

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна науково праця
на правах рукопису

МАНДРИК СОЛОМІЯ ТАРАСІВНА

УДК 628.54

ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ
АНТРОПОЕКОСИСТЕМ ШЛЯХОМ ЗНЕШКОДЖЕННЯ
ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ БІОЛОГІЧНИМ МЕТОДОМ

101 - Екологія

10 - Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /Мандрик С.Т./

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Дячок Василь Володимирович д.т.н. професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

ЛЬВІВ - 2025

АНОТАЦІЯ

Мандрик С.Т. Підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження техногенного забруднення біологічним методом.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 – «Екологія». Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2025.

Захист дисертації відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради. Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

В дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання - підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження техногенних забруднень біологічними методами. Запропоновано спосіб очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* від парникових газів, таких як, вуглекислий газ CO_2 , диоксиду сульфуру SO_2 , оксидів нітрогену N_xO_y , а також оксиду фосфору P_2O_5 . Запропоновано спосіб застосування мікрохвильового електромагнітного опромінювання мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для створення умов ефективного поглинання парникових газів. Експериментально встановлено оптимальне співвідношення концентрацій CO_2 , SO_2 , N_xO_y , P_2O_5 , яке забезпечить оптимальне поглинання найбільш поширених парникових газів та збільшить ефективність очищення промислових газових викидів, тим самим дозволить досягати підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем.

В роботі також вивчено вплив потужності мікрохвильового електромагнітного випромінювання на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*, а від так поглинання парникових газів за встановленого оптимального співвідношення концентрацій CO_2 , SO_2 , N_xO_y , P_2O_5 , продуктів спалювання палива (твердого, рідкого чи газоподібного). Визначено потужність електромагнітного випромінювання, за якого відбувається максимальний приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Запропоновано механізм фіксації вуглекислого газу та супутніх парникових газів, продуктів спалювання палива, N_xO_y , P_2O_5 , SO_2 із газової фази у внутрішній об'єм клітини мікроводоростей *Chlorella vulgaris* під час очищення промислових газових викидів.

Встановлено граничні концентрації активаторів процесу поглинання вуглекислого газу мікроводоростями *Chlorella vulgaris*. Визначено концентрації оксидів нітрогену та оксиду фосфору, які максимально сприяють поглинанню вуглекислого газу та приросту мікроводоростей. Встановлено сумарні оптимальні співвідношення концентрацій активаторів приросту, а саме N_xO_y , P_2O_5 , та інгібітора SO_2 для максимального поглинання вуглекислого газу мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

Запропоновано математичний опис поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

На основі результатів проведених досліджень та їх обробки запропоновано метод очищення промислових газових викидів від найбільш поширених парникових газів за дії мікрохвильового електромагнітного опромінювання.

Запропоновано метод переробки накопиченої біомаси мікроводоростей у біопаливо. Показана можливість очищення газу біометанізації від сірководню H_2S за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Як результат, реалізація технічних рішень дисертаційної роботи дозволяє зменшити кількість парникових газів, які викидаються в атмосферу, зменшувати рівень негативного впливу електромагнітного випромінювання промисловими установками, тим самим покращити рівень екологічної безпеки антропоєкосистем.

Результати досліджень дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес лекційного курсу «Технологічні процеси охорони навколишнього середовища», для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти 101 Екологія. Також розроблено методичні вказівки «Вплив мікрохвильового електромагнітного випромінювання на хлорофілсинтезуючі мікроводорості

Chlorella» з дисципліни «Екологія людини» для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти 101 Екологія.

Матеріали дисертаційної роботи передано ТзОВ «Компанії «Центр ЛТД», що підтверджується відповідними акти впровадження та передачі.

Ключові слова: мікроводорості *Chlorella vulgaris*, парникові гази, вуглекислий газ (CO_2), диоксид сульфуру (SO_2), оксиди азоту (N_xO_y), оксиди фосфору (P_2O_5), сірководень (H_2S), мікрохвильове електромагнітне випромінювання (MEM), активатор, інгібітор, біопаливо, стічні води.

ABSTRACT

Mandryk Solomiia. Increasing the level of ecological safety of anthropogenic ecosystems by neutralizing technogenic pollution by biological methods.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 101 - "Ecology". National University "Lviv Polytechnic", Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

The defense of the dissertation will take place at a meeting of the specialized academic council. National University "Lviv Polytechnic" of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

The dissertation study solved an important scientific and practical problem - increasing the level of environmental safety of anthropogenic ecosystems by neutralizing technogenic pollution by biological methods. A method of cleaning industrial gas emissions with the participation of microalgae *Chlorella vulgaris* from greenhouse gases, such as carbon dioxide CO_2 , sulfur dioxide SO_2 , nitrogen oxides N_xO_y , and phosphorus oxide P_2O_5 , is proposed. A method of using microwave electromagnetic irradiation of microalgae *Chlorella vulgaris* to create conditions for effective absorption of greenhouse gases is proposed. The optimal ratio of concentrations of CO_2 , SO_2 , N_xO_y , P_2O_5 has been experimentally established, which will ensure optimal absorption of the most common greenhouse gases and increase the efficiency of cleaning industrial gas emissions, thereby allowing to achieve an increase in the level of environmental safety of anthropogenic ecosystems.

The work also studied the effect of microwave electromagnetic radiation power on the growth of the biomass of microalgae *Chlorella vulgaris*, and hence the absorption of greenhouse gases at an established optimal ratio of concentrations of CO_2 , SO_2 , N_xO_y , P_2O_5 , and products of fuel combustion (solid, liquid, or gaseous). The power of electromagnetic radiation at which the maximum growth of the biomass of microalgae *Chlorella vulgaris* occurs was determined.

A mechanism for the fixation of carbon dioxide and related greenhouse gases, fuel combustion products, N_xO_y , P_2O_5 , SO_2 from the gas phase into the internal

volume of the cell of the microalgae *Chlorella vulgaris* during the purification of industrial gas emissions is proposed.

The limiting concentrations of activators of the process of carbon dioxide absorption by microalgae *Chlorella vulgaris* have been established. The concentrations of nitrogen oxides and phosphorus oxide have been determined, which maximally contribute to the absorption of carbon dioxide and the growth of microalgae. The total optimal ratios of the concentrations of growth activators, namely N_xO_y , P_2O_5 , and the inhibitor SO_2 for maximum carbon dioxide absorption by microalgae *Chlorella vulgaris* have been established.

A mathematical description of the absorption of greenhouse gases by the microalgae *Chlorella vulgaris* is proposed.

Based on the results of the conducted research and their processing, a method for cleaning industrial gas emissions from the most common greenhouse gases under the action of microwave electromagnetic radiation is proposed.

A method for processing the accumulated biomass of microalgae into biofuel is proposed. The possibility of purifying biomethanation gas from hydrogen sulfide H_2S with the participation of microalgae *Chlorella vulgaris* is shown.

As a result, the implementation of technical solutions of the dissertation work allows to reduce the amount of greenhouse gases emitted into the atmosphere, reduce the level of negative impact of electromagnetic radiation by industrial installations, thereby improving the level of environmental safety of anthropoecosystems.

The results of the research of the dissertation work have been implemented in the educational process of the lecture course "Technological processes of environmental protection" for students of the second (master's) level of higher education 101 Ecology. Methodological instructions "The influence of microwave electromagnetic radiation on chlorophyll-synthesizing microalgae *Chlorella*" have also been developed for the discipline "Human Ecology" for students of the first (bachelor's) level of higher education 101 Ecology.

The materials of the dissertation work have been transferred to LLC "Company "Center LTD", which is confirmed by the relevant acts of implementation and transfer.

Keywords: microalgae *Chlorella vulgaris*, greenhouse gases, carbon dioxide (CO₂), sulfur dioxide (SO₂), nitrogen oxides (N_xO_y), phosphorus oxides (P₂O₅), hydrogen sulfide (H₂S), microwave electromagnetic radiation (MER), activator, inhibitor, biofuel, wastewater.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)

1. Dyachok V., Mandryk S., Katysheva V., Huhlych S.(2019). Effect of fuel combustion products on carbon dioxide uptake dynamics of chlorophyll synthesizing microalgae. *Journal of Ecological Engineering*. Volume 20, Issue 6, p. –18-24. <https://doi.org/10.12911/22998993/108695> .(*Особистий внесок - виконання частини експериментальних досліджень, математичне опрацювання, опрацювання літературних даних*)
2. Dyachok V.V., Mandryk S.T., Huhlych S.I., Slyvka M.M. (2020) Study on the impact of activators in the presence of an inhibitor on the dynamics of carbon dioxide absorption by chlorophyll-synthesizing microalgae. *Journal of Ecological Engineering*. Volume 21, Issue 5, p. –189-196. <https://doi.org/10.12911/22998993/122674>.(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз результатів, опрацювання літературних даних*)
3. Dyachok V.V., Huhlych S.I., Mandryk S.T. (2021) About the optimal ratio inhibitor and activators of carbon dioxide sorption process by using chlorophyll-synthesizing Chlorella microalgae. *Journal of Ecological Engineering*. Volume 22, Issue 5, p.26-31. <https://doi.org/10.12911/22998993/135900>.(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, опрацювання літературних даних, формування висновків*)

Статті у наукових фахових виданнях України

1. Дячок В.В., Катишева В.В., Гуглич С.І., Мандрик С.Т. (2018). Інгібітори та активатори процесу поглинання вуглекислого газу

- хлорофілсинтезуючими мікродоростями. *Наукові праці ОНАХТ*. Том 82.- Вип.1. - С. 77-82. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v82i1.1010>.(Особистий внесок - виконання частини експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів)
2. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Катишева В.В., Гуглич С.І. (2018) Дослідження впливу оксидів нітрогену на швидкість поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікродоростями у водному середовищі. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» серія: «Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Том 886, с. 171-176. (Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів)
 3. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. (2018). Вивчення впливу електромагнітного випромінювання на приріст хлорофілсинтезуючих мікродоростей. *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Випуск 1, Номер 2: с.124-131. .(Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, опрацювання літературних даних)
 4. Dyachok V., Mandryk S., Huhlych S. (2019). Activator of carbon dioxide absorption by chlorophyll-synthesizing microalgae. *Environmental Problems/ Екологічні проблеми*. Volume 4. – Number 2. – p. 63-67 <https://doi.org/10.23939/ep2019.02.063>.(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання результатів)
 5. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. (2019). Активатори процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікродоростями. *Наукові праці ОНАХТ*. Том 83.- Вип.1. - С.51-56. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v83i1.1417>(Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів)

6. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. (2019). Дослідження впливу оксиду фосфору на ефективність поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Випуск 2, Номер 2: с.142-147.
<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.142>.(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів)
7. Дячок В.В., Мандрик С.Т.(2019). Вплив оксидів азоту на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями за присутності оксиду сульфуру. *Науковий вісник НЛТУ України*. Том 29. - № 9. – с. 46-49. <https://doi.org/10.36930/40290908>.(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, написання статті)
8. Dyachok V., Mandryk S., Huhlych S. (2020) The impact of microwave radiation in the processes of carbon dioxide absorption by chlorophyll-producing microalgae. *Environmental Problems/ Екологічні проблеми*. Volume 5. – Number 1. – p. 14-18.
<https://doi.org/10.23939/ep2020.01.014>.(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання)
9. Дячок В.В., Мандрик С.Т.(2020) Роль оксидів нітрогену за присутності діоксиду сульфуру в динаміці поглинання діоксиду карбону хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*. Volume 3. – Number 2. – p. 114-120. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.114>. (Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, написання статті)

10. Dyachok V., Mandryk S., Huhlych S.(2021) To the problems of wastewater treatment from mineral pollutants with the use of microalgae. *Environmental Problems/ Екологічні проблеми*. Volume 6. – Number 1. – p. 15-20. <https://doi.org/10.23939/ep2021.01.015>(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів*)

Розділи колективних монографій

1. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. (2020). Застосування одноклітинних хлорофілсинтезуючих мікроводоростей *Chlorella* в природоохоронних технологіях. В: Колективна монографія «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування.» Львів: с.436-450.(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз результатів, опрацювання літературних даних*)
2. Dyachok V.V., Mandryk S.T., Huhlych S.I., Vronska N. Yu. (2020) Application of the chlorella type microalgae for the wastewater treatment. Monografie «Water supply and wastewater disposal: Designing, Construction, Operation and Monitoring» Politechnika Lubelska. – p.63-74.(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, аналіз результатів*)
3. Дячок В.В., Мандрик С.Т. (2023) В: Колективна монографія «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг»/ Water supply and wastewater disposal: designing, construction, operation and monitoring» Київ: Яроченко Я.В., 342 с. .(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, аналіз та обробка результатів*)
4. Дячок В.В., Гуглич С.І., Мандрик С.Т. (2024) Вплив диоксиду сульфуру на процеси поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. В: Колективна монографія «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване

природокористування.» Львів: 277-301. .(*Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, опрацювання літературних даних*)

Тези доповідей та матеріали конференцій

1. Дячок В.В., Катишева В.В., Гуглич С.І., Мандрик С.Т. Інгібітори та активатори процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. XVII Міжнародна наукова конференція «Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв» (3-8 вересня 2018 року Одеса, Україна) с.77-82.(*Особистий внесок - виконання частини експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів*)
2. Дячок В.В., Гуглич С.І., Мандрик С.Т. Катишева В.В. Вивчення факторів впливу на процес поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *Chlorella*. 5-й Міжнародний конгрес «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (26-29 вересня 2018 року Львів, Україна). .(*Особистий внесок - виконання частини експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів*)
3. Dyachok V., Mandryk S. Investigation of the influence of nitrogen oxides to increase chlorophyll synthesizing microalgae in aquatic environment. VIII Міжнародний молодіжний науковий форум “LITTERIS ET ARTIBUS” (22-24 листопада 2018 року Львів, Україна) с. 282-283. (*Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, написання тез*)
4. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. Активатори процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. VII Міжнародна науково-практична конференція «Інноваційні енерготехнології» (9-13 вересня, ОНАХТ, 2019 року, Одеса, Україна).

(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання)

5. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. Застосування мікроводоростей типу *Chlorella* для очищення стічних вод. III Міжнародна науково-технічна конференція «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня, Національний університет «Львівська політехніка» 2019 року, Львів, Україна). *(Особистий внесок - виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів)*
6. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. Інгібітори та активатори процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями. Міжнародний науковий семінар в Інституті сталого розвитку ім. В. Чорновола (Національний університет «Львівська політехніка» 2019 року, Львів, Україна). *(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання результатів)*
7. Dyachok V., Mandryk S. Influence of phosphorus oxide on the process of absorption of greenhouse gases by chlorophyll-synthesizing microalgae. IX Міжнародний молодіжний науковий форум “LITTERIS ET ARTIBUS” (21-23 листопада 2019 року, Львів, Україна) с.220-221. *(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, написання тез)*
8. Dyachok V., Mandryk S., Huhlych S. Influence of nitrogen oxides on the process of absorption of greenhouse gases by chlorophyll-synthesizing microalgae. 2-га Міжнародна наукова конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2” (24-28 червня 2019 року, Львів, Національний університет «Львівська політехніка») с. 345-347
<https://doi.org/10.23939/cte2019.01.345>. *(Особистий внесок - виконання*

частини експериментальних досліджень, математичне опрацювання, опрацювання літературних даних)

9. Дячок В.В., Мандрик С.Т., Гуглич С.І. Вплив оксиду фосфору на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями за присутності діоксиду сульфуру. VI Міжнародний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (23-25 вересня 2020 року Львів, Україна). *(Особистий внесок – аналіз літературних даних, виконання експериментальних досліджень, математичне опрацювання, аналіз та обробка результатів, написання тез)*
10. Мандрик С. Т., Дячок В. В., Гуглич С. І. Застосування мікроводоростей у відновлювальних та нетрадиційних джерелах енергії. Збірник матеріалів VIII Міжнародного конгресу «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (16–18 жовтня 2024, Україна, Львів. – 2024.) С. 115. *(Особистий внесок - опрацювання літературних даних)*

ЗМІСТ

ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	27
1.1. Загальна характеристика мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	27
1.2. Застосування мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	28
1.2.1. Очищення стічних вод за допомогою мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	32
1.2.2. Поглинання парникових газів мікроводоростями <i>Chlorella vulgaris</i>	33
1.2.2.1. Вплив парникових газів на стан антропоєкосистем.....	34
1.2.2.2. Механізм поглинання парникових газів мікроводоростями <i>Chlorella vulgaris</i>	36
1.2.2.3. Застосування мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> для поглинання парникових газів.....	39
1.2.3. Подальше використання біомаси мікроводоростей.....	44
1.2.4. Перспективи досліджень мікроводоростей.....	48
1.2.5. Поглинання мікрохвильового електромагнітного випромінювання мікроводоростями.....	50
1.3. Інгібітори та активатори приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	53
1.4. Обладнання для культивування мікроводоростей.....	55
1.4.1. Типи фотобіореакторів.....	56
1.4.1.1. Бульбашкові та ерліфтні фотобіореактори.....	57
1.4.1.2. Трубчасті фотобіореактори.....	57
1.4.1.3. Трубчастий фотобіореактор AlgaeLink®.....	68
Висновки до розділу 1.....	60
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	62
2.1. Методика визначення приросту біомаси мікроводоростей.....	62

2.1.1. Метод визначення кислотності досліджуваних середовищ.....	64
2.2. Метод визначення швидкості росту популяції мікроводоростей.....	65
2.2.1. Метод визначення часу подвоєння біомаси мікроводоростей.....	67
2.2.2. Число поділів клітин, час генерації біомаси мікроводоростей.....	69
2.3. Методика визначення швидкості приросту клітин мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	70
2.4. Визначення вмісту клітин мікроводоростей в одиниці об'єму середовища культивування за допомогою побудови калібрувального графіка.....	73
2.5. Розрахунок швидкості фіксації CO ₂	75
Висновки до розділу 2.....	76
РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРИРІСТ БІОМАСИ МІКРОВОДОРОСТЕЙ.....	77
3.1. Експериментальне дослідження впливу електромагнітного опромінювання на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	78
3.1.1. Розрахунок часу подвоєння клітин мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	81
3.2. Математичний опис дії електромагнітного випромінювання на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	83
Висновки до розділу 3.....	93
РОЗДІЛ 4. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ПРИРОСТУ МІКРОВОДОРОСТЕЙ ПРИ ПОГЛИНАННІ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ.....	94
4.1. Вивчення впливу N _x O _y на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	95

4.1.1.	Експериментальне дослідження впливу оксидів нітрогену N_xO_y на зміну приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	96
4.1.2.	Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> при відповідних концентраціях N_xO_y	100
4.2.	Вивчення впливу P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей..	102
4.2.1.	Експериментальне дослідження впливу оксиду фосфору P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	103
4.2.2.	Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> при відповідних концентраціях P_2O_5	105
4.3.	Вивчення сумарного впливу SO_2 і N_xO_y на приріст біомаси мікроводоростей.....	107
4.3.1.	Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 і N_xO_y на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	108
4.3.2.	Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> при відповідних сумарних концентраціях SO_2 і N_xO_y	111
4.4.	Вивчення сумарного впливу SO_2 і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей.....	113
4.4.1.	Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	114
4.4.2.	Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> при відповідних сумарних концентраціях SO_2 і P_2O_5	117
4.5.	Вивчення сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей.....	119

