialgleichung angegeben werden.

Definition 3.7: Zunächst wird das Hexadekan mittels der Oxygenase abgebaut:

$$\boxed{\text{Alkan}} \left[\frac{\text{mmolC}}{l} \right] := \begin{cases} \text{Alkan} & = \text{Alk}_0 \text{ für } t = 0 \\ d\text{Alkan}/dt & = -\text{oxygenase} \end{cases}$$

⁵Die Globalität von $[\text{Alkan}]$ und $[\text{PZ}]$ wird später benötigt.

Definition 3.8: Das abgebaute Alkan wird von den $[AZ]$ aufgenommen und dann zu CO_2 mineralisiert (Respiration), in die $[PZ]$ synthetisiert oder gespeichert bzw. es werden wieder Speicherstoffe „abgebaut“:

$$\boxed{AZ} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} AZ & = AZ_0 \text{ für } t = 0 \\ dAZ/dt & = +oxygenase - synthese - respiration - speichern \\ & +\mathbf{abbauen} \end{cases}$$

Definition 3.9: Die passiven Zellkomponenten werden nur durch die Synthese gebildet und nicht wieder abgebaut:

$$\boxed{PZ} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} PZ & = PZ_0 \text{ für } t = 0 \\ dPZ/dt & = +synthese \end{cases}$$

Definition 3.10: Kohlendioxid wird nur durch die Respiration gebildet und nicht wieder von der Zelle verwendet:

$$\boxed{CO_2} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} CO_2 & = 0 \text{ für } t = 0 \\ dCO_2/dt & = +respiration \end{cases}$$

Definition 3.11: Es werden Stoffe gespeichert und ebenso wieder abgebaut. Außerdem findet ein fortwährender Austritt von Speicherstoffen statt:

$$\boxed{Speicher} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} Speicher & = 0 \text{ für } t = 0 \\ dSpeicher/dt & = +speichern - \mathbf{abbauen} - ausscheiden \end{cases}$$

Definition 3.12: Die ausgeschiedenen Stoffe sammeln sich im

$$\boxed{Milieu} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} Milieu & = 0 \text{ für } t = 0 \\ dMilieu/dt & = +ausscheiden \end{cases}$$

Es bleibt $[O_2_verbr]$. Nach 2.2 wird nur bei der Oxygenase und der Respiration molekularer Sauerstoff benötigt.

Definition 3.13: Da alle Compartments in $\frac{mmolC}{l}$ gemessen werden, ergibt sich mit den Reaktionen I) bis IV) aus 2.2:

$$\boxed{O_2_verbr} \left[\frac{mmol}{l} \right] := \begin{cases} O_2_verbr & = 0 \text{ für } t = 0 \\ dO_2_verbr/dt & = +\frac{1.5}{16} \cdot oxygenase + \frac{23}{16} \cdot respiration \end{cases}$$

3.4.3 Die Reaktionen (Flows)

Dies stellt den schwierigsten Teil der Modellierung dar, denn bis auf die *oxygenase* und die *respiration* lassen sich die Reaktionen nur schwer abschätzen, da es bis auf die Proteinkonzentration weder Angaben über Konzentrationen einzelner Zellkomponenten noch deren Verhalten gibt. Sie bilden damit unvermeidlich die größten Schwachstellen im Modell.

Die Reaktionskonstanten sind durch zahlreiche Modellanalysen ermittelt worden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das System bezüglich einer Veränderung der Konstanten, bis auf die *oxygenase*, äußerst stabil reagiert. Zur Überprüfung wurden die Konstanten jeweils um $\pm 10\%$ modifiziert, und um möglichst große Abweichungen zu erreichen, wurden die Startwerte des Versuchs Nr. 16 (hohe Hexadekan- und Sauerstoffkonzentration) verwandt. Die maximale Differenz der einzelnen Reaktionswerte lag jeweils etwa beim Maximum der Reaktionen, d.h.

Sei r eine Modellreaktion und $r_{1/2}$ die Modellreaktion r mit modifizierten Reaktionskonstanten, dann gilt

$$\frac{d(r_1 - r)}{dt}(t_0) = 0 \implies \frac{dr_1}{dt}(t_0 + \epsilon_1) = 0 \wedge \frac{dr_2}{dt}(t_0 + \epsilon) = 0, \text{ wobei } |\epsilon_1|, |\epsilon| \text{ klein.}$$

Bis auf die *oxygenase* lagen bei allen Reaktionen die resultierenden Abweichungen unter 10% (bezüglich der Reaktion mit der definierten Reaktionskonstante), d.h.

Seien kr , kr_1 die Reaktionskonstanten der Funktionen r und r_1 , dann gilt

$$\left| \frac{kr_1 - kr}{kr} \right| = 0.1 \implies \max \left\{ \left| \frac{r_1(t) - r(t)}{r(t)} \right| < 0.1 \mid t > 0 \right\} \text{ wobei } r \neq \textit{oxygenase}.$$

Die genauen Ergebnisse sind bei den einzelnen Reaktionsdefinitionen aufgeführt.

Da die Reaktionen Veränderungen der Compartments beschreiben, ist ihre Einheit einheitlich $\frac{mmolC}{l \cdot h}$.

Definition 3.14: Die einfachste Reaktion ist der Prozeß des Ausscheidens.

Hier sei angenommen, daß ein geringer aber fester Anteil, gegeben mit dem Parameter $k_{Aus} := 3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{h}$, der Speicherstoffe kontinuierlich austritt. Das Ausscheiden ist *Flow* vom Compartment [Speicher] zum Compartment [Milieu]:

$$\xrightarrow{\textit{ausscheiden}} \left[\frac{mmolC}{l \cdot h} \right] := k_{Aus} \cdot \textit{Speicher}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizierten Konstantenwerten $k_{Aus} = \begin{Bmatrix} 2.7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{h} \\ 3.3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{h} \end{Bmatrix}$

ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 150h$ von $\begin{Bmatrix} -9.4\% \\ +8.3\% \end{Bmatrix}$

zur definierten Reaktion *ausscheiden*.

Bemerkung: Da die Speicherstoffe einen höheren Oxydationszustand als das Hexadekan haben (während der Oxygenase wurde Sauerstoff gebunden), bedeutet ein Ausscheiden aus der Zelle einen relativ erhöhten Sauerstoffverbrauch. Je höher also k_{Aus} gewählt wird, desto niedriger liegt der Respirationsquotient (siehe Definition 3.23).

Alle anderen Reaktionen sind Enzymreaktionen (siehe z.B. [5] S.140f), jedoch gibt es nur Richtwerte für die Sauerstoffaffinität der Oxygenase und der Respiration (siehe 2.2). Somit werden die Oxygenase und die Respiration als Enzymreaktionen und alle anderen Reaktionen als Stoffströme modelliert, d.h. der jeweilige k_m -Wert wird als vernachlässigbar klein angenommen, so daß er als Faktor 1 ($= \lim_{k_m \rightarrow 0} \frac{E}{k_m + E}$) in die Reaktion eingeht.

Die Oxygenase hängt von der Hexadekankonzentration [\mathbf{Alkan}], der Sauerstoffkonzentration [\mathbf{O}_2] und der Konzentration der aktiven Zellkomponenten [AZ] (da diese auch die Produktionsfähigkeit der Zelle widerspiegelt) ab. Damit ergibt sich nach der Michaelis-Gleichung zunächst

$$oxygenase = k_{0x} \cdot \frac{\mathbf{O}_2}{k_{m0x} + \mathbf{O}_2} \cdot \mathbf{Alkan} \cdot g(AZ)$$

wobei k_{0x} die Reaktionskonstante und k_{m0x} die Sauerstoffaffinität der Oxygenase bezeichnen. Es hat sich gezeigt, daß die Oxygenase stark von der Sauerstoffkonzentration abhängt, jedoch ergaben die Werte aus der Literatur keine verwertbaren Ergebnisse. So liegt der ermittelte k_m -Wert mit $k_{m0x} = 1.1 \cdot 10^{-3} \frac{mmol}{l}$ unterhalb des angegebenen Minimums (siehe 2.2).

Annahme 3.2: Da die Oberfläche des Hexadekans begrenzt ist, läßt sich annehmen, daß je höher die Zellkonzentration im Vergleich zur Hexadekankonzentration ist, desto mehr verdrängen sich die Zellen gegenseitig und desto langsamer wird die Reaktion.

Dazu setzt man in obiger Formel $g(AZ)$ den Ausdruck $\frac{AZ}{\mathbf{Alkan} + k \cdot AZ}$, wobei k ein Maß für die Behinderung der Zellen untereinander darstellt. Damit wird das Gewünschte erreicht:

- Bei geringer Zellaktivität (AZ klein) verhält sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear zu AZ .
- Je mehr die Zellaktivität zunimmt, desto mehr verdrängen sich die Zellen, und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab.
- Nimmt die Hexadekankonzentration ab, so teilen sich die Zellen eine immer kleiner werdende Oberfläche, und die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich.

Es hat sich gezeigt, daß der Wert $k=8$ ein gutes Ergebnis liefert. Für das Alkan lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen.

Annahme 3.3: Je mehr Hexadekan abgebaut worden ist, desto schwerer ist der Rest für die Mikroorganismen zugänglich.

Man kann sich das so vorstellen, daß ein Teil des Hexadekans in die Poren der Sedimente eindringt und daß somit die Bakterien dort entweder keinen Platz haben, oder daß das Hexadekan soweit in die Partikel eindringt, daß kein zur Reaktion nötiger Sauerstoff mehr zur Verfügung steht.

Somit wird noch ein zusätzlicher (dimensionsloser) Faktor benötigt, der die Zugänglichkeit des Hexadekans beschreibt. Anfangs muß dieser den Wert 1 haben und dann bei sinkender Hexadekankonzentration monoton mit zunehmender Geschwindigkeit abnehmen, da der abbaubare Anteil des Hexadekans an der gesamten Restkonzentration immer weiter abnimmt. Nun wurde bei den Abbauprozessen beobachtet, daß maximal 93.5% des eingesetzten Stoffes abgebaut wurde⁶. Da es nach Frau Berthe-Corti gibt einen maximalen Abbau gibt, kann man schließen, daß bei 93.5% Abbau kein Hexadekan mehr abbaubar ist und somit der Faktor den Wert 0 annimmt. Dies wird erreicht mit

Definition 3.15: Die Hexadekanzugänglichkeit wird durch den Parameter $\text{MaxAbb}=0.935$ und die Variable

$$\text{access} := \left(\frac{1}{\text{MaxAbb}} \cdot \left(1 - (1 - \text{MaxAbb}) \cdot \frac{\text{Alk}_0}{\text{Alkan}} \right) \right)^2$$

beschrieben.

Die beobachtete anfängliche Ruhephase wird für alle Versuche fest auf 15 Stunden gesetzt. Nun läßt sich die gesamte Reaktion formulieren:

Definition 3.16: Die Oxygenase ist *conditional Flow* zwischen den Compartments $[\text{Alkan}]$ und $[\text{AZ}]$ mit den Parametern $k:=8$, $k_{\text{Ox}}:=1.1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mmolC}}{\text{l}\cdot\text{h}}$, $k_{\text{Ox}}:=0.3 \frac{\text{mmolC}}{\text{l}\cdot\text{h}}$ und der Variablen *access* :

$$\xrightarrow{\text{oxygenase}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l}\cdot\text{h}} \right] := \begin{cases} 0 & \text{für } t < 15 \\ \frac{k_{\text{Ox}} \cdot \text{O}_2}{k_{\text{mOx}} + \text{O}_2} \cdot \frac{\text{Alkan} \cdot \text{AZ}}{\text{Alkan} + k \cdot \text{AZ}} \cdot \text{access} & \text{sonst} \end{cases}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizieren Konstantenwerten $k_{\text{Ox}} = \left\{ \begin{array}{l} 0.27 \frac{\text{mmolC}}{\text{l}\cdot\text{h}} \\ 0.33 \frac{\text{mmolC}}{\text{l}\cdot\text{h}} \end{array} \right\}$ ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 45h$ von $\left\{ \begin{array}{l} -30.6\% \\ +23.8\% \end{array} \right\}$

⁶gemessen in Versuch Nr. 9

zur definierten Reaktion *oxygenase*. Der km-Wert der Oxygenase liegt sehr hoch: Bei $pO_2 = 0.1\%$ erhält man $\frac{2.4 \cdot 10^{-4}}{1.1 \cdot 10^{-3} + 2.4 \cdot 10^{-4}} \approx 0.179$. Somit muß man den km-Wert für niedrige Sauerstoffkonzentrationen „behutsam“ angleichen.

Bemerkung: Wie man an der Definition der Oxygenase erkennt, findet ein Hexadekanabbau nur unter Sauerstoffeinfluß statt. Das Modell simuliert also keinen aeroben Abbau.

Die Respiration ist nach den Vorüberlegungen gewichtete Summe der Oxygenase, der Synthese und des Abbaus. Die Modellanalyse hat gezeigt, daß die Synthese hierbei stark dominiert. Die Reaktionskonstante k_R ist nun so gewählt, daß man die Gewichtung der Reaktionen leicht überblicken kann.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Sauerstoffabhängigkeit der Respiration deutlich geringer ist, als die der Oxygenase. Also wurde ein km-Wert von $k_{mR} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{mmol}{l}$ gewählt, der somit deutlich im Bereich der Vorgaben (siehe 2.2) liegt. Insgesamt ergibt sich

Definition 3.17: Die Respiration ist *Flow* von $[AZ]$ nach $[CO_2]$ mit den Parametern $k_R := 0.1 \frac{1}{h}$ und $k_{mR} := 1 \cdot 10^{-6} \frac{mmol}{l}$:

$$\xrightarrow{\text{respiration}} \left[\frac{mmolC}{l \cdot h} \right] := (\text{oxygenase} + 28 \cdot \text{synthese} + \text{abbauen}) \cdot \frac{k_R \cdot O_2}{k_{mR} + O_2}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizierten Konstantenwerten $k_R = \begin{pmatrix} 0.09 \frac{1}{h} \\ 0.11 \frac{1}{h} \end{pmatrix}$

ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 50h$ von $\begin{pmatrix} -9.5\% \\ +9.2\% \end{pmatrix}$ zur definierten Reaktion *respiration*. Der km-Wert der Respiration hat einen fast vernachlässigbaren Einfluß: Bei $pO_2 = 0.1\%$ erhält man $\frac{2.4 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-6} + 2.4 \cdot 10^{-4}} \approx 0.996$. Also kann der km-Wert leicht um eine Zehnerpotenz schwanken, ohne das System merklich zu beeinflussen.

Nach den Vorüberlegungen finden die Synthese und das Speichern nur statt, wenn die $[AZ]$ übermäßig vorhanden sind, d.h. das System AZ/PZ auf Seiten $[AZ]$ liegt. Dies läßt sich so ausdrücken:

$$i) \quad \frac{AZ}{AZ + PZ} > AZ_{norm}$$

Zuerst betrachte man die Synthese. Die Idee ist

Annahme 3.4: $[AZ]$ und $[PZ]$ sind bestrebt, in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurückzukehren, und zwar um so stärker, je weiter sie davon entfernt sind.

Mit i) kann man annehmen, daß die Synthese linear zum Ausdruck

$$\text{ii) } \frac{AZ}{AZ + \mathbf{PZ}} - \text{AZnorm}$$

ist. Macht man eine Fallunterscheidung nach i), so wird ii) nicht negativ. Jede Suspension hat eine maximale Zellkonzentration. Somit ist anzunehmen, daß es einen Punkt gibt, von dem an die Bakterien zwar weiterhin das Hexadekan abbauen, sich aber nicht mehr vermehren. Dazu wird eine Abschätzung für die maximale Konzentration der passiven Zellkomponenten benötigt.

Annahme 3.5: Die höchste Proteinkonzentration, die in den Versuchen gemessen wurde, ist⁷ $0,97 \frac{g}{l}$. Die maximale Proteinkonzentration wird vermutlich etwas höher liegen. Also sei diese angenommen mit $1,2 \frac{g}{l}$.

Bemerkung: Wie sich später zeigen wird, liegt durch diese Festlegung die maximal vom Modell erreichte Proteinkonzentration bei etwa $1 \frac{g}{l}$.

Nun läßt sich die maximale $[PZ]$ -Konzentration berechnen, dazu

Definition 3.18: Die maximale $[PZ]$ -Konzentration ergibt sich mit

$$\text{PZmax} \left[\frac{\text{mmolC}}{l} \right] := 1,2 \cdot 1000 \cdot (1 - \text{AZnorm}) \cdot \frac{\text{CA}}{\text{PA}}$$

Für die Synthese ergibt sich damit

Definition 3.19: Die Synthese ist *conditional Flow* von $[AZ]$ nach $[PZ]$ mit der Reaktionskonstanten $\text{kS} := 0.5 \frac{\text{mmolC}}{l \cdot h}$ und dem DefinedValue $\langle \text{PZmax} \rangle$:

$$\xrightarrow{\text{synthese}} \left[\frac{\text{mmolC}}{l \cdot h} \right] := \begin{cases} \text{kS} \cdot \left(1 - \frac{\mathbf{PZ}}{\text{PZmax}}\right) \cdot \left(\frac{AZ}{AZ + \mathbf{PZ}} - \text{AZnorm}\right) & \text{für } \frac{AZ}{AZ + \mathbf{PZ}} > \text{AZnorm} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizieren Konstantenwerten $\text{kS} = \left\{ \begin{array}{l} 0.45 \frac{\text{mmolC}}{l \cdot h} \\ 0.55 \frac{\text{mmolC}}{l \cdot h} \end{array} \right\}$

ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 50h$ von $\left\{ \begin{array}{l} -8.8\% \\ +5.9\% \end{array} \right\}$

zur definierten Reaktion *synthese*.

⁷Versuch Nr. 10, nach 124 Stunden

Wie unter 2.2 erwähnt, befinden sich im Speicher die Lipide, Tenside und die Hexadekanderivate, die die Zelle nicht (sofort) verarbeiten kann. Das Speichern ist also um so mehr ein physikalischer Prozeß, je höher die Hexadekankonzentration und somit die $[AZ]$ -Konzentration ist. Bei der Modellanalyse hat sich gezeigt, daß bei geringer Konzentration (Gruppe 1 und 2) das Hexadekan praktisch direkt, also ohne Zwischenlagerung, mineralisiert wird. Nur bei hoher Konzentration (Gruppe 3) findet eine deutliche Verzögerung zwischen Abbau und Umsetzung in Kohlendioxid statt. Daraus läßt sich folgern, daß hier erhebliche Mengen an Hexadekanderivaten eingelagert bzw. gespeichert werden. Somit wird das Speichern im Gegensatz zur Synthese nicht relativ zu den Zellkomponenten, sondern absolut stattfinden. Statt ii) nimmt man den Ausdruck

$$\text{iii) } AZ - (AZ + \mathbf{PZ}) \cdot \mathbf{AZnorm}$$

Mit i) kommt man so auf

Definition 3.20: Das Speichern ist *conditional Flow* von $[AZ]$ nach $[Speicher]$

mit der Reaktionskonstanten $\mathbf{kSp} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{h}$:

$$\xrightarrow{\text{speichern}} \left[\frac{\text{mmolC}}{l \cdot h} \right] := \begin{cases} \mathbf{kSp} \cdot (AZ - (AZ + \mathbf{PZ}) \cdot \mathbf{AZnorm}) & \text{für } \frac{AZ}{AZ + \mathbf{PZ}} > \mathbf{AZnorm} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizieren Konstantenwerten $\mathbf{kSp} = \begin{pmatrix} 0.018 \frac{1}{h} \\ 0.022 \frac{1}{h} \end{pmatrix}$

ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 90h$ von $\begin{pmatrix} -6.7\% \\ +6.1\% \end{pmatrix}$

zur definierten Reaktion *speichern*.

