

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НА КІНЕТИКУ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ МІКРОВОДОРОСТЯМИ

© Дячок В. В., Катишева В., Левко О. Б., 2015

Досліджено вплив температури на швидкість поглинання вуглекислого газу мікрободоростями. Отримано аналітичну залежність коефіцієнта приросту мікрободоростей від температури та графічну залежність швидкості поглинання вуглекислого газу від часу. Розраховано енергію активації біохімічної реакції фотосинтезу за умов проведення експерименту. Доведено ферментативний механізм процесу поглинання вуглекислого газу та приросту мікрободоростей. Встановлено оптимальні параметри очищення промислових газових викидів від вуглекислого газу біологічним методом. Запропоновано технологічну схему нарощування біомаси мікрободоростей.

Ключові слова: фотосинтез, мікрободорості, дифузія, математична модель, кінетика.

The influence of temperature on the rate of absorption of carbon dioxide by microalgae has been studied. The analytical dependency of the coefficient of microalgae growth on the temperature and the graphic dependency of the carbon dioxide absorption speed on time have been obtained. The energy of activation of the photosynthesis biochemical reaction under the experimental conditions. The fermentation mechanism of the carbon dioxide absorption and microalgae growth has been justified. The optimal parameters of purification of the industrial gas emissions from the carbon dioxide by the biological method have been defined. The technological scheme of microalgae biomass increase has been suggested.

Key words: photosynthesis, microalgae, diffusion, mathematical model, kinetics.

Постановка проблеми. Сьогодні людство змушене вирішувати значну кількість екологічних проблем, пов'язаних з антропогенним впливом на довкілля. Не є винятком негативний вплив на атмосферу великої кількості промислових викидів, зокрема вуглекислого газу. Існує велика кількість методів очищення газових викидів від вуглекислого газу у промислових масштабах, але варто пам'ятати і про фотосинтетичну активність рослинного світу, яка зменшується в результаті дедалі активнішого його знищення.

Сьогодні доведена здатність природи до поглинання вуглекислого газу з атмосфери рослинами і водоростями та його “складування” у вигляді біомаси. Хімізм цього процесу зображається реакцією: $n\text{CO}_2 + m\text{H}_2\text{O} + \text{сонячна енергія} \rightarrow \text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m + n\text{O}_2$.

Окрім цього, мікрободорості, одноклітинні, рослиноподібні організми здатні поглинати вуглекислий газ у значних кількостях та перетворювати на біомасу внаслідок процесу фотосинтезу. Ці організми мають великі переваги над звичайними наземними рослинами, подібних до верболозу, тополі або міскантусу тим, що мікрободорості мають високі темпи приросту, що сприяє швидкому перетворенню вуглекислого газу на біомасу. Вони можуть вирости в закритих системах, зберігаючи всі необхідні властивості, у яких наземні рослини не можуть розвиватися. Впровадження промислових способів поглинання вуглекислого газу методом фотосинтезу є важливим завданням сучасності. Крім технічних проблем, пов'язаних з виробництвом біомаси водоростей, потребує вирішення проблема розширення меж застосування отриманої біомаси. Сьогодні найдоцільніше переробляти біомасу на різні хімічні речовини або біопаливо. Одним із

хімічних способів використання виробленої біомаси є гідротермальна карбонізація. При цьому одержують різні вуглеводневі продукти. Інший спосіб переробки – анаеробне бродіння, в результаті чого одержують газ метан.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із способів зменшення кількості вуглекислого газу є розроблення ефективних методів вловлення із промислових викидів, серед яких біологічний є чи не найефективнішим. В літературі містяться відомості про створення так званих, “вуличних ліхтарів” – це масивні резервуари, заповнені водою і водоростями, що вдень, під сонячним світлом, активно переробляють вуглекислий газ та інші речовини, причому в колосальних кількостях. Експериментальний зразок “лампи” поглинає до однієї тонни вуглекислого газу на рік. Це у 200 разів більше, ніж за цей самий час одне дерево. Отже, такі ліхтарі цілком здатні розв’язати проблему переробки надмірної кількості вуглецевих викидів. Єдине, що у закритих неосвітлених приміщеннях фотосинтез, ясна річ, відбуватися не буде: резервуар із водоростями вимагає штучного освітлення сам, хоч і називається лампою [5].

Тобто застосування одноклітинних водоростей дає можливість реалізовувати біологічні процеси очищення газових викидів від вуглекислого газу. Тому дослідження впливу температури на швидкість поглинання вуглекислого газу мікроводоростями є актуальною задачею сьогодення..

