

УДК 543.874:58+547.466

В. С. ДОВНАР

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ СУХОГО ВЕЩЕСТВА РАСТЕНИЙ И АМИНОКИСЛОТ

(Поступила в редакцию 10.03.2005)

К настоящему времени в научной литературе накоплено сравнительно небольшое количество экспериментальных данных о теплотворной способности сухой биомассы растений, а для аминокислот они вообще отсутствуют.

А. А. Ничипорович [1] указывает, что во многих случаях калорийность сухого вещества растений близка к 4 ккал/г. Это подтверждают экспериментальные данные ряда исследователей [2–5]. Другие же авторы приводят несколько меньшие величины калорийности – 3,6–3,8 ккал/г, либо, наоборот, более высокие – 4,3–4,6 ккал/г [6–8].

Различия в величине теплоты сгорания сухого вещества растений обусловлены присутствием в нем соединений различной степени восстановленности – от органических кислот до жиров. Калорийность сухой биомассы зависит также и от содержания в ней зольных веществ, которые снижают ее величину.

Определение калорийности веществ всегда было связано с большими методическими трудностями. Стандартным являлся и является метод прямого определения теплоты сгорания сухого вещества путем сжигания его в калориметрической бомбе [9]. Известен также способ расчета калорийности по данным биохимического состава растений [10]. Однако эти методы из-за сложности проведения анализов, их высокой стоимости и низкой производительности крайне неудобны для массовых исследований.

Нами разработан новый метод определения теплоты сгорания сухого вещества растений. С этой целью мы использовали опубликованные в литературе данные для ряда известных органических соединений различной степени восстановленности, теплоты сгорания которых определены стандартным методом и многократно проверены [11–14]. Наибольшее количество их, более 100 наименований, приведено в справочной литературе [13]. Для них мы рассчитали расход кислорода на окисление исходя из их молекулярного строения. Последовательность расчетов и данные для 9 органических соединений, теплоты сгорания которых с оптимальными интервалами охватывают весь диапазон изменчивости их энергетической ценности, от щавелевой кислоты до метана, представлены в табл. 1.

Как показали расчеты, выход энергии при сгорании 1 г органических соединений находится в строгой прямолинейной, почти функциональной зависимости от количества кислорода, пошедшего на их окисление.

На рисунке представлены экспериментальные точки для 43 органических соединений. Все остальные почти идеально подтверждают прямолинейность этой связи. Лишь один ацетилен имеет теплоту сгорания, выпадающую из этого ряда органических веществ.

Линейная аппроксимация данной зависимости, во-первых, очень близка к действительной, а во-вторых, незначительные отклонения большинства экспериментальных точек от прямой линии регрессии позволяют использовать ее в качестве калибровочного графика для расчета калорийности сухого вещества растений, если известно количество кислорода, пошедшее на его окисление.

Т а б л и ц а 1. Расход кислорода на окисление и теплота сгорания органических соединений различной степени восстановленности

Органические вещества и реакции их окисления	Расход кислорода, г		Теплота сгорания		
	на 1 г-моль	на 1г в-ва	Кдж на 1 г-моль	Кдж на 1 г в-ва	Ккална 1г в-ва
Щавелевая кислота г-моль=90 г $C_2H_2O_4+0,5O_2=2CO_2+H_2O$	16	0,178	254,6	2,83	0,68
Арабиноза г-моль=150 г $C_5H_{10}O_5+5O_2=5CO_2+5H_2O$	160	1,067	2344,6	15,63	3,73
Сахароза г-моль=342 г $C_{12}H_{22}O_{11}+12O_2=12CO_2+11H_2O$	384	1,123	5652,2	16,53	3,95
Этиловый спирт г-моль=46 г $C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O$	96	2,086	1367,7	29,73	7,10
Бутиловый спирт г-моль=74 г $C_4H_{10}O+6O_2=4CO_2+5H_2O$	192	2,595	2673,7	36,13	8,62
Бензол г-моль=78 г $C_6H_6+7,5O_2=6CO_2+3H_2O$	240	3,076	3303,7	42,36	10,11
Этилен г-моль=28 г $C_2H_4+3O_2=2CO_2+3H_2O$	96	3,428	1411,9	50,43	12,04
Этан г-моль=30 г $C_2H_6+3,5O_2=2CO_2+2H_2O$	112	3,733	1560,0	52,00	12,41
Метан г-моль=16 г $CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$	64	4,000	883,4	55,21	13,18

Расчеты производятся по формуле

$$Q_{ст} = P_{ст} 3,31 + 0,2,$$

где $Q_{ст}$ – теплота сгорания сухого вещества, ккал/г; $P_{ст}$ – количество кислорода, пошедшее на окисление сухого вещества, г/г; 3,31 – угловой коэффициент линии регрессии (физический и физиологический смысл его заключается в том, что он характеризует количество килокалорий энергии, выделяющееся при сгорании (окислении) сухого вещества в расчете на 1 грамм расходуемого кислорода), если энергетическую ценность необходимо выразить в килоджоулях, то коэффициент 3,31 умножается на 4,19 [13]; 0,2 – свободный член уравнения регрессии.