Es bleibt noch der Speicherabbau. Hier sei ähnlich wie beim Ausscheiden angenommen, daß die Speicherstoffe kontinuierlich wieder den Zellprozessen (also $[AZ]$) zugeführt werden. Dies soll jedoch deutlich mehr sein, als ausgeschieden wird, also wird die Reaktionskonstante entsprechend hoch gewählt.

Definition 3.21: Das Abbauen ist globaler *Flow* von $[Speicher]$ nach $[AZ]$

mit der Reaktionskonstanten $\mathbf{kAb} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{h}$:

$$\xrightarrow{\text{abbauen}} \left[\frac{\text{mmolC}}{l \cdot h} \right] := \mathbf{kAb} \cdot \text{Speicher}$$

Sensibilitätsanalyse: Mit den modifizieren Konstantenwerten $\mathbf{kAb} = \begin{pmatrix} 0.018 \frac{1}{h} \\ 0.022 \frac{1}{h} \end{pmatrix}$

ergaben sich maximale Abweichungen bei $t = 150h$ von $\begin{pmatrix} -5.8\% \\ +5.2\% \end{pmatrix}$

zur definierten Reaktion *abbauen*.

Damit ist das Modell bereits definiert. Nun werden mittels *Variablen* die gewünschten Aussagen berechnet. Die jeweilige Einheit wird entsprechend den der Versuchswerte (siehe Anhang A) gewählt.

3.4.4 Die Variablen

Als erstes werden die im Modell gegebenen Mengen an verbrauchtem Sauerstoff und produziertem Kohlenstoff in die Einheit der Meßwerte ($\frac{mg}{l}$) umgerechnet und der Respirationsquotient ermittelt.

Definition 3.22: Der verbrauchte Sauerstoff ist gegeben durch

$$\overline{O_2g_verbr} \left[\frac{mg}{l} \right] := O_2_verbr \cdot 32$$

und der produzierte Kohlenstoff durch

$$\overline{CO_2g} \left[\frac{mg}{l} \right] := CO_2 \cdot 44$$

Definition 3.23: Der Respirationsquotient ist das Verhältnis von verbrauchtem Sauerstoff zu produziertem Kohlenstoff, also⁸

$$\overline{RQ} \left[\frac{mmol}{mmol} \right] := \begin{cases} \frac{CO_2}{O_2_verbr} & \text{für } O_2_verbr > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Als nächstes wird der Proteingehalt aus $[PZ]$ berechnet. Dazu

Annahme 3.6: Der Anteil des Proteins an den passiven Zellkomponenten $[PZ]$ ist nur geringen Schwankungen unterlegen, kann also als konstant angenommen werden.

Nach Definition 3.5 berechnet sich $[PZ]$ zum Zeitpunkt $t = 0$ (sei $PZ(0)$) aus den Proteinen zum Zeitpunkt $t = 0$ (sei $Protein(0)$) mit

$$PZ(0) = Protein(0) \cdot c, \text{ wobei } c = (1 - AZnorm) \cdot 1000 \cdot \frac{CA}{PA}$$

Die Annahme besagt nun, daß allgemein für alle $t \geq 0$ gilt:

$$PZ(t) = Protein(t) \cdot c \text{ mit } c \text{ konstant}$$

Somit gilt also $Protein(t) = PZ(t) \cdot \frac{1}{c}$ und dies führt zur

⁸Die Fallunterscheidung ist notwendig, da am Anfang kein Sauerstoff verbraucht wurde.

Definition 3.24: Der Proteingehalt beträgt

$$\text{Protein} \left[\frac{g}{l} \right] := \mathbf{PZ} \cdot \frac{\mathbf{PA}}{\mathbf{CA} \cdot 1000} \cdot \frac{1}{1 - \mathbf{AZnorm}}$$

Der Yield bzw. die Proteinrate ist die Menge produzierten Proteins bezüglich abgebautem Hexadekan.

Definition 3.25: Die Proteinrate beträgt mit dem Molekulargewicht von

$C_{16}H_{34}$ ($= 226 \frac{g}{mol}$) und der Umrechnung von $mmolC$ in $mmol$

$$\text{Protein_rate} \left[\frac{g}{g} \right] := \begin{cases} \frac{(\mathbf{PZ} - \mathbf{PZ}_0) \cdot \frac{\mathbf{PA}}{\mathbf{CA}} \cdot \frac{1}{1 - \mathbf{AZnorm}}}{(\mathbf{Alk}_0 - \mathbf{Alkan}) \cdot \frac{226}{16}} & \text{für } \mathbf{Alkan} \neq \mathbf{Alk}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der Hexadekanabbau wurde in % gemessen, dies erhält man mit

Definition 3.26: Das abgebaute Hexadekan beträgt

$$\text{degAlk} [\%] := 100 \cdot \frac{1 - \mathbf{Alkan}}{\mathbf{Alk}_0}$$

Der Mineralisierungsgrad ist das Verhältnis von produziertem Kohlenstoff zu abgebautem Hexadekan. Ausschlaggebend ist der Wert am Ende des Versuchs (siehe Kapitel 4.3).

Definition 3.27: Der Mineralisierungsgrad beträgt

$$\text{Mineral} [\%] := \begin{cases} 100 \cdot \frac{CO_2}{\mathbf{Alk}_0 - \mathbf{Alkan}} & \text{für } \mathbf{Alkan} \neq \mathbf{Alk}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Als letztes fehlt noch die Abbaurrate. Sie gibt an, wieviel Hexadekan pro Liter und Stunde abgebaut wird. Sie ist somit ein direkter Spiegel der Oxygenase.

Definition 3.28: Die Abbaurrate beträgt mit der Umrechnung von $mmolC$

in mol

$$\text{Deg_rate} \left[\frac{mol}{l \cdot h} \right] := oxygenase \cdot \frac{1000}{16}$$

3.5 Der Definitionsbereich

Um den Definitionsbereich zu bestimmen, muß zunächst geklärt werden, was unter einem sinnvollen Modellzustand, beziehungsweise einem sinnvollen Ergebnis zu verstehen ist. Dazu

Definition 3.29: Die Werte aller Modellkomponenten zum Zeitpunkt t bezeichnen den Modellzustand $\sigma(t)$. Ein sinnvoller Modellzustand liegt vor, wenn alle Modellkomponenten, insbesondere $[AZ]$, $[PZ]$ und $[Speicher]$, nichtnegative Werte annehmen. Ein sinnvolles Ergebnis liegt vor, falls gilt

$$\forall t \geq 0 : \sigma(t) \text{ ist sinnvoller Modellzustand}$$

Aus der Definition der Oxygenase (Def 3.16) geht sofort hervor, daß $Alkan_0 \geq 0 \frac{mmol}{l}$ und aus der Oxygenase und der Respiration (Def 3.17) folgt, daß $pO_2 \geq 0\%$ notwendig für ein sinnvolles Ergebnis sind. Für die Proteinkonzentration muß nach Annahme 3.5 und Definition 3.18 zunächst $PZ \leq PZmax$, also $Protein_0 \leq 1, 2 \frac{g}{l}$ gelten. Nun muß gewährleistet werden, daß die Zellkomponenten nicht negativ werden. Für $[PZ]$ und $[Speicher]$ ist dies mit den Definitionen von Synthese, Speichern, Abbauen und Ausscheiden klar, wenn $[AZ] \geq 0$ für alle $t \geq 0$ gilt. Es muß also geklärt werden, für welche Anfangs-Proteinkonzentration⁹ $[AZ] \geq 0$ gilt.

Annahme 3.7: $[AZ]$ ist positiv in den Modellzuständen $\sigma(t)$ und $\sigma(t')$ (Folgezustand). Die Modellzustände werden mit einer Schrittweite von einer Stunde gespeichert.

Die Zustandsänderung von $[AZ]$ ist nach Definition 3.8 gegeben mit

$$(i) \quad AZ(t') = [AZ](t) + (Oxygenase(t) + Abbauen(t) - Synthese(t) - Respiration(t) - Speichern(t)) \cdot (t' - t)$$

Falls die *negativen* Reaktionen die Menge von $[AZ](t)$ nicht übersteigen, so ist die Annahme erfüllt:

$$(ii) \quad (Respiration(t) + Synthese(t) + Speichern(t)) \cdot (t' - t) \leq AZ(t)$$

Da sich die Respiration nach Definition 3.17 abschätzen läßt mit

$$Respiration(t) \leq 0.1 \cdot (Oxygenase(t) + 28 \cdot Synthese(t) + Abbauen(t))$$

und das Speichern nach Definition 3.20 mit

$$Speichern(t) \leq kSp \cdot AZ(t) \cdot (1 - AZnorm) \text{ mit } kSp = 2 \cdot 10^{-2} \frac{1}{h}$$

läßt sich (ii) mit $AZnorm = 0.15$ schreiben als

$$(iii) \quad (2.8 \cdot Synthese(t) + Synthese(t)) \cdot (t' - t) + 0.017 \cdot AZ(t) \leq AZ(t)$$

⁹Die Proteinkonzentration ist im Modell eine monoton wachsende Funktion.

$$\Leftrightarrow \text{Synthese}(t) \cdot (t' - t) \leq 0.2586 \cdot AZ(t)$$

Sei nun

$$(iv) \ c := \frac{AZ}{AZ + PZ} \Rightarrow AZ = \frac{c}{1 - c} \cdot PZ$$

Laut Annahme gilt für die Speicher-Schrittweite $(t' - t) = 1h$. Damit kommt man mit (iii) und Definition 3.19 zur folgenden Abschätzung:

$$\text{Synthese}(t) \cdot 1h \leq kS \cdot 1 \cdot (c(t) - AZ_{\text{norm}}) \cdot 1h \leq AZ(t) \text{ mit } kS = 0.5 \frac{\text{mmolC}}{l \cdot h}$$

$$\Leftrightarrow 0.5c(t) - 0.0795 \leq \frac{c(t)}{1 - c(t)} \cdot PZ(t)$$

$$\Leftrightarrow f(c, t) := 0.5795 - 0.5c(t) - 0.0795 \frac{1}{c(t)} \leq [PZ](t)$$

Das Maximum der Funktion $f(c, t)$ liefert eine obere Schranke für die minimale Anfangs-Proteinkonzentration:

$$df(c, t)/dc = -0.5 + 0.0795 \frac{1}{c^2(t)}$$

$$df(c, t)/dc = 0 \Leftrightarrow 0.0795 \frac{1}{c^2(t)} = 0.5 \Rightarrow \text{Maximum bei } c(t) = 0.3987$$

$$\Rightarrow PZ(t) \geq 0.1808 \frac{\text{mmolC}}{l}$$

Ergebnis 3.1: Da die $[PZ]$ während des Modellaufes nicht abnehmen können, ist die Annahme erfüllt, falls $PZ_0 \geq 0.1808 \frac{\text{mmolC}}{l}$.

Bemerkung: Da $c(0) = 0.15$ und mit der Zunahme von c auch PZ zunimmt (Definition der Synthese) und auch die *positiven* Reaktionen Oxygenase und Abbau eine Rolle spielen, wird die tatsächliche Grenze weitaus niedriger liegen.

Mit der Variablen *Protein* gelangt man so zu

Ergebnis 3.2: Das Abbaumodell liefert sinnvolle Ergebnisse für die Startwerte $Alkan_0 \geq 0 \frac{\text{mmol}}{l}$, $pO_2 \geq 0\%$ und $0.0024 \frac{g}{l} \leq Protein_0 \leq 1.2 \frac{g}{l}$.

Bemerkung: Die Problematik bei niedrigem Proteingehalt entsteht durch die Definition der Synthese (Def 3.19). Hier regelt der Faktor $(1 - \frac{PZ}{PZ_{\text{max}}})$ das Wachstumsverhalten. Da die Proteinkonzentration proportional zur PZ -Konzentration ist (siehe Def 3.24), bedeutet dieser

Ausdruck ungehindertes Wachstum bei einer Proteinkonzentration nahe 0. Dieses ist unrealistisch, hat jedoch auf den Modellrahmen keinen Einfluß, da die Startkonzentrationen deutlich (35 bis 120 mal) über dem kritischen Wert liegen.

Korrigieren ließe sich dies durch Einführung einer Konstante PZ_{\min} , der minimalen zum Abbau notwendigen Proteinkonzentration. Damit kann man der Synthese einen weiteren Faktor der Form $\frac{1}{PZ_{\min}} \cdot \frac{PZ}{1 + \frac{PZ}{PZ_{\min}}}$ hinzufügen und erreicht, daß die Synthese bei geringer Proteinkonzentration abnimmt, also die obige Problematik vermieden wird.

3.6 Das Abbaumodell

Das Modell ist nun vollständig definiert und läßt sich nach Ergebnis 3.1 auf alle Versuche anwenden. Mit Hilfe des MODELLMAKERS ergibt sich aus den obigen Definitionen das folgende Modellschema.

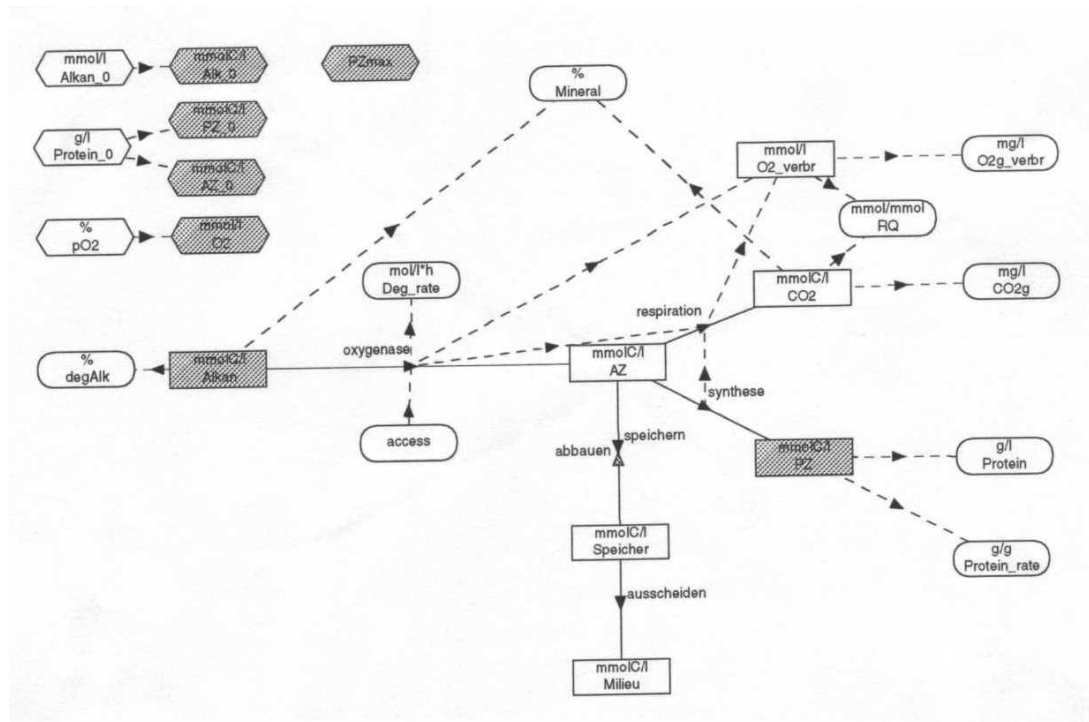


Abbildung 3.3: Das Abbaumodell

Wie man erkennt, ermöglichen die *Influences* einerseits ein besseres Verständnis der Zusammenhänge, andererseits erschwert eine hohe Anzahl jedoch die Übersicht. Somit wird deutlich, daß die Globalisierung einzelner Bezeichner zwecks besserer Übersicht nötig ist.

Kapitel 4

Ergebnisse

Die Differentialgleichungen des Modells wurden für alle Versuche gelöst und für die ersten 400 Stunden mit einer Schrittweite von einer Stunde gespeichert. Da sich im allgemeinen gezeigt hat, daß sich das Modell bereits nach etwa 300 Stunden asymptotisch verhält und um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, werden im folgenden die Modellwert-Graphen entsprechend einheitlich skaliert.

Nun wird zunächst auf die einzelnen Daten eingegangen und das Modell den Versuchsergebnissen in Form von Graphen bzw. Tabellen gegenüberstellt. In den Graphen stellen die Funktionen die Modellergebnisse und die Markierungen die Meßergebnisse dar.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Modellwerte für abgebauten Hexadekan (*deg_alk*), produziertes Kohlendioxid (*CO_{2g}*), verbrauchten Sauerstoff (*O_{2g-verbr}*), Proteinkonzentration (*Protein*) und der Mineralisierungsgrad (*Mineral*) relativ gut mit den Versuchsdaten übereinstimmen. Die Werte der Hexadekanabbaurate (*Deg.rate*) liegen etwa im Mittelfeld der weit gestreuten Versuchsdaten und der Respirationsquotient (*RQ*) orientiert sich eher am theoretischen Wert von $0.65 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, wohingegen die berechneten Versuchswerte größeren Schwankungen unterliegen. Der ermittelte Yield (*Protein.rate*) schließlich ließ sich nicht mit den Versuchsdaten vergleichen, da diese fehlerhaft berechnet wurden (siehe dazu 4.4).

4.1 Der Hexadekanabbau und die Abbaurate

Die Werte des Hexadekanabbaus (siehe Abb. 4.1) sind den Werten der Versuche recht ähnlich. Bei geringer Sauerstoffkonzentration (0 – 10%) wird das Meßgerät auf 2 vol% (=9% *pO₂*) mit einer Fehlergröße von $\pm 0.02 \text{ vol\%}$ (=0.09% *pO₂*) kalibriert. Da der Hexadekanabbau eine sauerstoffabhängige Reaktion ist, beruhen die Abweichungen in den Versuch Nr. 1 und Nr. 2 vermutlich auf gerätebedingten Meßfehlern.

