

ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

В. В. Дячок, С. Т. Мандрик, С. І. Гуглич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра екології та збалансованого природокористування
dyachokvasil@gmail.com,

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИДУ ФОСФОРУ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ХЛОРОФІЛСИНТЕЗУЮЧИМИ МІКРОВОДОРОСТЯМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.142>

Досліджено вплив оксиду фосфору (P_2O_5) на ефективність поглинання вуглекислого газу (CO_2) хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*. Отримано експериментальні залежності ефективності поглинання CO_2 мікроводоростями залежно від концентрації P_2O_5 . Представлено математичну модель приросту популяції хлорофілсинтезуючих мікроводоростей типу *Chlorella* залежно від концентрації оксиду фосфору. На основі математичної моделі та отриманих експериментальних результатів дослідження побудовано графік залежності поглинання CO_2 хлорофілсинтезуючими мікроводоростями за умови присутності оксиду фосфору. Встановлено розрахункове значення оптимальної концентрації оксиду фосфору приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей.

Ключові слова: оксид фосфору (P_2O_5), *Chlorella*, хлорофілсинтезуючі мікроводорості, приріст біомаси, математична модель, оптимальна концентрація.

Вступ

Однією з найважливіших екологічних проблем ХХІ століття є зміна загальнопланетарного клімату. За останні десятиліття в результаті людської діяльності концентрація газів, що утворюють парниковий ефект в атмосфері, зростає. Це призводить до руйнівних наслідків для планети Земля і робить проблему зміни клімату однією з найважливіших у сфері охорони навколишнього середовища. Існує багато способів для вирішення цієї проблеми, одна із них – зменшення концентрації CO_2 із залученням біологічних методів очищення промислових газових викидів із використанням фотосинтетичних властивостей мікроводоростей.

Основним джерелом вуглекислого газу (CO_2) є спалювання палива: твердого, рідкого чи газоподібного. А відповідно супутніми продуктами спалювання є SO_2 , N_xO_y та P_2O_5 . Безумовно, присутність цих газів впливатиме на ефективність поглинання CO_2 хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*. Тому важливо дослідити вплив оксиду фосфору (P_2O_5) на

ефективність поглинання вуглекислого газу (CO_2) хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*.

Серед відомих методів очищення біологічний метод має низку істотних переваг. Завдяки здатності мікроорганізмів адаптуватися у несприятливих умовах, наприклад, високих концентрацій та токсичності, складній суміші забруднювальних речовин, цей метод очищення можна визнати найефективнішим та найбезпечнішим.

Вплив оксиду сірки (SO_2) та оксидів азоту (N_xO_y) ми вже дослідили та описали у наших попередніх статтях [1, 2]. У літературі міститься мало інформації про вплив оксиду фосфору на ефективність приросту біомаси мікроводоростей. Тому важливо дослідити вплив оксиду фосфору на фотосинтез хлорофілсинтезуючих мікроводоростей.

Мета роботи полягає у вивченні впливу оксиду фосфору (P_2O_5) на ефективність поглинання вуглекислого газу (CO_2) хлорофілсинтезуючими мікроводоростями у водному середовищі.

Матеріали та методи досліджень

Фотосинтез мікрободоростей – це не лише поглинання вуглекислого газу, а передусім сукупність процесів поглинання та засвоєння необхідних для життєдіяльності клітин хімічних елементів у формі іонів неорганічних солей. Найважливішим компонентом мінерального живлення є неорганічний вуглець, який надходить до живильного розчину внаслідок барботування середовища повітрям із додаванням живильних середовищ. Елементами мінерального живлення мікрободоростей є азот, калій, фосфор та інші макро- і мікроелементи, які поглинаються всією клітинною поверхнею мікрободоростей, що надходить до неї у вигляді аніонів та катіонів [3]. Фосфор поглинається клітинами мікрободоростей у вигляді аніону $H_2PO_4^-$.

Механізм транспорту CO_2 та P_2O_5 в клітину мікрободоростей умовно поділяється на такі етапи:

- перехід оксидів CO_2 та P_2O_5 із газового середовища у рідину;
- підведення CO_2 та P_2O_5 до поверхні колоній мікрободоростей;
- дифузія оксидів CO_2 та P_2O_5 в міжклітинному середовищі колоній мікрободоростей до поверхні клітин;
- дифузія CO_2 та P_2O_5 через пористу оболонку клітини мікрободоростей;
- метаболізм оксидів CO_2 та P_2O_5 в об'ємі клітини.

