



В. В. Дячок, С. Т. Мандрик

Національний університет "Львівська політехніка", м. Львів, Україна

ВПЛИВ ОКСИДІВ АЗОТУ НА ДИНАМІКУ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ХЛОРОФІЛСИНТЕЗУЮЧИМИ МІКРОВОДОРОСТЯМИ ЗА ПРИСУТНОСТІ ОКСИДУ СУЛЬФУРУ

Проблема глобальної зміни клімату зумовлена невинним зростанням концентрації парникових газів в атмосфері. Основна кількість викидів парникових газів утворюється внаслідок спалювання палива – твердого, рідкого чи газоподібного. Основним парниковим газом, який викидається в атмосферу є вуглекислий газ CO_2 . Тому зменшення вмісту вуглекислого газу в атмосфері є головним завданням екологічної спільноти сьогодення. У процесі спалювання палива утворюються, окрім вуглекислого CO_2 , супутні парникові гази, такі як: оксиди азоту N_xO_y та оксид сульфуру (SO_2). У реальних умовах індивідуальної дії компонентів, які впливають на поглинання вуглекислого газу, не буває, тому важливо досліджувати сумарний вплив оксидів азоту (N_xO_y) та оксиду сульфуру (SO_2) на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*. Розглянуто пригнічення ефекту інгібування оксидом сульфуру SO_2 активатором оксидів азоту N_xO_y процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. Представлено експериментальні залежності динаміки поглинання CO_2 мікроводоростями за критичної концентрації інгібітора SO_2 у присутності активатора N_xO_y . Побудовано математичну модель приросту популяції мікроводоростей типу *Chlorella* залежно від концентрації активатора оксидів азоту за умови постійної концентрації інгібітора оксиду сульфуру. Встановлено оптимальне значення концентрації активатора N_xO_y у присутності найменшої критичної концентрації інгібітора SO_2 .

Ключові слова: вуглекислий газ CO_2 ; оксиди азоту N_xO_y ; оксид сульфуру SO_2 ; мікроводорості; інгібітори та активатори; математична модель.

Вступ. Глобальне потепління, яке спричинене збільшенням концентрації парникових газів в атмосфері, викликає серйозне занепокоєння і привертає дедалі більшу увагу, оскільки природні джерела викопного палива шоразу активніше експлуатуються. Зменшення викидів парникових газів є важливою міжнародною проблемою в наукових і екологічних спільнотах та навіть у міжнародній економіці та політиці. Вуглекислий газ (CO_2) є одним з основних парникових газів, що викидаються в атмосферу. Отже, зменшення викидів CO_2 за експлуатації технологій біологічних методів очищення є важливим завданням екологічної спільноти сьогодення (Globalne rotepinnia, 2017).

Усі процеси у живій природі відбуваються винятково ферментативним методом. Тому перетворення зарудновальних речовин у внутрішньому об'ємі клітини мікроводорості відбувається завдяки дії ферментів (Makarov & Pobedimskiy, 1990). Ферменти – це каталізатори, активність яких може бути регульована. Більшість

ферментів можуть зв'язуватися з малими молекулами, які мають назву модифікатори (ефектори) і можуть змінювати ферментативну активність. До них належать інгібітори – сполуки, які гальмують активність ферменту, – та активатори – сполуки, які збільшують ферментативну активність. Відповідно результат дії інгібіторів має назву інгібування, активаторів – активація (Poltorak & Chuhgray, 1972). У нашому випадку активатором процесу поглинання вуглекислого газу (CO_2) хлорофілсинтезуючими мікроводоростями є оксиди азоту (N_xO_y), а інгібітором – оксид сульфуру (SO_2).

Об'єктом дослідження є явище поглинання парникових газів культурою хлорофілсинтезуючих мікроводоростей.

Предмет дослідження – вплив оксидів азоту та оксиду сульфуру на динаміку поглинання парникових газів хлорофілсинтезуючими мікроводоростями.

Мета роботи полягає у вивченні явища інактивування оксидами нітрогену, інгібуючого впливу оксиду

Інформація про авторів:

Дячок Василь Володимирович, д-р техн. наук, професор, кафедра екології та збалансованого природокористування.

Email: dyachokvasil@gmail.com

Мандрик Соломія Тарасівна, аспірант, кафедра екології та збалансованого природокористування.