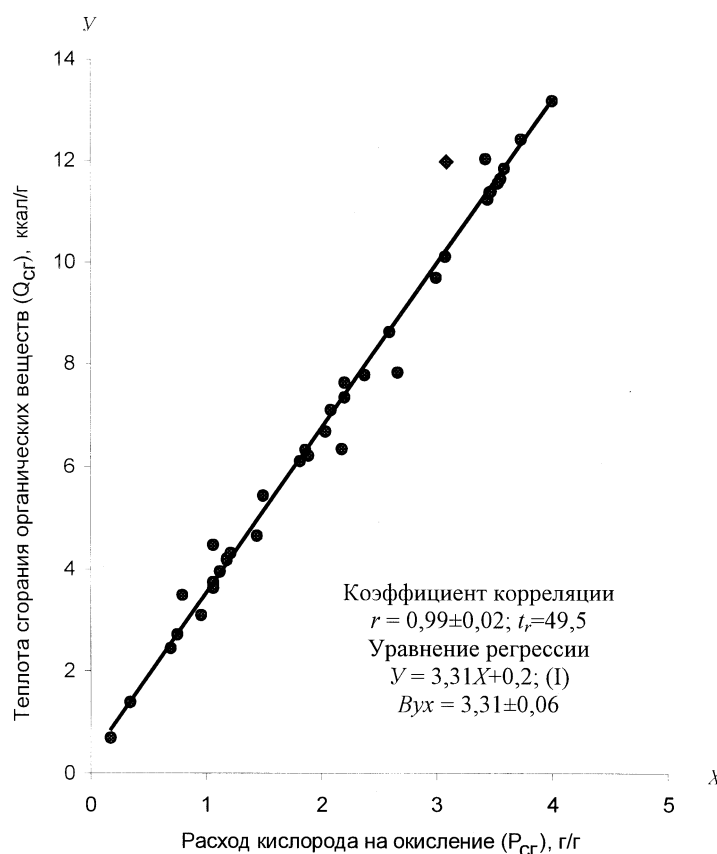
Для определения расхода кислорода на окисление мы применили известную [15] методику сжигания сухого вещества растений с помощью бихромата калия и серной кислоты с последующим определением оптической плотности раствора трехвалентного хрома на спектрофотометре при длине волны 590 нм [16]. Возможен также титриметрический метод с использованием 0,2 N раствора соли Мора и 0,1 N раствора пермангоната калия [17]. При этом, однако, возникают некоторые трудности с оценкой доли энергии, запасенной в восстановленных формах азота. Их содержание в сухом веществе злаковых растений обычно колеблется от 1 до 5%, а у бобовых культур – от 2 до 8%. Но хромовой смесью азот, содержащийся в аминокислотах, не окисляется. Известно также, что при восстановлении NO_3^- до N_2 и NH_3 запасается 6 и 7 ккал энергии на 1 г азота соответственно, а при восстановлении N_2 до NH_3 бобовыми культурами – 1 ккал/г [11, 14], но неизвестно с каким КПД идут эти реакции.

В случае, когда растения поглощают из почвы только аммиачную форму азота – NH_4^+ , то при этом они не затрачивают энергию на ее восстановление. Когда же растения поглощают из почвы

только нитратную форму азота, то при восстановлении ее в растениях до аммиака аккумулируется 0,07–0,35 ккал энергии на 1 г сухого вещества (т. е. 1–5% от 7 ккал на 1 г азота). Но так как заранее не известно, сколько растения поглотили из почвы NO_3^- и сколько NH_4^+ , то с наименьшей ошибкой можно принять, что они поступают в растения в равном количестве. Тогда количество энергии, запасенной в содержащихся в сухом веществе злаковых растений восстановленных форм азота, составит 0,035–0,175 ккал/г. Бобовые же растения усваивают в основном молекулярный азот, запасая при этом 0,02–0,08 ккал энергии на 1 г сухого вещества. Поэтому в случаях, требующих повышенной точности, следует учитывать энергию, запасенную в восстановленных формах азота.