Перехід оксидів із газового середовища у рідину передбачає існування біля межі поділу фаз примезових плівок, в яких маса переноситься виключно завдяки молекулярній дифузії [4].

Процес описується рівнянням:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{m}{\beta_2}}, \quad (1)$$

де k – коефіцієнт масопереносу; m – коефіцієнт розподілу; β_1 – коефіцієнт масовіддачі від газу до поверхні поділу; β_2 – коефіцієнт масовіддачі від плівки у воду.

Наступний етап підведення до поверхні біомаси колоній мікрободоростей, кількісно цей процес можна оцінити рівнянням масовіддачі:

$$\frac{dM}{dt} = \beta F(C - C_T), \quad (2)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі; M – маса CO_2 , що перейшла з об'єму розчину до поверхні мікрободорості; τ – час; F – площа поверхні масообміну; $C; C_T$ – концентрація CO_2 у розчині і CO_2 біля поверхні колоній мікрободоростей.

Основою сучасної стратегії кінетичного дослідження і опису біологічних процесів, ускладнених масопереносом, є роздільне кількісне вивчення впливу кінетичних і дифузійних факторів та пошук такого режиму проведення процесу, коли вплив масопереносу незначний або може бути знехтуваний [5].

Подальший етап механізму транспорту CO_2 та P_2O_5 в клітину мікрободоростей – дифузія у міжклітинному просторі до поверхні мікрободорості. Газоподібні субстрати, розчинені в рідкій фазі, проникають в клітину шляхом дифузійного переносу до клітинної стінки з подальшим транспортом всередину клітини крізь мембрану.

Процес кількісно описується за допомогою рівняння (3):

$$D_m = m D_1, \quad (3)$$

де m – коефіцієнт, що визначає пористість колоній мікрободоростей і показує відношення міжклітинного об'єму до об'єму колоній мікрободоростей; D_m – коефіцієнт дифузії CO_2 та P_2O_5 у міжклітинному просторі колоній мікрободорості; D_1 – коефіцієнт дифузії CO_2 та P_2O_5 у воді.

Наступний етап – дифузія крізь пористу оболонку клітин колоній мікрободоростей. Цей процес може бути не лише активним, але і пасивним. Пасивний транспорт можна описати такою формулою:

$$\gamma = -D \text{grad } C_1, \quad (4)$$

де γ – стаціонарний потік оксидів CO_2 та P_2O_5 ; C_1 – концентрація оксидів CO_2 та P_2O_5 в об'ємі розчину; D – коефіцієнт дифузії CO_2 та P_2O_5

Процес дифузії крізь пори стінки переважно визначається товщиною і пористістю клітинної мембрани мікрободоростей. Процес дифузії крізь мембрани різних типів обумовлюється через градієнт концентрації з обидвох боків мембрани і визначається рівнянням:

$$M = K_0 F \Delta C; \quad (5)$$

де M – кількість дифундованої речовини, K_0 – коефіцієнт швидкості переносу, F – площа, ΔC – середньологарифмічна різниця концентрацій.

Активний процес описують рівнянням Міхаеліса–Ментена, яке характеризує ферментативний транспорт CO_2 та P_2O_5 у внутрішній об'єм клітини та протікання біохімічних реакції у внутрішньому об'ємі клітин. Аналітичний вираз має вигляд:

$$U = \frac{U_{\max} [S]}{k_{\max} + [S]}, \quad (6)$$

де U_{\max} – максимальна швидкість утворення продукту; k_m – константа Міхаеліса–Ментена; $[S]$ – концентрація субстрату.

Завершальним етапом механізму транспорту CO_2 та P_2O_5 в клітину мікродоростей є метаболізм оксидів в об'ємі клітини.

Шлях дифузії закінчується в хлоропластах, де CO_2 приєднується до акцептора:

$$\frac{dC}{dt} = k[C_{\text{CO}_2}] \cdot [C_{\text{H}_2\text{O}}]; \quad (7)$$

Рівняння хімічної кінетики (рівняння Арреніуса):

$$k = a \cdot \exp \frac{E}{RT}. \quad (8)$$

Це рівняння показує залежність константи швидкості хімічної реакції k від температури T ; E – енергія активації; R – газова стала. Тому експериментальні дослідження слід проводити за постійного значення температури.

Отож, за правилом адитивності сумарний опір масопередачі у процесах біологічного очищення газових викидів від CO_2 хлорофілсинтезуючими водоростями має такий вигляд:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_1 + \beta_2} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_0}. \quad (9)$$

де K – коефіцієнт масопередачі; β_1 – коефіцієнт масовіддачі від газу до поверхні поділу; β_2 – коефіцієнт масовіддачі від поверхні поділу в основний об'єм розчину культивування; k_m – коефіцієнт масопровідності в міжклітинному просторі; k_c – коефіцієнт масопереносу через клітинну оболонку; k_0 – константа швидкості біохімічної реакції.