Email: solomiia.mandryk@ukr.net

Цитування за ДСТУ: Дячок В. В., Мандрик С. Т. Вплив оксидів азоту на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями за присутності оксиду сульфуру. Науковий вісник НЛТУ України. 2019, т. 29, № 9. С. 46–49.

Citation APA: Dyachok, V. V., & Mandryk, S. T. (2019). Influence of nitrogen oxides on the dynamics of carbon dioxide absorption by chlorophyll-producing microalgae in the presence of sulfur oxide. *Scientific Bulletin of UNFU*, 29(9), 46–49.

<https://doi.org/10.36930/40290908>

сульфуру на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями.

Завдання дослідження полягає у встановленні оптимального співвідношення концентрацій активатора N_xO_y та інгібітора SO_2 , за яких поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями стає найефективнішим.

Наукова новизна дослідження – розроблено метод, який дає змогу встановити значення співвідношення концентрацій інгібітора SO_2 та активатора N_xO_y для досягнення оптимальної динаміки поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями, визначено значення коефіцієнтів приросту біомаси мікрободоростей за певних значень концентрацій інгібітору та активатора.

Практична значущість отриманих результатів полягає в тому, що розглянуто можливість поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями за присутності оксиду сульфуру, а визначені значення коефіцієнтів приросту біомаси мікрободоростей дають змогу прогнозувати обладнання для проектування технологічної схеми очищення газових викидів від вуглекислого газу.

Аналіз літературних джерел. Біологічну фіксацію CO_2 за допомогою хлорофілсинтезуючих мікрободоростей типу *Chlorella* розглядають як потенційну тактику не тільки зменшити викиди вуглекислого газу, але й отримати біомасу мікрободоростей з високим вмістом ліпідів (джерело регенеративної енергії). Включення CO_2 в компоненти запасу енергії в біомасі, такі як вуглеводи і ліпіди, базується на фотосинтезі та фіксації CO_2 , що є найбільш перспективним способом для вловлення вуглекислого газу з газових викидів (Dyachok et al., 2017).

Індивідуальний вплив оксиду сульфуру (SO_2), як інгібітора, та оксидів азоту (N_xO_y), як активатора, на динаміку поглинання вуглекислого газу (CO_2) ми вже дослідили та описали у наших попередніх статтях (Diachok et al., 2017; Dyachok & Mandryk, 2018). Загалом у літературі не міститься інформації про одночасний вплив SO_2 і N_xO_y на ефективність поглинання CO_2 . Тому важливо дослідити одночасний вплив інгібітора SO_2 та активатора N_xO_y на динаміку поглинання вуглекислого газу CO_2 хлорофілсинтезуючими мікрободоростями типу *Chlorella*.

Матеріал і методи дослідження. Для дослідження впливу активування та інгібування на динаміку поглинання вуглекислого газу використовували мікрободорості – *Chlorella vulgaris*. Її культивували протягом 11 діб у шести фотобіореакторах об'ємом 1 дм³. Живильні речовини – вуглекислий газ та елементи мінерального живлення клітини мікрободорості отримують безпосередньо з навколишнього рідкого середовища, засвоюючи їх усією своєю поверхнею. На час виконання цього дослідження температуру підтримували в межах $t = 30$ °C для досягнення максимально сприятливих умов культивування. Так, як оксиди N_xO_y , та SO_2 засвоюються мікрободоростями у вигляді аніонів NO_3 , HSO_3 , тому вплив їх на приріст хлорофілсинтезуючих мікрободоростей вивчали за різних значень концентрації активатора за постійної концентрації інгібітора. Значення критичної концентрації інгібітора встановили експериментальним шляхом і матеріали навели в роботі (Diachok & Katysheva, 2018).

У перший фотобіореактор ми додали лише аніон HSO_3 з концентрацією 1000 мг/м³ для того, щоб переконалися в тому, що оксид сульфуру є інгібітором приросту хлорофілсинтезуючих мікрободоростей. У другий фотобіореактор добавляли аніон HSO_3 з концентрацією 1000 мг/м³ та аніон NO_3 з концентрацією 8,6 мг/м³; у третій – HSO_3 (1000 мг/м³), NO_3 (17,2 мг/м³); у четвертий – HSO_3 (1000 мг/м³), NO_3 (25,8 мг/м³); у п'ятий – HSO_3 (1000 мг/м³), NO_3 (34,4 мг/м³). Тобто у всі проби було додано однакову кількість аніону інгібітора HSO_3 та різну кількість аніону активатора NO_3 . Відповідно контрольний розчин не містив жодних домішок аніонів, окрім живильного середовища, аналогічного іншим пробам у процесі дослідження.

