

лучения хлорида калия методом разложения карналита водой (холодной кристаллизации). *ТОХТ.* – 2014. – Т.48, № 1. – С. 122–124. 4. Хацевич О. М., Артус М. І., Костів І. Ю. Безхлорне калійне добриво. Технологія конверсії мірабіліту з калій хлоридом у хлормагнієвому розчині. – 2015. – № 3 (128). – С. 37–41. 5. Артус М. І., Костів І. Ю. Полімінеральні калійно-магнієві руди в оборотних шенітових розчинах. – 2015. – №6 (125). – С. 39–43. 6. Натареєв С. В., Кокина Н. Р., Натареєв О. С., Дубкова Е. А. Массоперенос в системе с твердым телом. – 2015. – Т. 49. – № 1. – С. 74–78., 7. Кулов Н. Н., Гордеев Л. С. Математическое моделирование в химической технологии и биотехнологии // *ТОХТ.* – 2014. – Т.48. – № 3. – С. 243–248. 8. Бабенко Ю. И., Иванов Е. В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы // *ТОХТ.* – 2013. – Т. 47. – № 6. – С. 624–629.

УДК 628.54

В. В. Дячок, С. І. Гуглич, В. І. Тимочко

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОВЖИНИ СВІТЛОВОЇ ХВИЛІ НА ДИНАМІКУ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ХЛОРОФІЛСИНТЕЗУЮЧИМИ МІКРОВОДОРОСТЯМИ

© Дячок В.В., Гуглич С. І., Тимочко В. І., 2016

Досліджено вплив довжини світлової хвилі на швидкість поглинання вуглекислого газу мікроводоростями. Описано механізм транспорту вуглекислого газу із повітря у внутрішнє середовище клітини мікроводорості. На основі математичної моделі приросту мікроводоростей визначено коефіцієнт приросту. Отримано аналітичну залежність коефіцієнта приросту мікроводоростів від довжини світлової хвилі. Встановлено оптимальні довжини світлових хвиль для проектування технологічних схем промислового очищення газових викидів від вуглекислого газу біологічним методом.

Ключові слова: фотосинтез, довжина світлової хвилі, мікроводорості, дифузія, математична модель, кінетика.

V. V. Dyachok, S. I. Huhlych, V. I. Timochko

EFFECT OF LIGHT WAVE LENGHT ON THE DYNAMICS OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION BY CHLOROPHYLL- SYNTHESIZING MICROALGAE

© Dyachok V. V., Huhlych S. I., Timochko V. I., 2016

The effect of light wave length on the rate of carbon dioxide absorption by microalgae was studied. The mechanism of transport of carbon dioxide from the air into the internal environment of the cells of microalgae was described. The coefficient of microalgae growth was determined based on the mathematical model. The analytical dependence of the mentioned coefficient on the light wave length was obtained. The optimum length of light wave was determined to design the flow chart of the gas emissions industrial cleaning from carbon dioxide via biological method.

Key words: photosynthesis, light wave length, microalgae, diffusion, mathematical model, kinetics.

Постановка проблеми. Невпинне зростання вмісту вуглекислого газу в атмосфері створює передумови прийняття негайних рішень для усунення глобальних проблем. З цього приводу близько 150 світових лідерів зібралися у передмісті Парижа, у містечку Ле Бурже, де 30 листопада

2015 року розпочався світовий кліматичний саміт. Головне завдання форуму – домовитися про заходи, які б дозволили утримати зростання температури на нашій планеті в межах 2 градусів за Цельсієм. Вчені вже б'ють на сполох і кажуть – якщо це питання терміново не вирішити, то середня температура Землі підвищиться на 5 °С до кінця нинішнього століття, а це загрожує підняттям рівня світового океану і катастрофічними наслідками для всього людства.