Результати досліджень та їх обговорення

У процесі виконання експериментального дослідження об'єктом лабораторних досліджень був процес поглинання вуглекислого газу культурою зелених мікродоростей – *Chlorella* – за присутності оксиду фосфору у водному середовищі. Для даного дослідження у водний

розчин стандартним живильним середовищем, додано культуру мікродоростей – *Chlorella*. Її культивували протягом 11 діб у шести фотобіореакторах об'ємом 1 дм³. Живильні речовини – вуглекислий газ та елементи мінерального живлення – клітини мікродорості отримують безпосередньо з навколишнього рідкого середовища, засвоюючи їх всією своєю поверхнею. На час проведення даного дослідження температуру підтримували в межах $t=30^\circ\text{C}$, для досягнення максимально сприятливих умов культивування.

При барботуванні P_2O_5 у водному середовищі утворюється фосфорна кислота, а тому засвоєння фосфору мікродоростями здійснюється у вигляді аніону H_2PO_4^- . Для дослідження впливу оксиду фосфору на приріст хлорофілсинтезуючих мікродоростей у першу ємкість було додано аніон H_2PO_4^- з концентрацією 0,02 мг/м³, у другу – 0,04 мг/м³, у третю – 0,06 мг/м³, у четверту – 0,08 мг/м³, у п'яту – 0,1 мг/м³.

Приріст біомаси хлорофілсинтезуючих мікродоростей за таких умов визначали фотоколориметричним методом із використанням синього світлофільтра згідно із законом Бугера–Ламберта–Бера. Оскільки оптична густина пропорційна до концентрації, одержані експериментальні дані накопичення біомаси мікродоростей залежно від часу в межах досліджуваної концентрації H_2PO_4^- відповідають значенням оптичних густин.

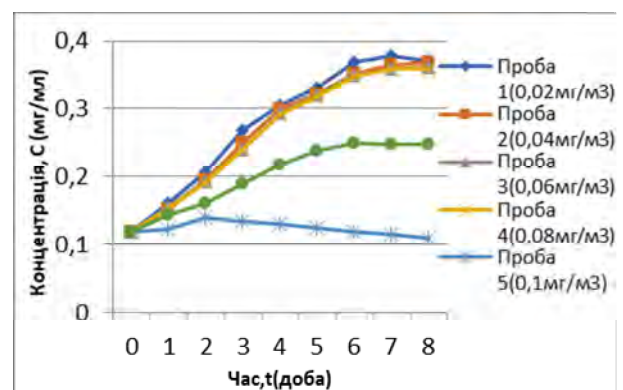


Рис. 1. Залежність зміни концентрації клітин мікродоростей в часі при відповідних концентраціях аніону H_2PO_4^-

За зміною концентрації клітин (числа клітин в одиниці об'єму суспензії) чи густиною мікроорганізмів (суха маса мікроорганізмів в одиниці об'єму суспензії) визначали швидкість приросту мікродоростей.

На основі результатів експериментальних даних та розрахункових величин отримано графічні залежності зміни концентрації клітин мікроводоростей від часу при відповідних концентраціях оксиду фосфору в розчині за умов їх одноразового введення (рис. 1).

Аналізуючи дані (рис. 1), слід зазначити, що збільшення концентрації клітин мікроводоростей суттєво залежить від концентрації оксиду фосфору (P_2O_5) порівняно з контролем, куди не було додано аніон $H_2PO_4^-$. Так, приріст мікроводоростей у рідкому середовищі, яке добре перемішується, змінюється в часі залежно від концентрації $H_2PO_4^-$.

Із зростанням концентрації $H_2PO_4^-$ збільшується приріст клітин мікроводоростей, але до певного значення. Як видно на рис. 1 5 проба на перший та другий день поводить себе так само, як інші, тобто зростає, а з третього дня починається спад впродовж решти днів експериментального дослідження. Водночас спостерігається збільшення маси клітин мікроводоростей у контрольній ємності, яка не зазнала впливу аніону $H_2PO_4^-$. Це говорить про те, що ми додали згубну дозу $H_2PO_4^-$ для приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей типу *Chlorella*.

Визначальним параметром, який характеризує приріст мікроводоростей δ_k , є питома швидкість приросту:

$$\delta_k = \delta C / C \times \delta t, \quad (10)$$

де C – концентрація мікроводоростей, δ_k – питома швидкість росту або коефіцієнт питомого приросту (s^{-1}).