Мета роботи полягає у вивченні впливу температури на процеси, які супроводжують поглинання вуглекислого газу із газового середовища клітинами мікроводоростей, або, інакше кажучи, у вивченні впливу температури на процеси, які супроводжують трансформацію вуглекислого газу у біомасу.

Теоретична частина. Біологічні об’єкти, як правило, дуже складні, а на процеси, що проходять у них, впливають багато факторів, які часто залежать один від одного. Найважливіші з них температура, ступінь аерації, освітленість, концентрація вуглекислого газу, вміст макро і мікроелементів, лужно-кислотний баланс і т. д. За допомогою кореляції фізико-хімічних величин з біологічними можна краще зрозуміти процеси у досліджуваному біологічному об’єкті.

Процес поглинання вуглекислого газу мікроводоростями при його барботуванні крізь водний розчин умовно можна поділити на чотири стадії:

– *перша стадія*: підведення вуглекислого газу із основного об’єму розчину до поверхні границі колоній біомаси мікроводоростей;

– *друга стадія*: дифузія вуглекислого газу в міжклітинному середовищі до поверхні клітини мікроводорості;

– *третя стадія*: дифузія (транспорт) вуглекислого газу крізь клітинну мембрану у внутрішній об’єм клітини мікроводорості. Проникнення вуглекислого газу крізь клітинну мембрану може здійснюватися внаслідок як активного, так і пасивного транспорту;

– *четверта стадія*: фотосинтез. Шлях дифузії закінчується в хлоропластах, де вуглекислий газ (CO₂) вступає в біохімічну реакцію фотосинтезу.

За правилом адитивності сумарний коефіцієнт масоперенесення - K визначається:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{l}{D_m} + \frac{d}{D_c} + \frac{1}{k}}, \quad (2)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі від основного об’єму розчину до поверхні границі колоній мікроводоростей; D_m – коефіцієнт дифузії вуглекислого газу в міжклітинному середовищі колоній мікроводоростей; l – умовний середній розмір колоній мікроводоростей; D_c – коефіцієнт дифузії вуглекислого газу крізь клітинну мембрану; d – товщина мембрани клітини мікроводорості; k – константа швидкості біохімічної реакції фотосинтезу.

Основою сучасної стратегії кінетичного дослідження і опису біологічних процесів, ускладнених масоперенесенням, є роздільне кількісне вивчення впливу кінетичних і дифузійних

факторів та пошук такого режиму проведення процесу, коли вплив масоперенесення незначний або ним можна знехтувати.

При барботуванні вуглекислого газу крізь водний розчин у фотобіореакторі підведення вуглекислого газу з основного об'єму розчину до поверхні колоній біомаси мікроводоростей є доволі інтенсивним. Тому коефіцієнт масовіддачі - β є відносно значною величиною, а оберненим його значенням (див. (2)) можемо знехтувати. Враховуючи порисність колоній мікроводоростей ($\varepsilon=0,4$), можна припустити конвективне масоперенесення вуглекислого газу в міжклітинному об'ємі колоній, а відтак, другим коефіцієнтом знаменнику виразу (2) також нехтуємо.

Крізь клітинну мембрану концентрація вуглекислого газу зменшується за лінійним законом від C_m до C_e . Швидкість транспорту вуглекислого газу крізь одиницю площі клітинної мембрани:

$$\frac{dm_{CO_2}}{dt} = u = D_c \frac{C_m - C_B}{d}. \quad (3)$$

Швидкість біохімічної реакції фотосинтезу пропорційна концентрації вуглекислого газу - C_B у внутрішньому об'ємі клітини, оскільки концентрація води у внутрішньому об'ємі клітини є значною:

$$u_p = kC_B. \quad (4)$$

В умовах стаціонарного стану кількість вуглекислого газу, що вступає в біохімічну реакцію фотосинтезу, дорівнює кількості вуглекислого газу, що проникає через клітинну мембрану у внутрішній об'єм клітини, запишеться рівністю:

$$b(C_m - C_B)_p = kC_B. \quad (5)$$

Визначивши із рівняння (4) C_B і підставивши його у рівняння (5) отримаємо вираз для визначення швидкості біохімічної реакції:

$$u_p = C_m \frac{kb}{k + b}; \quad (6)$$

Якщо швидкість біохімічної реакції більша за швидкість транспорту вуглекислого газу крізь клітинну мембрану:

$$k \gg b; \quad (7)$$

Тоді в знаменнику рівняння (6) можна знехтувати величиною - b , і швидкість біохімічної реакції дорівнюватиме:

$$u_p = bC_m; \quad (9)$$

З рівняння (9) випливає, що швидкість біохімічної реакції визначається швидкістю дифузії (транспорту) вуглекислого газу крізь клітинну мембрану (дифузійна кінетика).