Такий стан справ зумовлює необхідність розроблення ефективних технологій усунення цього небажаного явища. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є застосування фотосинтезу в промислових умовах. Здатність до поглинання вуглекислого газу з атмосфери рослинами і водоростями та його “складування” у вигляді біомаси є об'єктивною умовою для впровадження таких процесів з метою очищення промислових газових викидів від вуглекислого газу. Хімізм цього процесу зображається реакцією:



Здатність до фотосинтезу мають не лише рослини, а і мікроводорості. До того ж перевагою хлорофілсинтезуючих мікроводоростей є те, що вони швидко ростуть і поглинають більше вуглекислого газу. Крім цього, мікроводорості здатні адаптуватися у край несприятливих умовах. Фотосинтез ефективно та якісно може здійснюватися в світлий період дня. Існує проблема фотосинтезу в нічний час, оскільки потребує штучного освітлення, що робить промислові технології затратними. Тому пошук шляхів здешевлення фотосинтезу в промислових умовах є актуальним завданням.

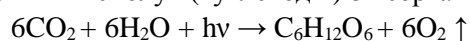
Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із способів зменшення кількості вуглекислого газу в атмосфері є розроблення ефективних методів вловлення його із промислових газових викидів, серед яких фотосинтез є чи не найефективнішим серед біологічних методів. Необхідність додаткового штучного освітлення суттєво збільшує вартість природоохоронних заходів, якщо йдеться про безперервний процес очищення. Суттєве зменшення енергетичних затрат можливе завдяки встановленню довжин світлових хвиль у видимій області спектра, в яких спостерігається максимальне поглинання культури мікроводоростей. Тому доцільним є використання фотосинтезу мікроводоростями при певних довжинах видимого спектра світлового потоку.

У літературі найважливішими факторами впливу на ефективність фотосинтезу водоростями визначають температуру [2], ступінь аерації вуглекислим газом [3, 5], освітленість, вміст макро- і мікроелементів, лужно–кислотний баланс тощо. Водночас мало інформації про вплив певних довжин хвиль у видимій області на ефективність фотосинтезу мікроводоростями. Внаслідок кореляції фізико-хімічних величин з біологічними можна одержати краще зрозуміти процеси у досліджуваному біологічному об'єкті. Тому вивчення впливу довжин світлових хвиль у видимій області на ефективність фотосинтезу є цікавим завданням.

Мета роботи полягає у вивченні впливу довжин світлових хвиль на процеси фотосинтезу, які супроводжують поглинання вуглекислого газу із газового середовища клітинами мікроводоростей, та приросту їх біомаси.

Теоретична частина. Фотосинтез – єдиний процес у біосфері, який призводить до зростання її вільної енергії за рахунок внутрішнього джерела. Енергія у продуктах фотосинтезу – основне джерело енергії для людства. Це означає, що продукти цілеспрямованого фотосинтезу можна використовувати для рекуперації енергії, наприклад, анаеробний біорозклад з метою одержання метану [4].

Традиційно вважають, що фотосинтез – процес перетворення сонячного світла на енергію хімічних зв'язків і синтезу органічних сполук (вуглеводів) з неорганічних ($\text{CO}_2 \uparrow$ та H_2O).



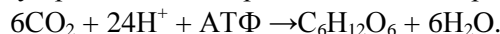
Фотосинтез – складний багатоступінчастий процес; реакції фотосинтезу поділяють на дві групи: реакції світлової фази і реакції темної фази.

Прямі експериментальні докази того, що кисень при фотосинтезі звільнюється власне з води, отримано в 40-х роках минулого століття. Крім цього встановлено, що фотосинтез містить дві групи реакцій: одна пов'язана з фотодисоціацією води, виділенням O_2 , та транспортом електронів, – це світлова фаза; а друга – із відновленням CO_2 до вуглеводу і не залежить від світла, – це темнова фаза.