4.5.1.	Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	120
4.5.2.	Одержання аналітичних залежностей сумарної дії SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i>	123
4.5.3.	Математичне моделювання приросту біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> за встановлених сумарних значень концентрацій SO_2 , N_xO_y і P_2O_5	126
4.5.4.	Розрахунок швидкості фіксації вуглецю (CO_2).....	129
4.6.	Вивчення доцільності застосування мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> для очищення газу біометанізації.....	131
	Висновки до розділу 4.....	140
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ЗА ПРИСУТНОСТІ ІНШИХ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ ІЗ ЗАЛУЧЕННЯМ МІКРОВОДОРОСТЕЙ <i>CHLORELLA VULGARIS</i>		
5.1.	Вивчення можливостей застосування біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> як біопалива.....	143
5.2.	Застосування біомаси мікроводоростей <i>Chlorella vulgaris</i> для очищення стічних вод.....	155
	Висновки до розділу 5.....	161
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	163
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	164
	ДОДАТКИ.....	183

Перелік скорочень

ПГ – парникові гази

МЕА - Міжнародне енергетичне агентство

ООН – Організація Об'єднаних Націй

ЕТЛ - електронно-транспортний ланцюг

РНК – рибонуклеїнова кислота

ДНК - дезоксирибонуклеїнова кислота

ПДВ - продукти з доданою вартістю

ЖК – жирні кислоти

ЛОС - леткі органічні сполуки

ЕМВ - електромагнітного випромінювання

ММХ - міліметрові хвилі

МЕМ – мікрохвильове електромагнітне випромінювання

УФ-промені – ультрафіолетові промені

ІЧ-промені – інфрачервоні промені

рН - рівень кислотності чи лужності у досліджуваному розчині

TG - термогравіметрія

DTG - диференційна термогравіметрія

DTA - диференційний термічний аналіз

біо-CCU – біологічна переробка мікроводоростей

ВСТУП

Актуальність роботи. Антропоекосистеми на сьогоднішній день є осередками з підвищеним вмістом промислових забруднювачів інгредієнтного та параметричного характеру . Це забруднення в першу чергу стосується атмосфери (першого її шару – тропосфери), або іншими словами атмосферного повітря. Критичний стан атмосфери на даний час є топовою проблемою людства. Промислові газові викиди, як інгредієнтні забрудники та електромагнітне короткохвильове випромінювання як параметричне забруднення атмосфери викликають глибоке занепокоєння екологічної спільноти . Дуже важливо знайти шляхи подолання цієї проблеми. Міжнародні угоди, такі як Паризька угода (підписана 196 сторонами), яку ратифікувала Верховна Рада України та кліматична конференція ООН (Конференція сторін, COP 26) у Глазго (2021), підкреслюють значення антропогенної зміни клімату, як реальної глобальної соціальної проблеми. У вирішенні цієї проблеми все більшої популярності набирають біологічні методи очищення та знешкодження викидів парникових газів без подальшої шкоди довкіллю.

Одним із таких методів є очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Основною перевагою мікроводоростей *Chlorella vulgaris* над наземними рослинами є те, що вони здатні поглинати в десятки разів більше парникових газів і краще адаптуються до несприятливих умов середовища. Після очищення промислових газових викидів, накопичену біомасу мікроводоростей можна переробити у біопаливо, що теж є дуже важливим чинником при виборі саме культури мікроводоростей. В результаті ми створюємо умови кругообігу основних біогенних елементів у штучних, напів-промислових умовах, тим самим запобігаємо додатковому використанню викопного палива, спалювання якого є основним джерелом парникових газів. Досліджуваний в дисертаційній роботі метод поглинання парникових газів та використання отриманих продуктів, підвищує рівень екологічної безпеки антропоекосистем.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана згідно наукового напрямку кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету «Львівська політехніка» - «Розроблення інженерних методів захисту довкілля для забезпечення збалансованого розвитку суспільств», а також в межах науково-дослідної роботи кафедри – «Застосування одноклітинних хлорофілсинтезуючих мікроводоростей у природоохоронних технологіях», № державної реєстрації – 0123V101710

Мета та завдання дослідження.

Метою роботи є розроблення методів та заходів підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем біологічними методами.

В роботі представлено вивчення впливу електромагнітного випромінювання на приріст біомаси мікроводоростей, а також дослідження що до поглинання вуглекислого газу та супутніх парникових газів, а саме оксидів нітрогену, оксидів фосфору, диоксиду сульфуру та сірководню мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **завдання**:

- дослідити вплив електромагнітного опромінювання на приріст клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*;
- встановити оптимальну потужність електромагнітного опромінювання за якої приріст біомаси буде максимальним;
- дослідити вплив оксидів нітрогену N_xO_y , оксидів фосфору P_2O_5 , діоксиду сульфуру SO_2 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
- встановити граничну концентрацію активаторів (N_xO_y , P_2O_5) та інгібітора (SO_2) приросту клітин мікроводоростей;
- визначити оптимальне співвідношення концентрацій ($N_xO_y : P_2O_5 : SO_2$) за яких приріст клітин мікроводоростей буде максимальним;
- встановити доцільність застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення газу біометанізації від сірководню H_2S ;

- встановлення оптимальних значень концентрацій сірководню H_2S та аміаку NH_3 за яких поглинання вуглекислого газу CO_2 мікроводоростями *Chlorella vulgaris* є найефективнішим;
- розробити математичний опис поглинання парникових газів мікроводоростями;
- узагальнити результати досліджень та на їх основі змодельовати метод очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з подальшою переробкою накопиченої біомаси мікроводоростей у біопаливо.

Об'єктом досліджень є процеси поглинання антропогенного забруднення культурою мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Предмет дослідження: чинники, що впливають на ефективність поглинання антропогенних забруднень мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

Методи досліджень. Під час проведення і виконання роботи використовувались теоретичні та експериментальні методи дослідження. А саме такі відомі методи та засоби досліджень біологічних, дифузійних та кінетичних процесів, включаючи методи фізичного та фізико-хімічного аналізу рідинного середовища такі як: фотоколориметрія, спектрофотометрія, рН-метрія, титриметрія. Математична обробка отриманих результатів дослідження проводилась за допомогою таких пакетів програмного забезпечення як: MS Excelю, Visio та автоматизованої системи проектування та креслення AutoCAD. Оцінка адекватності математичних описів проводилась статистичним методом.

Наукова новизна одержаних результатів:

вперше:

- запропоновано математичний опис поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris* за присутності певних значень концентрацій активаторів та інгібітора поглинання вуглекислого газу та отримано його аналітичне рішення;
- на основі математичної обробки результатів експериментальних досліджень встановлено коефіцієнти приросту мікроводоростей за

- присутності певних значень концентрацій активаторів та інгібітора поглинання вуглекислого газу;
- визначено оптимальне значення енергії мікрохвильового електромагнітного опромінення мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для максимального поглинання парникових газів;
 - встановлено оптимальне співвідношення концентрацій (N_xO_y : P_2O_5 : SO_2) за яких поглинання вуглекислого газу та приріст біомаси мікроводоростей є максимальним;
 - визначено значення концентрацій сірководню H_2S та аміаку NH_3 за яких значення коефіцієнту приросту мікроводоростей має оптимальне значення;
 - змодельовано метод очищення промислових газових викидів із залученням МЕМ опромінення від парникових газів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з подальшою переробкою використаної біомаси у біопаливо.

отримало подальший розвиток:

- вчення про інгібування та активування процесів поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*;
- знання про залучення вуглекислого газу та інших біогенних елементів у штучні кругообіги в антропоєкосистемах тим самим скорочення використання викопного палива;
- застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення стічних вод.

Практичне значення отриманих результатів.

Показана можливість очищення газу біометанізації від сірководню та аміаку за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Отримані результати експериментальних досліджень дозволили змодельовати метод очищення промислових газових викидів із залученням МЕМ опромінення за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з подальшою переробкою використаної сировини мікроводоростей у біопаливо. Такий спосіб

очищення можна застосовувати на підприємствах паливно-енергетичного комплексу та ТзОВ «Компанії «Центр ЛТД», чим скоротити викид парникових газів в атмосферу і покращити стан антропоєкосистем (Додаток 1).

Проаналізувавши результати експериментальних досліджень розроблено спосіб очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Clorella vulgaris*, на який подано патент України на корисну модель № заявки u202404039.

Спосіб очищення промислових газових викидів від парникових газів за участі мікроводоростей із залученням МЕМ опромінення в літературі не описано, що дозволяє стверджувати, що аналогів такої системи очищення в Україні немає.

Розроблено та впроваджено у навчальний процес методичні вказівки «Вплив мікрохвильового електромагнітного випромінювання на хлорофілсинтезуючі мікроводорості *Chlorella*» з дисципліни «Екологія людини» для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти 101 Екологія (Додаток 2).

Також результати дисертації використані у програмі лекційного курсу «Технологічні процеси охорони навколишнього середовища», для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти 101 Екологія, оскільки вони стосуються очищення промислових газових викидів та зменшення забруднення атмосфери вуглекислим газом та іншими парниковими газами в межах роботи промислових підприємств (Додаток 2).

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок Мандрик С.Т. полягає в опрацюванні літературних джерел за темою дисертації, проведенні експериментальних досліджень, обробці та систематизації отриманих результатів та обґрунтуванні їх у висновках. Участь у підготовці для подання матеріалів патенту України на корисну модель. Постановка завдань, їхнє обговорення, планування експериментальних досліджень, формулювання ідей, контроль графіку виконання здійснено під керівництвом д.т.н., проф. Дячком В.В. Експериментальні та польові дослідження виконувались самостійно.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались та обговорювались на науково-практичних конференціях: XVII Міжнародній науковій конференції «Удосконалення процесів і обладнання харчових та хімічних виробництв» (3-8 вересня 2018 року Одеса, Україна, с.77-82); 5-му Міжнародному конгресі «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (26-29 вересня 2018 року Львів, Україна); VIII Міжнародному молодіжному науковому форумі “LITTERIS ET ARTIBUS” (22-24 листопада 2018 року Львів, Україна, с. 282-283); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні енерготехнології» (9-13 вересня, ОНАХТ, 2019 року, Одеса, Україна); III Міжнародній науково-технічній конференції «Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг» (23-25 жовтня, Національний університет «Львівська політехніка» 2019 року, Львів, Україна); Міжнародному науковому семінарі в Інституті сталого розвитку ім. В. Чорновола (Національний університет «Львівська політехніка» 2019 року, Львів, Україна); IX Міжнародному молодіжному науковому форумі “LITTERIS ET ARTIBUS” (21-23 листопада 2019 року, Львів, Україна с.220-221); 2-га Міжнародна наукова конференція “Хімічна технологія та інженерія – 2” (24-28 червня 2019 року, Львів, Національний університет «Львівська політехніка», с. 345-347); VI Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (23-25 вересня 2020 року Львів, Україна); VIII Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (16–18 жовтня 2024, Україна, Львів. – 2024. С. 115.)

Публікації.

За темою дисертації опубліковано наступні наукові праці:

- 17 статей у наукових фахових виданнях України, та тих, що включені до наукометричних баз даних, зокрема 3, що належать до міжнародних

наукометричних баз даних Scopus та Web of Science, 10 наукових статей у фахових виданнях України, 4 розділи у монографіях.

- 10 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях та матеріалів конференцій;

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел який включає 156 найменувань і додатків. Робота викладена на 187 сторінках основного тексту, містить 45 рисунки, 21 таблицю і додатки на 3 сторінках.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Загальна характеристика мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Chlorella vulgaris - мікроскопічна одноклітинна зелена водорість, що має форму крихітної нерухомої сфери (без джгутиків) діаметром 2-10 мкм (рис.1.1). Назва *Chlorella* походить від грецького кореня *chloros*, що означає «жовто-зелений», і латинського закінчення *ella*, що перекладається як «маленький». Уперше про *Chlorella* повідомив у 1890 році голландський мікробіолог і ботанік Мартінус Віллем Біелінк зі ставка в Делфті, Нідерланди. *Chlorella vulgaris* - це вид мікроводоростей, що мешкають у воді [1].

Мікроводорості *Chlorella vulgaris* не залежать від середовища проживання і мають високу репродуктивну здатність, тому їх можна зустріти будь-де, включно з прісними водоймами, морем і ґрунтом [2]. Характерною особливістю цих мікроводоростей є те, що для існування їм необхідний вуглекислий газ, який вони беруть з навколишнього середовища і перетворюють на біомасу за допомогою сонячної енергії. Крім того, *Chlorella vulgaris* росте в 7-10 разів швидше ніж наземні рослини і використовує 25-30 % сонячної енергії, тоді як квіткові рослини - тільки 7-13 %.

Мікроводорості *Chlorella vulgaris* вважаються довгожителем на нашій планеті. Термін їх існування оцінюється більш ніж у 2 мільярди років.

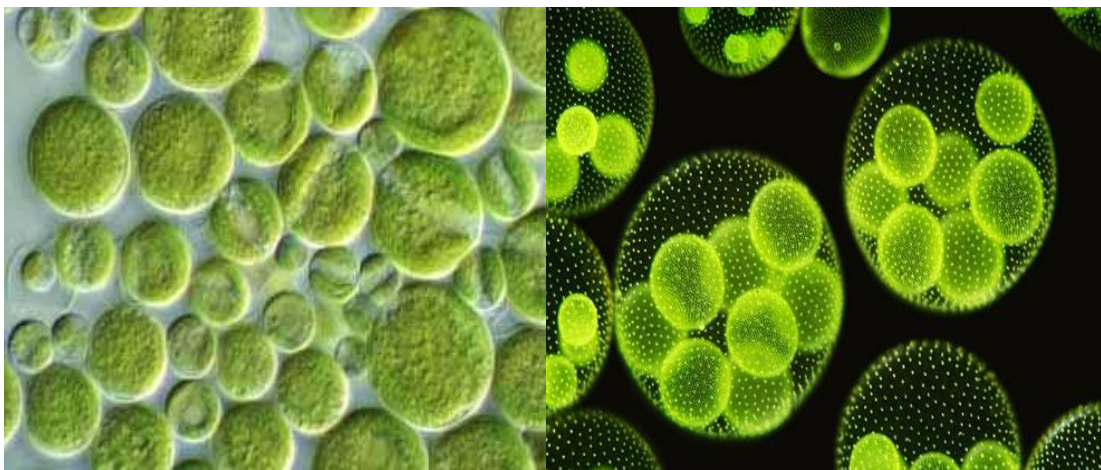


Рис. 1.1 - *Chlorella vulgaris*.

Мікродорості *Chlorella vulgaris* мають досить широкий спектр температури культивування. Вона коливається від 22 °С до 45 °С, найсприятливішою для розмноження мікродоростей є температура 30 °С. Розмноження *Chlorella vulgaris* не має сезонного характеру. *Chlorella vulgaris* також може проявляти певну толерантність до солоності (високий вміст хлориду натрію). *Chlorella vulgaris* також відома своїми чудовими антагоністичними властивостями проти водоростевої флори, бактерій, грибків, дріжджів та інфузорій, і має імунітет проти фагів [3].

Клітини *Chlorella vulgaris* - досить зручний об'єкт для проведення різних досліджень. Важливу роль у зростанні інтересу до неї зіграв її хімічний склад. У перерахунку на суху речовину *Chlorella vulgaris* містить понад 40 % повноцінного білка, до 20 % ліпідів, до 35 % вуглеводів і до 10 % золи. Також у ній містяться вітаміни групи В, аскорбінова кислота (вітамін С) і філохінон (вітамін К). Важливо також зазначити, що в *Chlorella vulgaris* виявлено речовину, що має антибіотичну активність - хлорелін. У деяких країнах *Chlorella vulgaris* використовують у їжу після спеціальної обробки, щоб поліпшити її засвоєння. Для вживання в їжу використовується свіжа біомаса *Chlorella vulgaris* або спеціальні пасти з неї. *Chlorella vulgaris* вирощується в комерційних цілях для використання в харчовому секторі завдяки високому вмісту білка, а також для отримання спеціальних олій у косметичній і нутрицевтичній промисловості [4].

1.2. Застосування мікродоростей *Chlorella vulgaris*.

У наш час мікродорості, такі як *Chlorella vulgaris*, є так званим трендом у найрізноманітніших галузях застосування. Причина цього криється у раніше зазначених перевагах мікродорості.

Мікродорості, такі як *Chlorella vulgaris*, становлять інтерес для вчених як сировина для виробництва нових харчових продуктів. У дельті річки Міссісіпі проєктують завод із виробництва 30 тонн *Chlorella vulgaris*, яка

містить 50 % білка на день, що еквівалентно виробництву 35 000 тонн яловичини (ця кількість може забезпечити білком близько 3 мільйонів осіб).

В Японії сушену *Chlorella vulgaris* додають у їжу людям, а також у корм для птахів, худоби та риб, яких розводять для збільшення їхньої ваги. Однак вона особливо цінна для виробництва препаратів, що містять вітамін B12, який допомагає лікувати білкову недостатність.

За вмістом білка врожай мікроводорості *Chlorella vulgaris* з одного гектара дорівнює врожаю пшениці з 25 гектарів і картоплі з 10 гектарів. Важливо також зазначити, що під час збирання врожаю *Chlorella vulgaris* не утворюється жодних відходів: усе її тіло, без коріння, соломи та листя, є поживним продуктом. Такі мікроводорості, як *Chlorella vulgaris*, розмножуються дуже швидко, тому з одного літра води можна отримати до 55 грамів висушеного продукту. Дорослій людині для харчування достатньо 500 г [2].

Французька комунальна фірма Suez SA підтримала новаторський підхід до застосування біологічних ресурсів. Зокрема, мова йде про прісноводні мікроводорості, які планується залучити для очищення повітря у місті Париж від вуглекислого газу.



Рис. 1.2. Культура мікроводоростей у Колоні Моріса

Розробники вирішили залишити традиційний вигляд колони (рис. 1.2), але її центральну частину наповнили водою з культурою мікроводоростей.

Функціонування колони базується на принципі фотосинтезу. Прозоре скло дозволяє проникнути потрібній кількості світла, що необхідно для цього явища, а вуглекислий газ поглинається з навколишнього повітря. Процес очищення поділено на чотири ключові етапи. На першому етапі відбувається фільтрація забрудненого повітря. Воно проходить через колону, де знаходяться мікроводорості. Ці водорості захоплюють вуглекислий газ та інші шкідливі сполуки, що містяться в атмосфері. На наступному етапі накопичена біомаса регулярно відводиться через каналізацію на станції очищення. Там біомасу можна перетворити на біометан, який потім може бути використаний для постачання газу до міської мережі. Цю колону встановили в серпні 2017 року в центрі Парижу, в районі, де рівень забруднення повітря був найвищим. Головна мета проекту – у короткий термін скоротити забруднення повітря та поліпшити здоров'я мешканців, водночас підвищуючи обізнаність про глобальне потепління та проблему забрудненого повітря. Також проект спрямований на обмеження викидів парникових газів та боротьбу з глобальним потеплінням [5].