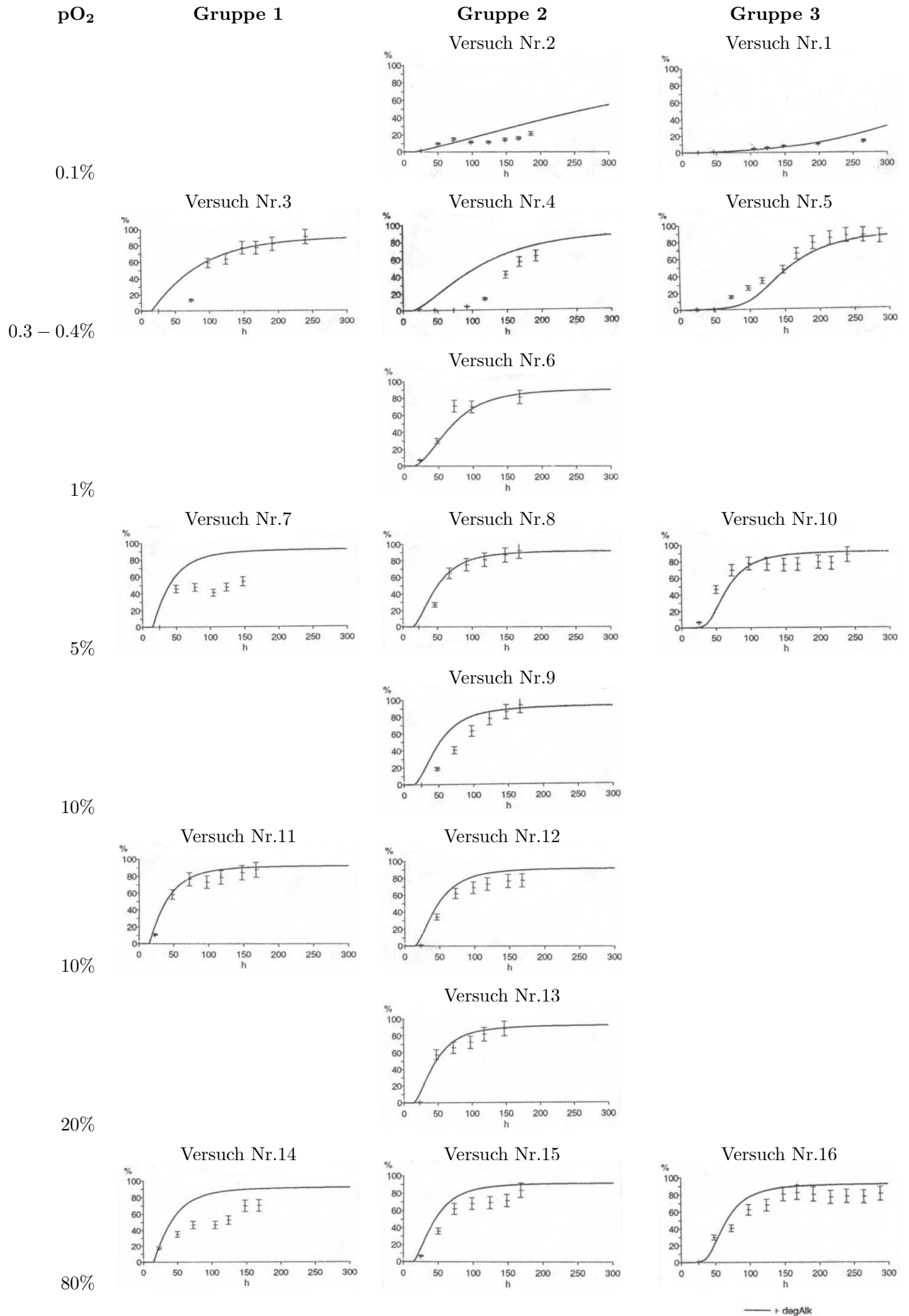


Abbildung 4.1: Der Hexadecanabbau

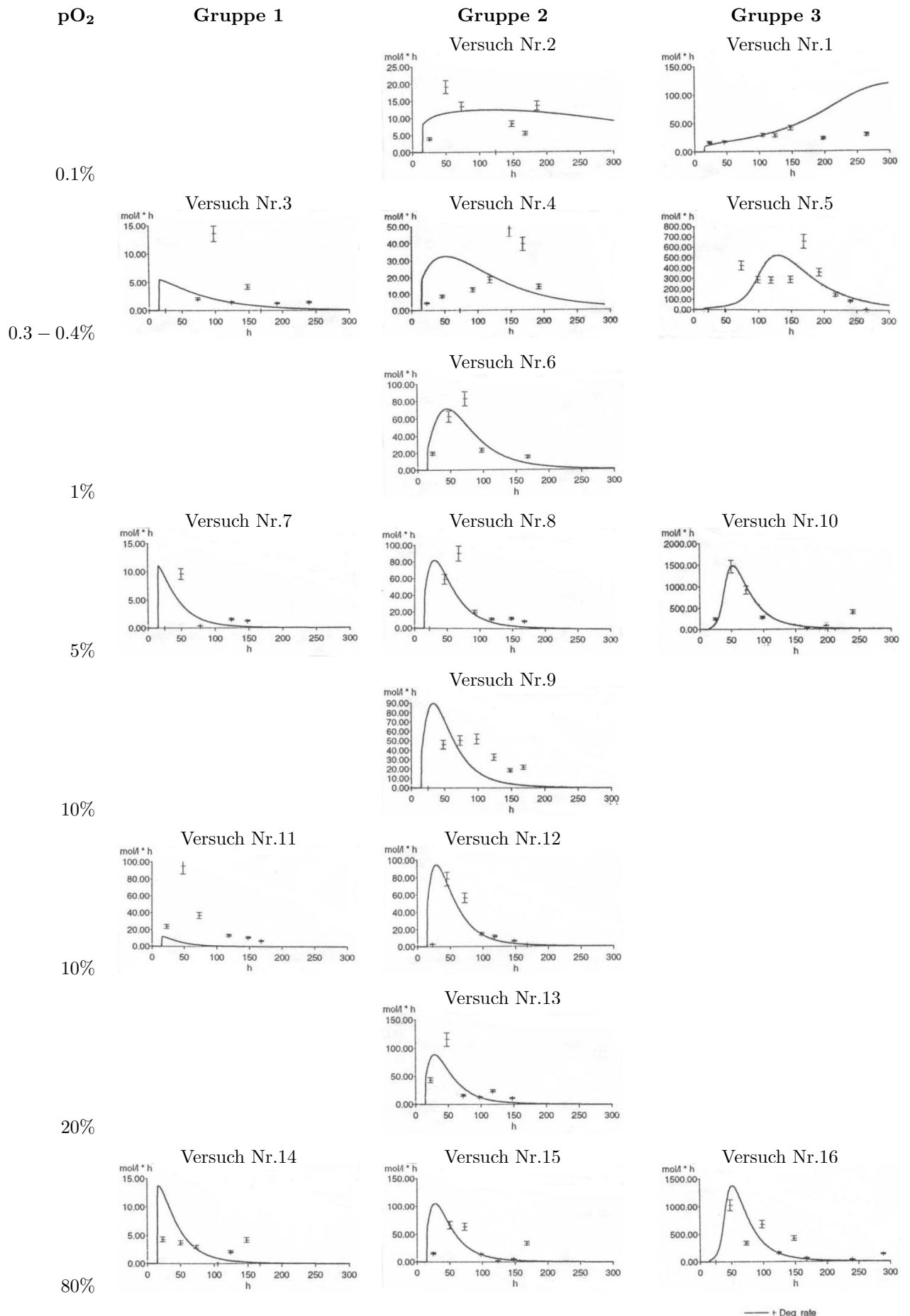


Abbildung 4.2: Die Abbaurate

Wie schon anfangs erwähnt, gibt es eine Anlaufphase, bevor der Hexadekanabbau beginnt. Diese ist in der Dauer nicht immer gleich. Das deutlichste Beispiel hierzu ist Versuch Nr. 4. Die Funktion ist bzgl. der Versuchswerte nur in t -Richtung verschoben (siehe dazu auch die O_2/CO_2 -Werte in Abb. 4.5). Dies ist ein Verhalten, daß sich biologisch nicht erklären läßt und auch scheinbar keiner Regel unterliegt. Somit kann das Modell nur einen ungefähren Reaktionsbeginn angeben. Dennoch hat sich bei der Modellentwicklung gezeigt, daß eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der Oxygenase ebenfalls eine Verschiebung in t -Richtung bewirken kann. Diese kann durch die Reaktionskonstante k_{Ox} oder auch durch den km -Wert km_{Ox} verändert werden. Es ist also denkbar, daß sich bei einigen Versuchsbedingungen der km -Wert ändert.

Der deutlichen Abweichung in Versuch Nr. 7 läßt sich mit dem Modell nicht erklären. Da die Werte nahezu alle gleichgroß sind, kann man nur vermuten, daß hier andere Versuchsbedingungen vorlagen.

Betrachtet man nun die Abbauraten (siehe Abb. 4.2), so fällt die weite Streuung der Versuchswerte auf. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß man die Hexadekankonzentrationen in Proben mißt und diese als repräsentativ für die ganze Suspension annimmt. Jedoch scheint die Suspension hierfür zu inhomogen zu sein. Also läßt allenfalls eine hohe Anzahl von Messungen (im Schnitt) auf repräsentative Ergebnisse hoffen.

Als nächstes soll die durchschnittliche Abbaurrate (ϕ_R) der drei Versuchsgruppen bestimmt werden. Sie ist ein Maß für die Abbaugeschwindigkeit während der Abbauphase. Dies bedeutet, daß zur Berechnung eine Anlauf- und eine Nachlaufphase unberücksichtigt wird. Die folgende Abbildung zeigt die allgemeine Form der Abbaufunktion, wobei $t < t_0$ die Anlaufphase und $t > t_1$ die Nachlaufphase darstellt. Am Wendepunkt t_w erreicht die

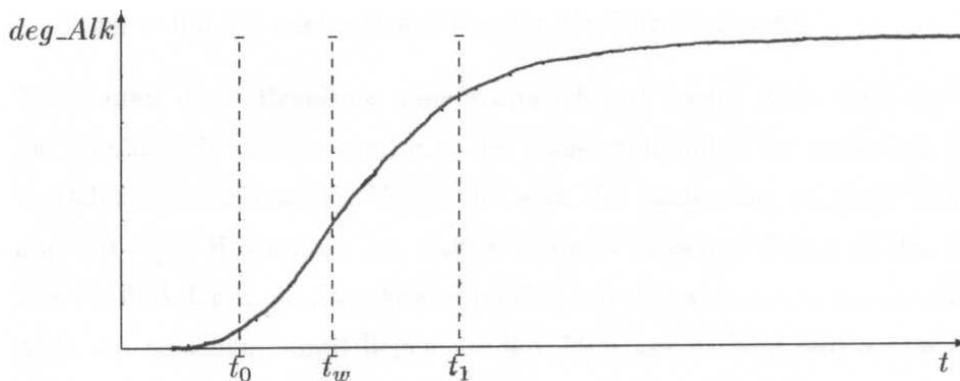


Abbildung 4.3: Bestimmung der durchschnittlichen Abbaurrate ϕ_R

Abbaureaktion die höchste Geschwindigkeit. Die Abbauphase soll nun stattfinden für

$$t \in \{t | t \geq 0 \wedge deg_Alk'(t) \geq \frac{1}{2} \cdot deg_Alk'(t_w)\}, \text{ wobei } deg_Alk' \equiv oxygenase$$

Dies ist in Abb. 4.3 äquivalent mit $t \in [t_0, t_1]$. Somit ergeben sich folgende ϕ_R aus dem Modell:

pO ₂	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3
≤ 1%	0.9 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.3 – 13.0 $\frac{mg}{l \cdot h}$	23.3 – 94.6 $\frac{mg}{l \cdot h}$
1 – 10%	1.9 – 2.1 $\frac{mg}{l \cdot h}$	14.9 – 17.1 $\frac{mg}{l \cdot h}$	268.3 $\frac{mg}{l \cdot h}$
> 10%	2.4 $\frac{mg}{l \cdot h}$	16.2 – 19.2 $\frac{mg}{l \cdot h}$	248.9 $\frac{mg}{l \cdot h}$

Tabelle 4.1: Die durchschnittliche Abbaurate im Modell

Damit erfüllt das Modell, im Gegensatz zu den Versuchen, die Theorie, d.h., daß ϕ_R vom pO_2 -Wert abhängig ist.

Dieses Resultat ist interessant genug, um nach einer Gesetzmäßigkeit der pO_2 -Abhängigkeit zu suchen. Dazu wird eine Modellreihe mit Variation der Hexadekan- und pO_2 -Konzentration berechnet, wohingegen die Proteinkonzentration fest bei $Protein_0 = 0.2 \frac{g}{l}$ liegt. Dabei ergeben sich folgende Abbauraten:

C ₁₆ H ₃₄ pO ₂	0.1%	0.3%	1%	5%	10%	20%	80%	100%
0.5 $\frac{mmol}{l}$	0.41 $\frac{mg}{l \cdot h}$	0.92 $\frac{mg}{l \cdot h}$	1.60 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.14 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.23 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.29 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.32 $\frac{mg}{l \cdot h}$	2.32 $\frac{mg}{l \cdot h}$
5.0 $\frac{mmol}{l}$	2.00 $\frac{mg}{l \cdot h}$	5.40 $\frac{mg}{l \cdot h}$	10.42 $\frac{mg}{l \cdot h}$	14.55 $\frac{mg}{l \cdot h}$	15.35 $\frac{mg}{l \cdot h}$	15.60 $\frac{mg}{l \cdot h}$	16.05 $\frac{mg}{l \cdot h}$	16.06 $\frac{mg}{l \cdot h}$
50 $\frac{mmol}{l}$	22.6 $\frac{mg}{l \cdot h}$	56.2 $\frac{mg}{l \cdot h}$	105.9 $\frac{mg}{l \cdot h}$	145.9 $\frac{mg}{l \cdot h}$	151.4 $\frac{mg}{l \cdot h}$	156.4 $\frac{mg}{l \cdot h}$	159.5 $\frac{mg}{l \cdot h}$	159.6 $\frac{mg}{l \cdot h}$

Tabelle 4.2: Sauerstoffabhängigkeit von ϕ_R

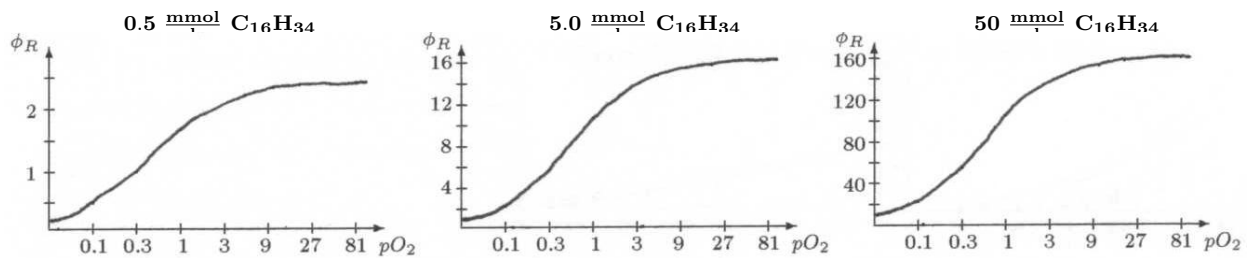
Bemerkung: Für $pO_2 = 0\%$ findet im Modell kein Abbau statt – es ist

also $\phi_R = 0.0 \frac{mg}{l \cdot h}$ (siehe Definition der Modellreaktionen).

Trägt man diese Resultate nun graphisch auf (siehe Abb. 4.4), so erkennt man sofort die Ähnlichkeit der Kurven, d.h. der Sauerstoffeinfluß ist praktisch unabhängig von der Hexadekankonzentration. Vergleicht man die Maßstäbe, so zeigt sich, daß zwischen 0.5 und 5.0 $\frac{mmol}{l}$ Hexadekan der Faktor 6.9 und zwischen 5 und 50 der Faktor 9.9¹ auftritt. Der Einfluß der Hexadekankonzentration auf die Abbaurate beschreibt eine Kurve wie in Abb. 4.3 zu sehen, somit liegen die 0.5 $\frac{mmol}{l}$ am Anfang und 5 bzw. 50 $\frac{mmol}{l}$ wegen der Linearität in der Nähe des Wendepunktes.

Mit der obigen Tabelle läßt sich nun z.B. mit einem Interpolationspolynom die ϕ_R aus der maximalen Abbaurate (bei $pO_2 = 100\%$) berechnen, wohingegen diese aus der anfänglichen Hexadekankonzentration bestimmt werden kann. Dazu müßte eine Modellreihe mit

¹bezüglich der maximalen Abbaurate bei $pO_2 = 100\%$

Abbildung 4.4: Sauerstoffabhängigkeit von ϕ_R – graphisch

fester Proteinkonzentration, $pO_2 = 100\%$ und Variation in der Alkankonzentration durchgeführt werden. Eventuell muß auch der Einfluß der Proteinkonzentration berücksichtigt werden.

Dies ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit und soll vielmehr als Ansatz für weitere Untersuchungen dienen.

4.2 Der Sauerstoff und das Kohlendioxid

Wenn man sich die Graphen in Abb. 4.5 ansieht, so fällt als erstes die frappierende Abweichung in der Gruppe 1 auf. Nun soll Versuch Nr. 11 zunächst etwas genauer betrachtet werden. Nimmt man, außer den O_2 - und CO_2 -Werten, auch die restlichen Versuchswerte hinzu, so kann man aus deren Verhalten, im Vergleich zu den übrigen Versuchen, schließen, daß hier ein Meßfehler in der anfänglichen Hexadekankonzentration vorliegt: statt 0.44 läßt sich eher ein Wert von etwa 3-4 $\frac{mmol}{l}$ vermuten². Entscheidend sind hierbei die Gasmengen (O_2 , CO_2), die Abbaurate (sie liegt drei- bis viermal höher als bei den anderen Versuchen) und der Proteingehalt – während in der Gruppe 1 max. 10% der Startmasse produziert wird, sind es in Versuch Nr. 11 45%(!).

In den restlichen Versuchen der Gruppe 1 stimmen nun zumindest in etwa die CO_2 -Werte. Für den erhöhten Sauerstoffverbrauch gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. Da die gemessenen Gasmengen sehr gering sind (weniger als 1000 $\frac{mg}{l}$), sind zum einen Meßfehler möglich, und zum anderen ist denkbar, daß abiologische Prozesse im Milieu stattfinden, deren Einfluß bei größeren Mengen nicht weiter auffällt.

In den Versuchen Nr. 4, 6 und 12 liegen die Modellwerte etwas über den Versuchsdaten, ansonsten ist die Übereinstimmung der Gruppe 2 aber gut.

In der Gruppe 3 zeigt sich bis auf den Randversuch Nr. 1 wieder ein erhöhter Sauerstoffverbrauch. Dies läßt sich jedoch nicht auf Meßfehler zurückführen, da die Gasmengen

²Nach Frau Berthe-Corti waren tatsächlich die Daten falsch: der korrekte Wert betrug 4.5 $\frac{mmol}{l}$ (!)