Процес, під час якого з'являються енергонасичені молекули і АТФ-сполуки, називається світловою фазою фотосинтезу. Сумарне рівняння світлової фази фотосинтезу:



Темнова фаза фотосинтезу проходить в хлоропласті. Кінцеве рівняння фотосинтезу:



Біологічні об'єкти, як правило, дуже складні, а на процеси, що проходять у них, впливають багато факторів, які часто залежать один від одного. Поглинання вуглекислого газу із повітря мікроводоростями підлягає законам масообміну. В основу процесів масообміну клітини мікроводоростей із зовнішнім середовищем покладено складний ряд організованих певним чином у часі і просторі біохімічних реакцій. У результаті цих процесів змінюються концентрації поглинальної речовини, кількість окремих клітин мікроводоростей, біомаса мікроорганізмів, змінюватися можуть і інші величини. Отже, поглинання вуглекислого газу мікроводоростями – це складний гетерофазний процес, під час якого проходить масоперенесення вуглекислого газу із газової фази в “умовно твердо” фазу. Для таких процесів характерна одночасна залежність швидкості від дифузійних і кінетичних факторів. Система “газ-рідина-клітина” є трифазною, що неминуче створює додаткові труднощі для опису навіть порівняно із складними газорідинними двофазними системами [6].

Проникнення у водну фазу вуглекислого газу, а тоді дифузійним перенесенням до клітинної стінки із подальшим транспортом через мембрану всередину клітини можна задовільно описати моделлю масоперенесення до поверхні твердої частинки, оскільки клітини прийнято вважати “умовно твердою” фазою. Сумарний опір у цьому випадку може виявитися достатньо значним, тому важливо визначити, який з усіх є лімітуючим та найбільше впливає на загальну швидкість процесу.

Для культивування мікроводоростей в апаратах із мішалками або колонних біореакторах дифузійним опором на межі “клітина-рідина” можна знехтувати в тих випадках, коли йдеться про окремо ростучі клітини. Як показано експериментально, система із клітин мікроводоростей, які окремо ростуть у рідкому середовищі, може зазнавати вплив масоперенесення на межі розділу “газ-рідина”, але практично ніколи не лімітується перенесенням речовин у клітину або зворотним транспортом продуктів метаболізму.

За достатньо доброго перемішування клітини мікроводоростей рівномірно розподілені по об'єму рідини. При такому допущенні масоперенесення вуглекислого газу із газової фази в рідку відбувається зі швидкістю:

$$r_D = \beta_{CO_2} \cdot (\bar{C}_{CO_2} - C_{CO_2}), \quad (2)$$

а вуглекислий газ, який перейшов в рідку фазу, споживається культурою мікроводоростей, яка росте зі швидкістю:

$$r_{CO_2} = k_{CO_2} [N_K] C_{CO_2}. \quad (3)$$

За незмінної або малозмінної концентрації вуглекислого газу в газовій фазі, відповідно, постійній концентрації C_{CO_2} у рідкій фазі система, що росте у рідкій фазі, культурою мікроводоростей, переходить у стаціонарний стан, при якому споживання вуглекислого газу клітинами повністю компенсується його надходженням із газової фази, тобто

$$r_D = r_A.$$

Це дає змогу прирівняти вирази (2) та (3) за умови, що під β_{CO_2} розуміємо поверхнево-об'ємний коефіцієнт масовіддачі від газової фази у рідку.

$$r_{CO_2} = r_D = k_{CO_2} [N_K] C_{CO_2} = \beta_{CO_2} \cdot (\bar{C}_{CO_2} - C_{CO_2}). \quad (4)$$

Загальний сумарний опір запишеться залежністю (4), тобто зберігається закон сумування опорів:

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{\beta_{CO_2}} + \frac{1}{k_{CO_2} [N_K]}, \quad (5)$$

оскільки загальний опір процесу споживання вуглекислого газу – $1/k_{ef}$ виявляється сумою дифузійного опору $1/\beta_{CO_2}$ і кінетичного, який включає параметри процесу метаболізму – $1/k_{CO_2} [N_K]$.

Модель процесу містить послідовне перенесення компонента із фази у фазу, і його споживання клітинами в об'ємі рідкої фази приводить до висновку про існування стаціонарної концентрації вуглекислого газу, яка переноситься у фазі, де відбувається його споживання, а саме про постійність у часі значення C_{CO_2} , яка визначається виразом (3). Протягом часу, коли концентрація клітин $[N_K]$ змінюється мало, концентрація C_{CO_2} буде постійною, якщо C_{CO_2} також незмінна величина, що, звичайно, є прийнятним на практиці.

За значних відмінностей у опорах (5) цікаві з практичного аспекту такі випадки.