У Женеві, що у Швейцарії, колектив Cloud Collective здійснив експеримент із застосування мікроводоростей у царині альтернативної енергетики. Рампи мосту Бутіна було переобладнано, інтегрувавши фотобіореактори з мікроводоростями та сонячні панелі (рис. 1.3).

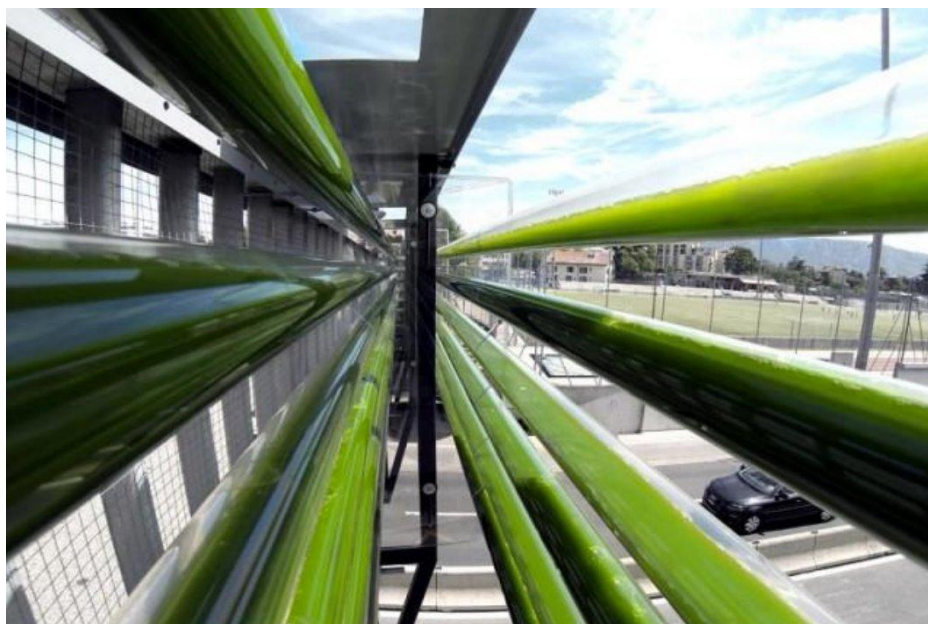


Рис 1.3 Фотобіореактор мосту Бутіна. м. Женева

Труби, що сягають кількох десятків метрів, наповнені суспензією мікроводоростей. Їхня функція – очищати повітря від вуглекислого газу, подібно до того, як це робиться у колоні Моріса. Основна відмінність полягає у живленні конструкції: воно здійснюється сонячними батареями. Ці батареї дозволяють установці не лише очищувати повітря, але й генерувати електроенергію. Отриману біомасу мікроводоростей надалі застосовують для виробництва біопалива та іншої біомаси.

У німецькому місті Гамбург, мікроводорості стали частиною міського пейзажу ще з 2013 року (рис.1.4). Саме тоді тут було зведено будівлю з унікальним фасадом, створеним з мікроводоростей. Цей 38-ий проект відіграв значну роль у розвитку альтернативної енергетики, продемонструвавши новаторський підхід: використання жалюзі, де вирощуються мікроводорості для виробництва енергії.



Рис 1.4 Фасад будівлі з мікроводоростей

Ці фотобіореактори виконано у вигляді широких плоских прозорих блоків, що створило кращі умови для росту мікроводоростей. Завдяки фотосинтезу відбувається очищення повітря, а надлишкове тепло, яке виділяється нагрітими панелями, застосовується для опалення будинку. Таким чином, ця система на основі мікроводоростей забезпечує ефективне енергетичне забезпечення будівлі. Окрім того, панелі служать для затінення влітку, що дає змогу зекономити на кондиціонуванні. У Франції подібну

систему було встановлено на фасаді будівлі в місті Нант наприкінці 2013 року [6].

1.2.1. Очищення стічних вод за допомогою мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Культивування *Chlorella vulgaris* є найдоцільнішим підходом до очищення стічних вод, що, в свою чергу, є чудовим субстратом для розробки. Доцільно розводити *Chlorella vulgaris* в стічних водах з басейну поблизу фабрики. Очищення стічних вод задля отримання біомаси мікроводорості відкриває перспективи комбінованого виробництва енергії та одночасного очищення стічних вод.

Цікавим видається дослідження очищення стічних вод для виробництва оцту з використанням мікроводоростей, таких як *Chlorella vulgaris*. Оцет є важливою приправою, і його щорічне виробництво в Китаї продовжує зростати. Під час виробництва оцту утворюється велика кількість стічних вод, що містять безліч поживних речовин, таких як оцтова кислота, азот і фосфор. У даному дослідженні вивчалось видалення поживних речовин у разі спільного культивування *Chlorella vulgaris* та бактерій, які переносяться стічними водами (*Bacillus firmus* і *Beijerinckia fluminensis*), а також накопичення біомаси, виробництво пігментів та ліпідів у стічних водах виробництва оцту. Швидкість зміни хімічного споживання кисню (O_2), загального азоту (N_2) і загального фосфору (P) значно покращилася після додавання бактерій. Наприкінці культивування найвищі показники видалення O_2 , N_2 і P були покращені на 22,1%, 20,0% і 18,1% відповідно порівняно з контрольною групою без додавання бактерій. Середні темпи росту мікроводоростей у більшості груп дещо знизилися під час спільного культивування з бактеріями. Бактерії *Beijerinckia fluminensis*, що переносяться із стічних вод, ефективно підвищили вміст пігменту *Chlorella*. Концентрація хлорофілу a, b і каротиноїдів була підвищена на >35,7%, 20,9% і 11,2% відповідно. Це дослідження демонструє

ефективну систему спільного культивування мікроводоростей і бактерій, що розмножуються у стічних водах, яку потенційно можна використати для очищення стічних вод від виробництва оцту і компенсації зниження біомаси водоростей за рахунок вилучення високоцінних побічних продуктів - пігментів водоростей [7].

1.2.2. Поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

Людство насамперед хвилює проблема глобального потепління, спричиненого постійним викидом парникових газів в атмосферу. Основним парниковим газом є вуглекислий газ CO_2 . Постійне зростання викидів вуглекислого газу (CO_2) - це загальна криза, яка терміново вимагає спільних дій політиків і вчених. Міжнародні договори, такі як Паризька угода, відображають, що антропогенна зміна клімату - це справді глобальна проблема [8].

Боротьба з катастрофічною зміною клімату актуальна як ніколи, адже 2020 рік став найспекотнішим в історії [9]: у грудні 2018 року концентрація CO_2 в атмосфері в науковій обсерваторії Мауна-Лоа (Гаваї, США) становила 409,23 ppm, що є найвищим показником за останні три мільйони років [10]. Екстремальні погодні явища, спричинені зміною клімату, завдають серйозної шкоди життю і засобам для існування людей, а пов'язана з кліматом втрата наземного, водного і морського біорізноманіття посилює ці страждання по всьому світу. У багатьох випадках зміна клімату різко знижує продуктивність наземних, прісноводних і морських екосистем, що призводить до зростання економічної нерівності. З'являється дедалі більше доказів того, що нинішні геополітичні конфлікти спричинені екстремальними погодними явищами, відсутністю продовольчої безпеки, економічною розрухою і постійними посухами [11].

1.2.2.1. Вплив парникових газів на стан антропоєкосистем.

Фізичні основи зміни клімату добре вивчені [12]. Надлишкові викиди парникових газів (ПГ), зокрема вуглекислого газу (CO_2) та інших ПГ (таких як метан (CH_4) та оксиди азоту (N_2O)), а також неgasів (таких як аерозолі) та твердих часток (таких як сажа), призводять до накопичення їхніх сполук в атмосфері. Ці гази та сполуки викликають фізичний ефект, відомий як радіаційний вплив (РВ), який є основним драйвером зміни клімату [12]. Радіочастота виникає, коли ці сполуки поглинають енергію інфрачервоного випромінювання, а не пропускають її із земної атмосфери в космос. Ця поглинена енергія перенаправляється вгору або вниз. Коли компонент атмосфери перенаправляє інфрачервоне випромінювання вниз (назад до землі), його потенціал випромінювання позитивний (вимірюється у Вт м^2) [13].

Вуглекислий газ, без сумніву, є ключовим фактором у кліматичних змінах, адже він лідирує серед усіх парникових газів за обсягом викидів. На додаток до прямого наслідку – глобального потепління (esoacademy.org.ua), CO_2 стає каталізатором ще одного, вкрай згубного для планети геохімічного процесу – закислення океану: оскільки CO_2 розчинний у лужній морській воді (середньосвітовий рН поверхні океану становить 8,1), океан поглинає близько 25% антропогенних викидів CO_2 з атмосфери [14]. Розчинений у воді CO_2 утворює вугільну кислоту (H_2CO_3), яка швидко дисоціює на карбонат-іони (CO_3^{2-}) та іони водню (H^+) [14]. Підвищення концентрації H^+ у рідинах знижує рівень рН, що має серйозні наслідки для морського життя і ролі, яку воно відіграє в глобальному біогеохімічному циклі.

Згідно з тривожними даними, опублікованими Міжнародним енергетичним агентством (МЕА) у березні 2021 року, викиди CO_2 знову зростають, незважаючи на глобальне скорочення викидів (приблизно 2 мільярди тонн у 2020 році) [15].

Порівняно з груднем 2020 року глобальні викиди CO_2 , пов'язані з енергетикою, збільшилися на 2% порівняно з груднем 2019 року, оскільки

економіка намагається відновитися після «хворих» років, пов'язаних із COVID [15]. Багато країн стали учасниками Паризької угоди 2015 року, оскільки вважають питання скорочення викидів вкрай важливим для розвитку людства. Паризька угода - не перший багатосторонній договір такого роду. Монреальський протокол про речовини, що виснажують озоновий шар, широко вважається найуспішнішою багатосторонньою угодою з охорони навколишнього середовища в історії людства. Протокол є єдиним договором ООН, ратифікованим усіма 198 державами-членами.

Не менш важливим, ніж політичний успіх, є і науковий тріумф Монреальського протоколу: завдяки поступовій відмові від майже 100 озоноруйнівних речовин, багато з яких є потужними парниковими газами, сумнозвісна діра в озоновому шарі, згідно з прогнозами, буде повністю закрита до 2050 року. На жаль, деякі з найпоширеніших і найефективніших парникових газів (такі як CO_2 і CH_4) не регулювались Монреальським протоколом, і подальші багатосторонні угоди щодо довкілля та зміни клімату не змогли досягти такого приголомшливого успіху. Кіотський протокол встановлює більш амбітні та обов'язкові цілі щодо скорочення викидів, але не має такого ж практичного ефекту, як Монреальський [8].

Майже у всіх випадках міжнародного права існує компроміс між політичним і науковим успіхом, або навпаки. Якщо політика надто сувора, держави-члени воліють не підписувати або не ратифікувати угоду; якщо політика недостатньо сувора, значних змін домогтися не вдається, хоч би скільки держав-членів ратифікували Конвенцію. У безпрецедентну епоху доступу громадян до міжнародних новин і політичних рішень посилюється безпрецедентний тиск: 2020 року всі 196 сторін представили національні внески та стратегії реалізації для досягнення цілей, викладених у Паризькій угоді. Завдяки цьому кліматичному імпульсу ООН повідомляє, що до 2030 року технології з нульовим рівнем викидів вуглецю можуть стати економічно конкурентоспроможними, як це було історично, коли на їхню частку припадало понад 70% глобальних викидів. За наявності такої правової бази проектування,

дослідження і розробка технологій повинні йти швидкими темпами і синхронізуватися з економічними тенденціями. Цей виклик дає безпрецедентну можливість захистити наше майбутнє за допомогою економічно обґрунтованих технологій уловлювання та утилізації вуглекислого газу [8].

Однією з перспективних розробок у цій сфері є використання мікроводоростей, зокрема *Chlorella vulgaris*, для поглинання вуглекислого газу та інших газів, що спричиняють парниковий ефект. Новизна методів очищення за допомогою мікроводоростей полягає в їхній простоті та економічності, які можуть бути застосовані в різних кліматичних зонах, економічних категоріях і технологічних можливостях. Універсальна застосовність - ключ до пошуку універсального рішення.

1.2.2.2. Механізми поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.

Еволюція хлоропластів дозволила мікроводоростям перетворитися на біофабрики, що споживають CO_2 і виробляють широкий спектр органічних сполук. Світлозалежні та світлoneзалежні реакції працюють синхронно для здійснення фотосинтетичної асиміляції CO_2 у мікроводоростях [16].

Ці реакції відбуваються в хлоропластах мікроводоростей, органелах з двошаровою мембраною, що містить тилакоїди та строму. Тилакоїди - це дископодібні мішечки, які оточені рідким матриксом строми. У мембранах тилакоїдів відбуваються світлозалежні реакції, які забезпечують необхідну енергію для біофіксації CO_2 під час світлoneзалежних реакцій [17].

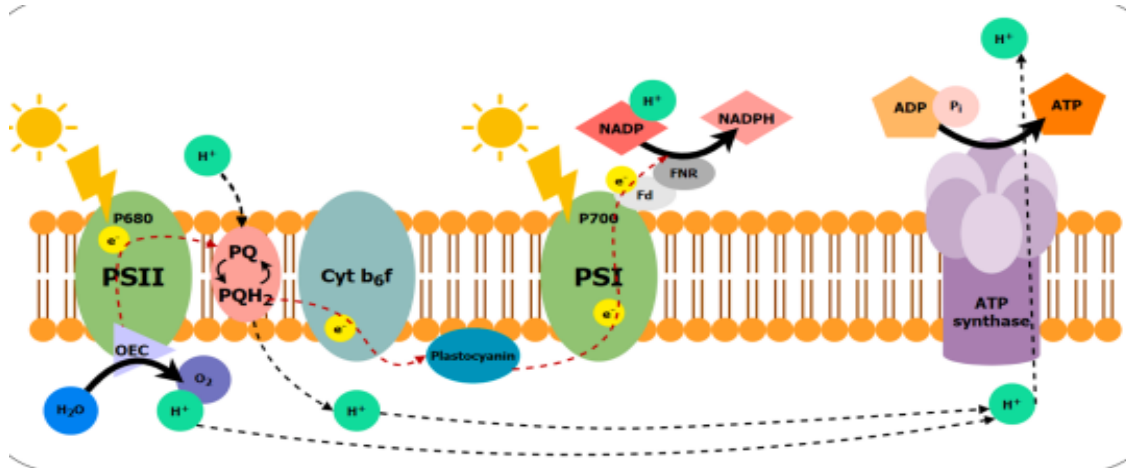


Рис.1.5. Фундаментальні (основні) молекулярні шляхи кисневого фотосинтезу [18,19].

На рис. 1.5 показано біомеханізм фотосинтезу, включаючи світлозбираючі антени, фотосистему II (PSII), цитохром b6/f (cyt b6/f), фотосистему I (PSI) та АТФ-синтазу (АТФазу), які вбудовані (закладені) в мембрану тилакоїда [20].

PSII і PSI - це білково-пігментні суперкомплекси, які поглинають енергію світла і запускають електронно-транспортний ланцюг (ЕТЛ) для відновлення NADP^+ до NADPH_2 [21]. Фотосинтез ініціюється, коли світлозбираючі антени поглинають фотони (світлову енергію) і передають їх до реакційного центру PSII [22]. Реакційний центр містить димер хлорофілу з максимумом поглинання фотонів при довжині хвилі 680 нм (P680). Як первинний донор електронів, P680 фотоокиснюється ($\text{P680} + \text{фотон} \rightarrow \text{P680}^+ + \text{e}^-$) і вивільняє пару електронів [23].

Завдяки розділенню зарядів, заряджені електрони переносяться на молекулу феофітину. Вона відновлює пластохінон (PQ-A) - первинний акцептор електронів. ЕТС продовжується, коли електрони переміщуються до PQ-B, вторинного акцептора електронів [18]. PQ відновлюється до пластохінонолу (PQH_2) шляхом отримання двох протонів (H^+) зі строми [24]. Під час найповільнішої реакції фотосинтетичного потоку електронів PQH_2 окислюється за допомогою цитохрому b6/f (cyt b6/f) [18]. Від комплексу

цитохрому b6/f пластоціанін (PC) передає електрон на PSI [18]. Доставка електронів до реакційного центру PSI (P700) призводить до втрати енергії, створюючи градієнт для перекачування H⁺ зі стріми в просвіт (рідина всередині тилакоїдного мішка) [25]. У P700 електрон знову збуджується під дією фотонів і переноситься через низку переносників (A0, A1, Fx і FA/FB), зрештою потрапляючи на ферредоксин (Fd). Ферредоксин-NADP⁺-редуктаза (ФНР) каталізує відновлення NADPH₂, кінцевого метаболіту ЕТК, який потім використовується як біохімічний відновник у світлoneзалежних реакціях [18].

В іншій реакції молекула води розщеплюється в просвіті за допомогою кисневого комплексу, що розвивається (КРК). Під час гідролізу води за участю ОЕС вивільняються електрони (e⁻), протони (H⁺) і двохатомний кисень (O₂, як побічний продукт) [26]. Електрони використовуються для відновлення окисленого P680⁺.

Іони H⁺, які накопичуються в просвіті під час світлозалежної реакції, мають високий енергетичний потенціал і повертаються назад у строму під дією АТФази [18]. АТФаза - фермент, який використовує цю енергію для фосфорилування АДФ до АТФ, що є первинним джерелом хімічної енергії у світлoneзалежних реакціях. Синтез NADPH₂ і АТФ через світлозалежні реакції представлений рівнянням (1.1) [25]:



NADPH₂ і АТФ використовуються під час світлoneзалежних реакцій циклу Кальвіна. Цей біохімічний процес складається з трьох етапів, які відбуваються в стромі хлоропласта: карбоксилювання, відновлення та регенерація [27]. Під час карбоксилювання CO₂ приєднується до рибулозо-1,5-біфосфату (RuBP), п'ятиуглецевої сполуки з хімічною формулою C₅H₁₂O₁₁P₂. Шестивуглецева сполука, яка синтезується при додаванні CO₂ до RuBP, є хімічно нестабільною і розпадається на дві молекули 3-фосфогліцеринової кислоти (3-PGA). Ферментативна реакція карбоксилювання каталізується карбоксилазою/оксигеназою RuBP (RuBisCO) [28].