Изложенная выше методика определения калорийности сухого вещества растений имеет высокую производительность – до 10 анализов за час и точность около 1%.

Нами определена теплота сгорания сухого вещества у некоторых яровых культур в 10–20-кратной повторности (табл. 2).



Изменение теплоты сгорания органических веществ в зависимости от расхода кислорода на их окисление: экспериментальная точка (♦) получена для ацетилена

Т а б л и ц а 2. Теплота сгорания сухого вещества растений, определенная по расходу кислорода на их окисление

Культура	Фаза выхода в трубку		В среднем за вегетацию	
	Кдж/г	Ккал/г	Кдж/г	Ккал/г
Ячмень	15,65	3,74	16,03	3,83
Яровая пшеница	15,60	3,73	16,41	3,92
Овес	16,00	3,82	17,41	4,16
Люпин желтый	–	–	18,85	4,50

Из данных табл. 2 видно, что в фазу выхода в трубку содержание энергии в единице сухого вещества яровых зерновых злаков несколько меньше, чем в среднем за вегетацию. Очевидно это связано с высоким содержанием зольных элементов на ранних фазах развития растений. У овса калорийность сухого вещества несколько выше, чем у ячменя и яровой пшеницы. У люпина желтого калорийность сухого вещества значительно выше, чем у зерновых злаков. Это объясняется более высокой степенью восстановленности органического вещества люпина из-за большего количества в нем белка и низкого содержания зольных элементов.

Таким образом, в восстановленных формах азота у злаков содержится не более 0,2 ккал/г энергии, а у люпина – не более 0,1 ккал/г (или не более 0,35 ккал/г, считая запасание энергии не от N_2 , а от NO_3^-).

Таблица 3. Последовательность расчета теплоты сгорания аминокислот

Аминокислоты и их эмпирические формулы	Составные части аминокислот		Расход O ₂ на окисление составных частей аминокислот			Выделено энергии при сгорании составных частей аминокислот		Доля энергии азота Q _N от Q _B , %
	условное обозначение	вес в грам- мах на 1 г-моль	г-молей O ₂ на 1 г-моль аминокис- лоты	г O ₂ на 1 г-моль ами- нокислоты	г O ₂ на 1 г вещества	ккал содер- жится в 1 г-моль ами- нокислоты	ккал на 1 г вещества	
Глицин CH ₂ (NH ₂)COOH	N	14	1,5	48	3,43	84	6,00	26,1
	α	61	2,25	72	1,18	238	3,90	–
	β	75	3,75	120	1,60	322	4,29	–
Аланин CH ₃ CH(NH ₂)COOH	N	14	1,5	48	3,43	84	6,00	17,5
	α	75	3,75	120	1,60	397	5,29	–
	β	89	5,25	168	1,89	481	5,40	–
Аспарагин COCH ₂ CH(NH ₂) ₂ COOH	N	28	3,0	96	3,43	168	6,00	26,0
	α	88	4,5	144	1,64	477	5,42	–
	β	116	7,5	240	2,07	645	5,56	–
Аргинин C(CH ₂) ₃ CH(NH ₂) ₂ COOH	N	56	6,0	192	3,43	336	6,00	27,2
	α	118	8,5	272	2,31	900	7,63	–
	β	174	14,5	464	2,67	1236	7,10	–
Фенилаланин (CH) ₅ CCH ₂ CH(NH ₂) ₂ COOH	N	14	1,5	48	3,43	84	6,00	6,9
	α	151	10,75	344	2,28	1139	7,54	–
	β	165	12,25	392	2,38	1223	7,41	–
Лизин (CH ₂) ₄ CH(NH ₂) ₂ COOH	N	28	3,0	96	3,43	168	6,00	15,7
	α	118	8,5	272	2,31	900	7,63	–
	β	146	11,5	368	2,52	1068	7,32	–
Лейцин (CH ₃) ₂ (CH) ₂ CH ₂ (NH ₂)COOH	N	14	1,5	48	3,43	84	6,00	9,9
	α	117	7,25	232	1,98	768	6,56	–
	β	131	8,75	280	2,14	852	6,50	–
Триптофан (CH) ₆ C ₃ CH ₂ (NH ₂)(NH)COOH	N	28	3,0	96	3,43	168	6,00	10,9
	α	176	13,0	416	2,36	1377	7,82	–
	β	204	16,0	512	2,51	1545	7,57	–
Серин CH ₂ (OH)CH(NH ₂)COOH	N	14	1,5	48	3,43	84	6,00	19,6
	α	91	3,25	104	1,14	344	3,78	–
	β	105	4,75	152	1,45	428	4,08	–
Цистин S ₂ (CH ₂) ₂ (CH) ₂ (NH ₂) ₂ (COOH) ₂	N	28	3,0	96	3,43	168	6,00	15,3
	s	64	3,0	96	1,50	189	2,95	17,2
	α	84	7,0	224	2,67	741	8,82	–
	β	176	13,0	416	2,36	1098	6,24	–