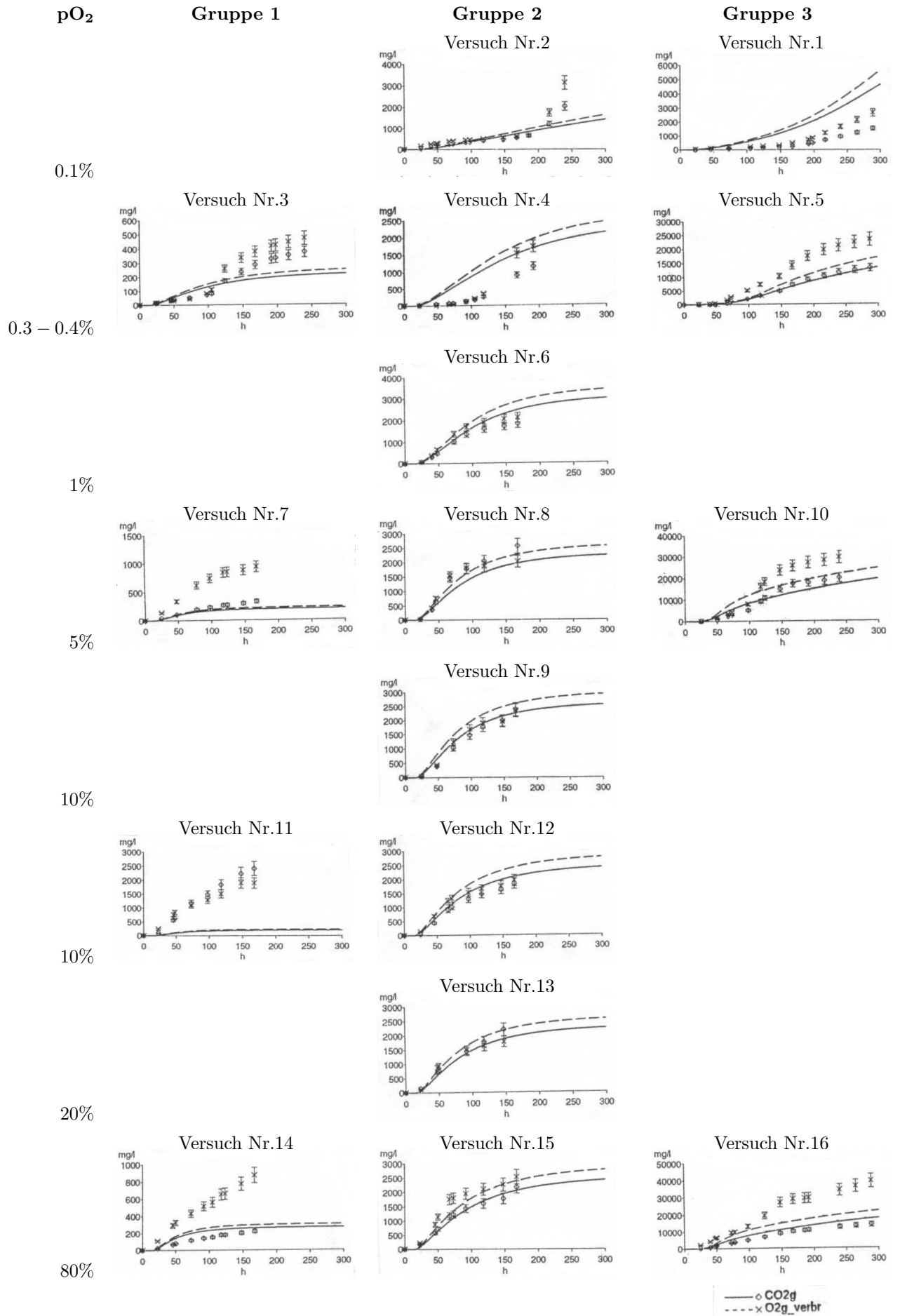


Abbildung 4.5: Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidproduktion

deutlich im Meßbereich liegen. Nach Frau Berthe-Corti kann man aber annehmen, daß sich bei hohen Hexadekankonzentrationen der Stoffwechsel der Zelle ändert, was einen erhöhten Sauerstoffverbrauch erklären könnte. In dem Modell zeichnet sich diese Gruppe dadurch aus, daß die Zellen hohe Mengen an Hexadekan bzw. Derivaten speichern. Es läßt sich also formulieren

Annahme 4.1: Die gespeicherten Hexadekanderivate liegen in einem deutlich höheren Oxidationszustand vor, als in den aktiven Zellkomponenten und nehmen einen großen Teil des Speichers in Anspruch.

Da der Speicher bei geringen Hexadekankonzentrationen nur eine untergeordnete Rolle spielt, würde diese Annahme den beobachteten Effekt ohne eine Stoffwechseländerung erklären können. In 5.1 wird dieser Ansatz in Form einer Modellmodifikation realisiert und eingehend betrachtet.

4.3 Der Respirationsquotient und der Mineralisierungsgrad

Der Respirationsquotient berechnet sich zunächst theoretisch nach den Reaktionsgleichungen aus 2.2 mit $RQ = \frac{16 \text{ mol } CO_2}{(1.5+23) \text{ mol } O_2} = 0.653 \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$. Das Modell nähert sich diesem Wert bei geringer Hexadekankonzentration sehr schnell (siehe Abb. 4.6). ansteigt, desto zögerlicher nähert sich die Kurve einem Grenzwert und desto niedriger liegt dieser. Dies erklärt sich durch die Speicherung von Hexadekanderivaten in der Zelle:

Anfangs ist der Speicher leer, und so wird das aufgenommene Hexadekan praktisch sofort wieder in CO_2 gewandelt. Der RQ liegt folglich nahe dem theoretischen Wert. Dann wird zusehens der Speicher gefüllt, wobei die Speicherstoffe einen höheren Oxidationszustand als das Hexadekan haben. Somit sinkt der RQ wieder ab, bis mehr aus dem Speicher abgebaut, als zugeführt wird. Die Speicherstoffe werden nun vollständig oxidiert, und der RQ steigt folglich wieder an. Der geringere Grenzwert erklärt sich dadurch, daß die Zelle Speicherstoffe ausscheidet, wobei diese einen höheren Oxydationszustand haben.

Vergleicht man die Modellergebnisse mit den Versuchsdaten, so zeigt sich allerdings lediglich eine geringe Übereinstimmung. Die Tendenz ist jedoch die gleiche. Auffallend ist nur bei hoher Hexadekankonzentration, daß der vom Modell erzeugte „Huckel“ nicht in den Versuchsdaten auftaucht. Da die gemessenen Gasmengen anfangs noch gering sind, kann diese Abweichung durch Meßfehler begründet sein. In 5.1 werden hierzu Überlegungen für andere Erklärungsmöglichkeiten angestellt.

Die durch das Modell ermittelten Mineralisierungsgraden lassen keine Abhängigkeit vom pO_2 -Wert erkennen. So werden sie nur nach den Hexadekankonzentrationen verglichen:

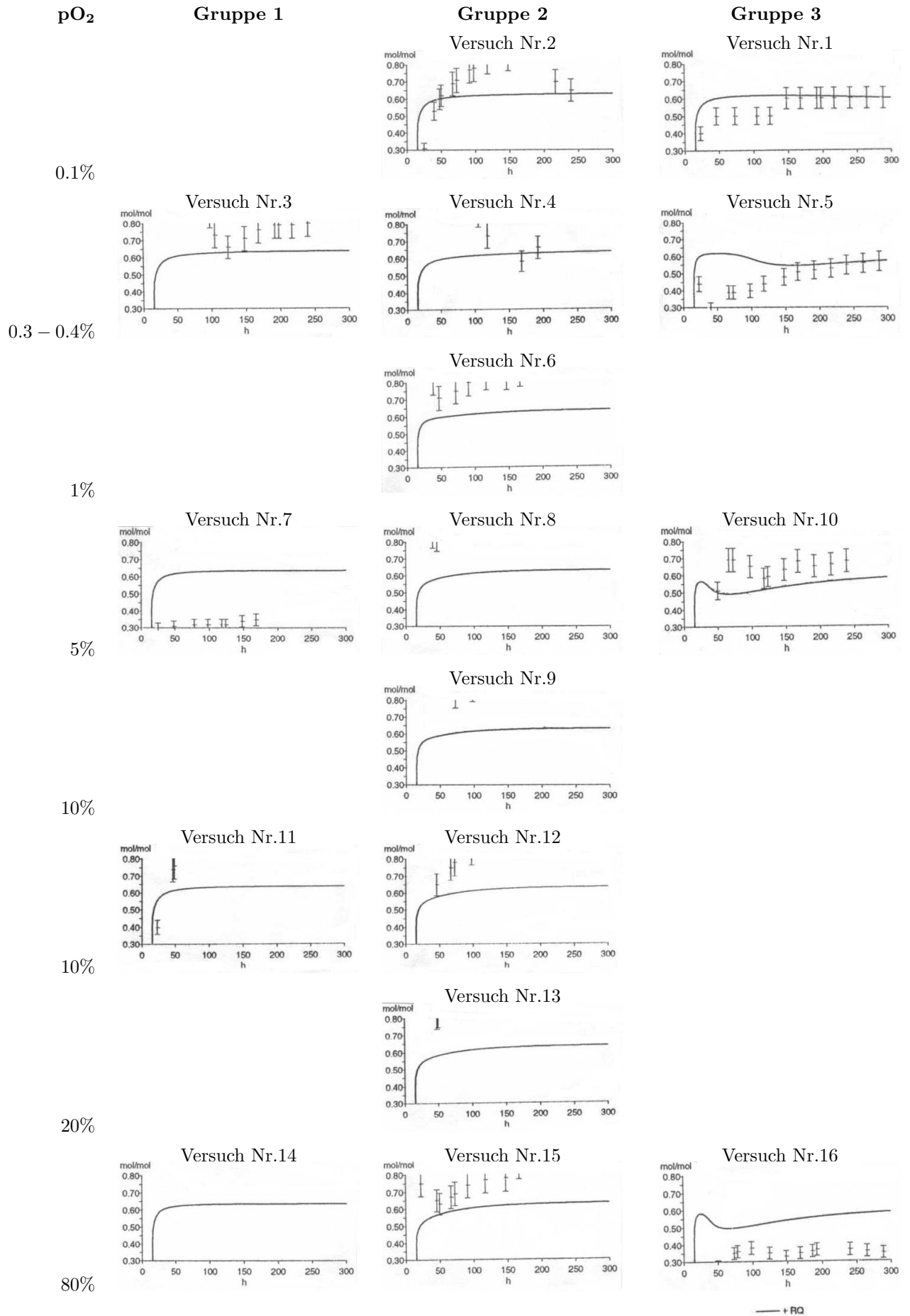


Abbildung 4.6: Der Respirationsquotient

	im Versuch	im Modell ³	Modell nach 400h
Gruppe 1	70%	69,5-71%	71,5-72,5%
Gruppe 2	(52), 70%	57,5-62,5%	66-70%
Gruppe 3	30%	29-40,5%	37-40%

Tabelle 4.3: Der Mineralisierungsgrad

Wie man erkennt, stimmen die Werte der Gruppe 1 nahezu überein, wohingegen die Versuchswerte der Gruppe 2 erst nach etwa 400 Stunden erreicht werden. Da jedoch die Modellwerte des Hexadekanabbaus und des CO_2 etwa den Versuchswerten entsprechen, ist diese Abweichung überraschend. Betrachtet man nun die Raten der Gruppe 3, so stellt man fest, daß diese im Mittel höher als die in den Versuchen ermittelten Werte liegen. Dieser Effekt wird im Modell über das Speichern reguliert, denn je weniger gespeichert wird, desto mehr wird respiriert, also mineralisiert. Da aber die CO_2 -Werte der Gruppe 3 bereits teilweise unterschritten werden (siehe Abb. 4.5), ist mit diesem Ansatz keine bessere Annäherung an die Versuchswerte möglich.

4.4 Das Protein und der Proteinertrag

Die Modellergebnisse für den Proteingehalt (siehe Abb. 4.7) stimmen ähnlich wie schon die Abbauwerte in Abb. 4.1 gut mit den Versuchsergebnissen überein, besonders in Versuch Nr. 16 sieht man, daß die Annahme von $PZmax^4$ durchaus realistisch ist. Die einzige Ausnahme von Versuch Nr. 6 erklärt sich, wie bereits erwähnt, durch die unterschiedlich lange Startphase der Mikroorganismen. Ansonsten läßt sich erkennen, daß eine hohe Hexadekankonzentration hohes Wachstum bewirkt, wohingegen die Sauerstoffkonzentration das Wachstumsverhalten beeinflusst: Ein geringer pO_2 sorgt für lineares (siehe Versuch Nr. 1 in Abb. 4.7), ein hoher pO_2 für gebremstes Wachstum (siehe Versuch Nr. 16 in Abb. 4.7).

Es bleibt noch der Proteinertrag. Zunächst stellt man fest, daß die Modelldaten erheblich von den Versuchsdaten (im Anhang A) abweichen. Der Grund liegt in der Berechnung⁵. Der Proteinertrag ist der Quotient von produziertem Protein und abgebautem Hexadekan, also der Form $\frac{Protein(t) - Protein(0)}{Alkan(0) - Alkan(t)}$ (siehe auch Definition 3.25). Bei der Berechnung der Versuchsdaten wurde jedoch jeweils vergessen, den anfänglichen Proteingehalt abzuziehen, also der Form $\frac{Protein(t)}{Alkan(0) - Alkan(t)}$. Somit läßt sich auch die Abweichung der Ergebnisse erklären. Statt $0,3 \frac{g}{g}$ (nach [2]) als durchschnittlichen Yield der Gruppe 2 ergeben sich mit

³zum Zeitpunkt der letzten Messung (siehe Anhang A)

⁴siehe Annahme 3.5

⁵Diesen Hinweis gab Herr Ebenhöf.

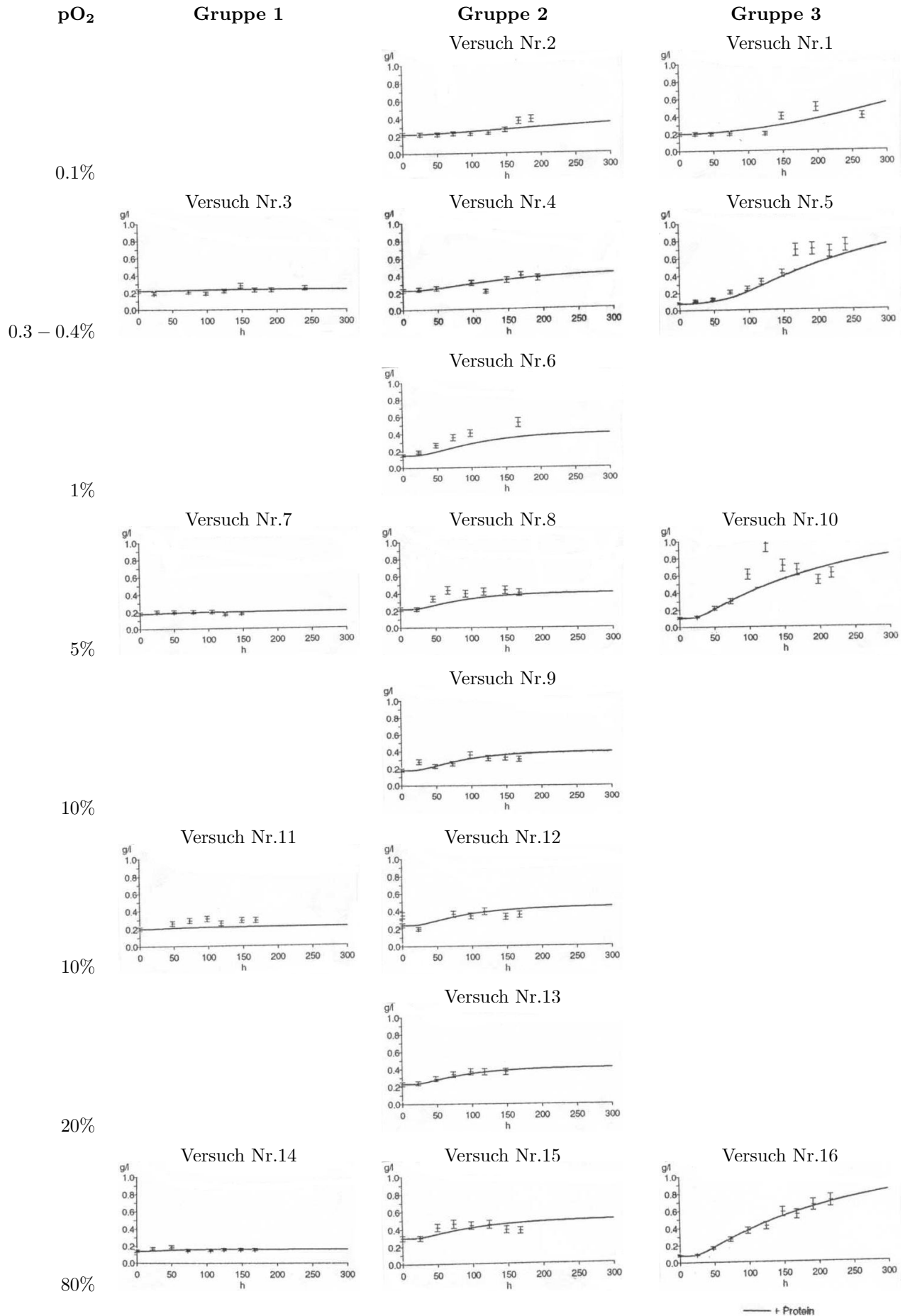


Abbildung 4.7: Der Proteingehalt

dem Modell für fast alle Versuche (nach 300 Stunden) etwa $0,18 \frac{g}{g}$. Eine Neuberechnung des Ertrages anhand der Versuchsdaten ergab folgende Werte:

Versuch Nr.	2	4	6	8	9	12	13	15
Yield	$0.594 \frac{g}{g}$	$0.213 \frac{g}{g}$	$0.302 \frac{g}{g}$	$0.21 \frac{g}{g}$	$0.148 \frac{g}{g}$	$0.155 \frac{g}{g}$	$0.14 \frac{g}{g}$	$0.144 \frac{g}{g}$

Tabelle 4.4: Der Yield der Gruppe 2 nach den Versuchsdaten

Diese Ergebnisse bestätigen wieder die Modellwerte, und somit liefert auch der Proteintrag des Modells realistische Werte.

Bemerkung: Zur Berechnung wurde die maximale Proteindifferenz, die während der Versuchsdauer auftrat, durch die maximal abgebaute Menge an Hexadekan geteilt.

Nun sollen dennoch die Modellfunktionen in Abb. 4.8 betrachtet werden. Man stellt eine leichte Übereinstimmung im Verhalten mit den Funktionen des RQ in Abb. 4.6 fest. Auch hier konvergieren die Funktionen der Gruppe 1 schneller als die der Gruppen 2 und 3, und es zeigt sich auch wieder der „Huckel“. Die erkennbare Ähnlichkeit der Modellwerte ist wenig erstaunlich, da durch die Realisierung des Speichers gleiche Effekte auf die CO_2 - und die Proteinproduktion erzielt werden. Da aber die Modellwerte und die Versuchswerte des Proteingehalts der Gruppe 3 relativ gut übereinstimmen, muß also auch der Proteintrag des Modells realistisch sein. Folglich läßt sich tatsächlich bei hohen Hexadekankonzentrationen eine Störung im Zellmetabolismus vermuten, die mit dem Speicher recht gut simuliert wird.

Man kann also annehmen, daß die Abweichungen beim RQ nicht durch Meßfehler, sondern tatsächlich durch unbekannte Zellmechanismen begründet sind.

4.5 Die Dynamik des Abbaumodells

Nachdem die Modellergebnisse ausgewertet sind, soll nun das Modell selbst betrachtet werden. Vier verschiedene Versuche, die jeweils unterschiedlich in Hexadekan- und/oder Sauerstoffkonzentration sind, werden dabei gegenübergestellt und deren Modellverhalten miteinander verglichen.