Під час наступної фази відновлення 3-ПГА перетворюється на тривуглецеву молекулу цукру, гліцеральдегід-3-фосфат (GA3P), у двоступеневий процес. Спочатку АТФ використовується для фосфорилування 3-ПГА в 1,3-бісфосфогліцеринову кислоту (1,3BPG) або гліцеральдегід Р. Проміжна сполука 1,3BPG потім відновлюється до GA3P під дією відновлювальної сили NADPH₂ [29]. Під час регенерації більша частина GA3P перетворюється на RuBP через серію складних ферментативних реакцій з проміжними продуктами 3-, 4-, 5-, 6- і 7-вуглецевих цукрових фосфатів [30]. Решта GA3P зберігається у вигляді крохмалю в хлоропласті. Вуглеводи є основним кінцевим продуктом фотосинтезу, але CO₂ також включається в інші сполуки, включаючи жирні кислоти, органічні кислоти та амінокислоти. Невуглеводні кінцеві продукти фотосинтетичної фіксації CO₂ сильно залежать від умов культивування, таких як вміст поживних речовин у стічних водах, інтенсивність освітлення та концентрація CO₂/O₂ [25].

1.2.2.3. Застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для поглинання парникових газів.

У попередньому розділі детально описано, як фотосинтез CO₂ може бути безпосередньо секвестрований (біологічний CCU), але, хоча клітини мікроводоростей мають високу спорідненість до молекул CO₂, просте дифузійне поглинання розчиненого CO₂ зустрічається в природі досить рідко. Більшість мікроводоростей найкраще ростуть за рН 7,0-8,4, [31, 32], де більша частина неорганічного вуглецю доступна у вигляді бікарбонатних іонів (HCO₃⁻). Коли середовище перебуває в рівновазі з атмосферою [33], розчинений CO₂ становить менше 1% від загальної кількості розчиненого неорганічного вуглецю. Завдяки цій природній дифузії в мікроводоростях сформувалося кілька механізмів концентрації вуглецю, які загалом корисні для біологічно опосередкованого зв'язування вуглецю. Поглинання вуглецю мікроводоростями відбувається трьома основними шляхами. Це: активне і пряме поглинання

HCO_3^- , активні механізми транспорту CO_2 і карбонова ангідраза (КА) за межами плазматичної мембрани [33].

На ефективність фотосинтезу і засвоєння CO_2 мікроводоростями впливають кілька важливих чинників, включно з теплом, світлом і масопереносом CO_2 і поживних речовин. У цьому відношенні фізико-хімічні властивості середовища культивування (наприклад, рН, температура, солоність, каламутність) і профіль поживних речовин, характеристики промислових газових викидів (наприклад, концентрація CO_2 , температура, токсичні сполуки), довжина хвилі та пропускання світла, конструкція біореактора і вибір видів мікроводоростей мають значний вплив на біофізичну фіксацію CO_2 .

Деякі важливі фактори, що впливають на ріст і швидкість біопереробки CO_2 мікроводоростями, перераховані в таблиці 1 (Див. в Додаток 3).

Наявність макро- і мікроелементів у середовищі культивування мікроводоростей, чи то дефіцит, чи то надлишок, також сильно впливає на біологічне підтримання, ріст і ефективність фотосинтезу. Це пов'язано з важливою роллю певних елементів у різних метаболічних процесах.

Наприклад, азот (N) необхідний для синтезу АТФ, білків, нуклеїнових кислот і різних ферментів. Фосфор (P), ще одна важлива поживна речовина, використовується мікроводоростями для фосфорилування АДФ і як основа багатьох біомолекул, включно з NADPH, РНК, ДНК, фосфотілами, фосфоліпідами та поліфосфатами. Недостача або виснаження N або P має негативний вплив на швидкість фотосинтезу та кругообігу вуглецю. Крім того, мікроелементи і макроелементи, такі як мідь (Cu), цинк (Zn), нікель (Ni), марганець (Mn) і кобальт (Co), необхідні для різних метаболічних функцій, які впливають на фотосинтез і подальший ріст мікроводоростей. [34] Багаті поживними речовинами стічні води та промислові газові викиди можуть забезпечити більшість поживних речовин (макро- і мікроелементів) і неорганічного вуглецю (Cі, найважливіший субстрат для фотосинтезу), необхідних для росту мікроводоростей. Хоча відпрацьовані гази можуть бути багатим джерелом Cі, підвищена концентрація CO_2 , надмірний вміст N_xO_y та

SO₂ і висока температура відпрацьованих газів - три фактори, які негативно впливають на фотосинтез.

Зазвичай концентрація CO₂ у відпрацьованих газах становить від 10 до 25 %, що є вищою за середню концентрацію, оптимальну для росту мікроводоростей (2-6 %) [35]. пряме введення відпрацьованих газів із високою концентрацією CO₂ у ставки або біореактори мікроводоростей може спричинити зниження рН середовища культивування. Такі високі концентрації CO₂ (>10%) спричиняють підкислення, яке ушкоджує RuBisCO (ключовий фермент, що сприяє фотосинтезу) в ККМ мікроводоростей, що призводить до пригнічення росту та загибелі клітин мікроводоростей. [36,37].

Температура - ще один важливий параметр, що впливає на фотосинтез мікроводоростей (більшість видів мікроводоростей найкраще ростуть за оптимальної температури 15-30°C), який не може бути ефективним за температури вище 35°C. [38]. Швидкість росту мікроводоростей і біопереробка CO₂ у природних водах за високих температур (40°C) значно нижча. Пряма інжекція високотемпературних димових газів підвищує температуру культурального середовища набагато вище за цей діапазон, що негативно позначається на багатьох аспектах росту та метаболізму мікроводоростей, як-от ефективність поглинання й використання поживних речовин, активність ферментів і, в кінцевому підсумку, біофізична фіксація CO₂. У недавньому дослідженні швидкість фіксації CO₂ у *Spirulina* sp. збільшилася з 25,5 до 51,3 г/м2/день у разі підвищення температури з 23,8 до 33°C, але потім швидкість фіксації знизилася до 39,0 г/м2/день у разі подальшого підвищення температури до 38°C [39]. Крім того, розчинність CO₂ знижується за температури вище 20°C. Під час викиду в атмосферу температура димових газів може досягати 60-110°C. Це означає, що перед подачею в ставки з мікроводоростями та фотобіореактори промислові газові викиди необхідно значно охолодити [40].

Ще однією проблемою використання промислових газових викидів для культивування мікроводоростей є те, що оксиди сірки (SO_x) та азоту (N_xO_y) пригнічують ріст мікроводоростей; у дослідженні, проведеному Камарго та

Ломбарді [41], порівнювали концентрації димових газів 0 (контрольна група), 0,1, 0,3 та 0,8 л/добу, зі сполуками та продемонстрували чутливість мікроводоростей до цих сполук. Результати показали, що за обробки 0,1 і 0,3 л/добу ріст і продуктивність мікроводоростей істотно не відрізнялися від контролю, але збільшення концентрації впорскуваних речовин до 0,8 л/добу призвело до зниження продуктивності мікроводоростей на 62 % порівняно з групою з низькою концентрацією. Негативний вплив високих концентрацій цих сполук може бути пов'язаний із підкисленням середовища або токсичним впливом на клітини мікроводоростей. Діоксид сірки (SO_2), найпоширеніша сполука SO_x у димових газах, може знижувати рН середовища, утворюючи бісульфіт (HSO_3^-) у середовищах із низькою буферністю, таких як стічні води. [42]. Традиційно для контролю рівня рН, що впливає на SO_2 у середовищі для росту мікроводоростей [43], використовуються фосфатні буфери, а шкідливий NO (найпоширеніша сполука NO_x) хімічно окислюється до більш біодоступного NO^{3-} [44], для контролю найбільш шкідливих ефектів NO_x і SO . Змішування газових викидів з іншими газами, що містять низькі концентрації O_2 , є ще однією стратегією зниження токсичності NO_x і SO_x та нейтралізації негативного впливу високих концентрацій CO_2 [35,45].

Уловлювання вуглецю після спалювання ефективними біологічними методами практично неможливе без проміжного етапу зберігання через високі температури, рН і неорганічні концентрації вуглецевих видів. Пряма подача димових газів у рідке середовище призводить до низької розчинності CO_2 у воді, і значна його частина викидається в атмосферу. Двома основними джерелами CO_2 є біодоступний азот і неорганічний вуглець у вигляді карбонату амонію. Мікроводорості переважно використовують аміак та амоній, а не інші джерела азоту, як-от нітрати та нітроти, і більшість мікроводоростей ВСС надзвичайно ефективно поглинають бікарбонат. Крім того, використання конденсату аміноскрубера для культури мікроводоростей дає змогу уникнути необхідності використання дорогих і, зрештою, неекономних амінів. Основною перешкодою в цьому методі є високий рН конденсату, що призводить до

серйозних обмежень у швидкості росту, навіть при використанні для культивування галотолерантних мікрободоростей. На щастя, цю проблему можна вирішити, просто розбавивши конденсат кислими стічними водами. У нещодавньому дослідженні [46] кислі стічні води виробництва сої використовували як джерело поживних речовин і регулятор рН для розведення конденсату, отриманого з амінових скрубєрів. Процес показав вражаюче зростання біомаси - 78,8 мг/л/день, ефективність перетворення вуглецю понад 60 % і зниження виходу аміаку з процесу очищення амінів до 15,8 % [46].

Вибір відповідних видів мікрободоростей, сумісних з умовами газів, що виділяються, і стічних вод, є ще одним фактором, який може значно підвищити ефективність CO₂-біофабрик. Мікрободорості (збірний термін для еукаріотичних зелених водоростей, діатомей, евглени та прокаріотичних ціанобактерій) надзвичайно різноманітні та мають значні відмінності в генетиці, фізіології клітин та метаболічній здатності між видами та штамми [47]. Тому толерантність мікрободоростей до умов з високою концентрацією CO₂ та сполук вихлопних газів (SO_x та NO_x) часто варіюється між видами. Це означає, що можуть розвиватися механізми захисту фотосинтетичних ферментів від кислотних умов, спричинених підвищеним рівнем CO₂, NO_x і SO_x. Ці механізми включають доставку активних протонів (H⁺) з цитоплазми до вакуолі, контроль рН середовища (рідкого середовища) за рахунок вивільнення метаболітів і механізми зниження концентрації CO₂ [48]. Повідомлялося, що *Desmodesmus armatus* розвиває олузнюючу активність, накопичуючи такі метаболіти, як d-гліцерінова кислота, фумарова кислота, глюконова кислота, вербонова кислота і ліпоева кислота, тим самим підвищуючи концентрацію CO₂ [49]. Крім того, було помічено, що деякі мікрободорості розвивають толерантність до більш високих концентрацій CO₂ шляхом поступового збільшення концентрації CO₂ з плином часу. Наприклад толерантність до CO₂ у *Dunaliella salina* штучно підвищується з 6 до 30 % [35]. Це було пов'язано з тим, що концентрація повільно збільшувалася з часом. Швидкість біофіксації

була значно вищою при поступовому збільшенні концентрації CO₂ (до 0,106 г/л/добу) порівняно з постійною швидкістю потоку (0,043 г/л/добу).

Варто додати, що вплив на мікроводорості в умовах вихлопних газів активує кілька адаптивних еволюційних генів, підвищуючи тим самим толерантність видів до високих концентрацій CO₂, NO_x і SO_x. Нещодавно було продемонстровано експериментальний приклад 46 поколінь *Chlorella* sp. в умовах моделювання вихлопних газів. У пізніших поколіннях спостерігалася підвищена регуляція генів, пов'язаних із метаболізмом азоту та сірки, що дало змогу утилізувати нітрат і сульфат із NO_x і SO_x [50]. Давно відомо, що мікроводорості добре адаптуються до зміни умов існування, навіть у штучних екосистемах, таких як біореактори, слідуючи загальноприйнятим принципам екологічного співтовариства [51]. Дійсно, було висловлено припущення, що використання цих природних динамічних здібностей до адаптації та конкуренції є найкращим способом досягнення успішної продуктивності мікроводоростей у пілотних масштабах [52], і повинно бути вивчено надалі як біологічний інструмент для максимального використання потенціалу поглинання парникових газів.

1.2.3. Подальше використання біомаси мікроводоростей.

У терміні «уловлювання та утилізація вуглецю» під утилізацією розуміється активне використання біомаси мікроводоростей як прекурсору для отримання різних біологічних продуктів на основі мікроводоростей. Клітини мікроводоростей містять захоплений вуглець і різноманітні макромолекули, метаболіти та інші біохімічні сполуки, включно з ліпідами, білками, полісахаридами, пігментами, целюлозою, кислотами РНК (рибонуклеїновою кислотою) та ДНК (дезоксирибонуклеїновою кислотою) [53]. У результаті біомаса мікроводоростей багата на цінні сполуки, що можуть бути перероблені на різноманітні продукти з доданою вартістю (ПДВ). Таким чином, біо-CCU - це не просто стратегія скорочення викидів CO₂, а підхід, що синхронізує

відновлення клімату і створення доданої вартості завдяки виробництву товарних ПДВ із мікроводоростей [54]. Концепція безвідходного біовиробництва для біоочистки набула значної популярності в останні роки. Біопереробка - це стійка переробка біомаси на різні товарні продукти та енергію [55]. Цей підхід спрямований на безвідходне біовиробництво шляхом оцінки потоків побічних продуктів на шляху переробки до отримання цільового продукту. Після збору біомаса мікроводоростей найбільш ефективно переробляється за допомогою біопереробного підходу.

Ліпіди мікроводоростей часто є цінною фракцією біомаси і зазвичай виробляються у великих кількостях, оскільки містять компоненти клітинних мембран, продукти зберігання і різні метаболіти [56]. Суха біомаса мікроводоростей на 3-20% складається з ліпідів, і це приблизне значення збільшується більш ніж утричі залежно від виду мікроводоростей (у разі олійних культур) та умов культивування (світло, концентрація CO₂, дефіцит азоту) [57]. Основними компонентами сирих ліпідів мікроводоростей є триацилгліцерини, гліколіпіди та фосфоліпіди. Ці сполуки складаються з гліцеридів і цінних молекул жирних кислот (ЖК). ЖК мікроводоростей можуть бути насиченими (без подвійних вуглецевих зв'язків у вуглецевому ланцюзі), мононенасиченими (один подвійний зв'язок) або поліненасиченими (два та більше подвійних зв'язків), наприклад, ланцюг карбонових кислот містить 12-22 атоми вуглецю [58]. ЖК можуть використовуватись як основа для різноманітних продуктів, від нутрицевтики до біопалива. Біодизель, одержаний з ліпідів мікроводоростей, широко розглядається як перспективна альтернатива викопному паливу. Під час виробництва біодизеля ліпіди мікроводоростей перетворюються на метилові ефіри жирних кислот (МЕЖК) у результаті хімічної реакції перетерифікації. Дві важливі властивості, які безпосередньо впливають на властивості біодизеля, - це ступінь насиченості (кількість подвійних зв'язків вуглецю) і загальна кількість атомів вуглецю в ліпідному ланцюзі [59]. ФА з довжиною вуглецевого ланцюга менше ніж 19 підходять для виробництва біодизеля, а ФА з довжиною вуглецевого ланцюга понад 20 - для

харчових добавок (наприклад, веганських продуктів, що містять омега-жирні кислоти).

Мікроводорості виробляють корисні поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), такі як

ω -3 (ейкозапентаєнова кислота (ЕПК) і докозагексаєнова кислота (ДГК)).

ω -6 (арахідонова кислота), що мають 20 і 22 атоми вуглецю відповідно, є основою харчування людини [60]. Іншими цінними компонентами є амінокислоти, пептиди та білки біомаси мікроводоростей, цінні як харчові та кормові добавки. Види *Spirulina maxima*, *Spirulina platensis*, *Chlorella vulgaris* і *Scenedesmus obliquus* мають високий вміст білка - 60-71%, 46-63%, 51-58% і 50-56% відповідно та використовуються для виробництва білків і фітонутрієнтів для людини в промислових масштабах [61, 62]. Варто зазначити, що впродовж усієї історії людства рід *Spirulina* визнали високопоживною харчовою добавкою (традиційно додавали до хліба) в Мексиці та Азії понад 700 і 1000 років тому відповідно [57]. Сьогодні білки мікроводоростей рекламуються як корисний для здоров'я людини продукт з 1950 року. Давно відомо, що білки мікроводоростей містять незамінні амінокислоти (ЕАА), такі як треонін, метіонін, ізолейцин, валін, лейцин, лізин і гістидин, жодна з яких не синтезується в організмі людини. Протеїн з мікроводоростей - ідеальне джерело різноманітних рослинних амінокислот, особливо для вегетаріанців, схильних до дефіциту білка; окрім ВСАА, протеїн з мікроводоростей також містить незамінні амінокислоти, як-от аргінін, пролін, глютамінову кислоту, аспаргінову кислоту, цистеїн і гліцин (NEAA). NEAAs), які мають додаткові переваги для здоров'я, особливо для спортсменів [63]. З біомаси мікроводоростей також можна отримати біоактивні сполуки білкового походження, такі як пептиди. Вони являють собою короткі ланцюжки амінокислот, що утворюють білок, і знаходять різноманітне застосування у фармацевтичній, косметичній та харчовій промисловості. Нещодавно було досліджено антибактеріальний, протизапальний та антиколагеназний (що запобігає руйнуванню колагену) ефекти біомаси *Arthrospira maxima* OF15 [64].

Вуглеводи - ще одна основна фракція біомаси мікроводоростей. Вуглеводи - це багаті на вуглець біомолекули, які можна використовувати як прекурсори для отримання різних комерційних продуктів. CO₂ перетворюється на тривуглецеві сполуки (GA3P), які є субстратом для утворення моносахаридів, таких як глюкоза. Моносахариди є компонентами більших полісахаридів, таких як крохмаль і целюлоза. Мікроводорості використовують вуглеводи як запас енергії, а також включають їх як структурні компоненти клітинної стінки. Глікоген (α -1,4-зв'язаний глюкан), флоридин-крохмаль (гібридна молекула, що складається з крохмалю та глікогену) та амілопектиноподібні полісахариди (крохмаль) - це деякі з вуглеводів, що є у ціанобактеріях, червоних і зелених водоростях відповідно [65]. Кислотний гідроліз біомаси кількох видів (*Phaeodactylum tricornutum*, *Nannochloropsis salina*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus ovalternus*, *Porphyridium purpureum* і *Dunaliella salina*) зелених водоростей дав різноманітний спектр моносахаридів, включаючи глюкозу, галактозу, рамнозу, манозу, рибозу, глюкуронову кислоту, глюкозамін, ксилозу та фукозу [66].

Крохмаль та інші ферментовані цукри з біомаси мікроводоростей - головні кандидати на поновлювану сировину для виробництва біоетанолу шляхом ферментації дріжджами *Saccharomyces cerevisiae* (дріжджі), однією з найстаріших біотехнологій в історії людства. Крім потенціалу для виробництва біоетанолу, деякі вуглеводи мікроводоростей мають противірусні, антибіотичні, протипаразитарні, протизапальні та протиракові властивості. Серед них сульфатовані полісахариди, виділені з *Porphyridium* sp. і *Nannochloropsis oculata*, які містять D- і L-Gal, D-Glc, D-Xyl, D-GlcA і сульфатні групи, що виявляють противірусну, протипухлинну та імуностимулюючу активність [67]. Помітними перевагами сульфатованих полісахаридів є низька вартість виробництва, безпека, мінімальна цитотоксичність, широка антибактеріальна активність і прийнятність.