Якщо швидкість метаболізму вуглекислого газу значна внаслідок великої величини k_{CO_2} або високої концентрації клітин $[N_K]$, то $k_{CO_2} [N_K] \gg \beta_{CO_2}$, то для обернених величин справедлива нерівність:

$$\frac{1}{\beta_{CO_2}} \ll \frac{1}{k_{CO_2} [N_K]}. \quad (6)$$

Тоді (5) може бути спрощено, оскільки малим опорам у сумі допустимо знехтувати, тобто $k_{ef} = \beta_{CO_2}$ і загальна швидкість процесу:

$$r_{CO_2} \cong \beta_{CO_2} \cdot \bar{C}_{CO_2} = \beta_{CO_2} \cdot \frac{1}{\gamma_{CO_2}} \cdot C_{CO_2}. \quad (7)$$

Цей крайній випадок відповідає дифузійному режиму перебігу процесу, причому сам характер залежності (7) вказує, що в таких умовах $C_{CO_2} = 0$, тобто мікрободорості споживають вуглекислий газ, який дифундує із газової фази за його майже повної відсутності в рідкій фазі. Зрозуміло, що всі фактори, які сприяють збільшенню коефіцієнта масопередачі β_{CO_2} , прискорюватимуть загальний процес культивування внаслідок покращення постачання клітин лімітуючим субстратом, вуглекислим газом, що спричинить збільшення концентрації вуглекислого газу або його парціального тиску у газовій фазі.

Другий крайній випадок, коли $\beta_{CO_2} \gg k_{CO_2} [N_K]$, спостерігається в умовах повільного споживання вуглекислого газу культурою мікрободоростей або її низької концентрації. Нерівність

$$\frac{1}{\beta_{CO_2}} \ll \frac{1}{k_{CO_2} [N_K]} \quad (8)$$

у цьому випадку (4) набуває вигляду:

$$r_{CO_2} \cong k_{CO_2} [N_K] \cdot \bar{C}_{CO_2} = k_{CO_2} [N_K] \cdot \frac{1}{\gamma_{CO_2}} \cdot C_{CO_2}. \quad (9)$$

Швидкість споживання вуглекислого газу, відповідно (9), визначається тільки кінетичними факторами, тому такий режим можна назвати кінетичним.

У цих умовах масоперенесення забезпечує максимально можливе постачання клітин вуглекислим газом, який надходить із газової фази, а поточна концентрація вуглекислого газу практично не відрізняється від рівноважної, яка відповідає насиченню. Серед інших факторів, що інтенсифікують кінетичні процеси, температура, концентрація реагентів, а для фотокінетичних, як в нашому випадку, – джерело світлової енергії.

Виклад основного матеріалу і обговорення результатів. На рис. 1 наведено спектр поглинання у видимій області водного розчину мікрободоростей типу *Chlorella*.

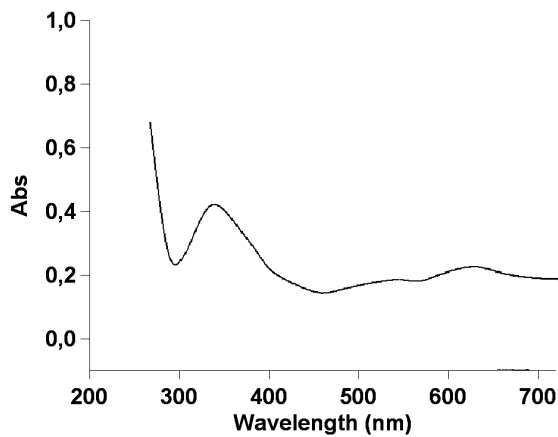


Рис. 1. Спектр поглинання водного розчину досліджуваних мікробіодоростей

Аналізуючи зображений спектр, можна сказати, що найбільшими є області поглинання 340–400 нм та 650–700 нм. Цим спектром відповідає приблизно фіолетово-синій та червоний колір світла, тому доцільно досліджувати поглинання вуглекислого газу саме в цих двох областях.