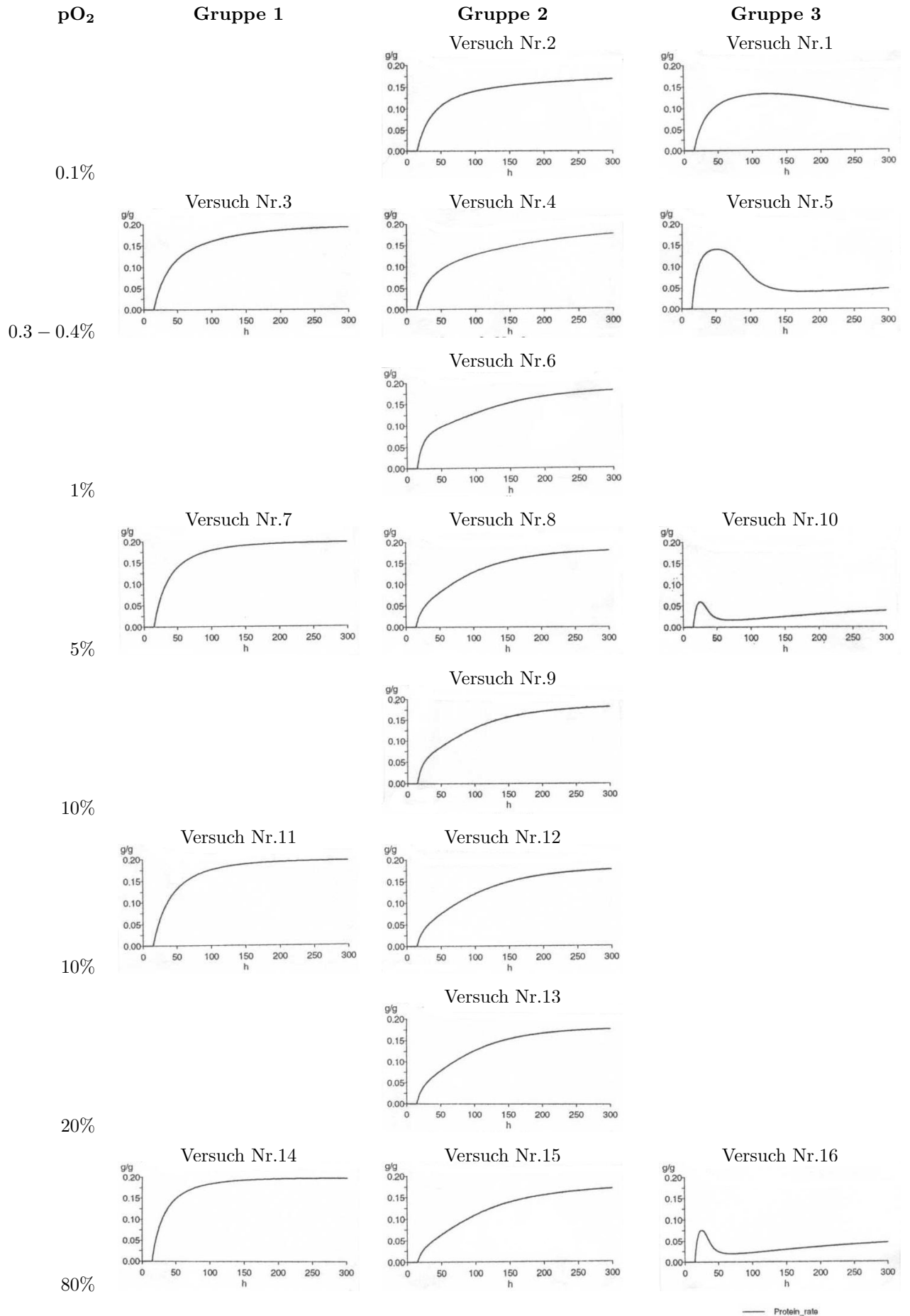


Abbildung 4.8: Der Proteinерtrag

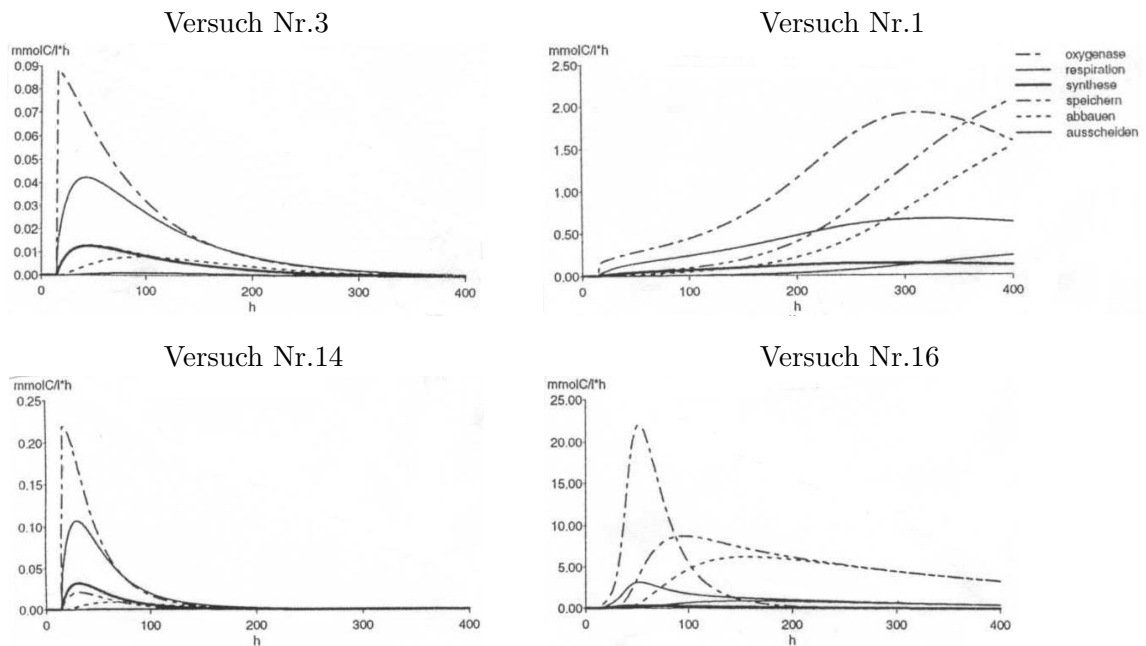


Abbildung 4.9: Die Modellreaktionen

4.5.1 Dynamik der Reaktionen

Abb. 4.9 zeigt die Gewichtung der einzelnen Reaktionen innerhalb des Modells. Das erste, was auffällt, ist, daß die Oxygenase die dominierende Zellreaktion ist. Erst mit dem Beginn der Oxygenase bzw. der Hexadekanaufnahme wird die Zelle aktiv. Dies war zu erwarten, da alles Hexadekan über die Oxygenase in die Zelle gelangt (siehe Abb. 3.3). Deutlich ist auch, daß mit dem Abklingen der Oxygenase auch alle anderen Zellreaktionen an Intensivität verlieren und schließlich nachlassen – das Modell strebt einem Fixpunkt entgegen (siehe dazu 4.6.4).

Bei geringer Hexadekankonzentration (linke Spalte) erfolgt der Hexadekanabbau (Respiration und Synthese) fast ebenschnell wie die Hexadekanaufnahme (Oxygenase)⁶, somit ist die Oxygenase also ein Spiegel für die gesamte Zellaktivität. Bei hoher Hexadekankonzentration hingegen (rechte Spalte) ist der Hexadekanabbau deutlich geringer als die Aufnahme. Die Zelle ist also gezwungen die Hexadekanderivate in großen Mengen zwischenspeichern. Der Hexadekanabbau findet folglich (verhältnismäßig) deutlich langsamer statt und zieht sich über einen längeren Zeitraum hin. Ist zudem auch der Sauerstoffgehalt niedrig (siehe Versuch Nr. 1), so wird die Mineralisierung zusätzlich gehemmt (siehe 4.6.1) und dies hat zur Folge, daß noch weitaus größere Mengen zwischengespeichert werden (erkennt man an der erhöhten Aktivität des Speicherns/Abbauens). So reicht die Spanne der Zellaktivität vom Versuch Nr. 1 zum Beispiel deutlich über den Modellrahmen

⁶Addition von Synthese und Respiration ergibt etwa $\frac{2}{3}$ der Oxygenase.

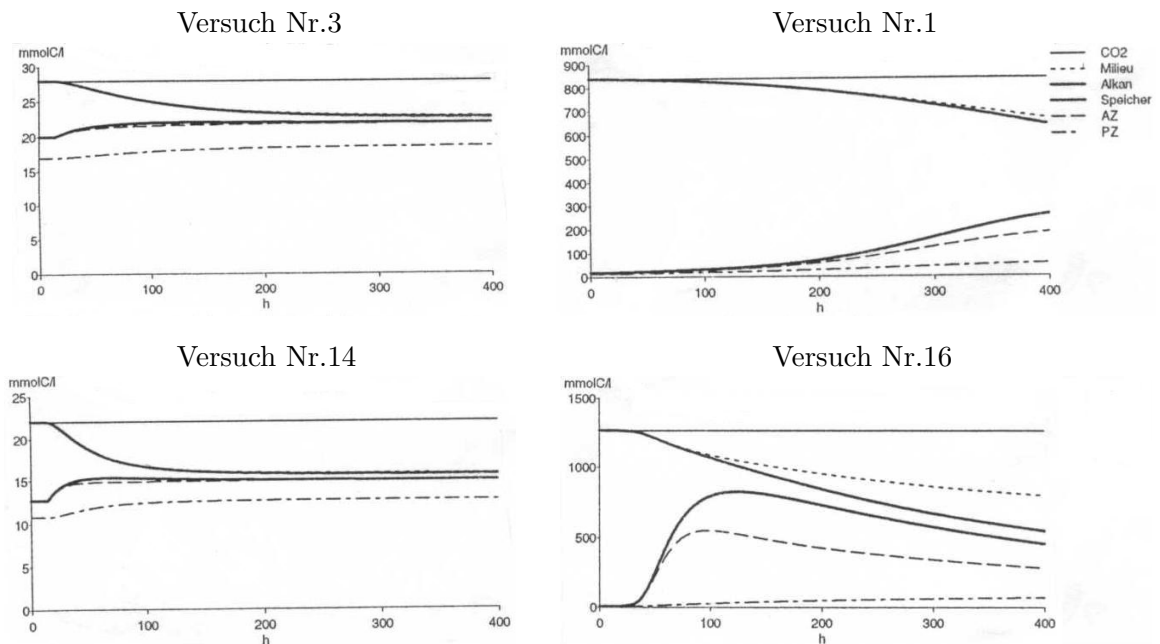


Abbildung 4.10: Die Kohlenstoffverteilung im Modell

von 400 Stunden hinaus.

Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes sorgt indes für eine Erhöhung der Geschwindigkeit aller Reaktionen, was eine Verringerung der Speicheraktivität zur Folge hat. Somit strebt das System auch schneller dem Fixpunkt entgegen.

Die beobachtete hohe Interaktivität zwischen Speichern und Abbauen muß allerdings keinesfalls der Realität entsprechen, da nur wenig über die Raten der einzelnen Prozesse bekannt ist. Man kann also diese Reaktionen nur relativ mit den anderen vergleichen.

4.5.2 Dynamik der Komponenten

Für die Komponenten wurde eine andere Darstellung gewählt. Da sich die Kohlenstoffmenge im Modell nicht verändert, kann man eine kummulative Darstellung der Verteilung des Kohlenstoffes auf die einzelnen Modellkomponenten verwenden (siehe Abb. 4.10).

Das erste, daß man erkennt, ist, daß bei geringer Hexadekankonzentration (linke Spalte) der Kohlenstoff des Hexadekans gegenüber der gesamten Kohlenstoffmenge nur eine untergeordnete Rolle spielt, und sofort wird klar, warum nur ein geringer Proteinzuwachs gemessen werden konnte – es fehlt einfach an Masse. Weiter fällt auf, daß sich in der linken Spalte das Verhältnis zwischen AZ und PZ kaum ändert und der Speicher relativ unbedeutend bleibt. Dies bedeutet, daß die Zelle aufgenommene Hexadekan fast ohne Verzögerung mineralisiert, und somit wird vom ursprünglichen Gleichgewicht nur geringfügig abgewichen.

Betrachtet man nun die Verteilung bei hoher Hexadekankonzentration (rechte Spalte), so zeigt sich als erstes die deutliche Verschiebung der Verhältnisse: das AZ und der Speicher nehmen hier den größten Teil der Zelle an. Man erkennt deutlich die Pufferwirkung des Speichers. Weiter sieht man, daß mit zunehmender Größe des Speichers auch die Ausscheidungen zunehmen und so in Versuch Nr. 16 bereits etwa 1/10 des gesamten Hexadekans wieder in die Suspension abgegeben werden. Dies scheint unrealistisch viel zu sein, andererseits lassen sich die RQ-Werte der Gruppe 3 in dem Modell nur auf diese Weise reproduzieren⁷. Zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird der Modellrahmen deutlich überschritten.

4.6 Die Randwerte des Abbaumodells

Für die 16 Versuche waren die Startwerte für Sauerstoff-, Hexadekan- und Proteinkonzentration vorgegeben. In diesem Abschnitt wird nun das Modellverhalten für extreme Startwerte betrachtet sowie das Konvergenzverhalten des Modells.

4.6.1 Variation des Sauerstoffgehaltes

Der Sauerstoffgehalt kann theoretisch zwischen 0 und $240 \frac{\mu\text{mol } O_2}{l}$ (bzw. 0 und 100% pO_2) schwanken.

Fall 1.1: $pO_2 \rightarrow 0\%$

Im Modell finden nur die Oxygenase und die Respiration unter direktem Sauerstoffeinfluß statt. Dieser drückt sich bei beiden in der Reaktion mit dem Faktor $\frac{O_2}{km+O_2}$ aus. Läßt man den Sauerstoffgehalt O_2 gegen 0 laufen, so verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit linear bis schließlich bei $O_2 = 0 \frac{mmol}{l}$ keine Reaktion mehr stattfindet⁸. Die unter 4.5.1 beobachtete Verzögerung in der Mineralisierung erklärt sich durch den hohen km -Wert der Oxygenase. Eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration verringert die AZ-Produktion und damit die wichtigsten Faktoren zur Mineralisierung: *oxygenase* und *synthese* (siehe Definition 3.17 – *respiration*).

Theoretisch wäre auch ein Sauerstofffaktor der Form $\frac{O_2^\alpha}{km^\alpha+O_2^\alpha}$ mit einer Potenz $\alpha \neq 1$ denkbar.

⁷siehe Bemerkung zur Definition 3.14

⁸Wie bereits unter 4.5 erwähnt, findet ohne einsetzende Oxygenase keine Zellaktivität statt.

Fall 1.2: $pO_2 \rightarrow 100\%$

Erhöht man nun die Sauerstoffsättigung auf 100%, so bewirkt dies nur eine geringfügige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Versuche Nr. 14 bis 16 – diese fanden bei einem pO_2 von 80% statt. Beispiel der Oxygenase: Bei einer Steigerung von 80 auf 100% pO_2 steigt der Term $\frac{O_2}{km+O_2}$ von $\frac{192}{1+192} (\approx 0.9948)$ auf $\frac{240}{1+240} (\approx 0.9959)$. Sollte das unrealistisch sein, so wäre ein Sauerstofffaktor der Form $\frac{O_2+\epsilon O_2}{km+O_2}$ vorstellbar.

4.6.2 Variation der Hexadekankonzentration

Da 1 mmol Hexadekan 174 mm³ Volumen einnimmt, kann die eingesetzte Hexadekankonzentration theoretisch zwischen 0 und $5.747 \frac{mol}{l}$ variieren, wobei die höchste Konzentration in Versuch Nr. 10 bei $0.092 \frac{mol}{l}$ lag, also etwa 1.6 vol %.

Fall 2.1: $Alkan_0 \rightarrow 0 \frac{mol}{l}$

Eine Verringerung der Hexadekankonzentration mindert die Geschwindigkeit der *oxygenase* linear (siehe Definition 3.16) und damit allgemein die Zellaktivität. Sinkt sie auf 0, so finden keine Aktivitäten mehr statt.

Fall 2.2: $Alkan_0 > 0.1 \frac{mol}{l}$

Eine drastische Erhöhung der Hexadekankonzentration hat zur Folge, daß die Geschwindigkeit der *oxygenase* stark ansteigt. Dies bewirkt (vergleiche 4.5) einen erhöhte Speicheraktivität. Die Folge ist eine stark verzögerte Mineralisierung, sowie ein geringer Respirationsquotient und einen niedrigen Mineralisierungsgrad, da relativ große Mengen an Speicherstoffen ausgeschieden werden. Die maximale Sättigungsgeschwindigkeit ist im wesentlichen durch das k im Term $\frac{Alkan}{k \cdot AZ}$ bestimmt (siehe Definition 3.16).

4.6.3 Variation der Proteinkonzentration

Die Proteinkonzentration in der Suspension kann nach Annahme 3.5 zwischen 0 und $1,2 \frac{g}{l}$ schwanken.

Fall 3.1: $Protein_0 \rightarrow 0 \frac{g}{l}$

Verringert man die anfängliche Proteinkonzentration, so verringert dies zunächst die Geschwindigkeit der *oxygenase*. Die Geschwindigkeit

der *synthese* hingegen nimmt zu. Dazu betrachte man die Definition der *synthese* (siehe Def. 3.19): Da das anfängliche Verhältnis von AZ zu PZ vorgegeben ist, ändert sich nur der Faktor $(1 - \frac{PZ}{PZ_{max}})$. Nähert man die Proteinkonzentration an den unteren Definitionsbereich an, so wird bei jedem Reaktionsschritt nahezu alles AZ umgewandelt. Dies provoziert eine deutliche Verzögerung der *oxygenase*. Senkt man die Proteinkonzentration ganz auf 0, so gibt es keine Mikroorganismen mehr, die etwas abbauen können. In der Nähe von 0 ist es nach 3.5 jedoch möglich, daß man keine sinnvollen Ergebnisse erhält. Will man dennoch diesen Bereich näher analysieren, so wäre eine ergänzende Definition der Synthese nach der Bemerkung aus 3.5 notwendig.

Fall 3.2: Protein₀ → 1.2 $\frac{g}{l}$

Erhöht man die Proteinkonzentration in die Nähe der maximalen Konzentration, so wird nahezu keine Synthese stattfinden. Dies hat zur Folge, daß der Wert von PZ nahezu konstant bleibt. Da nach Definition 3.20 die Reaktion des Speicherns den Faktor $(AZ - (AZ + PZ) \cdot AZ_{norm})$ besitzt, wird kontinuierlich eine fast konstante Menge an Stoffen gespeichert und somit auch ausgeschieden, während nur geringe Mengen Hexadekan mineralisiert werden⁹. Eine hohe Proteinkonzentration hat also, ähnlich wie eine hohe Hexadekankonzentration, zur Folge, daß eine verzögerte Mineralisierung stattfindet und daß durch die hohen Mengen an Ausscheidungen der Respirationsquotient sowie der Mineralisierungsgrad absinken.

4.6.4 Betrachtung $t \rightarrow \infty$

Behauptung: Das Modell konvergiert für alle Startwerte innerhalb des Definitionsbereiches. Im (nichttrivialen) Fixpunkt sind 93.5% des Hexadekans abgebaut und der Speicher ist vollkommen entleert. Die Proteinkonzentration liegt je nach eingesetzter Hexadekanmenge mehr oder weniger dicht an der oberen Grenze von 1.2 $\frac{g}{l}$. Es gilt $\frac{AZ}{AZ+PZ} = AZ_{norm}$ und somit liegen AZ, PZ und der Speicher, wie beabsichtigt, im anfänglichen Gleichgewichtszustand vor. Die Kohlenstoffmengen vom Milieu und CO_2 hängen allein von den Startwerten ab.

⁹Die Respiration ist gewichtete Summe der Oxygenase, Synthese und des Abbaus, wobei die Synthese stark überwiegt.

Beweisidee: oBdA seien alle Startkonzentrationen im Definitionsbereich¹⁰.