Комерційно цінні сполуки, що виділяються з біомаси мікроводоростей, включають хлорофіл (a, b, c, d), каротиноїди (α -каротин, β -каротин) і

фікобіліни. Крім цих основних класів, з деяких видів червоних мікроводоростей, діатомових і ціанобактерій можна виділити лютеолін, фукоксантол, перидинін, фікоеритрит і фікоціанін [68]. Пігменти мікроводоростей уже кілька десятиліть використовують як антиоксиданти, протизапальні, імуноактивні засоби та прекурсори вітамінів. Часто пігменти мікроводоростей широко використовують як харчові та кормові добавки, харчові барвники, а також як добавки до фармацевтичних і косметичних препаратів [69]. Усі мікроводорості виробляють пігменти (необхідні для фотосинтезу), але деякі види (наприклад, *Haematococcus* spp. і *Dunaliella* spp.) роблять це у великих кількостях [70]. Концентрація пігментів на одиницю сухої біомаси нижча, ніж у згаданих вище мікроводоростей (фракції біомаси: ліпіди, білки та вуглеводи), але пігменти мають набагато більшу комерційну цінність [71]. Ціна 1 кг потужних антиоксидантів β -каротину та астаксантину становить 1370 євро та 2500 доларів США відповідно [72].

Нарешті, мікроводорості (особливо ціанобактерії, підгрупа фотосинтезуючих бактерій) виробляють невелику кількість потенційно цінних метаболітів. Попередники біопластику, такі як полігідроксіалканоати (PHA), особливо полігідроксібутират (PHB), високо цінуються для виробництва біорозкладних пластикових виробів. Кілька родів ціанобактерій (*Spirulina*, *Aphanotes*, *Gluothecus* і *Synechococcus*) виробляють ці молекули-попередники, але вони становлять лише невелику частину біомаси, і їх важко отримати, оскільки як клітини ціанобактерій, так і гранули PHA/PHB мають невеликі розміри. Роди ціанобактерій, такі як *Synechocystis* і *Synechococcus* утворюють леткі органічні сполуки (ЛОС), такі як алкани [73], алкени [74] і декани [75], які є дуже цінними як енергоємне паливо та промислові розчинники.

1.2.4. Перспективи досліджень мікроводоростей.

Мікроводорості поглинають близько 183 тонн CO_2 на 100 тонн сухої біомаси мікроводоростей [76], але основна проблема ефективного

використання цього потенціалу полягає в тому, щоб забезпечити постійну біодоступність високих концентрацій CO_2 для мікроводоростей. Для досягнення цієї мети необхідно продовжити вивчення та вдосконалення методів уловлювання вуглецю. Технології поглинання амінів і фізичної адсорбції володіють потенціалом для переміщення CO_2 в рідке середовище для росту мікроводоростей, проте кожна з них має той недолік, що CO_2 вловлюється задовго до того, як він потрапляє до біореакторів мікроводоростей. Відомо, що аміни особливо корозійні, а сорбенти не дуже ефективні для уловлювання CO_2 через їхню обмежену селективність. Крім того, існує мало досліджень щодо ефективності масопереносу з адсорбентів у рН-нейтральне середовище для росту мікроводоростей, і цю прогалину в знаннях необхідно заповнити, оскільки адсорбція CO_2 дедалі частіше використовується в біореакторах із мікроводоростями. Інші методи уловлювання CO_2 , як-от мембранне розділення та холодна дистиляція, просто занадто дорогі, щоб їх можна було компенсувати економічною вигодою від ПДВ мікроводоростей. Щоб компенсувати фінансові витрати на вирощування мікроводоростей для біо-CCU, біомасу мікроводоростей можна переробляти в широкий спектр товарних біопродуктів.

Відновлювана енергетика - привабливий шлях модернізації, а отже, ліпіди мікроводоростей можуть бути спрямовані на виробництво біопалива [57]. Наполегливі дослідження останніх двох десятиліть послідовно усувають деякі недоліки біопродуктів з мікроводоростей. Ізольовані ліпідні залишки використовували для отримання інших видів біоенергії, наприклад біогазу шляхом анаеробного зброджування та спирту ферментативним шляхом. В інших дослідженнях вивчалось застосування методів гідротермальної обробки (традиційно використовуваних для збагачення нафтового палива) до цільної біомаси мікроводоростей для отримання рідкого біопалива з більш сприятливими властивостями згоряння, проте цей шлях зазнав критики і не отримав комерційного застосування через його економічні витрати, а саме гідротермальну модернізацію в поєднанні з низьким рівнем виходу біопалива з його нафтовими аналогами [77].

Крім біоенергії, мікроводорості вже високо цінуються як харчові добавки, включно з омега-жирними кислотами, фітонутрієнтами, як-от хлорофіл і фікоціани, що мають протизапальні й антиоксидантні властивості, та веганськими добавками, що містять високоякісний білок; полімери мікроводоростей, як-от РНА і РНВ, демонструють великий потенціал для виробництва біопластиків, але низька врожайність і труднощі збирання та очищення означають, що ефективне виробництво біопластиків із мікроводоростей за межами лабораторних масштабів наразі неможливе [78]. Цей огляд наочно продемонстрував приголомшливе розмаїття продуктів ПДВ, які можуть виробляти мікроводорості, і їхній потенціал для створення нових джерел багатства у світовій біоекономіці. Основними завданнями біофабрик з переробки мікроводоростей залишається забезпечення мікроводоростей стабільним і біодоступним CO_2 у рідкій формі та компенсація грошових витрат на створення економічно конкурентоспроможної біофабрики шляхом ефективного перетворення всіх фракцій біомаси на товарні продукти. Ці проблеми можна подолати, синхронізувавши наукові дослідження та державні інвестиційні стимули.

1.2.5. Поглинання мікрохвильового електромагнітного випромінювання мікроводоростями .

Життя на Землі виникло під впливом сонячного електромагнітного випромінювання - важливого екологічного чинника, що впливає на всі живі організми [79]. Різні частини сонячного електромагнітного випромінювання впливають на метаболізм і життєдіяльність різних організмів [80]. У наш час багато дослідників проводять експерименти з пояснення біологічного впливу різних типів електромагнітного випромінювання (ЕМВ) дуже високої частоти або міліметрових хвиль (ММХ) на різні організми [79]. Основними клітинними мішенями є молекули води, мембрани та геноми [80].

ММХ вкрай високої частоти - це короткі хвилі ЕМВ, їхні частоти варіюються від 30 ГГц до 300 ГГц. Квантовий вихід частоти не порушує хімічних зв'язків, але впливає на водневі зв'язки. Залежно від інтенсивності, ММВ може викликати теплові та нетеплові ефекти [81]. Сьогодні ЕМВ широко використовуються в медицині та діагностиці, дезінфекції стічних вод і захисті продуктів харчування [82].

Оскільки мікроорганізми, що мешкають у різних умовах довкілля, піддаються впливу різних рівнів ММХ, нині в центрі уваги дослідників перебуває вплив електромагнітного випромінювання дуже високої частоти на мікроорганізми [80]. Електромагнітне випромінювання дуже високої частоти має різний вплив на характеристики росту бактерій, метаболізм і чутливість бактерій до антибіотиків [79]. Електромагнітне випромінювання може чинити активуючий або інгібуючий вплив на різні мікроорганізми [79]. Ці ефекти залежать від низки умов, включно з інтенсивністю випромінювання, умовами росту клітин і рН середовища росту [80]; було показано, що електромагнітний вплив дуже високої частоти 51,8 ГГц і 53,0 ГГц чинить помітний ефект на ріст і життєздатність низки бактерій [81]. Інгібуючий вплив цих частот було отримано на *Enterococcus hirae*, *Escherichia coli* і *Lactobacillus acidophilus* [81]. Ці частоти є резонансними частотами молекул води [80]. Вплив ЕМВ на бактерії можна поєднати з впливом ЕМВ на структуру молекул води [80]. Проте перенесення іонів через бактеріальну мембрану та активність ферментів, таких як H^+ -транслокуюча активність FOF1-АТФази, були запропоновані як ймовірні мішені, крім молекул води, для впливу ЕМВ на різні мікроорганізми [81]. Досліджено, що ЕМВ інгібують функцію фотосинтетичних пігментів у ціанобактерії *Microcystis aeruginosa* (*Pseudomonas aeruginosa*), активність PS II, фотосинтетичний транспорт електронів і фотосинтетичне фосфорилування [79].

Попередні дослідження показали, що вплив низькоінтенсивних електромагнітних хвиль на частотах 51,8 і 53,0 ГГц на фотосинтезуючу пурпурову бактерію *Rhodobacter sphaeroides* залежить від часу дії [83]: вплив

ЕМВ на *R. sphaeroides* протягом 15 хв збільшував питому швидкість росту, бактерицидний ефект спостерігався після 60 хвилин впливу [83]. Також повідомлялося про стимулюючий вплив ЕМВ надвисокої частоти на метаболічну активність ціанобактерії *Spirulina platensis* [84]. Було показано посилення впливу мікрохвиль на швидкість виробництва біогазу та кінцевий вихід біогазу з мікроводоростей [85]. Зелені мікроводорості, такі як *Chlorella* spp., є перспективними біотехнологічними кандидатами для використання в багатьох галузях промисловості [86]. Вони здатні швидко рости і виробляти численні біологічно активні сполуки, такі як каротиноїди, токоферолі, ненасичені жирні кислоти, вітаміни тощо [86]. Зелені водорості використовують як сільськогосподарську харчову добавку, стимулятор росту рослин і знешкоджувач забруднюючих речовин із промислових, сільськогосподарських та міських стічних вод [85]. Схвальний вплив зелених водоростей на лікування і профілактику раку було відзначено різними дослідниками [87]. Тому виробництво біомаси зелених водоростей має велике значення для біотехнології.

Цікаве дослідження було проведене щодо впливу низькоінтенсивного надзвичайно високочастотного електромагнітного випромінювання (ЕМВ) з частотою 51,8 ГГц і 53,0 ГГц на зелену мікроводорість *Parachlorella kessleri* RA-002, виділену у Вірменії [88].

ЕМВ здійснювало різний вплив на характеристики росту мікроводоростей у різних умовах. В аеробних умовах спостерігався позитивний вплив ЕМВ на швидкість росту та вміст фотосинтетичних пігментів *P. kessleri*. Отримані дані свідчать про важливу роль O_2 , оскільки посилення ефекту ЕМВ спостерігалось тільки в аеробних умовах. Водночас в анаеробних умовах електромагнітні хвилі обох частот пригнічували ріст водоростей і знижували кількість фотосинтетичних пігментів. Електромагнітні хвилі також пригнічували вироблення H_2 у *P. kessleri*, яке частково відновлювалося через 5 днів інкубації, що пояснюється наявністю захисних механізмів у цієї водорості. Отримані результати можуть вказувати на мембранний механізм дії ЕМВ на водорості і

можуть бути пов'язані з впливом на фотосинтетичні пігменти та мембранозв'язані ферменти, відповідальні за виробництво H_2 . Результати цього дослідження корисні для розвитку біотехнології водоростей і потенційного використання ЕМВ як фактора регулювання біомаси і виробництва біоводню зеленими мікробактеріями [88].

Подальше вивчення можливих механізмів ефектів ЕМВ на мікробактерії це надзвичайно важливе наукове спрямування, яке може знайти застосування в біотехнології для регулювання біомаси мікробактерій і виробництва біоводню.

1.3. Інгібітори та активатори приросту біомаси мікробактерій *Chlorella vulgaris*.

У внутрішньому просторі клітини мікроорганізмів постійно вирує складний процес біохімічних трансформацій. З високою швидкістю, у строго визначеній послідовності, відбуваються численні біохімічні реакції. Інтенсивність цих реакцій та їхня черговість контролюються специфічними ферментами, що функціонують як каталізатори.

Зазвичай кожний метаболічний шлях визначається ключовими ферментами, що відіграють регуляторну роль. Саме вони відповідають за швидкісний контроль всього шляху. Ці ферменти часто каталізують реакції на старті шляху або ті, що є незворотними, або ж найповільніші реакції. Також вони локалізуються в ключових пунктах розгалуження метаболічного процесу. Завдяки впливу на ці ферменти модифікаторами, як-от активатори або інгібітори, можна регулювати швидкість не лише окремої реакції, а й загальну швидкість метаболічного шляху [89].

Речовини, що можуть припиняти ферментативні перетворення, називаються інгібіторами. Дослідження впливу інгібіторів на ферментативні процеси допомогло зрозуміти субстратну специфічність ферментів, природу

функціональних груп, які утворюють активний центр, механізм дії ферментів та значення певних функціональних груп для підтримки специфічної форми молекули ферменту. Гальмування різних ферментів певними компонентами клітин – це один із способів регуляції ферментативних реакцій у клітині. Згідно з даними експериментів, в цьому випадку діоксид сірки є таким клітинним компонентом, який, проникаючи через клітинну мембрану у внутрішнє середовище мікроводоростей, функціонує як інгібітор.

Інгібітори, що зменшують ефективність ферментів, реагуючи з тими ж функціональними групами активних центрів, що й субстрати, класифікуються як конкурентні.

Речовини, що збільшують активність ферментів, отримали назву активаторів. Присутність активатора надзвичайно важлива для ферменту. Активація ферментативної діяльності може відбуватися під впливом кофакторів, субстратів чи інших продуктів метаболізму. Кофактори мають здатність позитивно впливати на взаємодію субстрату з активним центром, на каталітичні перетворення субстрату, інколи створюючи метало-субстратні комплекси, котрі легше піддаються дії ферменту. Молекули субстрату теж можуть активувати фермент, проте через інші механізми. Встановлено, що молекули субстрату стабілізують структуру ферменту та викликають необхідні конформаційні перетворення в його активному центрі.

Активує дію на швидкість ферментативного перебігу мають речовини органічної та неорганічної природи. Активатори, у свою чергу, не здатні діяти конкурентно, тобто зв'язуватися з активним центром ферменту та блокувати перетворення субстрату. Неконкурентне активування трапляється нерідко, адже ці активатори не впливають на формування комплексу фермент-субстрат, а пришвидшують перетворення субстратної сполуки на кінцевий продукт [90,91].

На підставі численних і різномірних експериментальних досліджень у наш час прийнято, що перетворення субстрату S на продукт P під впливом ферменту E відбувається через проміжне утворення фермент-субстратного комплексу, котрий зазвичай позначається [ES]. Незважаючи на значну кількість

і різноманіття біохімічних реакцій, переважну більшість з них можна описати простою кінетичною схемою:



Згідно з представленою схемою, на першому етапі субстрат стрімко та зворотно зв'язується з ферментом, формуючи фермент-субстратний комплекс ES, який має чітко окреслені властивості. Другим етапом реакції, у найпростішому вигляді, є незворотний розпад комплексу ES з появою продукту та відтворенням ферменту. Константами швидкості для елементарних етапів у рівнянні (1.2) позначено k_1 , k_{-1} та k_2 , слід також вказати, що k_1 стосується реакції другого порядку, тоді як k_{-1} та k_2 – реакцій першого порядку.

Швидкість, з якою відбуваються біохімічні реакції, що їх каталізують ферменти, зазвичай залежить не лише від характеристик та кількості ферменту й субстрату. Важливу роль відіграє наявність певних речовин, таких як інгібітори або активатори. У природі, інгібування та активація ферментів і ферментативних систем є ключовими механізмами контролю метаболічних процесів і адаптації до змін довкілля [91].

1.4. Обладнання для культивування мікроводоростей.

Культивування мікроводоростей – прогресивна галузь біотехнології. Першим хто намагався штучно культивувати альгологічно чисту одноклітинну водорість *Chlorella* був М. Беєрінком у 1890 році. Пізніше цими мікроводоростями зацікавився О. Варбург і на початку ХХ ст. налаштував її лабораторне культивування з метою вивчення процесу фотосинтезу *Chlorella* [92].

Проте лише через 50 років виникла зацікавленість у промисловому культивуванні мікроводоростей *Chlorella*. Першопроходцем у масштабному промисловому культивуванні мікроводоростей була Японія у 1960-х роках. Таким чином у 1996 році Японія стала потужним виробником *Chlorella* і поставляла на світовий ринок близько 2000 т сировини. Проте Японія була не

єдиним виробником, також культивуванням мікроводоростей в промислових масштабах займалися такі країни як: США, Австралія, Ізраїль та Індія. Тобто за досить малий період часу, приблизно 30 років, промислове виробництво мікроводоростей невинно зросло [3].

Культивування мікроводоростей відбувається в спеціальних ємностях, які мають назву біореактори або ферментатори. Конструкція таких приладів створена таким чином, щоб у них можна було створити оптимальні умови для росту мікроводоростей, а саме дотримання оптимального температурного режиму, освітлення, інтенсивності перемішування, забезпечення подачі CO_2 та контроль за складом живильного середовища.

1.4.1 Типи фотобіореакторів.

Фотобіореактор – це апарат в якому здійснюється культивування мікроводоростей. Давно відомим способом культивування мікроводоростей були відкриті ємності, тобто водойми чи ставки в яких вирощували культуру часто навіть без аерації і перемішування. В такому випадку одержували меншу кількість продукту ніж за наявності перемішування. Як відомо інтенсивність перемішування – це важливий параметр, який сприяє росту мікроводоростей. Тому на противагу відкритим ємностям було створено закриті фотобіореактори за допомогою яких можна було дотримуватись усіх сприятливих умов для росту і розвитку мікроводоростей. З інженерної точки зору біореактори є досить складними спорудами. Для забезпечення оптимальних умов культивування потрібно дотримуватись певних умов (температурний режим, забезпечення CO_2 , концентрація розчиненого кисню, інтенсивність перемішування, рН, забезпечення основними поживними речовинами, швидкість руху рідини, наявність освітлення) і постійного контролю цих параметрів [93].

1.4.1.1. Бульбашкові та аерліфтні фотобіореактори.

Принцип дії бульбашкових та аерліфтних фотобіореакторів базується на перемішуванні водного середовища газом, що подається в біореактор. Від інтенсивності перемішування залежить тривалість циркуляції рідини в об'ємі реактора, що вказує на середню тривалість циклів світло-темрява для кожної окремої клітини. Для бульбашкових реакторів цей показник коливається в межах 1-4 секунди, тоді як для аерліфтних – від 10 до 100 секунд. Газ вводиться через спеціальні перфоровані пластини, кільця або трубки. Це необхідно для формування дрібних бульбашок, які не зливатимуться у велику, суцільну масу.

У повітряно-підйомному біореакторі газ вводиться в нижню частину вертикального резервуару, обладнаного циркуляційною трубою, внутрішнім ліфтом або іншим пристроєм (наприклад, зовнішньою циркуляційною трубою). Варто також вказати, що резервуар структуровано на ділянку з газовим потоком та на вільну зону, що сприяє виникненню вертикального потоку циркуляції суспензії.