Якщо ж швидкість біохімічної реакції буде значно меншою від швидкості транспорту вуглекислого газу крізь клітинну оболонку:

$$k \ll b, \quad (10)$$

то в рівнянні (6) можна знехтувати величиною - k - тоді швидкість біохімічної реакції дорівнюватиме:

$$u_p = kC_m. \quad (11)$$

Тобто швидкість біохімічної реакції визначається швидкістю взаємодії вуглекислого газу та води.

Коли швидкість біохімічної реакції визначається швидкістю дифузії, то для інтенсифікації процесу загалом доцільно застосовувати перемішування, тобто інтенсифікувати гідродинаміку. Якщо швидкість біохімічної реакції залежить від швидкості хімічної взаємодії, то, очевидно, інтенсифікація гідродинаміки не дасть бажаних результатів.

У цьому випадку слід підвищувати температуру. На дифузійну кінетику підвищення температури впливає значно менше, ніж на швидкість біохімічної реакції. З підвищенням температури збільшується кінетична енергія молекул, що дифундують, і зменшується в'язкість середовища, в якому відбувається дифузія.

Для біологічних процесів, швидкість яких залежить від швидкості біохімічної реакції, залежність її від температури описується рівнянням:

$$u = kC^m e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (12)$$

де E – енергія активації; μ – молекулярність реакції; C – концентрація реагуючих речовин; k – константа швидкості хімічної реакції.

Залежність константи швидкості хімічної реакції – k від температури – T описується рівнянням:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (13)$$

Прологарифмувавши рівняння (13), отримуємо:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,3RT} = \lg k - \frac{E}{4,575T} \quad (14)$$

Позначивши $\lg k$ через B , а $\frac{E}{4,575}$ через A , отримуємо вираз:

$$\lg k = B - \frac{A}{T}, \quad (15)$$

відомий як рівняння Арреніуса. Величини A і B є константами цієї біохімічної реакції. Якщо за експериментальними даними побудувати графік залежності, $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, тоді ця залежність опишеться прямою лінією, тангенс кута нахилу якої дасть змогу визначити величину – A . Визначаємо енергію активації:

$$E = 4,575A = 4,575tga. \quad (16)$$

Експериментальна частина. Експериментальні дослідження проводились у трьох фотобіореакторах. Апаратурне оформлення досліджень забезпечувало достатню кількість вуглекислого газу мікрководоростям у всьому об'ємі фотобіореактора. Організація перемішування та освітлення за допомогою сонячної енергії сприяє інтенсифікації процесів поглинання вуглекислого газу, що супроводжувалось зростанням кількості клітин мікрководоростей (біомаси). Температура середовища культивування становила (20 ± 1) °C, (28 ± 1) °C, (35 ± 1) °C при денному освітленні. рН середовища – 6,5. Відбирали біомасу водоростей протягом семи діб із встановленим інтервалом. Визначення концентрації біомаси водоростей проводили фотоколориметричним методом.

В основу процесів обміну клітини з середовищем і внутрішнього метаболізму покладено складний ряд організованих певним чином у просторі і часі біохімічних реакцій. У результаті цих перетворень змінюються концентрації цільових речовин, кількість окремих клітин, біомаса мікрководоростей та інші величини. Математичну модель, що описує залежність зміни концентрації клітин у середовищі культивування від часу $N=N(t)$, наведено у роботі [1].

Результати кінетики експериментальних досліджень приросту біомаси мікрководоростей наведено на рис. 1. Це є типові 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 лаг-фазу, лінійну фазу, стаціонарну фазу, фази осідання культури (рис. 1).

Як видно з рис. 1, кінетика приросту суттєво залежить від температури. Отримані експериментальні криві дослідження кінетики добре описуються рівнянням

$$N = N_0 e^{-k_M t}, \quad (17)$$

де N_0 – концентрація клітин у початковий момент часу $t=0$; k_M – коефіцієнт приросту біомаси мікрководоростей.