При необходимости эти поправки могут быть внесены в теплоты сгорания сухого вещества растений, но здесь следует учесть одно обстоятельство: в стандартном методе энергия, выделяющаяся при окислении содержащегося в растениях азота до NO₃⁻, вычитается из теплоты сгорания сухого вещества. Это следует признать справедливым лишь для тех растений, которые питаются из почвы исключительно аммиачной формой азота. Во всех остальных случаях, особенно при оценке энергетической эффективности процесса углекислотного фотосинтеза и азотфиксации, эту энергию нельзя отбрасывать, т. к. и у злаков, и у бобовых культур часть фотосинтетической активной радиации солнца, поглощенной хлорофиллом антенны и переданной в реакционный центр, затрачивается на восстановление NO₃⁻ и N₂ до аммиака.

При увеличении содержания в растительных объектах белка теплота сгорания сухого вещества возрастает, так как степень восстановленности большинства входящих в их состав аминокислот выше, чем углеводов, представляющих основную массу сухого вещества растений. Кроме того, в восстановленной форме азота, входящей в состав аминокислот, содержится от 6,9 до 27,2% энергии от всей энергетической ценности аминокислоты. Отбрасывать (вычитать) эту долю энергии, как это делается в стандартном методе, будет совершенно неправильно.

Нами определены теплоты сгорания 10 наиболее контрастных по энергетической ценности аминокислот, по расходу кислорода на их окисление и с учетом энергии содержащейся в восстановленных формах азота (табл. 3).

Как видно из табл. 3, величины теплот сгорания отдельных аминокислот значительно различаются в зависимости от строения бокового радикала и количества содержащихся в нем групп NH_2 и COOH . У некоторых аминокислот теплота сгорания их превышает 7,5 ккал/г. Методика определения ее состоит в нахождении количественных значений ряда показателей, последовательность расчета которых соответствует порядковому номеру вертикального столбца в табл. 3. Используемая при этом символика для обозначения показателей и пути их нахождения могут быть изложены по следующей логической схеме.

N, α, β – символические обозначения содержащихся в молекуле аминокислоты ее составных частей: N – азот, α – безазотистая часть молекулы, β – вся молекула аминокислоты.

B – количественное содержание составных частей (B_N, B_α, B_β) в граммах на 1 г-моль аминокислоты. Рассчитывается исходя из ее эмпирической формулы.

C – расход г-молей O_2 на окисление содержащихся в 1 г-молекуле аминокислоты B_N, B_α, B_β .

A – расход O_2 в граммах на окисление B_N, B_α, B_β , содержащихся в 1 г-молекуле аминокислоты. Рассчитывается по формуле $A = C \cdot 32$, где 32 – г-молекулярный вес O_2 .

P – расход O_2 в граммах на окисление 1 г B_N, B_α, B_β . Рассчитывается по формуле $P = \frac{A}{B}$, т. е.

$$P_N = \frac{A_N}{B_N}; P_\alpha = \frac{A_\alpha}{B_\alpha}; P_\beta = \frac{A_\beta}{B_\beta}$$

Q_N – выделено энергии при сгорании азота, содержащегося в 1 г-молекуле аминокислоты, ккал. Рассчитывается по формуле $Q_N = B_N \cdot 6$, где 6 – теплота сгорания азота, ккал/г (величина константная).

Q_α – выделено энергии (ккал) при сгорании безазотистой части молекулы, содержащейся в 1 г-молекуле аминокислоты. Рассчитывается по формуле $Q_\alpha = A_\alpha \cdot 3,31 + 0,2$.

Q_β – выделено энергии при сгорании 1 г-молекулы аминокислоты, ккал. Рассчитывается по формуле $Q_\beta = Q_N + Q_\alpha$.

E – выделено энергии при сгорании всей молекулы аминокислоты, ккал/г: $P_N = 6$ ккал/г;

$$P_\alpha = \frac{Q_\alpha}{B_\alpha}; P_\beta = \frac{Q_\beta}{B_\beta}$$

T – относительная величина теплоты сгорания азота (Q_N) в % от теплоты сгорания всей аминокислоты (Q_β). Рассчитывается по формуле $T = \frac{Q_N \cdot 100\%}{Q_\beta}$.