Відмінність від інших типів біореакторів у бульбашкових полягає у відсутності тягової труби. Це певною мірою зменшує ефективність перемішування, що, своєю чергою, впливає на об'єм оброблюваної сировини в бік зменшення [3, 94].

1.4.1.2. Трубчасті фотобіореактори.

Досить ефективними засобами для вирощування мікробіодоростей є трубчасті фотобіореактори, що класифікуються на вертикальні, горизонтальні та спіральні. Спільним для трубчастих систем є наявність двох основних компонентів: світлового та газообмінного.

Принцип функціонування трубчастого біореактора зводиться до того, що суспензія мікробіодоростей безперервно рухається у прозорих трубах і

повертається до газомасообмінника. Отже, проходячи цей шлях, мікроводорості отримують необхідне освітлення, що сприяє природному фотосинтезу у прозорих трубах. Потім вони надходять у газомасообмінник, де насичуються свіжим живильним середовищем, яке перемішується завдяки введенню CO_2 через отвір знизу. Коли у газомасообмінник додається нове живильне середовище, рівень рідини зростає, і частина суспензії мікроводоростей виводиться через верхній патрубок для подальшої обробки. Відтак, ця система працює у безперервному циклі.

Проблему з освітленням розв'язали завдяки використанню трубок невеликого діаметру (до 1,6 см для лабораторного обладнання та до 5 см для промислових біореакторів), в яких культури мікроводоростей отримують достатньо світла навіть у центрі. На додаток, передбачено періодичний перехід мікроводоростей в темне середовище у газомасообмінному резервуарі, що сприяє перебігу темної фази метаболічних процесів [3, 94, 95].

1.4.1.3. Трубчастий фотобіореактор AlgaeLink®.

На сьогодні, враховуючи стрімкий розвиток біотехнологій, обладнання для промислового культивування мікроводоростей користується значним попитом. Відповідно, асортимент комерційних біореакторів також розширюється. Зазвичай, сучасні виробники виготовляють трубчасті фотобіореактори з міцних, прозорих, стійких до ультрафіолету трубок. Безперечно, певні особливості, наприклад: спосіб розміщення, система очищення трубопроводу від налипань, збирання кінцевої сировини та контроль за системою в цілому, дещо відрізняються у різних виробників.

Переконлива рекламна кампанія розгорнута нідерландською компанією BioKing, котра позиціонує себе як світовий лідер у виробництві фотобіореакторів. Презентує клієнтам широкий вибір обладнання: від найпростіших та недорогих установок об'ємом 2,5 л до великих промислових

біореакторів AlgaeLink® [3], здатних виробляти 100 тонн сухої біомаси щодня (рис. 1.6).

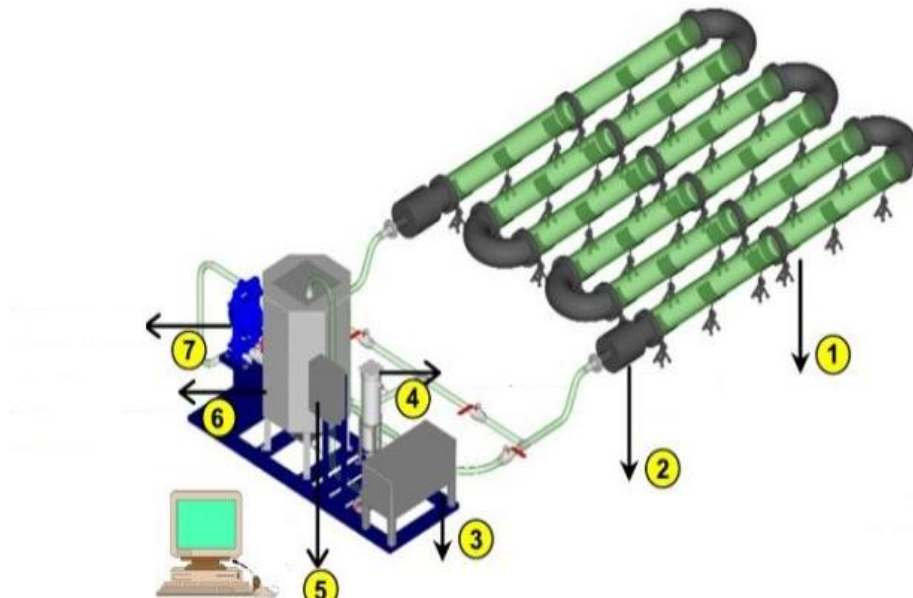


Рис. 1.6. Схема фотобіореактора AlgaeLink®

1- прозорі трубки, 2 - запатентована автоматична система очищення, 3 - насоси, 4 - система фільтрування, 5 - комп'ютерний блок контролю і керування, 6 – масообмінник, 7- насос для подання суспензії в реактор.

Труби біореактора AlgaeLink® розміщено в горизонтальній площині, сформувавши конструкцію змійовика. Для реактора, розрахованого на виробництво 1 тонни сухої біомаси на добу, діаметр труб сягає 630 мм, а загальна протяжність – 1605 м. Площа, яку займає реактор, становить 5 347 м². Біореактор має низку значущих переваг:

- найбільш ефективне освітлення (оптимальне освітлення сприяє збільшенню продуктивності культивування мікробіодоростей в 10-20 разів);
- раціональне використання простору (реактор може бути встановлений як всередині приміщення, так і на відкритому повітрі);
- незначні витрати на транспортування (трубчасті компоненти легко монтуються безпосередньо на місці експлуатації);

- завдяки запатентованій системі очищення, тривалість роботи біореактора значно збільшується;
- конструкція біореактора сприяє швидкому росту мікроводоростей;
- неможливість накопичення отруйного кисню завдяки автоматичній системі його поглинання;
- біореактор повністю автоматизований, і процес керується комп'ютерними системами;
- збирання мікроводоростей відбувається кожні 3,5 години за допомогою включення фільтрації, що забезпечує прозорість суспензії протягом усього технологічного циклу [3].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Проведено аналіз літературних джерел та описано загальну характеристику мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
2. Опрацьовано літературні джерела у яких описано досвід застосування мікроводоростей для очищення стічних вод та поглинання парникових газів.
3. Розглянуто приклади досліджень з поглинання мікрохвильового електромагнітного випромінювання мікроводоростями.
4. На основі літературного аналізу опрацьовано вчення про інгібітори та активатори приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
5. Приведено приклади обладнання для культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
6. В літературному огляді не достатньо інформації про вплив МЕМ випромінювання на одноклітинні мікроорганізми зокрема мікроводорості. Також в літературних джерелах немає даних про сумарну дію оксидів

сульфуру, нітрогену, фосфору, сірководню, аміаку на процес поглинання вуглекислого газу мікроводоростями *Chlorella vulgaris*. Від так завданням роботи стало дослідити вплив електромагнітного опромінювання на приріст біомаси мікроводоростей; встановити оптимальну потужність електромагнітного опромінювання за якої приріст біомаси буде максимальним; дослідити вплив оксидів нітрогену N_xO_y , оксидів фосфору P_2O_5 , діоксиду сульфору SO_2 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Встановити граничну концентрацію активаторів (N_xO_y , P_2O_5) та інгібітора (SO_2) процесу приросту біомаси мікроводоростей. Визначити оптимальне співвідношення концентрацій ($N_xO_y : P_2O_5 : SO_2$) за яких приріст біомаси мікроводоростей буде максимальним. Встановити оптимальні значення концентрацій сірководню H_2S та аміаку NH_3 за яких поглинання вуглекислого газу CO_2 мікроводоростями *Chlorella vulgaris* є найефективнішим. Розробити математичний опис поглинання парникових газів. Узагальнити результати досліджень та на їх основі змодельовати метод очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з подальшою переробкою накопиченої біомаси мікроводоростей у біопаливо.

РОЗДІЛ II

МЕТОДИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В розділі приведені методики та описано використані методи експериментальних досліджень, що застосовувались для досягнення поставленої мети дисертаційного дослідження.

В процесі проведення експериментальних досліджень ми використовували культуру мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Культивування проводили у фотобіореакторах та визначали зміну приросту клітин за допомогою відомих фізико – хімічних методів аналізу.

2.1 Методика визначення приросту біомаси мікроводоростей.

Для проведення експериментального дослідження ми обрали культуру зелених мікроводоростей – *Chlorella vulgaris*. Щоб забезпечити природнє живильне середовище воду було набрано з ставка, профільтровано, розбавлено дистильованою водою до потрібного об'єму і додано культуру мікроводоростей – *Chlorella vulgaris*. Отримавши суспензію з мікроводостями в потрібному об'ємі її було розлито в однакові ємкості. (рис.2.1)



Рис. 2.1. Культивування мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Для створення оптимальних умов культивування, суспензію з мікроводоростями ми розлили у прозорі ємкості, тобто мікроводорості отримували потрібну дозу природнього освітлення для процесу фотосинтезу. Також для підтримки оптимального температурного режиму ми помістили ємкості у водяну баню і підігрівали воду до $t=30^{\circ}\text{C}$ – ця температура є найбільш сприятливою для росту мікроводоростей. Для забезпечення мікроводоростей потрібною дозою вуглецю, ми збагачували живильне середовище вуглекислим газом (CO_2) (рис.2.2).



Рис.2.2 Процес барботування суспензії мікроводоростей вуглекислим газом.

Оскільки досліджувані нами оксиди а саме оксиди нітрогену N_xO_y , оксид фосфору P_2O_5 , диоксид сульфуру SO_2 засвоюються мікроводоростями у вигляді аніонів (NO_3^- , H_2PO_4^- , HSO_3^-) то до суспензії досліджуваного розчину у кожен окрему ємкість вносили відому концентрацію аніонів. Оскільки в літературі немає інформації про дослідження впливу цих аніонів на мікроводорості *Chlorella vulgaris*, ми відштовхувались від концентрацій, які згубно впливають на рослинний світ.

Після цього на протязі 14 днів спостерігаємо за змінами у кожній пробі, а саме кожен день міряємо оптичну густину та рН та насичуємо суспензію мікроводоростей вуглекислим газом CO_2 . Для достовірності результатів заміри

робимо кожного дня о тій самій годині. Також насичення суспензії мікроводоростей CO_2 відбувається рівно 15 хв для кожної проби.

Отже, ми створили оптимальні умови для культивування біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* і можемо розпочинати експериментальні дослідження.

2.1.1. Метод визначення кислотності досліджуваних середовищ.

Кислотність середовища або показник рН (від латинського *Potentia Hydrogenii* – "сила водню") визначає рівень кислотності чи лужності у досліджуваному розчині. Величина рН є критично важливою для хімічного аналізу та оцінки властивостей взятого зразка.

Вимірювання показника рН здійснювалося за допомогою рН-метра. Цей пристрій дає змогу вимірювати рН у широкому діапазоні з прийнятною точністю (до 0,01 одиниці рН). Вимірювання здійснюється за допомогою рН-електроду, який оснащено спеціальним датчиком. Цей датчик генерує електричний сигнал, інтенсивність якого прямо залежить від концентрації іонів водню у досліджуваному розчині. Ключовою вимогою для правильної роботи сучасних рН-метрів є регулярне промивання електрода та калібрування пристрою з використанням буферних розчинів. Промивати електрод можна як дистильованою водою, так і спеціальним розчином для очищення [96].

Методика визначення рН за допомогою рН – метра:

- в ємність налити 100 мл досліджуваного зразка;
- увімкнути рН – метр;
- потрібно переконались, що рН – метр знаходиться в режимі вимірювання рН;
- ретельно промити рН – електрод дистильованою водою, щоб запобігти перенесенню забруднень від попередніх вимірів та неточності результату;

- рН – метр занурюємо у розчин до вказаної поділки на пристрої і на дисплеї отримує значення рН.

2.2. Метод визначення швидкості росту популяції мікробіодоростей.

Більшість мікроорганізмів розмножуються звичайним поділом надвоє, і мікробіодорості не є виключенням. Швидкість росту мікробіодоростей вимірюють за змінами концентрації клітин (кількості клітин в об'ємі суспензії) або за щільністю мікробіодоростей (сухої маси мікробіодоростей в об'ємі суспензії).

Найбільш важливим показником, який визначає ріст, є питома швидкість росту μ :

$$\mu = \frac{\Delta C}{C \Delta t} \quad (2.1)$$

де C – концентрація клітин культури (маса/об'єм), μ – питома швидкість росту, коефіцієнт питомого приросту, або просто питомий приріст густини (час^{-1}) [97].

Згідно з наведеним визначенням, питома швидкість росту, позначена μ , демонструє відносне збільшення густоти мікробіодоростей за одну одиницю часу. Якщо μ зберігається незмінним протягом визначеного періоду часу, такий процес росту характеризують як експоненціальний, а часовий проміжок, протягом якого це відбувається, називається експоненційною (або логарифмічною) фазою росту. Після інтегрування виразу (2.1):

$$\begin{aligned} \frac{dC}{C} &= \mu dt \\ \int \frac{dC}{C} &= \int \mu dt \end{aligned}$$

одержуємо

$$\ln C = \mu t + \ln C \quad (2.2)$$

де $\ln C$ – стала інтегрування.

Константу інтегрування можливо обчислити, враховуючи умову, що на початку досліду, в момент часу $t=0$, існує початкова концентрація клітин C_0 .

$$\ln C_0 = \ln C$$

$$\ln C = \mu t + \ln C_0 \quad (2.3)$$

$$C_t = C_0 \exp(\mu t) \quad (2.4)$$

Оскільки в процесі експоненційного зростання мікроводоростей (2.4) спостерігається лінійний зв'язок між часом та логарифмом суспензії клітин (2.3), цей тип росту також має назву логарифмічний.

Після розділення змінних отримуємо рівняння для інтегрування:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \mu t \quad (2.5)$$

Рівняння (2.4) вперше запропонував Томас Роберт Мальтус на зламі XVIII-XIX століть, і воно міститься в праці «Нарис про закон народонаселення та його вплив на майбутнє удосконалення суспільства». З цього рівняння Мальтус дійшов висновку, що популяції мають потенціал для необмеженого експоненційного зростання. Закон сталого експоненційного зростання спрацьовує за умови стабільних умов довкілля та складу біомаси. Щодо періодичних культур, то експоненційний ріст припиняється через обмеженість ресурсів для живлення.

У 1940-х роках Жак Моно висунув припущення про взаємозв'язок між специфічною швидкістю росту та концентрацією субстрату, який обмежує розвиток мікроорганізмів:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{S + K_s} \quad (2.6)$$

де μ_{max} – максимальна питома швидкість росту, S – концентрація субстрату, K_s – константа насичення, що визначає концентрацію субстрату, за якої питома швидкість росту становить половину від максимальної ($\mu = 1/2 \mu_{max}$). Питома швидкість росту μ поступово зростає зі збільшенням концентрації субстрату S , асимптотично досягаючи μ_{max} [98].

Рівняння Моно співвідноситься з рівнянням Міхаеліса-Ментен, що стосується ферментативних перетворень, яке зв'язує швидкість ферментативної взаємодії із концентрацією субстрату. Відмінність у тому, що в моделі ферментативної взаємодії Міхаеліса-Ментен перебіг реакції відбувається за сталої концентрації ферменту, в той час як процеси збільшення супроводжуються зростанням біомаси та об'єму ферментів. Отже, у рівнянні Моно замість абсолютної швидкості використовують питому швидкість росту. Константа насичення K_s показує, наскільки ефективно мікроводорості здатні споживати субстрат. Параметри K_s для багатьох субстратів (джерел вуглецю, іонів) дорівнюють приблизно 10^{-5} М, а для амінокислот та факторів росту - на порядок менше.

Для опису росту біомаси мікроводоростей застосовують ще й абсолютну швидкість росту, позначену як k :

$$k = \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (2.7)$$

де X - густина культури (маса/об'єм), k – коефіцієнт росту, або абсолютний приріст густини за одиницю часу. Абсолютна швидкість росту, або просто швидкість росту k , характеризує приріст густини мікроорганізмів за одиницю часу (маса/об'єм•час) [97].

2.2.1. Метод визначення часу подвоєння біомаси мікроводоростей.

Час подвоєння біомаси є визначальним параметром, що описує розмноження мікроводоростей. Нескладно встановити взаємозв'язок між питомою швидкістю росту μ та часом подвоєння біомаси t_d . Якщо розглянути ситуацію, коли питома швидкість росту μ є незмінною, тобто маємо експоненційне або логарифмічне збільшення культури. Дійсно, з рівняння (2.4) стає зрозуміло, що за період часу, що відповідає часу подвоєння (t_d), вихідна щільність клітин X_0 зростає до $2X_0$:

$$2X_0 = X_0 \exp(\mu t_d)$$

Звідси визначаємо час подвоєння маси клітин – t_d :

$$\begin{aligned} 2 &= \exp(\mu t_d), & \ln 2 &= \mu t_d \\ t_d &= \frac{\ln 2}{\mu} & \ln 2 &= 0,693 \\ t_d &= \frac{0,693}{\mu} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Для наочності подвоєння біомаси культури, підставимо значення t_d в рівняння (2.4):

$$X_t = X_0 \exp(\mu t)$$

При $t_1 = t_d = \frac{\ln 2}{\mu}$

$$X_{t_1} = X_0 \exp\left[\mu \left(\frac{\ln 2}{\mu}\right)\right]$$

$$X_{t_1} = X_0 \exp[\ln 2]$$

$$X_{t_1} = 2X_0$$

При $t_n = n t_d = n \left(\frac{\ln 2}{\mu}\right)$

$$X_t = X_0 \exp\left[\mu n \left(\frac{\ln 2}{\mu}\right)\right]$$

$$\exp[n(\ln 2)] = \exp[(\ln 2^n)] = 2^n$$

$$X_{t_n} = 2^n \cdot X_0 \quad (2.9)$$

Отже, за часові інтервали, що є кратними часу подвоєння біомаси, збільшення щільності суспензії мікрободоростей відбувається за геометричною прогресією: $X_0; 2X_0; 2^2X_0; 2^3X_0; \dots 2^nX_0$.

Експериментально вирахувати час подвоєння біомаси - справа складна. Щоб його встановити, спочатку фіксують приріст маси клітин за окреслений період. Далі обчислюють час подвоєння щільності клітин, що еквівалентно часу генерації [99].

2.2.2. Число поділів клітин, час генерації біомаси мікроводоростей.