Також коефіцієнт приросту може бути визначений за рівнянням:

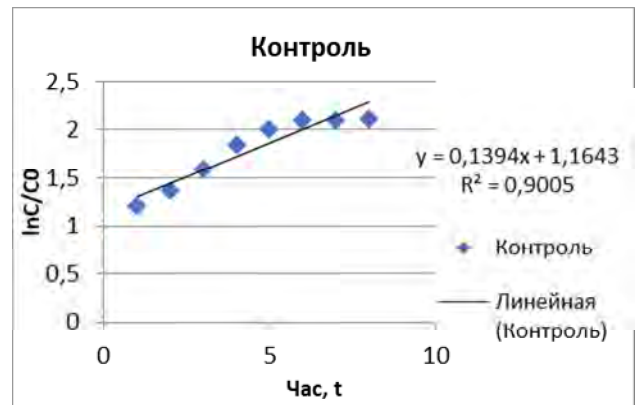
$$\delta C / \delta t = k \times C \quad (11)$$

Згідно з рівнянням, коефіцієнт приросту характеризує відносний приріст густини мікроводоростей за одиницю часу. Якщо протягом певного часу δk залишається незмінним, то такий приріст називається експоненціальним, а відповідний йому проміжок часу – експоненційною фазою приросту.

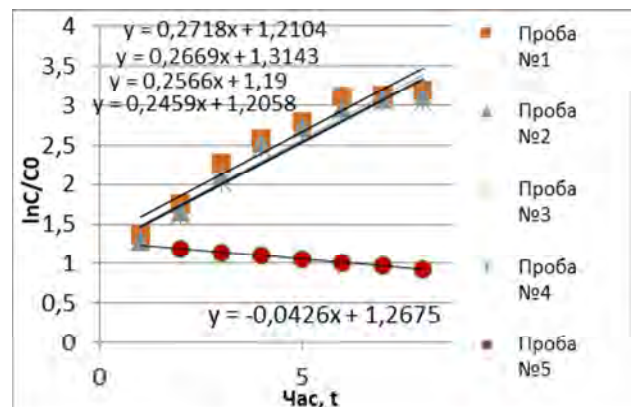
Проінтегрувавши рівняння (11), постійну інтегрування знаходимо за умови, що в початковий момент часу $t=0$ наявна вихідна густина клітин мікроводоростей C_0 .

$$C = C_0 \times \exp(kt). \quad (12)$$

Оскільки логарифмічна залежність концентрації клітин мікроводоростей від часу в період експоненційного приросту є лінійною залежністю, то це дає можливість визначити коефіцієнт приросту k як тангенс кута нахилу експериментальної прямої. Тому, підставивши експериментальні дані до рівняння (12), отримаємо залежності $\ln C = f(t)$, які зображені на рис. 2, а, б.



а



б

Рис. 2. Залежність зміни логарифму концентрації суспензії клітин мікроводоростей від часу: а – контроль; б – за відповідних концентрацій $H_2PO_4^-$

Користуючись прямими, одержаними за графіками, визначаємо коефіцієнт приросту k . Отримані залежності дозволяють визначити коефіцієнт приросту k як тангенс кута нахилу експериментальних прямих. Оскільки в контрольній ємності збільшується приріст біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта приросту додатне, $k = 0,1394 s^{-1}$ (рис. 2, а). Значення коефіцієнта приросту k за відповідних кон-

центрацій аніону $H_2PO_4^-$ наведено в табл. 1. Оскільки в 1–4 пробах спостерігається збільшення приросту біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта приросту додатне. У випадку п'ятої проби, коли концентрація $H_2PO_4^-$ $k = 0,1$ мг/м³, зменшується приріст біомаси мікроводоростей, тому значення коефіцієнта приросту k – від'ємне.

Таблиця 1

**Значення коефіцієнта приросту k
за відповідних концентрацій аніону $H_2PO_4^-$**

Проба	Коефіцієнт приросту k с ⁻¹	Концентрація $H_2PO_4^-$ мг/м ³
Контроль	0,1394	0
Проба № 1	0,2669	0,02
Проба № 2	0,2718	0,04
Проба № 3	0,2566	0,06
Проба № 4	0,2459	0,08
Проба № 5	-0,0426	0,1

Використовуючи математичне формулювання моделі приросту біомаси мікроводоростей, яке було представлено у попередніх роботах, знаходимо оптимальне значення концентрації оксиду фосфору (P_2O_5) для приросту біомаси хлорофілсинтезуючих мікроводоростей типу Chlorella.

$$x_{max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_1 - k_2} = \frac{\ln(-0,0426) - \ln 0,2425}{(0,2425 - 0,0426)} = 0,061 \text{ мг} / \text{м}^3.$$

Для перевірки адекватності математичної моделі і отриманого її розв'язку будуємо графік залежності концентрації $H_2PO_4^-$ від коефіцієнта приросту k (рис. 3).