Таким же способом нами была рассчитана теплота сгорания серосодержащих аминокислот, учитывая то, что при окислении 1 г-моля элементарной серы ($\text{S} + 1,5 \text{O}_2 = \text{SO}_3$) выделяется 94,5 ккал энергии, а на 1 г серы – 2,953 ккал (13).

Последовательность расчетов и их результаты для аминокислоты цистин представлены в табл. 3.

Выводы

1. Разработана новая методика определения теплоты сгорания сухого вещества растений, основанная на учете количества кислорода, идущего на их окисление.

2. Данная методика имеет высокую точность – около 1% и производительность – до 10 анализов за 1 час.

3. Теплота сгорания сухого вещества растений, определенная по расходу кислорода на его окисление, составила: для ячменя – 3,74–3,83, для яровой пшеницы 3,73–3,92, для овса 3,82–4,16, а для люпина желтого 4,50 ккал/г.

4. Разработана методика определения теплоты сгорания аминокислот. Она изменялась от 4,08 до 7,57 ккал/г в зависимости от строения их бокового радикала.

Литература

1. Ничипорович А. А. Фотосинтез и теория получения высоких урожаев // XV Тимирязевские чтения. М., 1956.
2. Устенко Г. П. Фотосинтетическая деятельность растений в посевах как основа формирования высоких урожаев // Фотосинтез и вопросы продуктивности растений. М., 1963. С. 37–70.
3. Ушарова Г. П., Беденко В. П. Использование ФАР в посевах // Физиология озимой пшеницы на юго-востоке Казахстана. Алма-Ата, 1974. С. 104–112.
4. Вербицкая Н. М. Энергетическая продуктивность многолетних злаковых трав при расчетных дозах удобрений на планируемый урожай сена // Программирование урожая с.-х. культур. М., 1975. С. 394–396.
5. Мулдашева Г. М. К вопросу о калорийности фитомассы растительных сообществ водоемов поймы реки Урал // Флора и растительность Северного Прикаспия. Л., 1975. С. 155–156.
6. Жданов Н. Х. Оценка энергетической продуктивности полевых культур в условиях длительного полевого опыта // Изв. ТСХА. 1963. № 6. С. 162–163.
7. Sturla F., Adalstein J. Athugun a orkuforda nokkura islenzkra planta // Jslenz. Jandunadarransok. 1975. Vol. 7, N 1–2. P. 63–66.
8. Воклова В. Caloric values of leaves of *Cornus mas* L., *Crataegus oxyacantha* L and *Ligustrum vulgare* L. // Biologia, (CSSR). 1976. Vol. 31, N 10. P. 737–744.
9. Попов М. Н. Термометрия и калометрия. М., 1953.
10. Журявлев Е. М. Руководство по зоотехническому анализу кормов. М., 1963.
11. Рабинович Е. Фотосинтез. М., 1951. Т. 2.
12. Кульман А. Г. Общая химия. М., 1961.
13. Справочник химика. Т. I. М., 1966.
14. Белл Л. Н. Применение фотокалориметрии для исследования энергетики фотосинтеза // В сб.: «Биофизические методы в физиологии растений». М., 1971. С. 106–123.
15. Тюрин И. В. Органическое вещество почвы. М., 1937.
16. Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ершичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. М., 1966.
17. Курбатов И. М., Дудко З. Г. Фотосинтез у кукурузы в условиях БССР. // Сб. научных работ Бел. отдел. Всесоюзного бот. об-ва. Вып. 1. Мн., 1959. С. 34–37.

DOVNAR V. S.

METHOD FOR DETERMINATION OF COMBUSTION HEAT OF DRY MATTER OF PLANTS AND AMINO ACIDS

Summary

On the basis of the data published in the literature on organic compounds with different degree of restoration from oxalic acid to methane, it was found that the amount of energy releasing at their combustion was in a strict, direct dependence on the oxygen consumption for their oxidation. According to the dependence, a new method for determination of combustion heat of dry matter of plants and amino acids was worked out.

The combustion heat values of dry matter of spring crops made up 3.47–3.83 kcal/g of barley; 3.37–3.92 of spring wheat; 3.82–4.16 of oats and 4.50 kcal/g of yellow lupine were determined. For amino acid they were was from 4.08 to 7.57 kcal/g, depending on the structure of a side radical.

The method is high-efficient up to 10 analyses for 1 hour and its accuracy is about 1%.