Коли за певний проміжок часу (t) спостерігається n -кратне подвоєння щільності клітин (рівняння 2.9), то вираз

$$g = \frac{t}{n} \quad (2.10)$$

визначає середній час генерації, або період подвоєння щільності клітин. Зрозуміло, під час розрахунку часу генерації природніше використовувати не щільність клітин мікроводоростей, а кількість клітин в одиниці об'єму, тобто концентрацію клітин. Якщо спочатку в одиниці об'єму суспензії мікроводоростей було C_0 клітин, то через певний проміжок часу t після " n " поділів число клітин в одиниці об'єму стане $C_n = C_0 2^n$. З цього легко визначити кількість поділів клітин. Після логарифмування цей вираз набуває такого вигляду [100]:

$$\ln C(t) = \ln C_0(t_0) + n \ln 2 \quad (2.11)$$

Звідси число поділів клітин n дорівнює:

$$n = \frac{(\ln C(t) - \ln C_0(t_0))}{\ln 2}$$

Відповідно час, необхідний для одного циклу ділення, або час генерації,

$$g = \frac{t}{n} = \ln 2 / [(\ln C(t) - \ln C_0(t_0)) / t] \quad (2.12)$$

З рівняння (2.3) видно, що

$$\mu = \frac{(\ln C_t - \ln C_0)}{t} \quad (2.13)$$

порівнюючи рівняння (2.12) та (2.13), стає очевидним, що в знаменнику формули (2.12) фігурує питома швидкість приросту кількості клітин в одиниці об'єму суспензії мікроводоростей. Звідси випливає, що середній час генерації дорівнює:

$$g = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} \quad (2.14)$$

У ситуації, коли приріст клітинної маси (біомаси) беззаперечно залежить від розмноження клітин, $t_d = g$ [100].

Для зразку, даємо приклад обчислення кількості поділів клітин « n » та час генерації « g ». Припустимо, за 20 годин спостерігалось збільшення концентрації клітин від 10^3 до 10^5 . Виходячи з цих даних, знаходимо:

$$n = \frac{\ln 10^5 - \ln 10^3}{0,693} = 6,65$$

$$g = \frac{t}{n} = \frac{20}{6,65} = 3 \text{ години} \quad (2.15)$$

Безперечно, тривалість подвоєння клітин зумовлена багатьма факторами, серед яких: інтенсивність перемішування, збалансованість поживного середовища, насиченість CO_2 , інтенсивність освітлення тощо. Зі здобутих з літератури відомостей, час подвоєння клітин мікроводоростей *Chlorella* варіюється в межах від 10 до 30 годин. Коли ми оперуємо поняттям «час подвоєння» кількості клітин, слід розуміти, що це середня величина, яка характеризує проміжок часу, за який відбувається подвоєння чисельності клітин в біомасі в цілому. Цей час не ідентичний тривалості генерації окремих клітин, котра значно відрізняється через нерівномірність клітин в межах біомаси.

Отже, найінформативнішими параметрами, що описують розмноження мікроводоростей, вважають питому швидкість росту « μ », тривалість подвоєння щільності « t », а у випадках моніторингу щільності клітин, застосовують час генерації « g ».

2.3. Методика визначення швидкості приросту клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Для визначення швидкості приросту клітин мікроводоростей використовувався фотоколориметричний метод аналізу, а саме зміну оптичної густини суспензії мікроводоростей.

Цей метод базується на вимірюванні кількості променистої енергії, яку поглинають розчини аналізованих речовин. Специфічний вигляд спектра

поглинання є якісною характеристикою сполуки, що досліджується, а величина поглинання дозволяє визначити концентрацію необхідного нам компонента. Сила струму перебуває в прямій залежності від інтенсивності світла, яке потрапляє на фотоеlement. Поглинання променистої енергії, якщо інші фактори залишаються незмінними, пропорційне концентрації речовини, що поглинає [101].

В основі методу лежить поглинання світла компонентом в діапазоні видимого, ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювання. Кількість поглинутого світла розчином, який підлягає фотометруванню, визначають, застосовуючи фотоколориметри та спектрофотометри [102]. Зовнішній вигляд фотоколориметра показано на рис. 2.3. Вимірювання оптичної густини стандартного та досліджуваного забарвлених розчинів завжди здійснюють відносно розчину, з яким проводиться порівняння: нульового або контрольного розчину [103]. Для порівняння можна брати аліквоту частину досліджуваного розчину, що містить усі додані компоненти, окрім компоненту, що утворить з обумовленою речовиною забарвлену сполуку. Коли реагент та решта компонентів розчину-порівняння безбарвні, а тому не поглинають світло у видимій частині спектра, як розчин порівняння можна використовувати знесолону воду.



Рис. 2.3. – Фотоелектроколориметр ФЕК – 56

Для забезпечення максимальної точності і чутливості необхідно вибирати спектральну область за можливості з більш інтенсивним поглинанням, що досягається правильним підбором світлофільтрів. Світлофільтри - це рідкі або тверді середовища, що володіють вибірковою пропусканням випромінювання в досить обмеженому інтервалі довжин хвиль. Як світлофільтрів використовують забарвлені розчини деяких речовин і оптичне скло, інтерференційні світлофільтри і диспергуючі призми. Зазвичай такі світлофільтри характеризуються більш високим ступенем монохроматизації. Ширина пропускання певного спектрального діапазону (лінійна дисперсія) світлофільтрів коливається від 100 до 20 – 40 нм; в призматичних і дифракційних приладах – від 0,5 до 2 нм.

Найважливішим елементом фотоколориметрів є фотоелемент, який перетворює світлову енергію, що проходить через досліджуваний забарвлений розчин, в електричну. Сила фотоструму, тобто чутливість фотоелемента, визначається двома ключовими факторами: довжиною хвилі світла, що падає на нього, та його температурою [104].

Вимірювальні кювети - це прямокутні зі строго паралельними стінками або циліндричні посудини з певною відстанню між стінками або кришками. Скляні кювети пропускають всі промені видимого світла, кварцові - видимі, УФ-промені і частина ІЧ-променів. Залежно від інтенсивності забарвлення розчину для вимірювання вибирають кювету з більшою або меншою товщиною шару, щоб досягти оптимального інтервалу оптичної щільності [105].

Аби встановити кількісний вміст (концентрацію) компоненту за допомогою калібрувального графіка, готують низку з 5-8 стандартних розчинів з варіативними концентраціями [106].

Наступним кроком є вимірювання оптичної густини еталонних розчинів стосовно розчинника. Пізніше будують графік, на якому відображають залежність оптичної густини, позначеної як A , від концентрації, що позначається як C . Отримана лінія називається калібрувальною, вона виглядає, як пряма, що бере початок у початку координат. Після визначення оптичної

густини досліджуваного розчину A_x , треба знайти її позицію на осі ординат, а потім, на осі абсцис, тобто відповідну їй величину концентрації C_x [104].

Умови здійснення фотометричного вимірювання:

- кювети мусять бути незаплямованими, зі сухими зовнішніми боками; перед тим, як почати користуватись кюветою, необхідно її обполоснути розчином, що досліджується; до робочої поверхні кювети (нижче рівня розчину) не слід торкатися пальцями;
- кювети наповнюються до такого рівня, аби увесь потік випромінювання проходив через шар розчину;
- кювети ставляться у кюветну камеру завжди одним чином – щоб не було похибок, пов'язаних з розсіюванням та відбиванням світла;
- вимірювання проводять лише за умови щільно закритої кришки кюветної камери;
- товщина кювети обирається так, щоб показник оптичної густини, що вимірюють, потрапляв в оптимальний діапазон 0,1-1,0 [107].

2.4. Визначення вмісту клітин мікробіодоростей в одиниці об'єму середовища культивування за допомогою побудови калібрувального графіка.

Для встановлення вмісту мікробіодоростей, використовуючи метод калібрувального графіка, спочатку визначали масу мікробіодоростей, присутніх в певному об'ємі середовища культивування фотобіореактора на початку експерименту. З цією метою застосовували гравіметричний метод аналізу. Попередньо висушений до постійної маси та охолоджений в ексикаторі фільтр з цупкого фільтрувального паперу із синьою стрічкою, використовували для фільтрування суспензії мікробіодоростей. Відпрацьований фільтр розміщували в сушильну шафу приблизно на 30 хвилин при температурі 100-105°C. Після охолодження в ексикаторі проводили зважування [92]. За формулою 2.16 обчислювали вміст мікробіодоростей, на основі якого конструювали

калібрувальний графік. Визначення вмісту мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в суспензії:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (2.16)$$

де: m_1 - вага фільтру до фільтрування, мг;

m_2 – вага фільтру після фільтрування, мг;

V - об'єм фільтрату [108].

Для створення калібрувального графіка взаємозв'язку оптичної густини та довжини хвилі, було підготовлено 3 стандартні розчини (еталонні) з заздалегідь визначеною концентрацією мікроводоростей: 0,16 мг/мл, 0,33 мг/мл, 0,66 мг/мл. Вимірювання оптичної густини здійснювали при довжині хвилі 420 нм (що відповідає синьому світлофільтру), використовуючи кювету з товщиною шару 10 мм. Знесолена вода використовувалась як контрольний розчин [92].

Для стандартних культуральних середовищ було побудовано калібрувальний графік, де D (оптична густина) є функцією від C (концентрації), тобто $D=f(C)$. Далі, за відомим значенням D_x , визначали відповідне значення C_x . Концентрацію колоній водоростей у середовищі поглинання визначали, використовуючи цей, вже збудований, калібрувальний графік (рис. 2.4.).

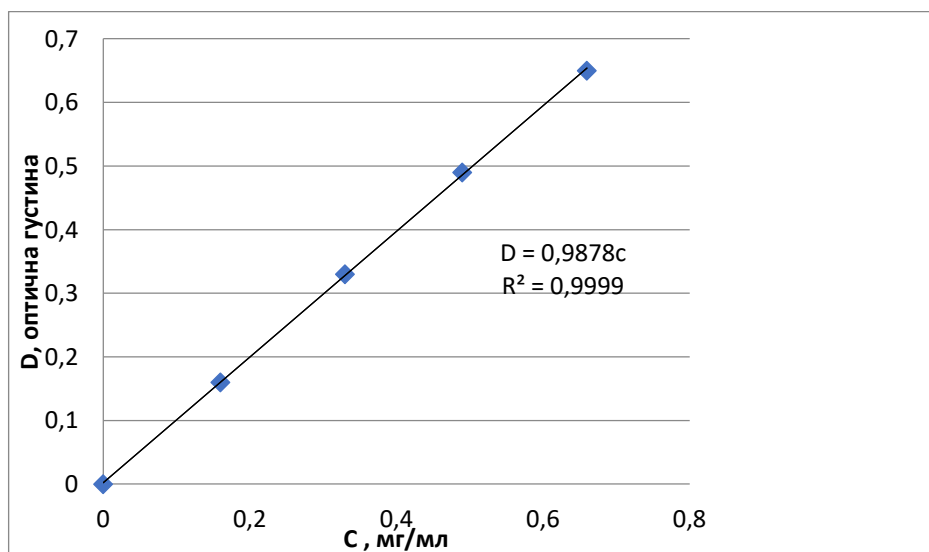


Рис. 2.4. - Калібрувальна пряма фотоколориметричного визначення концентрації мікроводоростей у суспензії.

Використовуючи створений калібрувальний графік, стає можливим встановлювати концентрацію мікроводоростевих колоній у середовищі поглинання, оскільки отримується пряма лінія, яка виходить з початку координат і аналітично описується рівнянням, у якого тангенс кута нахилу дорівнює 0,9999.

Так як оптична густина пропорційна концентрації, то одержуємо експериментальну криву накопичення біомаси мікроводоростей в залежності від часу, використовуючи нижче наведене рівняння (2.17):

$$A = K \cdot C$$

$$A = 0,9999 \cdot C \quad (2.17)$$

де K – коефіцієнт пропорційності знайдений за допомогою калібрувальної прямої;

A – оптична густина.

C – концентрація мікроводоростей у розчині.

2.5. Розрахунок швидкості фіксації CO_2

Швидкість фіксації CO_2 була розрахована на основі формули (2.18), опублікованої в роботі Tang et al. (2011) [109] і Basu et al. (2015) [110]:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{max}} \cdot C_c \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_c} \quad (2.18)$$

де P_{max} = максимальна продуктивність біомаси;

M_{CO_2} = Молекулярна маса CO_2 (44); M_c = молекулярна маса вуглецю (12);

C_c = відсоток вмісту вуглецю в біомасі водоростей.

Загальна молекулярна формула біомаси мікроводоростей наведена в статті Чісті (2007) [111] як $\text{CO}_{0,48}\text{H}_{1,83}\text{N}_{0,11}\text{P}_{0,01}$.

Виходячи з цього, % вуглецю (C_c) у біомасі було розраховано на 51,39%.
Тому, вводячи значення у формулу наведено вище:

$$P_{CO_2} = P_{max} \times (0,5139 \times 3,66)$$

Отже,

$$P_{CO_2} = P_{max} \times 1,88 \quad (2.19)$$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Наведено методику визначення приросту біомаси мікроводоростей на основі якої в подальшому досліджувались процеси приросту мікроводоростей в залежності від концентрації оксидів нітрогену N_xO_y , оксидів фосфору P_2O_5 , діоксиду сульфуру SO_2 та за впливу MEM випромінювання.
2. Приведено методику визначення рН кислотності середовища та методику визначення швидкості зміни оптичної густини мікроводоростей з метою спостереження за змінами приросту мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
3. Представлено методологію визначення вмісту мікроводоростей в одиниці об'єму середовища культивування за допомогою побудови калібрувального графіка.
4. Описано методологію розрахунку швидкості фіксації CO_2 .
5. Описані методи і методики застосовувались у подальших розділах з метою дослідження і проведення експериментів.

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРИРІСТ БІОМАСИ МІКРОВОДОРОСТЕЙ.

У наш час багато дослідників проводять експерименти з пояснення біологічного впливу різних типів електромагнітного випромінювання (ЕМВ) дуже високої частоти або міліметрових хвиль (ММХ) на різні живі організми [79]. В таких дослідженнях вважається, що основними клітинними мішенями є молекули води, мембрани та геноми [80]. Квантовий вихід не порушує хімічних зв'язків, але впливає на водневі зв'язки. Залежно від інтенсивності, ММВ може викликати теплові та нетеплові ефекти [81].

Джерела ЕМВ поділяють на природні і антропогенні. У природі, електромагнітні поля виникають з атмосферної електрики, космічних променів та сонячного випромінювання. Серед створених людиною джерел виділяють: генератори, трансформатори, антени, мікрохвильові печі, засоби мобільного зв'язку, холодильне устаткування, індукційні плити, комп'ютерні монітори та інші.

Усі живі істоти демонструють різну чутливість до електромагнітного випромінювання, яке походить як від природних явищ, так і від діяльності людини (антропогенного впливу). Характер та ступінь вираження біологічних наслідків визначаються параметрами електромагнітного випромінювання, а також рівнем організації біосистеми. Оскільки мікроорганізми, що мешкають у різних умовах довкілля, піддаються впливу різних рівнів ММВ, нині в центрі уваги дослідників перебуває вплив електромагнітного випромінювання дуже високої частоти на мікроорганізми [80].

Чисельні дослідження засвідчили, що вплив ЕМВ на живі істоти здатен проявляти як пригнічувальний ефект (зупинка росту, відмирання), так і стимулюючий. Здатність гальмувати розвиток мікроорганізмів властива всім типам ЕМВ, як слабким, так і більш енергоємним. На сьогоднішній день

накопичено значний масив інформації, що свідчить про мутагенний характер впливу ЕМВ: одноланцюгові розриви ДНК та збільшення хромосомних аберацій. Також було продемонстровано суттєве пригнічення синтезу та процесів репарації ДНК під впливом слабких електромагнітних полів (50–100 Гц).

Проте, існують випадки, коли вплив ЕМВ заохочує розвиток мікроорганізмів. Електромагнітне опромінення, що працює в міліметровому діапазоні частот, здатне викликати появу активних метаболітів всередині клітин. Відомо, що ЕМВ мікрохвильового діапазону (900 МГц) не провокує мутацій у дріжджах *Saccharomyces cerevisiae*, натомість, високочастотні поля в діапазоні 50–55 ГГц можуть навіть сприяти їхньому росту [112].

Подальше вивчення можливих механізмів ефектів ЕМВ на мікроводорості це надзвичайно важливе наукове спрямування, яке може знайти застосування в біотехнології для регулювання біомаси мікроводоростей і виробництва біоводню.

В літературі міститься інформація щодо досліджень які вивчають вплив ЕМВ на багатоклітинні організми, а його вплив на одноклітинні мікроорганізми є цікавим полем для проведення досліджень. В розділі приведено результати досліджень впливу ЕМВ на обрану нами культуру мікроводоростей.

3.1. Експериментальне дослідження впливу електромагнітного опромінювання на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Умови поглинання і експериментальна установка описані у розділі II. Підготувавши 6 проб суспензії мікроводоростей ми розпочали свій експеримент. Перша проба – так звана контрольна проба, яка показує нам приріст мікроводоростей за оптимальних умов без внесення будь яких речовин чи інших подразників. Інші п'ять проб зазнали впливу мікрохвильового електромагнітного опромінювання (МЕМ). Першу пробу було опромінено 15

секунд, другу – 30 секунд, третю – 1 хвилину, четверту – 2 хвилини, п'яту – 3 хвилини. Цей дослід ми проводили на протязі восьми діб і спостерігали за поведінкою кожної проби.

Визначення концентрації біомаси мікрободоростей проводили фотоколориметричним методом. Для того, щоб перевести значення оптичної густини у концентрацію мікрободоростей у суспензії використовували калібрувальний графік (рис.2.4). Результати експериментальних вимірювань наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Результати експериментальних вимірювань

t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Контроль(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,1387	0,1587	0,1745	0,1899	0,1987	0,2043	0,2092	0,2092
Проба №1(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,1796	0,2023	0,2046	0,2069	0,2092	0,2137	0,216	0,216
Проба №2(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,116	0,1933	0,2114	0,216	0,2183	0,2205	0,2205	0,2204
Проба №3(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,1296	0,1409	0,1478	0,1569	0,166	0,1796	0,1932	0,1955
Проба №4(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,1114	0,1046	0,0909	0,0795	0,0682	0,0636	0,0591	0,0565
Проба №5(С, конц.)(мг/мл)	0,1137	0,0909	0,0795	0,0704	0,0636	0,0591	0,0523	0,0477	0,0465

На основі експериментальних даних та розрахункових величин, які представлені в таблиці 3.1. зведено графічні залежності зміни концентрації клітин мікрободоростей від часу за певних одноразових величин МЕМ опромінювання в середовищі поглинання (рис. 3.1.).

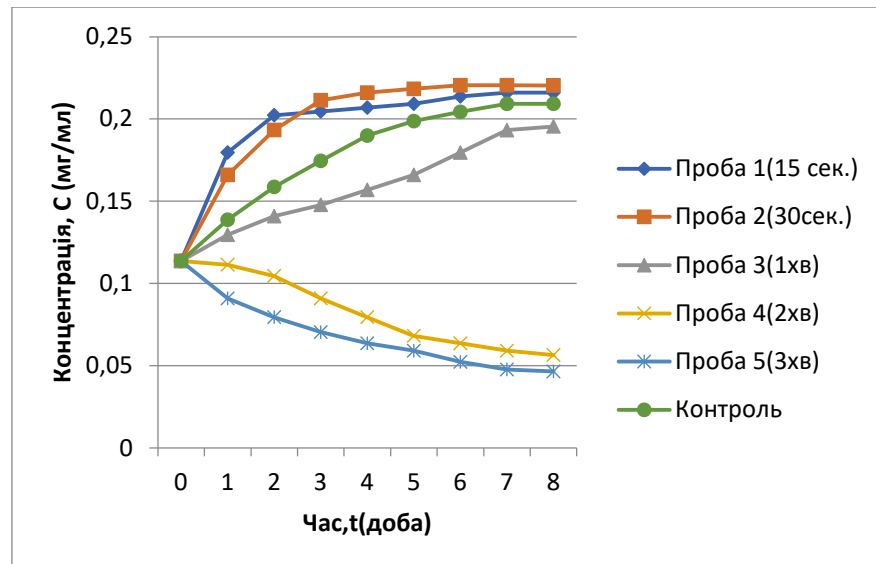


Рис.3.1. Зміна концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу за певних величин MEM опромінювання.