Приріст біомаси хлорофілсинтезуючих мікрободоростей за таких умов визначали фотоколориметричним методом із використанням синього світлофільтра згідно з із законом Бугера-Ламберта-Бера (Singh & Singh, 2014). Оскільки оптична густина пропорційна концентрації, тому одержані експериментальні дані накопичення біомаси мікрободоростей залежно від часу в межах досліджуваної сумарної концентрації NO_3 і HSO_3 пропорційні значенням оптичних густин.

Результати та їх обговорення. Після оброблення експериментальних даних було отримано графічну залежність, що ілюструє зміну концентрації мікрободоростей в часі за різних значень концентрацій інгібітора та активатора в суспензії за одноразового його введення (рис. 1).

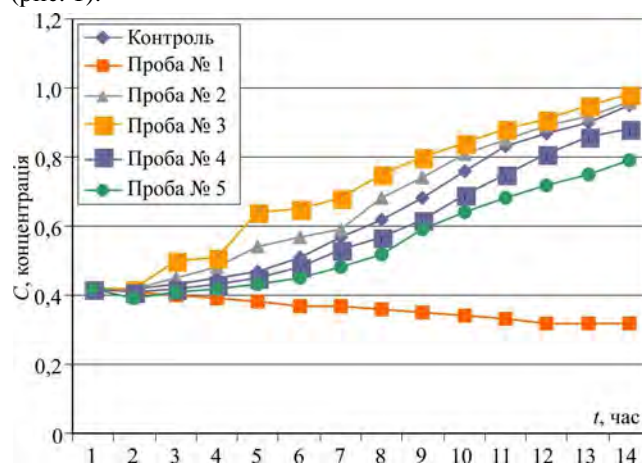


Рис. 1. Залежність зміни концентрації клітин мікрободоростей в часі за відповідних значень вмісту HSO_3 та NO_3

Отримані дані переконливо свідчать про те, що аніон HSO_3 дійсно пригнічує приріст, а отже, є інгібітором процесу приросту мікрободоростей. На графіку видно, що перша проба, порівняно з контролем та іншими пробами, впевнено спадає. Подальший аналіз даних (див. рис. 1) дає змогу стверджувати, що збільшення концентрації клітин мікрободоростей істотно залежить від концентрації оксиду азоту (NO_3), і завдяки цьому факту припускаємо, що аніон (NO_3) виступає активатором процесу поглинання вуглекислого газу. З другої по п'яту пробу спостерігаємо, що активатор (NO_3) інактивує дію інгібітора (HSO_3) і супроводжує приріст мікрободоростей.

Визначальним параметром, який характеризує динаміку приросту мікрободоростей, а відтак динаміку поглинання вуглекислого газу, є питома швидкість приросту – δ_{μ} :

$$\delta_{\mu} = \delta C / C \cdot \delta t, \quad (1)$$

де: C – концентрація мікроводоростей, δ_{μ} – питома швидкість росту або коефіцієнт питомого приросту (c^{-1}).

Рівняння (1) можна подати і в такому вигляді:

$$\delta C / \delta t = \mu \cdot C. \quad (2)$$

Згідно з рівнянням (2), коефіцієнт приросту характеризує відносний приріст густини мікроводоростей за одиницю часу. Якщо протягом певного часу δ_{μ} залишається незмінним, то такий приріст називають експоненційним, а відповідний йому проміжок часу – експоненційною фазою приросту (Serafin et al., 2002). Усі технології біологічного очищення варто проводити у цій фазі, тому важливим завданням є знаходження постійних величин у поданих рівняннях у цей період.

Для цього, інтегруючи рівняння (2), знаходимо постійну інтегрування за умови, якщо в початковий момент часу $t = 0$ наявна вихідна концентрація клітин мікроводоростей становить C_0 :

$$C = C_0 \cdot \exp(\mu t). \quad (3)$$

Оскільки логарифмічна залежність концентрації клітин мікроводоростей від часу в період експоненційного приросту є лінійною залежністю, то це дає змогу визначити значення коефіцієнта приросту μ як тангенс кута нахилу експериментальної прямої (Miyachi, Iwasaki & Shiraiwa, 2003). Тому, підставивши експериментальні дані у рівняння (3), отримаємо залежності $\ln(C / C_0) = f(t)$, які зображено на рис. 2 і 3.