Damit ist nach 3.5 gewährleistet, daß $[AZ](t) \geq 0$ für alle $t \geq 0$. Nun läßt sich folgende Beweiskette bilden:

1. Daraus folgt, daß die Oxygenase stattfindet, bis 93.5% des Hexadekans abgebaut worden sind (festgelegt mit der Variablen *access*) und somit konvergiert die Oxygenase gegen 0.
2. Da es nur eine begrenzte Menge an $C_{16}H_{34}$ -Zufuhr gibt und ständig Stoffe ausgeschieden werden, strebt der Speicher gegen 0 und somit konvergieren die Reaktionen Abbauen und Ausscheiden ebenfalls gegen 0.
3. Nach (1) und (2) ist der Zuwachs an AZ begrenzt. Da die Synthese nur in Richtung $AZ \rightarrow PZ$ verläuft und die Respiration nur stattfindet, solange es Zellaktivität gibt¹¹, nähert sich der Term $\frac{AZ}{AZ+PZ}$ für $t \rightarrow \infty$ dem Wert AZ_{norm} . Dieser wird *nicht* unterschritten, da nur maximal 10% der abgebauten Stoffe respiriert werden. Somit konvergieren auch das Speichern und die Synthese gegen 0, wobei die Synthese bereits gegen 0 konvergiert, wenn PZ gegen PZ_{max} strebt.
4. Die Respiration schließlich ist gewichtete Summe der Zellreaktionen. Da diese alle gegen 0 streben strebt folglich auch die Respiration gegen 0.
5. Aus (1) bis (4) folgt die Annahme.

Insgesamt lassen sich noch folgende Aussagen machen:

Der Proteinерtrag liegt bei maximal $0.21 \frac{g}{g}$ und ist um so geringer, je näher die eingesetzte Proteinkonzentration an der Wachstumsgrenze lag. Der Respirationsquotient liegt bei maximal $0.653 \frac{mol}{mol}$ und ist um so geringer, je mehr Speicherstoffe ausgeschieden wurden. Theoretisch läßt sich ein Mineralisierungsgrad von 100% erreichen, wenn die Proteinkonzentration an der Wachstumsgrenze liegt und keine Stoffe gespeichert werden. Dies würde allerdings einen sehr ineffizienten Abbau bedeuten. Allgemein läßt sich dennoch sagen, daß der Mineralisierungsgrad entgegengesetzt zur Proteinkonzentration und zur Hexadekankonzentration verläuft¹².

¹⁰Ansonsten liegt entweder ein trivialer Fall 1.1, 2.1 oder 3.1 vor oder das Modell liefert keine sinnvollen Ergebnisse.

¹¹Über das Abbauen hat auch das Speichern Einfluß auf die Respiration.

¹²Verlauf bzgl. einer Änderung der Startwerte

Kapitel 5

Ergänzungen

5.1 Modellierung des erhöhten Sauerstoffverbrauches

Wie schon in der Modellauswertung erwähnt, zeigen die Zellen bei sehr hoher Speicheraktivität einen stark erhöhten Sauerstoffverbrauch. Die in 4.2 gemachte Annahme läßt sich für das Modell konkretisieren zu

Annahme 5.1: Das Palmitat ($C_{15}H_{31}COOH$) in den aktiven Zellkomponenten wird beim Speichern in Lipide ($C_3H_5O_3 \cdot 3 \times (CH_3(CH_2)_{18})$ nach 2.3) und in Palmitat-Derivate umgewandelt. Um einen großen Sauerstoffverbrauch zu erwirken sei als Palmitat-Derivat Ameisensäure ($CHOOH$) angenommen, da diese einen sehr hohen Oxidationszustand hat. Weiter sollen 1/4 des Speichers auf Lipide und 3/4 auf die Palmitat-Derivate, sprich Ameisensäure, verfallen.

5.1.1 Modifikation des Abbaumodells

Im Modell wird der Sauerstoffverbrauch ermittelt mit der Modellkomponente

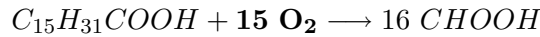
$$O_2_verbr = \frac{1.5}{16} \cdot oxygenase + \frac{23}{16} \cdot respiration$$

Die Annahme besagt nun, daß beim Speichern Sauerstoff verbraucht und beim Abbauen wieder abgegeben wird. Damit hat der modifizierte Sauerstoffverbrauch die Form

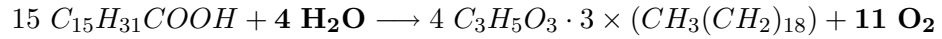
$$O_2_verbr2 = O_2_verbr + \frac{z}{16} \cdot (speichern - abbauen)$$

wobei z beschreibt, wieviel O_2 -Moleküle beim Speichern von einem Palmitat-Molekül verbraucht werden. Dazu muß man sich die nötigen Reaktionsgleichungen ansehen:

I) Umwandlung von Palmitat in Ameisensäure



II) Umwandlung von Palmitat in Lipid



Mit der Annahme erhält man somit

Definition 5.1: Der Parameter z beschreibt den Sauerstoffverbrauch bei der Speicherung eines Palmitat-Molekül und ist gegeben mit

$$z := \frac{3}{4} \cdot 15 \text{ mol } O_2 + \frac{1}{4} \cdot \left(+\frac{2}{15} \text{ mol } O_2 - \frac{11}{15} \text{ mol } O_2 \right) = 11.1 \text{ mol } O_2$$

Damit läßt sich nun die Modifikation im Modell definieren:

Definition 5.2: Der veränderte Sauerstoffverbrauch ist Compartment mit dem Parameter $z = 11.1$:

$$\boxed{O_2_verbr2} \left[\frac{mmol}{l} \right] := \begin{cases} O_2_verbr2 & = 0 \text{ für } t = 0 \\ dO_2_verbr2/dt & = \frac{1.5}{16} \cdot oxygenase + \frac{23}{16} \cdot respiration \\ & + \frac{z}{16} \cdot (speichern - abbauen) \end{cases}$$

Bemerkung: Diese Definition macht, zur Gewährleistung der Übersicht, die zusätzliche Globalisierung der Reaktionen *oxygenase*, *respiration* und *speichern* erforderlich.

Weiter muß definiert werden

Definition 5.3: Das Gewicht des veränderten Sauerstoffverbrauches beträgt (in Analogie zu Def. 3.22)

$$\textcircled{O_2g_verbr2} \left[\frac{mg}{l} \right] := O_2_verbr2 \cdot 32$$

und der veränderte Respirationsquotient wird entsprechend (siehe Def. 3.23) bestimmt mit

$$\textcircled{RQ2} \left[\frac{mmol}{mmol} \right] := \begin{cases} \frac{CO_2}{O_2_verbr2} & \text{für } O_2_verbr2 > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Der Rest des Abbaumodells bleibt unverändert, auch ändert sich durch diese Definitionen nicht der Definitionsbereich. Das Modellschema aus 3.6 wird entsprechend ergänzt (siehe Abb. 5.1).

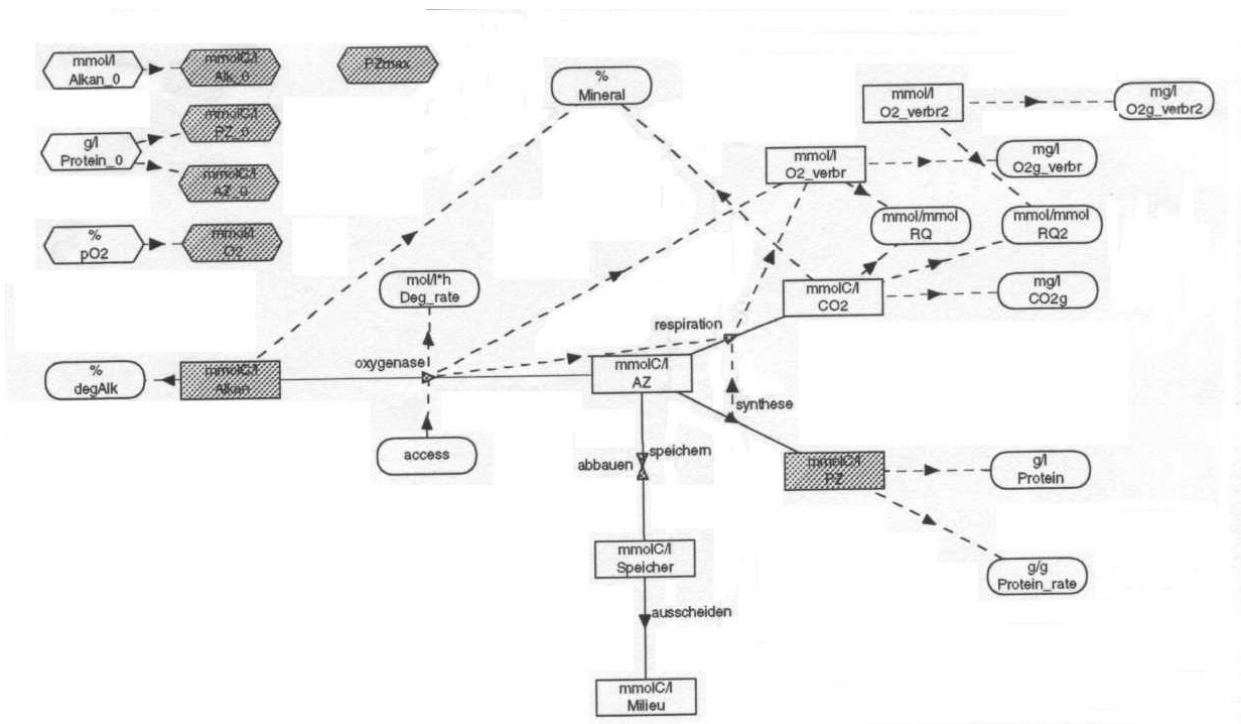


Abbildung 5.1: Das modifizierte Abbaumodell

5.1.2 Ergebnis

Der Einfluß der Modifikation erstreckt sich, wie die Definition bereits gezeigt hat, nur auf den Sauerstoffverbrauch und den Respirationsquotienten, deshalb werden auch nur diese betrachtet.

Wie sich in Abb. 5.2 zeigt, wird eine vollständige Annäherung an die Meßwerte der Gruppe 3 nicht erreicht. Erhöht man allerdings das z , so nehmen auch die Abweichungen der Gruppe 2 weiter zu (in der Gruppe 1 sind die Speicheraktivitäten und damit die Abweichungen vernachlässigbar klein). Ähnliches zeigt die Abb. 5.3. Der Unterschied hier (in der Gruppe 3) ist jedoch, daß die Kurven in der Anfangsphase fast entgegengesetzt verlaufen (bis auf Versuch Nr. 10). Das bedeutet, die Zelle verbraucht bei hohen Hexadekankonzentrationen vor allem *anfangs* enorme Mengen an Sauerstoff, wohingegen die Modifikation erst später zum Tragen kommt. Die Modifikation kann somit zwar den globalen Effekt des erhöhten Sauerstoffverbrauches simulieren, jedoch ist sie als Erklärung für den Sauerstoffhaushalt nicht ausreichend. Für einen geeigneten Ansatz müßten die Zellfunktionen vorerst näher untersucht werden.

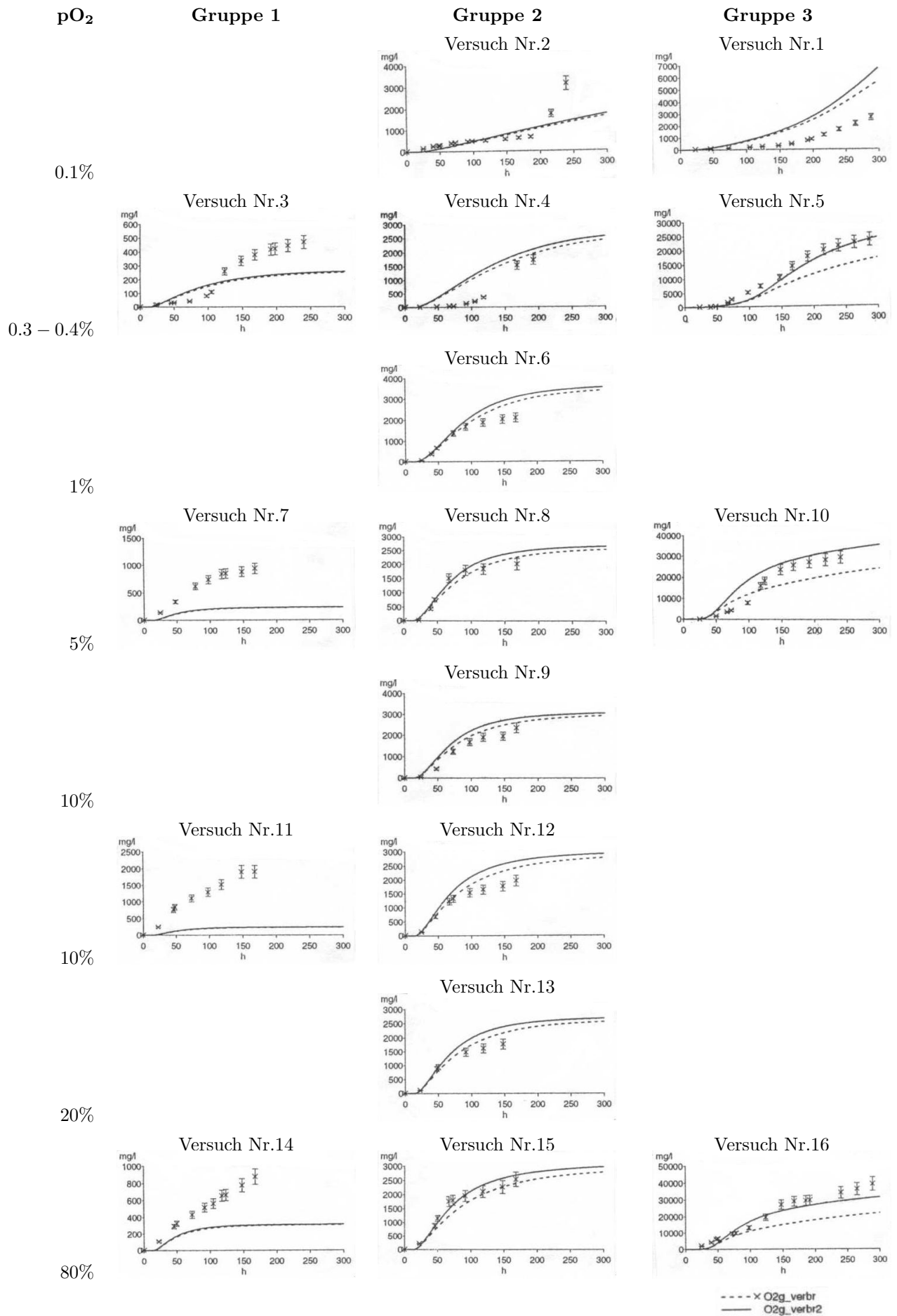


Abbildung 5.2: Der modifizierte Sauerstoffverbrauch

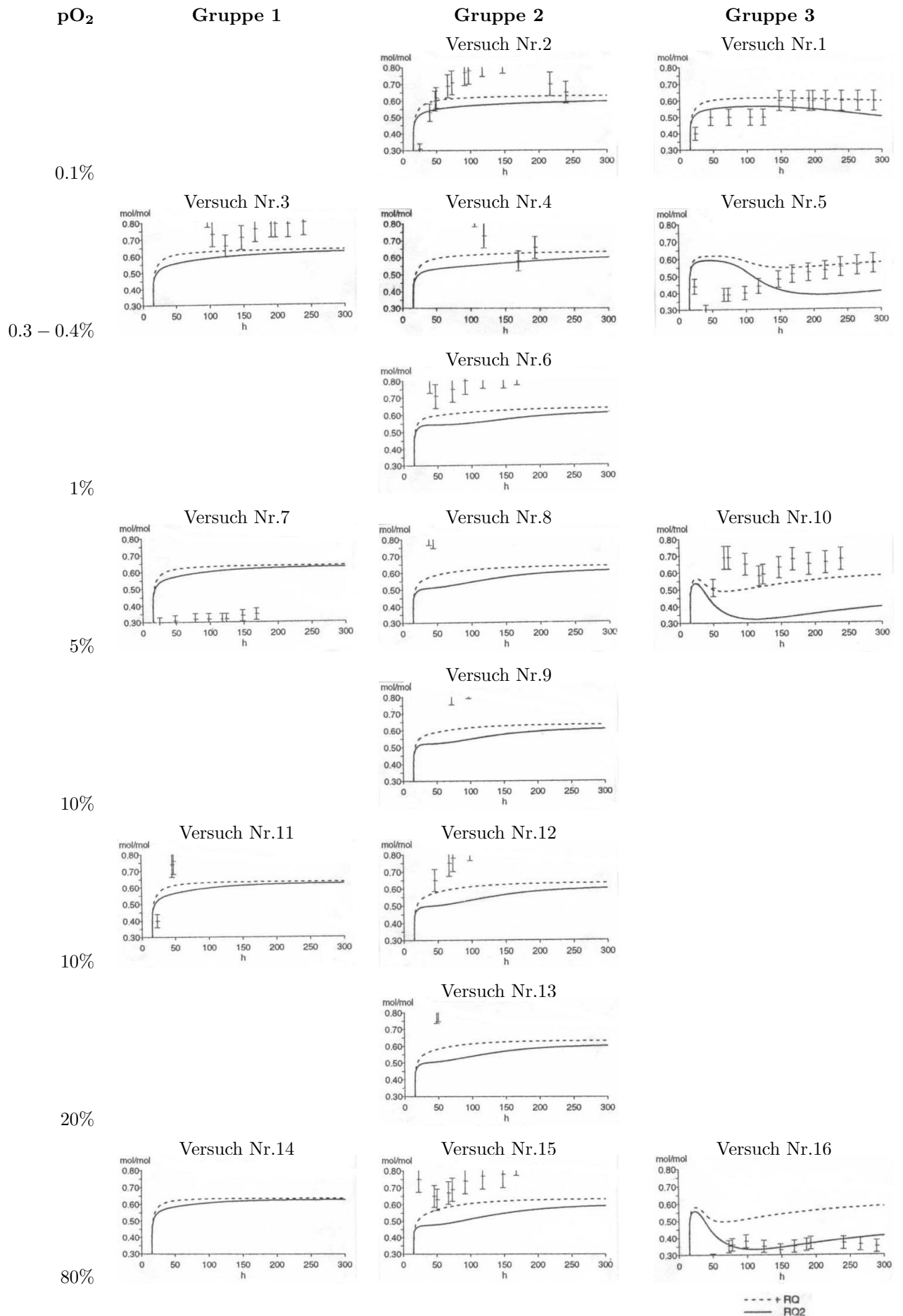
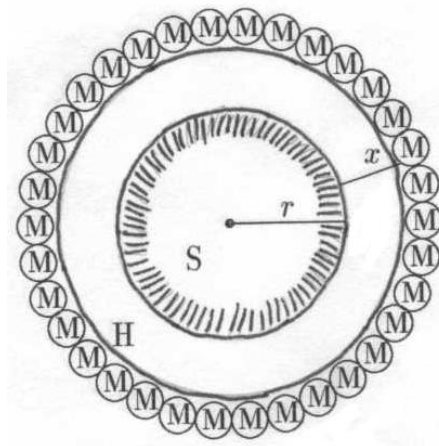


Abbildung 5.3: Der modifizierte Respirationsquotient



S = Sedimentpartikel
 H = Hexadekanfilm
 M = Mikroorganismus
 r = Radius
 x = Schichtdicke

Abbildung 5.4: Das Flächenmodell modifiziert nach Berthe-Corti

5.2 Das Hexadekan in Suspension

Während der Modellentwicklung stellte sich u.a. die Frage, in welcher Form das Hexadekan in der Suspension vorliegt. Frau Berthe-Corti hatte dazu folgendes Flächenmodell angenommen:

5.2.1 Das Flächenmodell nach Berthe-Corti

Das Hexadekan in Suspension lagert sich fast vollständig an den Sedimentpartikeln ab und bildet eine dünne Ummantelung, wobei bei hohen Konzentrationen das Alkan vermehrt direkt in Lösung (in Form von Blasen) vorliegt. Die Zellen setzen sich dann auf der Hexadekanoberfläche nieder (siehe dazu Abb. 5.4).