Об'єктом лабораторних досліджень була культура зелених мікробіодоростей – *Chlorella vulgaris*, яку культивували за різного кольору світла протягом 14 діб у чотирьох фотобіореакторах об'ємом 1,5 л. У першому фотобіореакторі колір світла був синім, у другому – зеленим, у третьому – жовтим і у четвертому колір світла – червоний. Використовували базове живильне середовище, до якого поміщали однакову

кількість інокулянту із культурою мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*. Водорості отримують однакову кількість відповідного їм спектра світла та вуглекислого газу, який барботується, у всіх чотирьох фотобіореакторах. За подальшого культивування водоростей їх кількість збільшувалася, рН середовища – 6,5. Температура середовища культивування $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Дуже швидко з майже прозорого наповнення утворилася рідина темно-зеленого кольору. Відбирали розчин біомаси водоростей кожного дня. Визначали концентрацію біомаси водоростей фотоколориметричним методом.

Результати експериментальних досліджень приросту біомаси мікробіодоростей при відповідних довжинах хвиль наведено на рис. 2. Це криві приросту, які мають так звану S-подібну форму і дають змогу виділити чотири фази приросту, які проходять у певній послідовності та виражені більшою або меншою мірою: початкову, або фазу пристосування, лінійну та стаціонарну фази (рис. 2). Фаза осідання культури чітко спостерігається на рис 3. Важливо зауважити, що фаза пристосування для біореактора, який освітлювався синім та червоним світлом, характеризується найменшим ступенем відмиранням культури та найбільшою інтенсивністю її приросту у наступних фазах. Це підтверджує ефективність застосування цих довжин хвиль у спектрах освітлення при реалізації технологій фотосинтезу у темний період доби.