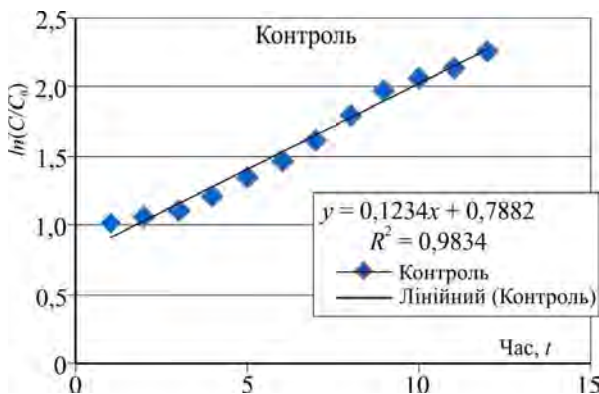


Рис. 2. Залежність зміни логарифму концентрації клітин у суспензії мікроводоростей від часу (контроль)

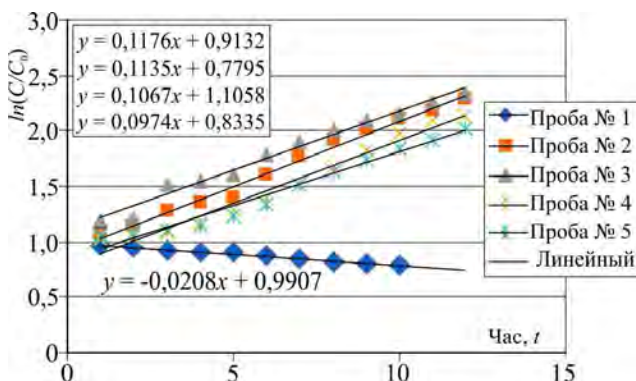


Рис. 3. Залежність зміни логарифму концентрації клітин у суспензії мікроводоростей від часу (за відповідних концентрацій активатора NO_3 та інгібітора HSO_3)

За отриманими залежностями (див. рис. 2, 3) визначили коефіцієнт приросту μ , як тангенс кута нахилу експериментальних прямих. Оскільки в контрольній ємкості є звичайний (природний) процес збільшення приросту біомаси мікроводоростей, тому значення коефі-

цієнта приросту додатне, $\mu = 0,1234 c^{-1}$ (див. рис. 2). Значення коефіцієнта приросту μ за відповідних концентрацій інгібітора HSO_3 та активатора NO_3 наведені в таблиці "Значення коефіцієнтів приросту". Оскільки у пробах 2–5 є позитивна динаміка приросту біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта μ є додатне. У випадку першої проби за умови присутності інгібітора, коли було додано лише аніон HSO_3 , сталася негативна динаміка приросту біомаси мікроводоростей, відповідно значення коефіцієнта μ від'ємне.

Таблиця. Значення коефіцієнтів приросту

Проба	Коефіцієнт приросту μ , c^{-1}	Концентрація HSO_3 , mg/m^3	Концентрація NO_3 , mg/m^3
Контроль	0,1234	-	-
Проба № 1	-0,0208	1000	-
Проба № 2	0,1176	1000	8,6
Проба № 3	0,1135	1000	17,2
Проба № 4	0,1067	1000	25,8
Проба № 5	0,0974	1000	34,4

Математичним формулюванням моделі, яка описує динаміку поглинання вуглекислого газу за умови зростання концентрації оксидів азоту за постійного значення концентрації інгібітора, є рівняння (4):

$$\begin{cases} \frac{dC}{dx} = \mu_1 C - \mu_2 C \\ \frac{dC}{dx} = \mu_1 C \\ x = 0, C = C_0 \end{cases}, \quad (4)$$

де: x – концентрація оксидів азоту за постійного значення концентрації інгібітора; μ_1, μ_2 – коефіцієнти приросту за постійного значення концентрації інгібітора та відповідних значень концентрації активатора; C – концентрація мікроводоростей у середовищі культивування за постійного значення концентрації інгібітора.