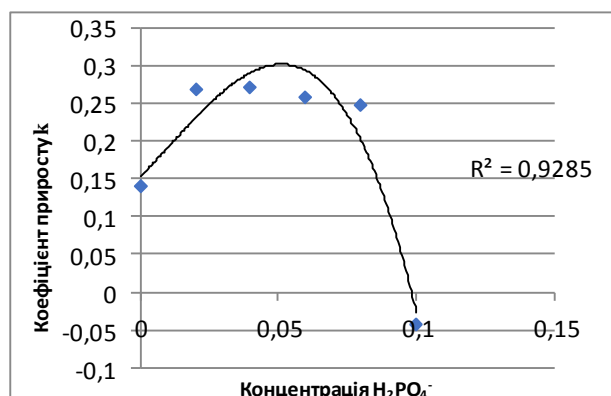


Рис. 3. Залежність концентрації $H_2PO_4^-$ від коефіцієнта приросту k

З рис. 3 видно, що максимального приросту концентрації мікроводоростей досягають за концентрації $H_2PO_4^- \approx 0,06$ мг/м³. Це означає, що математична модель доволі точно підібрана та влучно описує перебіг досліджуваного процесу, а її розв'язок дасть змогу проектувати обладнання для поглинання парникових газів за умови присутності $H_2PO_4^-$.

Висновки

Наведено результати експериментальних досліджень ефективності приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей типу Chlorella залежно від концентрації оксиду фосфору. Визначено швидкість приросту популяції мікроводоростей залежно від часу. Також експериментально визначено оптимальну концентрацію оксиду фосфору для приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей. Наведено математичну модель опису приросту популяції мікроводоростей типу Chlorella залежно від концентрації оксиду фосфору. На основі отриманих експериментальних результатів та математичної моделі побудовано графік залежності приросту концентрації мікроводоростей типу Chlorella від концентрації $H_2PO_4^-$.

Література

1. Дячок В. В. Дослідження впливу оксидів нітрогену на швидкість поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями у водному середовищі / В. В. Дячок, С. Т. Мандрик, В. В. Катишева, С. І. Гуглич // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. 2018. Т. 886. С. 171-176.
2. Дячок В. В. Інгібітори та активатори процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями / В. В. Дячок, В. В. Катишева, С. І. Гуглич, С. Т. Мандрик // *Наукові праці ОНАХТ*. Одеса, 2018. Т. 82. Вип. 1. С. 77-82.
3. 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.
4. S. Chiu, C. Kao, at all. Microalgal biomass production and on-site bioremediation of carbon dioxide, nitrogen oxide and sulfur dioxide from flue gas using Chlorella sp. culture. / *Bioresour. Technol.* 2011. No. 102. С. 9135-9142.
5. S. Chiu, C. Kao, at all. Utilization of carbon dioxide in industrial flue gases for the cultivation of microalga Chlorella / *Bioresource Technology*. 2014. No. 166. С. 485-493.

V. V. Dyachok, S. T. Mandryk, S. I. Huhlych

Lviv Polytechnic National University

Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

**INVESTIGATION OF THE IMPACT OF PHOSPHORUS OXIDE
ON THE CARBON DIOXIDE UPTAKE RATE BY CHLOROPHYLL-PRODUCING MICROALGAE**

The effect of phosphorus oxide on the efficiency of absorption of carbon dioxide (CO₂) by chlorophyll-producing microalgae of the *Chlorella* type was studied. The experimental dependence of absorption of CO₂ by microalgae depending on the concentration of a phosphorus oxide was obtained. A mathematical model for describing the growth of a population of chlorophyll-producing microalgae of the *Chlorella* type, depending on the concentration of phosphorus oxide, is presented. On the basis of the decision of the mathematical model and the experimental results obtained graph of the dependence of absorption of CO₂ by chlorophyll-producing microalgae was subject to the presence of phosphorus oxide. The calculated value of the optimum concentration of phosphorus oxide of chlorophyll-producing is established.

Key words: phosphorus oxide (P₂O₅), *Chlorella*, chlorophyllsynthesizing microalgae, biomass growth, mathematical model, optimal concentration.