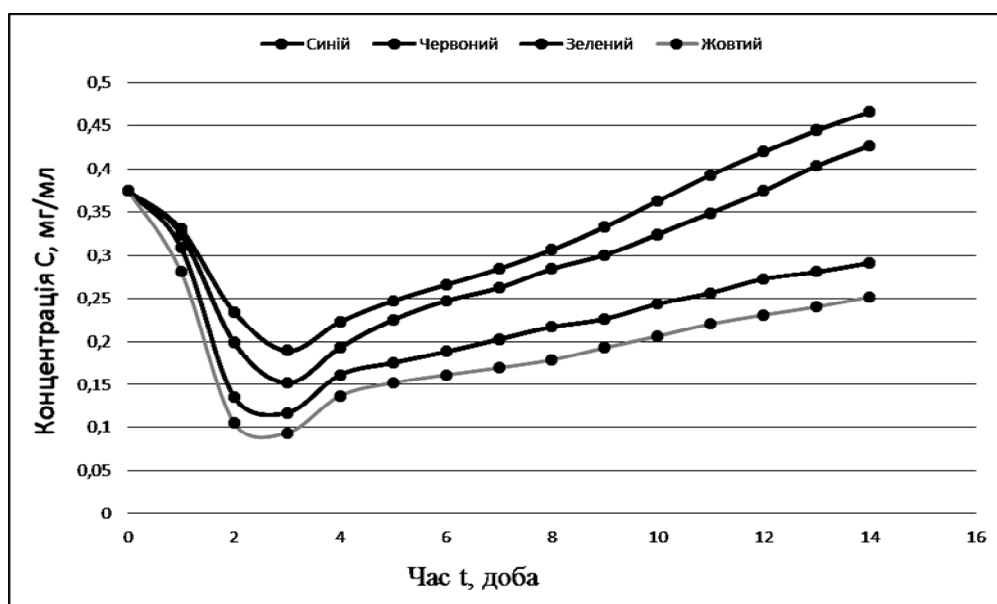


Рис. 2. Кінетичні криві приросту концентрації мікробіодоростей

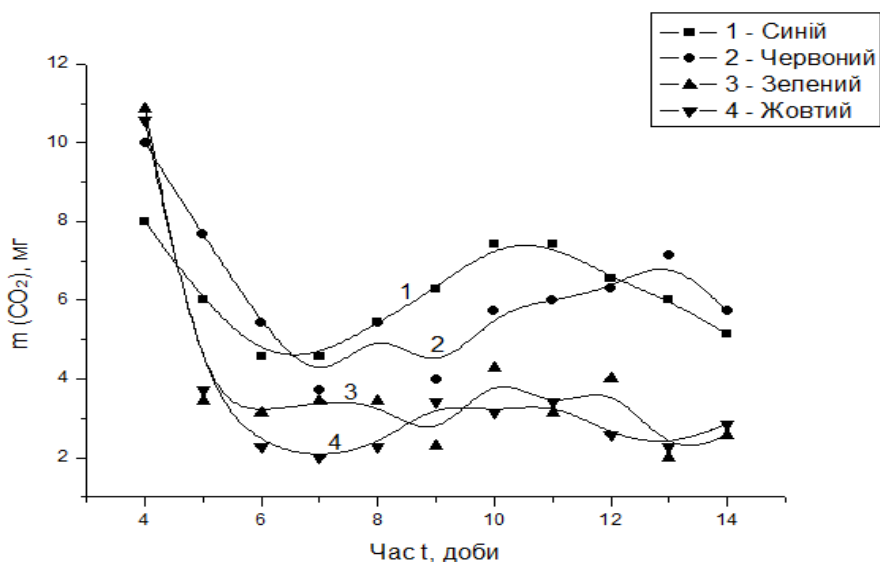


Рис. 2а. Залежність маси поглинутого вуглекислого газу за відповідних довжин хвиль у досліджуваних межах

В основу процесів обміну клітини з середовищем і внутрішнього метаболізму покладено скланий ряд організованих певним чином у просторі і часі біохімічних реакцій. У результаті цих перетворень змінюються концентрації цільових речовин, кількість окремих клітин, біомаса мікроводоростей та інші величини. Математичну модель, що описує залежність зміни концентрації клітин у середовищі культивування від часу $N=N(dt)$, наведено у роботі [6].

Як видно з рис. 2, 3, динаміка приросту, а відповідно і інтенсивність поглинання вуглекислого газу мікроводоростями суттєво залежать від довжини світлової хвилі. Отримані експериментальні криві добре описуються відомим рівнянням:

$$N = N_0 e^{-k_M t}, \quad (10)$$

де N – поточна концентрація клітин у біомасі мікроводоростей; N_0 – концентрація клітин у біомасі мікроводоростей у початковий момент часу $t = 0$; k_M – коефіцієнт приросту біомаси мікроводоростей.

У логарифмічних координатах (10) описує пряму лінію, за тангенсом кута нахилу якої визначають коефіцієнт приросту – k_M . Результати перетворень зображено на рис. 3.

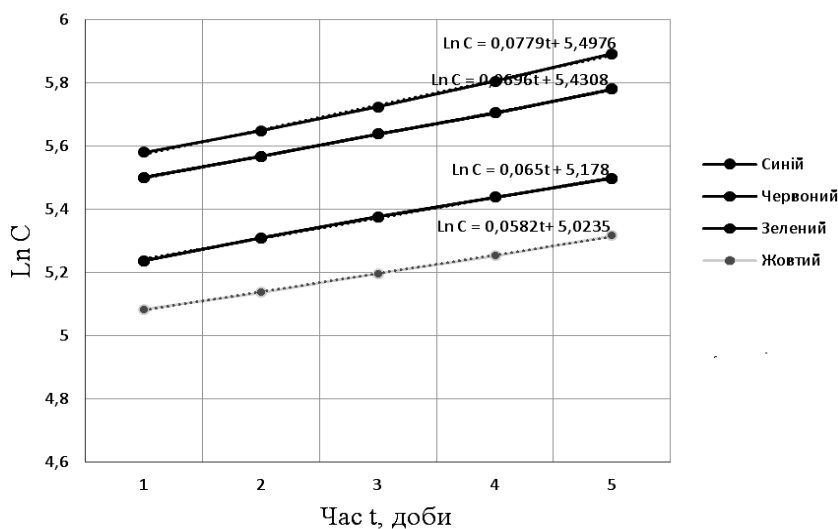


Рис. 3. Кінетичні криві приросту концентрації мікроводоростей у логарифмічних координатах за відповідної довжини світлової хвилі