Рішення її мають декілька аналітичних виразів, одне з них представлено рівнянням (5), що дає змогу розраховувати критичні значення концентрацій активатора, за відомими значеннями коефіцієнтів приросту μ_1, μ_2 :

$$x_{max} = \frac{\ln \mu_2 - \ln \mu_1}{\mu_1 + \mu_2}. \quad (5)$$

Використовуючи дані математичного оброблення результатів експериментальних досліджень динаміки поглинання вуглекислого газу мікроводоростями, обчислити відповідні значення коефіцієнтів приросту μ_1, μ_2 . Після підставлення отриманих значень у рівняння (6) розраховуємо оптимальне значення концентрації активатора в середовищі культивування за постійного значення концентрації інгібітора.

$$x_{max} = \frac{\ln \mu_2 - \ln \mu_1}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{\ln(-0,0208) - \ln 0,1088}{0,1088 - 0,0208} = 18,795 \text{ мг/м}^3. \quad (6)$$

З розв'язку математичної моделі видно, що динаміка поглинання вуглекислого газу досягає максимуму за концентрації активатора $NO_3 = 18,795 \text{ мг/м}^3$; за постійного значення концентрації інгібітора $HSO_3 = 100 \text{ мг/м}^3$.

Для перевірки адекватності математичної моделі й отриманого її розв'язку будемо графік залежності концентрації активатора (NO_3) за постійного значення концентрації інгібітора (HSO_3) від коефіцієнта приросту μ (рис. 4). З цього рисунку видно, що динаміка поглинання вуглекислого газу досягає максимуму за концентрації $NO_3 \approx 18 \text{ мг/м}^3$. Це означає, що математична модель доволі влучно описує перебіг досліджуваного процесу,

а її рішення дасть змогу прогнозувати обладнання для здійснення технології поглинання парникових газів за умови присутності інгібітора – оксиду сульфуру SO_2 .

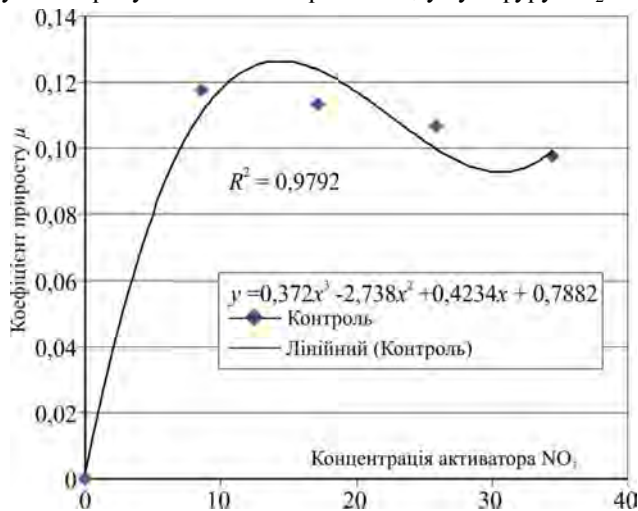


Рис. 4. Залежність концентрації активатора за постійного значення концентрації інгібітора від коефіцієнта приросту μ

Висновки. Підсумовуючи результати дослідження, можна зробити такі висновки:

- розглянуто явище інактивації інгібітора оксиду сульфуру SO_2 активатором оксидами азоту N_xO_y на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями типу *Chlorella*;
- наведено результати експериментальних досліджень ефективності приросту мікрободоростей залежно від концентрації активатора за постійної концентрації інгібітора;
- подано математичну модель приросту біомаси мікрободоростей залежно від концентрації активатора N_xO_y та інгібітора SO_2 ;
- встановлено розрахункові значення оптимального співвідношення концентрацій NO_3 та HSO_3 для позитивної динаміки поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями;

- розглянуто можливість застосування хлорофілсинтезуючих мікрободоростей типу *Chlorella* в технологіях очищення промислових газових викидів від вуглекислого газу за присутності оксидів (N_xO_y ; SO_2), продуктів спалювання палива.