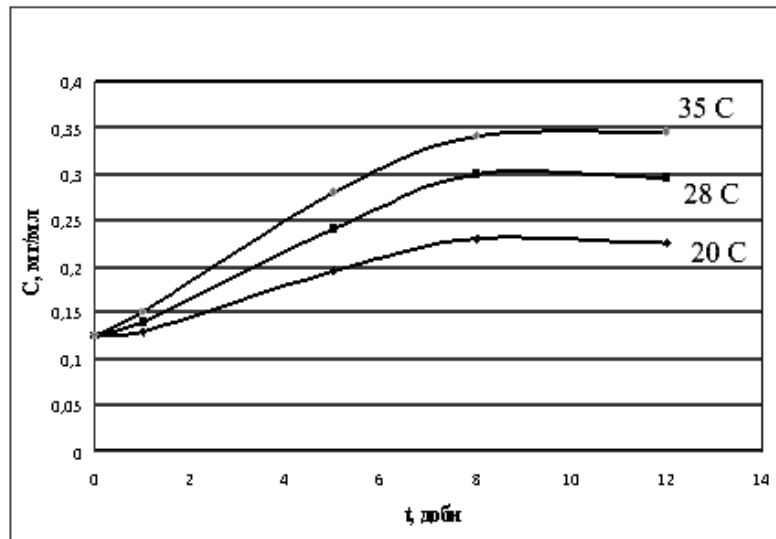


Рис. 1. Кінетичні криві приросту концентрації мікробдоростей

Транспорт вуглекислого газу крізь клітинну мембрану та біохімічна реакція фотосинтезу супроводжуються процесом приросту біомаси. Приріст біомаси пропорційний кількості поглинутого вуглекислого газу (CO_2):

$$\frac{dN}{dt} \sim \frac{dM}{dt} \sim \frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt}, \quad (18)$$

де $\frac{dN}{dt}$ – швидкість приросту клітин мікробдоростей у середовищі; $\frac{dM}{dt}$ – швидкість приросту біомаси мікробдоростей у середовищі; $\frac{dm_{\text{CO}_2}}{dt}$ – швидкість поглинання вуглекислого газу.

Отже, сумарне значення коефіцієнту масоперенесення - K пропорційне сумі цих двох величин знаменника рівняння (2), тобто коефіцієнту приросту біомаси - k_M :

$$k_M \sim K. \quad (19)$$

Рівняння (17) у логарифмічних координатах описує пряму лінію, тангенс кута нахилу якої дозволяє визначити коефіцієнт приросту – k_M . Результати перетворень зображено на рис. 2.

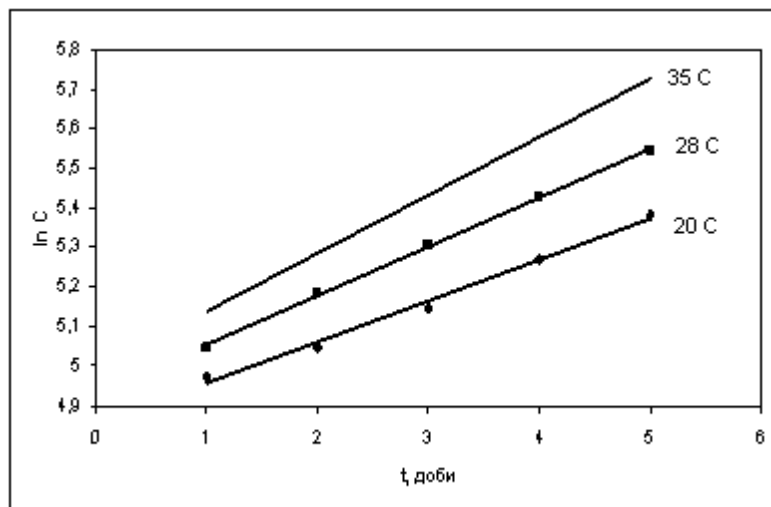


Рис. 2. Кінетичні криві приросту концентрації мікробдоростей у логарифмічних координатах

Коефіцієнт приросту за досліджуваних температур становив $k_{20}=0.10$ доба⁻¹; $k_{28}=0.12$ доба⁻¹; $k_{35}=0.15$ доба⁻¹ відповідно. Аналітична залежність коефіцієнта приросту мікробіодоростей від температури має вигляд (рис. 3):