Ziel ist es, die Oberfläche (F) des Hexadekanfilms (H) aus der Hexadekankonzentration zu bestimmen.

Zunächst ist aus volumetrischen Messungen bekannt, daß 1g Watt $7,08 \cdot 10^6$ Sedimentpartikeln entspricht, d.h. 1l Wattsuspension enthält (s.o.) $110 \cdot 7,08 \cdot 10^6 = 7,79 \cdot 10^8$ Sedimentpartikel. Ferner ist bekannt, daß 1 mmol Hexadekan 174 mm^3 Volumen einnimmt.

Annahme 5.2: Nur 25g der 110g Sediment/1 sind mit Hexadekan beschichtet und die Sedimentpartikel seien kugelförmig. Weiter sei der durchschnittliche Radius eines Sedimentpartikels $r = 0,025 \text{ mm}$.

Es sind also $1,77 \cdot 10^8$ Kugeln/1 mit Hexadekan beschichtet. Das Volumen des Alkanfilms auf einer Kugel (V_S) beträgt

$$V_S = \frac{4}{3}\pi(r+x)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ und umgeformt } x = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V_S + r^3} - r$$

Und somit läßt sich formulieren

S = Sedimentpartikel
 H = Hexadekanfilm
 M = Mikroorganismus

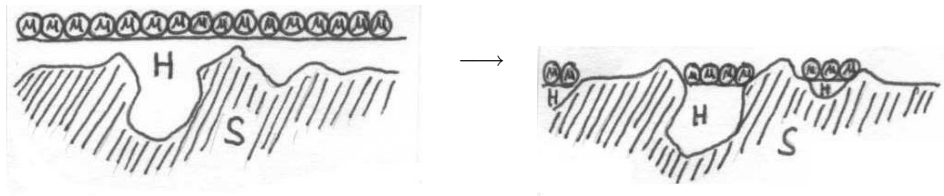


Abbildung 5.5: Erste Alternative zum Flächenmodell

Ergebnis 5.1: Das Volumen des Hexadekans auf einem Sedimentpartikel ist gegeben durch

$$V_S = \frac{\text{Hexadekankonzentration} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right] \cdot 174 \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{mmol}} \right]}{\text{beschichtete Kugeln/l}},$$

wobei es $1,77 \cdot 10^8$ beschichtete Kugeln pro Liter Suspension gibt. Für die Oberfläche des Hexadekanfilms pro Liter Suspension gilt somit:

$$F = 1,77 \cdot 10^8 \cdot 4\pi(x+r)^2 \frac{\text{mm}^2}{\text{l}} = 1,77 \cdot 10^8 \cdot 4\pi \left(\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_S + r^3} \right)^2 \frac{\text{mm}^2}{\text{l}}$$

mit $r = 0,025[\text{mm}]$.

5.2.2 Die Problematik und Alternativen

Nach diesem Modell ist die den Mikroorganismen verfügbare Hexadekankonzentration proportional zur Oberfläche F des Films. Nimmt man nun die höchste in den Versuchen gemessene Hexadekankonzentration von $92,1 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$, so erhält man $x = 0,0084 \text{ mm}$. Dies bedeutet, daß sich die Fläche (und damit die Konzentration) während des Versuchlaufes nicht einmal halbiert. Daraus würde ein nahezu linearer Abbau folgen. Da der Abbau aber, insbesondere bei geringen Konzentrationen, exponentiell verlief ist dieses Konzept somit nicht realistisch.

Zum einen läßt sich vermuten, daß die Annahme die Sedimentpartikel lägen in Kugelform vor, zu ideal ist. In diesem Fall kann man die Partikel als stark fragmentiert annehmen. Das Alkan lagert sich, wie gehabt, gleichmäßig an den Partikel ab und dringt dabei in etwaige Vertiefungen ein. Wird nun das Hexadekan abgebaut, so nimmt die verfügbare Konzentration anfangs wenig, dann aber rapide ab (siehe Abb. 5.5).

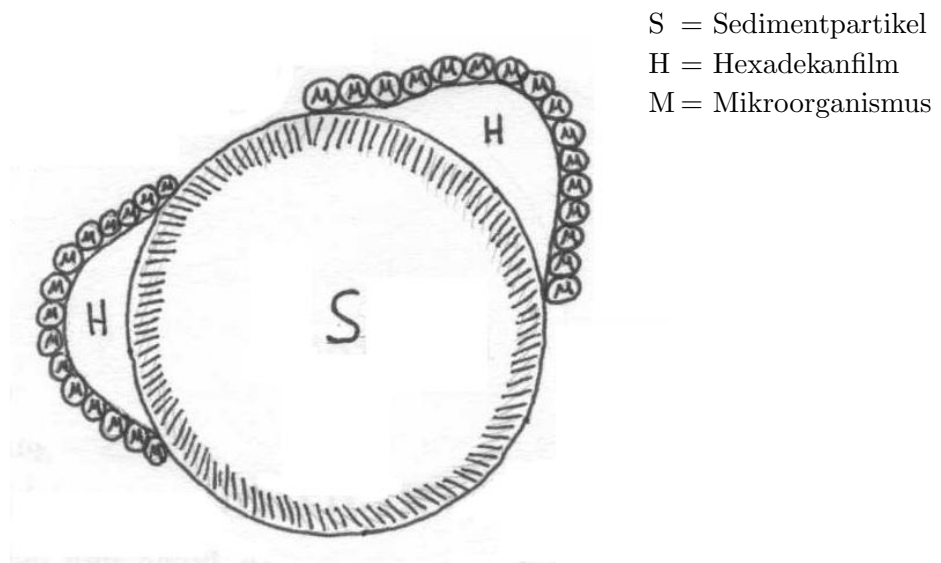


Abbildung 5.6: Zweite Alternative zum Flächenmodell

Zum anderen kann man annehmen, daß sich das Hexadekan nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Man kann sich vorstellen, daß kleine Hexadekantropfen an den Partikeln haften und auch hier siedeln sich die Mikroorganismen wieder an der Oberfläche an (siehe Abb. 5.6). In diesem Fall ist die verfügbare Konzentration proportional zur tatsächlichen Hexadekankonzentration. Da die Suspension doch gleichmäßig vermengt wurde, scheint dies eher unwahrscheinlich. Dennoch spiegeln die Versuchsdaten gerade dieses proportionale Verhalten wieder. Im Abbaumodell wurde somit eine Kombination dieser beiden Alternativen verwendet:

Die verfügbare Hexadekankonzentration ist Produkt der Gesamtkonzentration (2.Alternative) und eines Begrenzungsfaktors (1.Alternative) – *access*.

Behandelt wurde diese Problematik unter anderem auch in den Arbeiten [18] und [22].

5.3 Aussichten

Wie in Kapitel 4 bereits erwähnt wurde, hat auch die Proteinkonzentration einen gewissen Einfluß auf das Abbauverhalten und zwar um so mehr, je geringer die Hexadekankonzentration liegt, d.h. der Einfluß steigt, je mehr das Wachstum vom Substrat abhängt.

Stellt man nun die Frage nach dem effizientesten Hexadekanabbau, so läßt sich aufgrund der Modellergebnisse sagen, daß dieser erreicht wird, wenn die Sauerstoffsättigung – unabhängig von der Hexadekankonzentration – bei maximal etwa $pO_2 = 20\%$ liegt. Nach 4.1 erreicht man damit bereits 97% des maximalen Abbaus (siehe dazu Tab. 4.2). Selbst mit $pO_2 = 10\%$ liegt die Abbaurate bei mind. 95% der Maximalrate. Bei einer

geringen Hexadekankonzentration kann eine zusätzliche Maximierung der Biomassenkonzentration zu erheblichen höheren Abbauraten führen, wohingegen bei hohen Alkankonzentrationen eine minimale Zellkultur bereits ausreicht. Für genauere Angaben müßten dazu allerdings weitere Daten berücksichtigt werden, wie z.B. der Kostenaufwand und/oder die technische Realisierbarkeit.

Abschließend läßt sich sagen, daß das Modell, trotz seiner Einfachheit, zu Vorraussagen oder Verifizierung von Versuchsanordnungen im Modellrahmen der 16 Versuche geeignet ist. Weiter erlaubt es, Aussagen über die Abbauraten bzgl. verschiedener Startkonzentrationen zu machen und bietet Ansätze für weitere Überlegungen, wie die Frage nach dem erhöhten Sauerstoffverbrauch und des Einflusses der anfänglichen Biomasse an hexadekannabbaufähigen Mikroorganismen.

Anhang A

Versuchsdaten

Die Messungen der einzelnen Versuche sind mit Angabe der Sauerstoffkonzentration (pO_2) und der Anfangskonzentration des Hexadekans - $C_{16}H_{34}$ - in der verwendeten Reihenfolge¹ aufgelistet. Gemessen beziehungsweise berechnet wurden:

- das abgebaute Hexadekan ($C_{16}H_{34}$)
- die Abbaurate des Hexadekans (**Rate**)
- der produzierte Kohlenstoff (CO_2)
- der verbrauchte Sauerstoff (O_2)
- die Biomasse (resp. das **Protein**)
- die Proteinproduktion² bzgl. des konsumierten Hexadekans (**Ertrag**) und
- der Respirationsquotient (**RQ**).

Versuch Nr. 1 (RL9): $pO_2 = 0.1\%$, $C_{16}H_{34} = 51.3 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	*	*	*	*	0.2	*	*
23	0.7	16.5	16.5	36.8	0.2	2.6	0.4
46	1.5	17.4	40.7	83.1	0.2	1.2	0.5
73	*	*	66.6	133.3	0.2	*	0.5
105	4.8	29.0	103.6	207.7	*	0.4	0.5
124	5.9	28.4	133.3	252.3	0.2	0.3	0.5
148	7.8	41.3	179.1	316.4	0.4	0.5	0.6
168	*	*	256.5	464.4	*	*	0.6
192	*	*	433.2	741.9	*	*	0.6
198	10.7	23.2	501.6	853.5	0.5	0.4	0.6
217	*	*	707.3	1215.5	*	*	0.6
240	*	*	955.3	1671.0	*	*	0.6
265	13.9	29.1	1245.3	2177.3	0.4	0.3	0.6
289	*	*	1547.3	2694.4	*	*	0.6
311	14.7	8.9	1780.5	3090.4	0.4	0.3	0.6

¹mit der ursprüngliche Bezeichnung in Klammern

²Die Werte sind falsch berechnet worden (siehe 4.4).

Versuch Nr. 2 (FB7): $pO_2 = 0.1\%$, $C_{16}H_{34} = 5.85 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00
25	1.75	4.00	48.94	158.00	0.22	9.70	0.31
40	*	*	132.20	250.10	*	*	0.53
48	*	*	164.20	272.40	*	*	0.60
50	9.94	19.20	172.10	279.60	0.22	1.68	0.62
67	*	*	261.00	376.90	*	*	0.69
73	15.20	13.40	276.10	391.20	0.23	1.12	0.71
92	*	*	345.90	452.10	*	*	0.77
98	11.70	-8.40	360.70	464.90	0.23	1.48	0.78
118	*	*	415.30	499.00	*	*	0.83
124	11.70	0.00	*	*	0.24	1.55	*
148	14.60	8.30	467.10	550.00	0.27	1.37	0.85
168	16.37	5.50	549.20	609.90	0.37	1.71	0.90
186	21.64	13.60	667.60	655.40	0.39	1.35	1.02
217	*	*	1225.30	1758.30	*	*	0.70
240	*	*	2052.00	3146.00	*	*	0.65

Versuch Nr. 3 (RL8): $pO_2 = 0.3\%$, $C_{16}H_{34} = 0.5 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00
23	*	*	13.60	12.50	0.19	*	1.09
25	0.00	0.00	15.20	14.10	*	*	1.08
46	*	*	34.10	28.70	*	*	1.19
50	*	*	36.90	29.40	*	*	1.26
73	13.64	2.10	51.10	40.90	0.21	9.22	1.25
98	59.09	13.60	70.90	82.00	0.19	1.88	0.86
105	*	*	80.40	110.10	*	*	0.73
124	63.60	1.50	172.40	262.10	0.22	2.05	0.66
148	77.30	4.20	238.60	336.40	0.28	2.16	0.71
168	77.30	0.00	287.60	379.60	0.23	1.78	0.76
192	81.80	1.30	328.40	417.70	0.23	*	0.79
198	*	*	333.90	423.50	*	*	0.79
217	*	*	353.30	446.10	*	*	0.79
240	90.90	1.50	375.70	471.60	0.25	*	0.80

Versuch Nr. 4 (F15): $pO_2 = 0.3\%$, $C_{16}H_{34} = 5.27 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
23	1.90	4.30	8.49	1.76	0.24	10.50	4.82
46	0.65	8.60	*	*	*	*	*
48	*	*	33.54	10.08	0.25	31.10	3.33
67	*	*	60.68	22.06	*	*	2.75
73	0.00	0.00	66.36	25.53	*	*	2.60
92	4.56	12.60	125.05	111.94	*	*	1.12
98	*	*	*	*	0.31	5.70	*
105	*	*	173.11	198.01	*	*	0.87
118	13.64	18.50	252.76	347.07	0.21	1.30	0.73
148	41.56	48.70	*	*	0.34	0.69	*
168	56.49	39.50	897.24	1535.84	0.39	0.57	0.58
192	62.99	14.20	1153.09	1734.07	0.36	0.48	0.66

Versuch Nr. 5 (FM6): $pO_2 = 0.4\%$, $C_{16}H_{34} = 70.5 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	*	*	*	*	0.08	*	*
23	1.00	0.00	15.60	35.24	0.11	*	0.44
40	*	*	29.60	98.30	*	*	0.30
48	1.00	0.00	62.00	234.00	0.13	*	0.26
67	*	*	601.60	1533.20	*	*	0.39
73	15.23	428.00	1066.00	2702.40	0.21	0.09	0.39
98	25.61	292.00	2001.70	5027.30	0.25	0.06	0.40
118	33.85	290.50	3242.20	7287.00	0.33	0.06	0.44
148	46.51	297.00	4909.60	10269.70	0.42	0.06	0.48
168	65.32	662.00	7191.00	14229.70	0.69	0.07	0.51
192	77.84	367.10	9091.00	17520.60	0.70	0.06	0.52
217	83.22	151.60	10398.00	19744.00	0.67	0.05	0.53
240	86.28	93.50	11627.00	21260.10	0.74	0.05	0.55
265	86.66	10.80	12537.00	22422.70	*	*	0.56
289	85.21	-42.50	13213.00	23377.00	*	*	0.57
311	*	*	13978.00	24468.50	*	*	0.57

Versuch Nr. 6 (F11): $pO_2 = 1\%$, $C_{16}H_{34} = 6.8 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00
23	7.10	20.00	*	*	0.19	1.73	*
25	*	*	76.60	54.10	*	*	1.42
40	*	*	296.00	367.50	*	*	0.81
48	30.30	62.80	466.00	658.00	0.27	0.59	0.71
73	71.10	83.20	1022.00	1367.70	0.36	0.39	0.75
92	*	*	1354.00	1682.80	*	*	0.80
98	70.20	23.60	*	*	0.41	0.38	*
118	*	*	1596.00	1891.00	*	*	0.84
148	*	*	1721.00	2047.90	*	*	0.84
168	81.80	15.60	1825.00	2123.80	0.53	0.42	0.86

Versuch Nr. 7 (FM4): $pO_2 = 5\%$, $C_{16}H_{34} = 0.44 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00
25	0.00	0.00	40.50	136.70	0.20	*	0.30
48	*	*	104.20	341.10	*	*	0.31
50	45.80	9.60	*	*	0.20	3.65	*
78	47.70	0.40	199.10	621.10	0.20	3.61	0.32
98	*	*	234.20	739.20	*	*	0.32
105	41.20	-1.10	*	*	0.20	4.06	*
118	*	*	267.80	840.20	*	*	0.32
124	47.70	1.60	274.70	848.80	0.17	2.95	0.32
148	54.30	1.30	299.90	881.50	0.18	2.83	0.34
168	*	*	333.80	941.40	*	*	0.35

Versuch Nr. 8 (F5): $pO_2 = 5\%$, $C_{16}H_{34} = 5.03 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00
23	0.00	0.00	30.50	13.90	0.22	*	2.19
40	*	*	364.00	426.60	*	*	0.85
46	27.20	59.50	623.00	753.10	0.34	1.10	0.83
67	65.30	90.90	1470.00	1524.50	0.44	0.59	0.96
92	75.50	20.40	1777.00	1800.60	0.40	0.46	0.99
118	81.60	11.90	2037.00	1848.80	0.42	0.45	1.10
148	87.10	12.90	*	*	0.44	0.44	*
168	92.50	9.30	2575.00	2028.90	0.41	0.39	1.27

Versuch Nr. 9 (F9): $pO_2 = 5\%$, $C_{16}H_{34} = 5.75 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00
25	0.00	0.00	41.70	40.00	0.28	*	1.04
48	18.50	46.10	387.00	425.80	0.23	0.95	0.91
73	40.50	50.40	1034.00	1236.30	0.26	0.49	0.84
98	63.10	52.00	1473.00	1682.00	0.36	0.44	0.88
118	*	*	1773.00	1912.00	*	*	0.93
124	77.90	32.70	*	*	0.32	0.31	*
148	85.70	18.80	1994.00	1966.00	0.33	0.29	1.01
168	93.50	22.00	2390.00	2361.00	0.31	0.25	1.01

Versuch Nr. 10 (FM3): $pO_2 = 5\%$, $C_{16}H_{34} = 92.1 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	*	*	*	*	0.11	*	*
25	6.80	250.00	90.40	101.90	0.12	0.08	0.89
50	46.80	1468.80	779.00	1526.30	0.22	0.02	0.51
67	*	*	2444.00	3523.70	*	*	0.69
73	69.80	920.90	2981.00	4331.00	0.30	0.02	0.69
98	77.70	290.40	5147.00	7920.00	0.61	0.04	0.65
118	*	*	9253.00	16033.00	*	*	0.58
124	77.00	-250.00	10765.00	18288.00	0.97	0.06	0.59
148	76.10	-33.80	14886.00	23622.00	0.71	0.05	0.63
168	76.80	29.00	17491.00	25751.00	0.66	0.04	0.68
192	*	*	17820.00	27276.00	*	*	0.65
198	79.50	82.70	*	*	0.54	0.03	*
217	78.00	-72.60	18657.00	28339.00	0.62	0.04	0.66
240	88.20	407.80	20040.00	29619.00	*	*	0.68