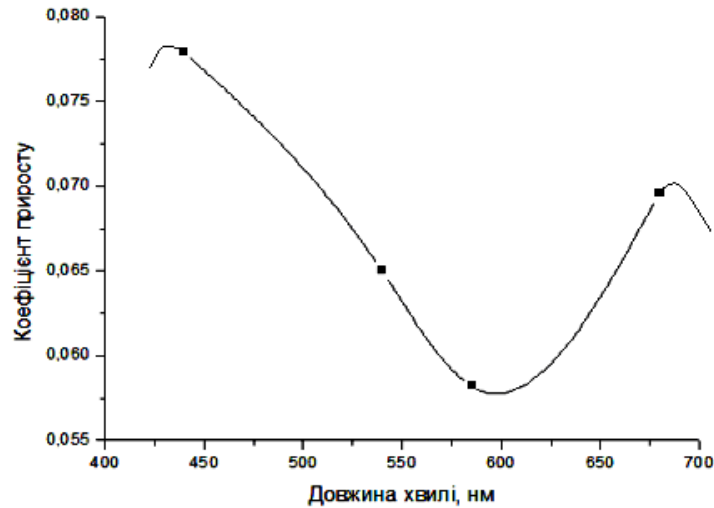


Рис. 4. Залежність коефіцієнта приросту від довжини хвилі

Завдяки цим графічним залежностям визначили коефіцієнт приросту за відповідного спектра світла як тангенс кута нахилу експериментальних прямих, зображених на рис. 3, а також записали їх у вигляді аналітичних залежностей. Відповідно для спектра залежність запишеться:

- для синього спектра: $C = C_0 e^{0,0779t}$
- для червоного спектра: $C = C_0 e^{0,0696t}$
- для зеленого спектра: $C = C_0 e^{0,0065t}$
- для жовтого спектра: $C = C_0 e^{0,0582t}$

На основі отриманих значень побудуємо графік залежності коефіцієнта приросту від довжини хвилі та отримаємо відповідну залежність (рис. 4).

$$k = 3,2 \cdot 10^{-3} \lambda + 0,0756,$$

де λ – довжина світлової хвилі.

Висновок. Вивчено вплив довжини світлової хвилі на динаміку поглинання вуглекислого газу мікродоростями. Отримано аналітичну залежність $k=f(\lambda)$ коефіцієнта приросту мікродоростей від довжини світлової хвилі.

1. *Екологія мікроорганізмів: учебник для студ. вузів / А. И. Нетрусов, Е. А. Бонч-Осмоловская, В. М. Горленко и др.; под ред. А. И. Нетрусова. – М.: Издат. центр "Академия", 2004. – 272 с.*
 2. Дячок В. В. Вивчення впливу температури на кінетику поглинання вуглекислого газу мікродоростями. / В. В. Дячок, В. Катішева, О. Б. Левко // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2015. – № 812. – С. 365–372.*
 3. Дячок В.В. Вивчення процесів масообміну під час реалізації біологічних методів очищення газових викидів від вуглекислого газу / В. В. Дячок, С. І. Гуглич, О. Б. Левко // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 787. – С. 313–319.*
 4. Дячок В.В. Вивчення процесу масообміну при перетворенні вуглекислого газу у метан біологічним методом / В. В. Дячок, О. Б. Левко* // *Екологічна безпека. – 2014. – Вип. 1. – С. 31–35.*
 5. Дячок В. В. Масообмін в біологічних процесах. / В. В. Дячок, О. Б. Левко // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2013. – № 761. – С. 289–293.*
 6. Dyachok V., Huhlych S. *Mathematical design of biological processes of complicated mass transfer Sciens and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences, III(5), ISSUE 41, 2015, P. 91–94.*
 7. Золотарьова О. К. *Перспективи використання мікродоростей у біотехнології / О. К. Золотарьова, Є. І. Шнюкова, О. О. Сиваш, Н. Ф. Михайленко; за ред. О. К. Золотарьової. – К.: Альтерпрес, 2008. – 234 с.*