$$k_M = 0,058 \exp 0,027T; \quad (20)$$

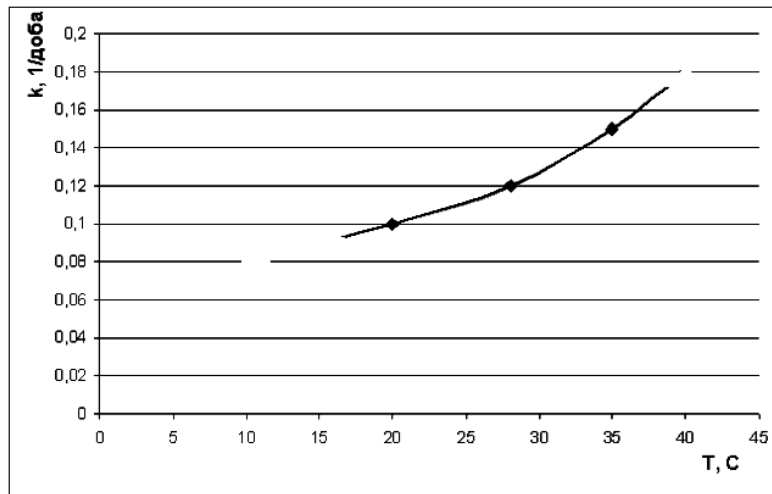


Рис. 3. Залежність коефіцієнта приросту – k мікробіодоростей від температури – $T^{\circ}C$

Енергія активація становить $E=4,57$ кДж/моль.

На рис. 4 наведено залежність швидкості приросту біомаси мікробіодоростей від часу. Як видно з рисунка, на швидкість суттєво впливає температура. Максимального значення досягають при температурі $36^{\circ}C$ за дві доби (рис. 4). За інших температур швидкість асимптотично наближається до максимальної, що свідчить про ферментативний механізм досліджуваного процесу. Швидкість приросту біомаси залежить не лише від концентрації субстрату (вуглекислого газу), а і від кількості ферментів. При стаціонарному наборі ферментів приріст біомаси є постійним, що і видно з рис. 4. В цьому випадку кінетика ферментативних реакції описується рівнянням Міхаеліса–Ментена.

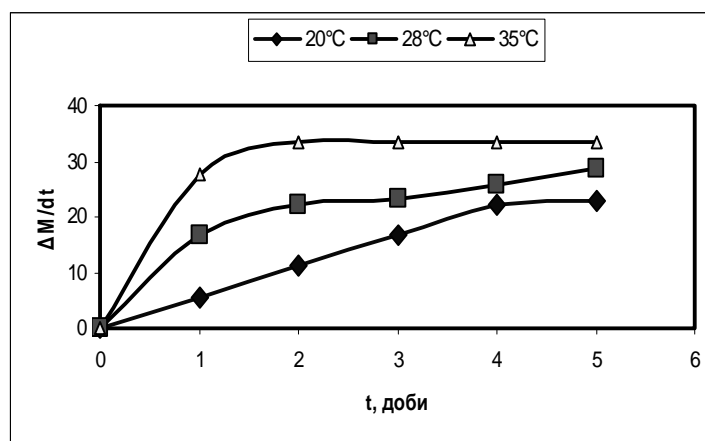


Рис. 4. Швидкість приросту біомаси від часу

Висновок. Вивчено вплив температури на швидкість поглинання вуглекислого газу мікробіодоростями. Отримано аналітичну залежність, $k=f(T)$, коефіцієнта приросту мікробіодоростей від температури. Розраховано енергію активації біохімічної реакції фотосинтезу за умов

проведення експерименту. Доведено ферментативний механізм процесу поглинання вуглекислого газу та приросту мікробіодоростей.

1. *Экология микроорганизмов: учебник для студ. вузов / 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. *Сухарев С. М., Чундак С. Ю., Сухарева О. Ю. Техноэкология та охорона навколишнього середовища. – Львів: Новий світ-2000, 2004. – 254 с.* 3. *Davey M. E., O’Toole G. A. Microbial Biofilms: from Ecology to Molecular Genetics // Microbiology and molecular biology reviews. – 2000 – V. 64, № 4. – P. 847–867.* 4. *Теннер Е. З., Шильникова В. К., Переверзева Г. И. Практикум по микро-биологии. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.* 5. <http://ubr.ua/uk/tv/tehnologii/htarvodorostiah-poglina>. 6. *Запольський А. К., Салюк А. І. Основи екології. – К.: Вища школа, 2001. – 358 с.: іл.* 7. *Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 448 с.* 8. http://24tv.ua/news/newsVideo.dovodorosti_mozhut_vryatuvati_zemlyu_vid_globalnogo_poteplinnya&objectId=61. 9. <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/012/i1199e/i1199e0.pdf> 10. *Родионов А. И., Кузнецов Ю. П., Соловьев Г. С. Защита биосферы от промышленных выбросов. – М.: Химия, Колос, 2005. – 392 с.: ил.* 11. *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.* 12. *V. Dyachok, R. Dyachok, N. Ilkiv. Mathematical model of massreturn from lamina of the leaf into extractant. Chemistry & chemical technology 2015. – Vol. 9, №1. P. 107–110.*