Versuch Nr. 11 (F4): $pO_2 = 10\%$, $C_{16}H_{34} = 0.45 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00
23	10.90	23.90	96.50	242.00	*	*	0.40
46	*	*	561.90	761.50	*	*	0.74
48	58.50	95.60	640.40	842.00	0.26	0.40	0.76
73	76.90	36.80	1170.40	1105.90	0.29	0.33	1.06
98	73.50	-6.80	1486.20	1294.50	0.31	0.38	1.15
118	78.90	13.50	1849.90	1525.00	0.26	0.29	1.21
148	84.40	10.80	2245.60	1909.00	0.29	0.30	1.18
168	87.80	6.80	2427.80	1914.90	0.29	0.29	1.27

Versuch Nr. 12 (F6): $pO_2 = 10\%$, $C_{16}H_{34} = 5.47 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00
23	1.30	3.00	*	*	0.20	13.30	*
25	*	*	35.50	130.60	*	*	0.27
46	34.40	78.70	442.00	680.60	*	*	0.65
67	*	*	912.00	1220.40	*	*	0.75
73	62.50	56.70	1023.00	1319.00	0.36	0.47	0.78
98	69.40	15.20	1298.00	1533.00	0.34	0.39	0.85
118	73.80	12.00	1484.00	1647.00	0.39	0.43	0.90
148	77.50	6.60	1640.00	1767.00	0.33	0.34	0.93
168	78.10	2.00	1852.00	1969.00	0.35	0.36	0.94

Versuch Nr. 13 (F3): $pO_2 = 20\%$, $C_{16}H_{34} = 5.03 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
23	0.68	43.40	142.00	118.00	0.24	34.14	1.20
48	57.80	115.90	716.00	877.00	0.29	0.04	0.82
50	*	*	779.00	942.00	*	*	0.83
73	65.90	16.00	*	*	0.34	0.46	*
92	*	*	1440.00	1489.00	*	*	0.97
98	72.30	13.20	*	*	0.37	0.45	*
118	81.80	24.00	1782.00	1626.00	0.37	0.40	1.10
148	88.60	11.30	2204.00	1783.00	0.37	0.37	1.24

Versuch Nr. 14 (FM7): $pO_2 = 80\%$, $C_{16}H_{34} = 0.58 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00
23	17.70	4.30	20.30	105.00	0.17	7.52	0.19
46	*	*	64.50	291.00	*	*	0.22
50	35.30	3.70	77.90	327.00	0.19	4.02	0.24
73	47.10	3.00	114.00	434.00	0.15	2.39	0.26
92	*	*	139.00	517.00	*	*	0.27
105	47.10	0.00	151.00	563.00	0.15	2.48	0.27
118	*	*	178.00	655.00	*	*	0.27
124	52.90	2.10	180.00	663.00	0.16	2.23	0.27
148	70.10	4.20	204.00	778.00	0.16	1.76	0.26
168	70.60	0.00	224.00	879.00	0.16	1.68	0.25

Versuch Nr. 15 (F7): $pO_2 = 80\%$, $C_{16}H_{34} = 5.84 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00
23	*	*	163.00	218.00	*	*	0.75
25	6.70	15.20	*	*	0.30	3.58	*
46	*	*	573.00	876.00	*	*	0.65
50	36.40	66.80	723.00	1149.00	0.42	0.90	0.63
67	*	*	1180.00	1758.00	*	*	0.67
73	62.40	63.90	1235.00	1797.00	0.46	0.58	0.69
92	*	*	1441.00	1955.0	*	*	0.74
98	68.50	13.60	*	*	0.44	0.50	*
118	*	*	1615.00	2110.00	*	*	0.77
124	69.70	2.70	*	*	0.45	0.50	*
148	72.10	5.40	1779.00	2273.00	0.39	0.42	0.78
168	84.20	34.00	2186.00	2545.00	0.38	0.35	0.86

Versuch Nr. 16 (FM5): $pO_2 = 80\%$, $C_{16}H_{34} = 78.67 \frac{mmol}{l}$

t [h]	$C_{16}H_{34}$ [%]	Rate [$\frac{mol}{l \cdot h}$]	CO_2 [$\frac{mg}{l}$]	O_2 [$\frac{mg}{l}$]	Protein [$\frac{g}{l}$]	Ertrag [$\frac{g}{g}$]	RQ [$\frac{mol}{mol}$]
0	*	*	*	*	0.08	*	*
25	1.00	0.00	182.00	1900.00	0.09	*	0.10
40	*	*	832.00	4045.00	*	*	0.21
48	30.10	1027.00	1543.00	5862.00	0.17	0.03	0.26
50	*	*	1790.00	6415.00	*	*	0.28
73	40.90	338.80	3272.00	9411.00	0.27	0.04	0.35
78	*	*	3535.00	9845.00	*	*	0.36
98	62.60	681.20	4949.00	13055.00	0.37	0.03	0.38
124	67.90	161.50	6853.00	19486.00	0.42	0.04	0.35
148	80.90	425.40	9016.00	27088.00	0.58	0.04	0.33
168	82.60	64.50	10046.00	28996.00	0.55	0.04	0.35
186	*	*	10661.00	29397.00	*	*	0.36
192	80.60	-65.40	10956.00	29628.00	0.66	0.05	0.37
217	77.10	-109.00	*	*	0.71	0.05	*
240	78.20	38.70	12587.00	34162.00	*	*	0.37
265	77.70	-17.60	13230.00	36385.00	*	*	0.36
289	81.30	136.30	13900.00	39384.00	*	*	0.35

Anhang B

Modelldefinition für MODELMAKER

In diesem Abschnitt befindet sich die komplette Modelldefinition in komprimierter Form. Die Auflistung (bzgl. Bezeichnung und Struktur) ist in Anlehnung an das Definitionfileformat vom MODELMAKER gestaltet – somit läßt sich das Modell relativ leicht wieder in den MODELMAKER übernehmen. Globale Bezeichner sind fett unterlegt.

Independent Variable:

t [h]

Parameters:

.Versuch	= 1 . . 16		Versuchsnummer
AZnorm	= 0.15		Gleichgewichtsanteil des AZ an AZ+PZ
MaxAbb	= 0.935		maximaler Abbau
PA	= 0.55		Anteil der Proteine an der Zellmasse im Gleichgewichtszustand
CA	= $4.995 \cdot 10^{-2}$	$[\frac{molC}{g}]$	Kohlenstoffgehalt der Zelle
kmOx	= $1.1 \cdot 10^{-3}$	$[\frac{mmol}{l}]$	Sauerstoffaffinität der Oxygenase
kOx	= 0.3	$[\frac{mmolC}{l \cdot h}]$	Reaktionskonstante der Oxygenase
k	= 8		Behinderungsfaktor der Bakterien
kmR	= $1 \cdot 10^{-6}$	$[\frac{mmol}{l}]$	Sauerstoffaffinität der Respiration
kR	= 0.1	$[\frac{1}{h}]$	Reaktionskonstante der Respiration
kS	= 0.5	$[\frac{mmolC}{l \cdot h}]$	Reaktionskonstante der Synthese
kSp	= $2 \cdot 10^{-2}$	$[\frac{1}{h}]$	Reaktionskonstante des Speicherns
kAb	= $2 \cdot 10^{-2}$	$[\frac{1}{h}]$	Reaktionskonstante des Abbauens
kAus	= $3 \cdot 10^{-3}$	$[\frac{1}{h}]$	Reaktionskonstante des Ausscheidens

Defined Values (Unconditional):

Alk_0	$\left[\frac{mmolC}{l}\right]$	$:= 16 \cdot Alkan_0$	Startwert für [Alkan]
O₂	$\left[\frac{mmol}{l}\right]$	$:= 0.0024 \cdot pO_2$	Sauerstoffkonzentration
AZ_0	$\left[\frac{mmolC}{l}\right]$	$:= Protein_0 \cdot AZnorm \cdot 1000 \cdot \frac{CA}{PA}$	Startwert für [AZ]
PZ_0	$\left[\frac{mmolC}{l}\right]$	$:= Protein_0 \cdot (1 - AZnorm) \cdot 1000 \cdot \frac{CA}{PA}$	Startwert für [PZ]
PZmax	$\left[\frac{mmolC}{l}\right]$	$:= 1.2 \cdot 1000 \cdot (1 - AZnorm) \cdot \frac{CA}{PA}$	maximale Konzentration der PZ

Defined Values (Conditionals):

Alkan_0	$\left[\frac{mmol}{l}\right]$	Anfangskonzentration des Hexadekan
Protein_0	$\left[\frac{g}{l}\right]$	Anfangsmenge des Proteins
pO ₂	$[\%]$	Gelöstsauerstoffkonzentration

_Versuch	Alkan_0	Protein_0	pO ₂
01	51.30	0.20	0.1
02	5.85	0.22	0.1
03	0.50	0.22	0.3
04	5.27	0.23	0.3
05	70.50	0.08	0.4
06	6.80	0.15	1.0
07	0.44	0.18	5.0
08	5.03	0.22	5.0
09	5.75	0.18	5.0
10	92.10	0.11	5.0
11	0.45	0.20	10.0
12	5.45	0.24	10.0
13	5.03	0.23	20.0
14	0.58	0.14	80.0
15	5.64	0.30	80.0
16	78.67	0.08	80.0
default	0.0	0.0	0.0

Variables (Unconditional):

degAlk	$[\%]$	$:= 100 \cdot \frac{1 - Alkan}{Alk_0}$	abgebautes Hexadekan
Deg_rate	$\left[\frac{mg}{l \cdot h}\right]$	$:= oxygenase \cdot \frac{226}{16}$	Abbaurrate
Protein	$\left[\frac{g}{l}\right]$	$:= PZ \cdot \frac{PA}{1000 \cdot CA} \cdot \frac{1}{1 - AZnorm}$	Proteingehalt
CO₂ g	$\left[\frac{mg}{l}\right]$	$:= CO_2 \cdot 44$	produzierter Kohlenstoff
O₂ g	$\left[\frac{mg}{l}\right]$	$:= O_2_verbr \cdot 32$	verbrauchter Sauerstoff
access		$:= \left(\frac{1}{MaxAbb} \cdot \left(1 - (1 - MaxAbb) \cdot \frac{Alk_0}{Alkan} \right) \right)^2$	Zugänglichkeit des Hexadekans

Variables (Conditional):

$$\begin{array}{ll}
 \text{Protein_rate} \left[\frac{g}{g} \right] & := \begin{cases} \frac{(\mathbf{PZ} - \mathbf{PZ}_0) \cdot \frac{PA}{CA} \cdot \frac{1}{1 - AZ_{norm}}}{(\mathbf{Alk}_0 - \mathbf{Alkan}) \cdot \frac{226}{16}} & \text{für } \mathbf{Alkan} \neq \mathbf{Alk}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} & \text{Proteinertrag} \\
 \text{Mineral} \left[\frac{\%}{\%} \right] & := \begin{cases} 100 \cdot \frac{CO_2}{\mathbf{Alk}_0 - \mathbf{Alkan}} & \text{für } \mathbf{Alkan} \neq \mathbf{Alk}_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} & \text{Mineralisierungsgrad} \\
 \text{RQ} \left[\frac{mmol}{mmol} \right] & := \begin{cases} \frac{CO_2}{O_2_verbr} & \text{für } O_2_verbr > 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} & \text{Respirationsquotient}
 \end{array}$$

Compartments:

Hexadekankonzentration:

$$\text{Alkan} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{Alkan} & = \mathbf{Alk}_0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{Alkan}/dt & = -oxygenase \end{cases}$$

aktive Zellkomponenten:

$$\text{AZ} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{AZ} & = \mathbf{AZ}_0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{AZ}/dt & = +oxygenase - synthese - respiration - speichern + abbauen \end{cases}$$

passive Zellkomponenten:

$$\text{PZ} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{PZ} & = \mathbf{PZ}_0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{PZ}/dt & = +synthese \end{cases}$$

produziertes Kohlendioxid:

$$\text{CO}_2 \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{CO}_2 & = 0.0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{CO}_2/dt & = +respiration \end{cases}$$

ausgeschiedene Substanzen:

$$\text{Milieu} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{Milieu} & = 0.0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{Milieu}/dt & = +ausscheiden \end{cases}$$

gespeicherte Substanzen:

$$\text{Speicher} \left[\frac{mmolC}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{Speicher} & = 0.0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{Speicher}/dt & = +speichern - abbauen - ausscheiden \end{cases}$$

verbrauchter Sauerstoff:

$$\text{O}_2_verbr \left[\frac{mmol}{l} \right] := \begin{cases} \mathbf{O}_2_verbr & = 0.0 \text{ für } t = 0 \\ d\mathbf{O}_2_verbr/dt & = \frac{1.5}{16} \cdot oxygenase + \frac{23}{16} \cdot respiration \end{cases}$$

Flows (Unconditional):

 Fluß von [AZ] nach [CO₂]:

$$\xrightarrow{\text{respiration}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := (\text{oxygenase} + 28 \cdot \text{synthese} + \text{abbauen}) \cdot \frac{\text{kR} \cdot \text{O}_2}{\text{kmR} + \text{O}_2}$$

Fluß von [Speicher] nach [AZ]:

$$\xrightarrow{\text{abbauen}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := \text{kAb} \cdot \text{Speicher}$$

Fluß von [Speicher] nach [Milieu]:

$$\xrightarrow{\text{ausscheiden}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := \text{kAus} \cdot \text{Speicher}$$

Flows (Conditional):

Fluß von [Alkan] nach [AZ]:

$$\xrightarrow{\text{oxygenase}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := \begin{cases} \frac{\text{kOx} \cdot \text{O}_2}{\text{kmOx} + \text{O}_2} \cdot \frac{\text{Alkan} \cdot \text{AZ}}{\text{Alkan} + k \cdot \text{AZ}} \cdot \text{access} & \text{für } t > 15 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Fluß von [AZ] nach [PZ]:

$$\xrightarrow{\text{synthese}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := \begin{cases} \text{kS} \cdot \left(1 - \frac{\text{PZ}}{\text{PZ}_{max}} \right) \cdot \left(\frac{\text{AZ}}{\text{AZ} + \text{PZ}} - \text{AZnorm} \right) & \text{für } \frac{\text{AZ}}{\text{AZ} + \text{PZ}} > \text{AZnorm} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Fluß von [AZ] nach [Speicher]:

$$\xrightarrow{\text{speichern}} \left[\frac{\text{mmolC}}{\text{l.h}} \right] := \begin{cases} \text{kSp} \cdot (\text{AZ} - (\text{AZ} + \text{PZ}) \cdot \text{AZnorm}) & \text{für } \frac{\text{AZ}}{\text{AZ} + \text{PZ}} > \text{AZnorm} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Anhang C

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Berthe-Corti, Th. Höpner, M. Michaelsen
„Einflüsse auf Kinetik und Bilanz des biologischen Kohlenwasserstoff-
Abbaus im Wattsediment“
BMFT 30.09.1991, Förderkennz.: 01 ZV 88087
- [2] M. Michaelsen, R. Hulsch, T. Höpner und L. Berthe-Corti
„Hexadecane Mineralization in Oxygen-Controlled Sediment-Seawater
Cultivations with Autochthonous Microorganisms“
Sept. 1992, Appl. and Envir. Microbio. p. 3072-3077
- [3] L. Berthe-Corti, R. Hulsch, M. Kahl und B. Yilmaz
„Kinetik der Hexadekan-Mineralisierung in marinen Sedimentsuspensionen in Abhängigkeit von der Gelöstsauerstoffkonzentration (pO_2 0,05 - 80%) und der Hexadekan-Konzentration (0,4 - 20 g/l)“
1993, BioEngineering Vol. 1 Seite 57
- [4] Th. Höpner
„Forschungsbericht Umweltforschung und Umwelttechnologie –
Bekämpfung der Meeresverschmutzung –“
BMFT 1987, Förderkennz.: 01 ZV 85070
- [5] Josef Kostír
„Allgemeine Biochemie“
Jena 1963, Fischer
- [6] A.L. Lehninger
„Biochemie“
New York 1987, de Gruyter
- [7] D.T. Gibbson
„Degradation of organic compounds“
- [8] R.M. Atlas
„Petroleum Microbiologie“
New York 1984, Macmillan
- [9] Naim Kosaric, W.L. Cairns, Neil C.C. Gray
„Biosurfactants and Biotechnology“, Vol.25
New York 1987, Marcel Dekker

- [10] Bernard Atkinson, Ferda Mavituna
„Biochemical Engineering and Biotechnology – Handbook“
United Kingdom 1983, Macmillan
- [11] MODELL MAKER
Cerwell Scientific Publishing
Oxford, 1993/94
- [12] C.G. Sinclair and D.N. Raider
„Models for the Continuous Culture of Microorganisms under both
Oxygen and Carbon Limiting Conditions“
New York 1975, Biotechnology and Bioengineering, Vol.17, page 375-
398
- [13] Marvin J. Johnson
„Aerobic Microbial Growth at Low Oxygen Concentrations“
Baltimore 1967, Journal of Bacteriology, Vol. 94, page 101-108
- [14] Gerhard Gottschalk
„Bacterial metabolism“
New York 1986, Springer-Verlag
- [15] Stephen Simkins, Martin Alexander
„Models for Mineralisation Kinetics with the Variables of Substrate
Concentration and Population Density“
June 1984, Appl. and Environmental Microbiology, Vol. 47, p. 1299-
1306
- [16] Giorgio Soli, E.M. Bens
„Bacteria wich Attack Petroleum Hydrocarbons in a Saline Medium“
New York 1972, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 14, p. 319-330
- [17] R.A. Makula, P.J. Lockwood, W.R. Finnerty
„Comparative Analysis of the Lipids of *Acinetobacter* Species Grown
on Hexadecane“
1975, Journal of Bacteriology, Vol. 121, page 250-258
- [18] S.K. Velankar, S.M. Barnett, C.W. Houston and A.R. Thompson
„Microbial Growth on Hydrocarbons – Some Experimental Results“
1975, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 17, p. 241-251
- [19] Hans Bender
„Biologie und Biochemie der Mikroorganismen“
Weinheim 1970, Verlag Chemie
- [20] Monika Keßler-Schmitt
„Chemische Untersuchungen zum mikrobiologischem Abbau mine-
ralölbürtiger Kohlenwasserstoffe unter sauerstofflimitierten Bedingun-
gen mit nitrat als terminalem Elektronenakzeptor“
Saarbrücken 1989, Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät der
Universität des Saarlandes

- [21] R.A. Makula and W.R. Finnerty
„Microbial Assimilation of Hydrocarbons Cellular Distribution of Fatty Acids“
1972, Journal of Bacteriology, Vol. 105, page 398-407
- [22] M. Moo-Young and T. Shimizu
„Hydrocarbon Fermentations Using *Candida lipolytica*. II: A Modell for Cell Growth Kinetics“
1971, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 13, p. 761-778
- [23] A.C.R. Dean and Sir Cyril Hinshelwood
„Growth, Function and Regulation in Bacterial Cells“
Oxford 1966, Clarendon Press
- [24] Ulrike Kant, Kurt Kiesewetter, M. Michaelsen, Th. Höpner
„Estimation of Hydrocarbon Biodegradation Velocities in Tidal Sediments under Standard Conditions“
Oldenburg 1985, Universität Oldenburg
- [25] A.G. Moat, J.W. Foster
„Microbial Physiology“ – Second Edition
New York 1988, John Willey and Sons