References

- Diachok, V. V., & Katysheva, V. V. (2018). Establishing the type of inhibition of the biochemical process of carbon dioxide absorption. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(5), 61–64. <https://doi.org/10.15421/40280513>
- Diachok, V. V., Huhlych, S. I., Katysheva, V. V., & Mandryk, S. T. (2017). Pohlynnannia vuhlekysloho hazu iz sumishi povitria z dioksydom sirky. *Naukovi pratsi*, 81(1), 59–65. [In Ukrainian].
- Dyachok, V. V., & Mandryk, S. T. (2018). Investigation of the influence of nitrogen oxides to increase chlorophyll synthesizing microalgae in aquatic environment. *The collection of materials of the VIII International Youth Scientific Forum "Litteris et artibus"*, (pp. 282–283). Lviv, Ukraine.
- Dyachok, V., Huhlych, S., Yatchyshyn, Y., Zaporochets, Y., & Katysheva, V. (2017). About the problem of biological processes complicated by mass transfer. *Chemistry & chemical technology*, 11(1), 111–116.
- Hlobalne poteplinnia. (2017). *Yak Zemlia zmyniuie svoje oblychchia*. Spetsproekt TSN.ua. Retrieved from: <https://tsn.ua/special-projects/warming>. (Vid 25.03). [In Ukrainian].
- Manakov, M. N., & Pobedimskiy, D. G. (1990). *Theoretical bases of microbiological productions technology*. Moscow: Agropromizdat. [In Russian].
- Miyachi, S., Iwasaki, I., & Shiraiwa, Y. (2003). Historical perspective on microalgal and cyanobacterial acclimation to low- and extremely high- CO_2 conditions. *Photosynthesis Research*, 77, 139–153.
- Poltorak, O. M., & Chuhray, O. S. (1972). *Physico-chemical basis of enzymatic catalysis*. Moscow: High school. [In Russian].
- Singh, S. P., & Singh, P. (2014). Effect of CO_2 concentration on algal growth: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 172–179.
- Stepan, D. J., Shockey, R. E., Moe, T. A., & Dorn, R. I. (2002). Sarcobon dioxide sequestration using microalgae systems. *Energy and Environmental Research Center, University of North Dakota*, 1, 27.

V. V. Dyachok, S. T. Mandryk

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

INFLUENCE OF NITROGEN OXIDES ON THE DYNAMICS OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION BY CHLOROPHYLL-PRODUCING MICROALGAE IN THE PRESENCE OF SULFUR OXIDE

The problem of global climate change is due to the steady growth of concentration greenhouse gases in the atmosphere. The majority of greenhouse gas emissions are generated by burning solid, liquid or gaseous fuels. The main greenhouse gas that is released into the atmosphere is CO_2 . Therefore, a reduction in the carbon dioxide content in the atmosphere is the main task of the environmental community of today. In the process of combustion, associated greenhouse gases such as nitrogen oxides (N_xO_y) and sulfur oxide (SO_2) are formed in addition to carbon dioxide. Under the real conditions of the individual action of components that affect the process of carbon dioxide absorption does not happen, so it is important to investigate the total effect of nitrogen oxides (N_xO_y) and sulfur oxide (SO_2) on the rate of absorption of carbon dioxide by chlorophyll-producing microalgae. All processes in the wild are solely enzymatic. Therefore, the transformation of pollutants into the inner volume of microalgae cells occurs due to the action of enzymes. Enzymes are catalysts which activity can be regulated. Most enzymes can bind to small molecules that are called modifiers (effectors) and can alter enzymatic activity. These include as follows: inhibitors are compounds that inhibit enzyme activity and activators are compounds that increase enzymatic activity. Accordingly, the result of the action of inhibitors is called inhibition, activators – activation. In our case, the activator of the process of absorption of carbon dioxide (CO_2) by chlorophyll – producing microalgae is nitrogen oxides (N_xO_y), and the inhibitor is sulfur oxide (SO_2). The paper shows oppression of the effect of inhibition of sulfur oxide SO_2 activator nitrogen oxides N_xO_y the process of absorption of carbon dioxide by chlorophyll – producing microalgae type *Chlorella*. Experimental dependencies of the dynamics of CO_2 uptaken by microalgae at the critical concentration of the inhibitor SO_2 in the presence of the activator N_xO_y are presented. A mathematical model of the growth of the population of microalgae of the *Chlorella* type depending on the concentration of the activator of nitrogen oxides under the condition of constant concentration of the inhibitor sulfur oxide was constructed. The optimal concentration of the activator N_xO_y was determined in the presence of the lowest critical concentration of the inhibitor SO_2 .

Keywords: carbon dioxide CO_2 ; microalgae type *Chlorella*; nitrogen oxides N_xO_y ; sulfur oxide SO_2 ; inhibitors and activators; mathematical model.