Аналізуючи графічні залежності, які ми бачимо на рис. 3.1. слід зауважити, що MEM випромінювання суттєво впливає на процес культивування мікроводоростей. Приріст мікроводоростей в оптимальному живильному середовищі, яке збагачується вуглекислим газом CO_2 , змінюється у часі в залежності від енергії MEM випромінювання.

При незначному впливі MEM випромінювання, яке спостерігається у першій і другій пробах ми бачимо приріст мікроводоростей, який на протязі перших шести діб навіть вищий аніж у контрольній пробі. З сьомої доби перша і друга проба вирівнюються до контролю, тобто можна говорити про активацію процесу приросту мікроводоростей. Водночас, якщо подивитись на третю, четверту і п'яту проби то видно, що відбувається процес інактивації. При високих значеннях енергії випромінювання MEM, приріст мікроводоростей сповільнюється та стає суттєво нижчим порівняно з контрольною пробі. Якщо у третій пробі ми ще бачимо хоч якийсь ріст, то четверта і п'ята спадає вже з другого дня експерименту. Це свідчить про згубну дозу впливу MEM випромінювання.

На сьогоднішній день існує багато думок, чому MEM випромінювання провокує інактивацію мікроорганізмів. Одна з відомих теорій стверджує, що згубний вплив відбувається за рахунок нагріву. Внаслідок нагріву відбувається

пошкодження мембран, денатурація ферментів, білків, нуклеїнових кислот та інших життєво важливих компонентів. Інші теорії говорять про нетеплові ефекти інактивації, такі як: виникнення пор в мембрані під дією різниці потенціалів на її поверхні; розрив клітинних мембран під дією цієї різниці потенціалів; розчинення клітин, яке відбувається внаслідок того, що деякі критичні молекули всередині клітини, поглинаючи енергію МЕМ поля, змінюються та руйнують внутрішні компоненти клітини мікроорганізмів.

3.1.1. Розрахунок часу подвоєння клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Найбільш інформативними параметрами, що характеризують зростання мікроводоростей, є питома швидкість росту « μ », час подвоєння щільності « t », а коли необхідно відслідкувати концентрацію клітин, то час генерації « g ».

Якщо спостерігається кількість поділів клітин, або час генерації біомаси мікроводоростей протягом часу (t), то відбулося n -кратне подвоєння щільності клітин (рівняння 2.9), і вираз;

$$g = \frac{t}{n} \quad (2.10)$$

визначає середній час генерації, або час подвоєння густини клітин.

Звичайно, під час визначення часу генерації більш природно працювати не з густиною клітин мікроводоростей, а з кількістю клітин в об'ємі, тобто з концентрацією клітин. Якщо на початку в одиниці об'єму суспензії мікроводоростей було C_0 клітин, то через проміжок часу t після « n » поділів, кількість клітин в одиниці об'єму складе $C_n = C_0 2^n$. Відштовхуючись від цього, просто знайти кількість поділів клітин. Після логарифмування, цей вираз змінюється таким чином:

$$\ln C(t) = \ln C_0(t_0) + n \ln 2 \quad (2.11)$$

Звідси число поділів клітин n дорівнює:

$$n = \frac{(\ln C(t) - \ln C_0(t_0))}{\ln 2}$$

Відповідно, час, потрібний для одного циклу поділу, або тривалість генерації,

$$g = \frac{t}{n} = \ln 2 / [(\ln C(t) - \ln C_0(t_0)) / t] \quad (2.12)$$

З рівняння (2.3) видно, що

$$\mu = \frac{(\ln C_t - \ln C_0)}{t} \quad (2.13)$$

Якщо здійснити порівняння рівнянь (2.12) та (2.13), стає очевидним, що в знаменнику формули (2.12) вміщується питома швидкість приросту кількості клітин, розрахована на одиницю об'єму у суспензії мікроводоростей. Тоді середній час генерації обчислюється як:

$$g = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} \quad (2.14)$$

У ситуації, коли зростання клітинної маси (біомаси) чітко відповідає збільшенню кількості клітин, $t_d = g$ [100].

Визначаємо кількість клітинних поділів «n» та час генерації «g» для зразка №1 за формулою (2.15), що наведена у розділі 2. Якщо протягом 24 годин відбулося зростання концентрації клітин в період експоненціального росту становить від 0,113 до 0,179. Відповідно проводимо обчислення:

$$n = \frac{\ln 0,179 - \ln 0,113}{0,693} = 0,66$$

$$g = \frac{t}{n} = \frac{24}{0,66} = 36 \text{ годин}$$

Також визначимо кількість поділів клітин «n» та час генерації «g» для контрольної проби відповідно у цей же період експоненціального росту згідно з формулою (2.15), наведеною у розділі 2. Якщо протягом 24 годин відбулося збільшення концентрації клітин від 0,113 до 0,139, то отримаємо:

$$n = \frac{\ln 0,139 - \ln 0,113}{0,693} = 0,30$$

$$g = \frac{t}{n} = \frac{24}{0,30} = 80 \text{ годин}$$

Як бачимо з результатів експериментальних досліджень та проведених розрахунків час подвоєння клітин опромінених найменшою досліджуваною дозою МЕМ є у 2,2 рази більший в порівнянні з контролем. Цей результат можна вважати оптимальним або допустимим МЕМ опроміненням.

Крім цього, тривалість подвоєння клітин залежить від багатьох факторів, наприклад: інтенсивності перемішування, збалансованості живильного середовища, насичення CO₂, інтенсивності освітлення тощо. Згідно з літературними даними, час подвоєння клітин мікроводорості *Chlorella* варіюється в діапазоні від 10 до 30 годин. Говорячи про «час подвоєння» кількості клітин, слід розуміти, що йдеться про середній час, упродовж якого відбувається подвоєння чисельності клітин у біомасі загалом. Цей час не співпадає з часом генерації окремих клітин, який значно відрізняється через нерівномірність клітин у біомасі.

Разом з тим проби №3,4,5 які отримали приблизно енергію опромінення 6, 12, 18 кДж відповідно, стала для них згубною, коефіцієнт приросту зменшувався, аж до від'ємного значення. Цей простий експеримент підтверджує негативний вплив електромагнітного опромінення на живі організми в тому числі і людину, яка є центральною ланкою антропоєкосистем.

3.2. Математичний опис дії електромагнітного випромінювання на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Під дією електромагнітних хвиль у клітинах можуть виникати різноманітні перетворення. Змінюється швидкість дифузії крізь мембрани, орієнтація та конформація макромолекул, стан електронної структури вільних радикалів. Механізми впливу ЕМВ на клітини мікроводоростей, здебільшого, неспецифічні та пов'язані зі змінами активності біологічної системи. Виокремлюють два основні типи впливу ЕМВ на живі організми: Тепловий вплив – пов'язаний з нагріванням. Специфічні ефекти – спричинені

поглинанням енергії білковими молекулами, іонізацією та молекулярною поляризацією; вплив ЕМВ на біологічні системи визначається кількістю енергії (Дж), яка поглинається під час впливу електромагнітного поля на біологічну систему (3.1) [113].

$$W_{\text{погл}} = \sigma \cdot S_{\text{еф}} \quad (3.1)$$

де σ — густина потоку потужності випромінювання електромагнітної енергії, Вт/м²; $S_{\text{еф}}$ - ефективна поглинаюча поверхня, м².

Поглинання енергії випромінювання біосистемами веде до зростання температури, корелюючи з інтенсивністю поля та тривалістю впливу. Взаємодія електромагнітного випромінювання з організмами ілюструється такими фазами: перша фаза – це поглинання електромагнітної енергії клітиною, що зумовлене розривом міжмолекулярних зв'язків та ДНК. На другому етапі відбувається трансформація енергії електромагнітних хвиль у хімічну енергію, що супроводжується формуванням іонів та вільних радикалів. Третій етап – це процес радіохімічних реакцій в організмах, які піддалися опромінюванню. Вільні радикали - це сполуки, які містять неспарені електрони. Вільний простір в радикалах може заповнюватись електронами будь-якої речовини, як правило, кисню. Коли це трапляється, кисень блокується в організмі, і дихання стає неможливим. Вільні радикали відрізняються високою реактивністю і руйнують клітинні та тканинні бар'єри. Отже, вільні радикали мають надзвичайно шкідливий вплив на всі живі організми. Їх утворення активується ЕМВ [113].

Перший етап супроводжується початковою ланкою у розгортанні біохімічних трансформацій під дією ЕМВ, що проявляється як первинна інактивація (втрата активності) ферментів (ключових каталізаторів і регуляторів метаболізму) вільними радикалами. На другому етапі в ліпідах під впливом радикалів ініціюються ланцюгові реакції окиснення, котрі супроводжуються вивільненням вільних жирних кислот, котрі мають токсичний вплив. Вплив ЕМВ викликає розпад молекул нуклеотидів, білків, що є компонентами ДНК, пригнічуючи синтез та активуючи деградацію протеїнів.

На третьому етапі, іншими словами, ЕМВ порушує метаболізм – ключовий процес для забезпечення життєдіяльності в організмі. Збої в обміні речовин супроводжуються вивільненням специфічних сполук – гістаміну (потужного алергену), гемолізину (руйнівника кров'яних тілець), різноманітних токсинів. Ці біохімічні зміни відбуваються всередині та зовні клітин та спричиняють морфологічні зміни, різноманітні деформації молекул, пошкодження структури та зовнішнього вигляду клітин. Інтенсивність усіх порушень залежить від радіочутливості клітин. Чим вища радіочутливість, тим помітніша кількість незворотних змін, що відбуваються всередині клітин, а також у тканинах, які вони формують.

Найбільше чутливими до ЕМВ виявляються тканини, де інтенсивно відбувається поділ клітин. Під впливом електромагнітного випромінювання у живому організмі відбуваються зміни внутрішнього клітинного середовища, спричинені збільшенням концентрації вільних радикалів – токсичних сполук. Накопичення шкідливих речовин стимулює подальше руйнування клітин, а відтак – тканин, що веде до порушення гомеостазу живого організму. Сукупність цих змін порушує здатність організму адаптуватися до навколишнього світу та не забезпечує стабільності його внутрішнього середовища [114].

Використовуючи методику для визначення приросту біомаси мікроводоростей, яка описана у розділі 2.2., а саме за допомогою рівняння (2.5) знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C - біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Результати розрахунків

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,198	0,333	0,428	0,512	0,558	0,586	0,609	0,609
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,457	0,576	0,587	0,589	0,609	0,631	0,641	0,641
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,02	0,53	0,62	0,641	0,652	0,662	0,662	0,661
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,13	0,214	0,262	0,322	0,378	0,457	0,53	0,541
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	-0,02	-	-	-	-	-0,58	-	-
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	-	-	-	-0,58	-	-	-	-
		0,223	0,357	0,479		0,654	0,776	0,868	0,894

Підставивши експериментальні дані із табл. 3.2. у рівняння (2.5) отримуємо графічну залежність $\ln C=f(t)$, яка зображена на рис. 3.2. – 3.3.

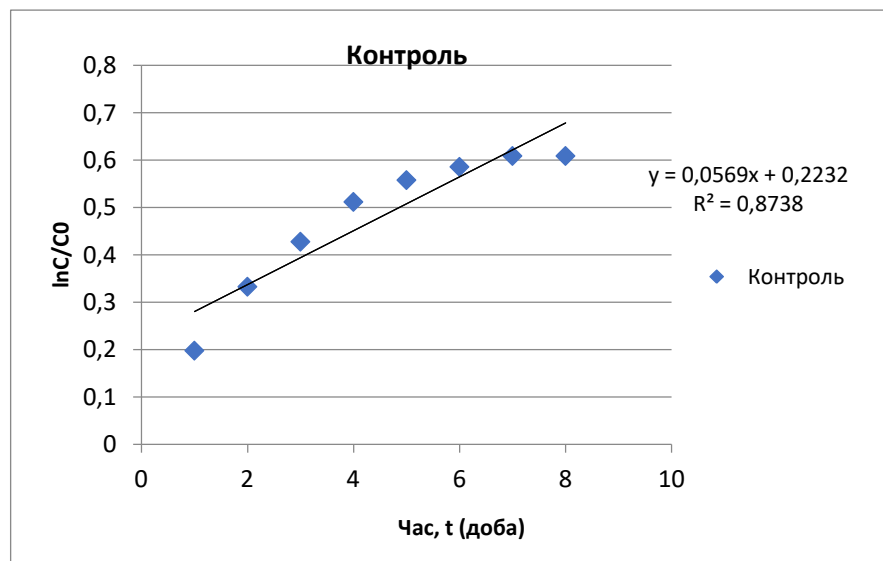


Рис. 3.2. Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей в середовищі поглинання від часу (контроль)

За допомогою прямої, яку бачимо на рис.3.2 визначаємо коефіцієнт приросту $\mu = 0,0569 \text{ с}^{-1}$. Оскільки в контрольній ємкості є збільшення приросту біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта приросту – додатне.

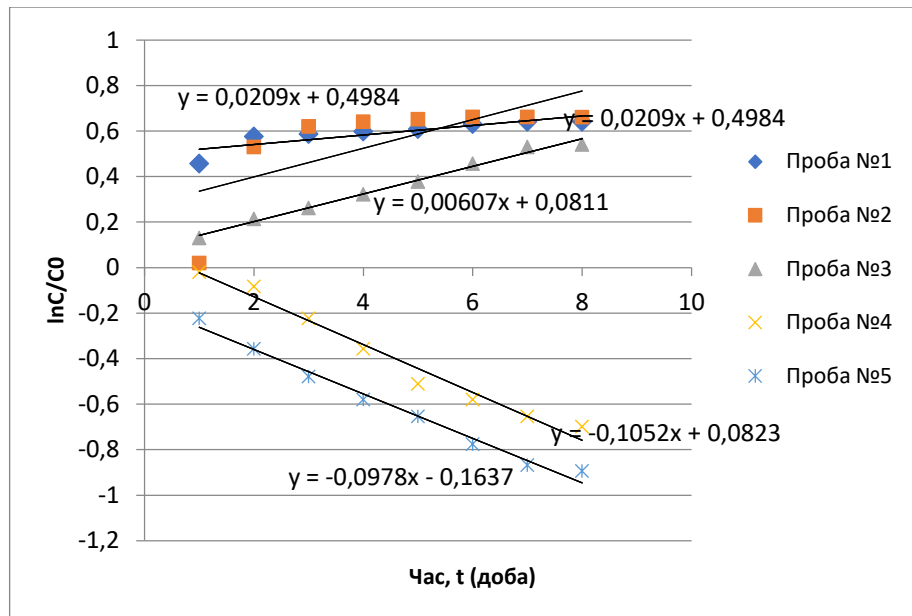


Рис. 3.3. – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей в середовищі поглинання від часу (при відповідних величинах МЕМ опромінювання).

Користуючись прямими, які ми одержали з рис. 3.3. визначаємо коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 3.3.

Проба	Коефіцієнт приросту μ с^{-1}	Час МЕМ опромінювання
Контроль	0,0569	-
Проба № 1	0,0209	15 сек
Проба № 2	0,0208	30 сек
Проба № 3	0,00607	1 хв
Проба № 4	-0,1052	2 хв
Проба № 5	-0,0978	3 хв

З таблиці 3.3. бачимо, що у пробах №1, №2 і №3 спостерігається приріст концентрації мікроводоростей і значення коефіцієнта приросту μ додатне. У випадку проб №4 і №5 ми спостерігаємо відмирання клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* і значення коефіцієнта приросту μ – від’ємне.

Одна з ключових гіпотез щодо інактивації вказує на те, що під впливом МЕМ-опромінення відбувається лише мінімальне нагрівання внутрішніх структур клітини мікроводоростей, що супроводжується інактивацією. Це означає зміни в життєво важливих функціях клітини, включаючи запуск

процесів денатурації ферментів, білків та нуклеїнових кислот, а також пошкодження клітинних мембран. Схожі явища можуть спостерігатися у мікроводоростей і в умовах звичайного нагрівання, проте для цього необхідні значно вищі температури середовища культивування.

Згідно з іншою теорією, відзначаються й інші ознаки пригнічення росту мікроводоростей. Зокрема: формування отворів у мембрані через різницю електричних зарядів на її поверхні; розрив клітинних оболонок, спричинений згаданою різницею потенціалів; загибель клітин, що виникає внаслідок перетворення деяких внутрішньоклітинних молекул, які поглинають енергію мікрохвильового випромінювання, що призводить до ушкодження внутрішніх органел клітин мікроводоростей.

На сьогоднішній день, однозначної картини щодо впливу мікрохвильового опромінення (МЕМ) на мікроводорості не спостерігається. Це зумовлено складнощами порівняння традиційного та мікрохвильового нагрівання, адже умови нагрівання відрізняються між собою (мікрохвильове нагрівання відбувається з більшою швидкістю). Розподіл температур у середовищі культивування мікроводоростей, залежно від способу нагрівання, теж має свої особливості (при МЕМ температура на поверхні нижча, ніж у основному об'ємі суспензії, тоді як при традиційному нагріванні спостерігається зворотна картина) [114].

За присутності МЕМ, опромінення спричиняє стрімке нагрівання, що виникає через відмінності в електричних властивостях складників середовища, де вирощуються мікроводорості.

За умов сталого режиму випромінювання мікрохвильового електромагнітного випромінювання, енергія, що надходить від магнетрону, має відповідати енергії, поглиненій суспензією мікроводоростей (інші види втрат не враховуємо). Отже, енергія, яка поглинається мікроводоростями, розраховується за формулою (3.2):

$$W = p \times V = 2\pi v \times \varepsilon_0 \times \varepsilon'' \times E^2 \times V \quad (3.2)$$

де V – об'єм досліджуваної суспензії в фотобіореакторі, а p – питома потужність випромінювання [114].

Коли енергія лишається незмінною ($W=const$), а якісні властивості суспензії мікроводоростей ($\varepsilon''=const$) залишаються сталими, та об'єм досліджуваного зразка V поступово зменшується, напруженість поля E зазнаватиме змін, які є обернено пропорційними до квадратного кореня з об'єму.

Цей зв'язок дає змогу коригувати силу електричного поля, змінюючи об'єм суспензії мікроводоростей, яку вивчаємо. Для цього в досліджуваний фотобіореактор поміщали баласт (воду) із наперед визначеними параметрами. Відтак, виникала можливість регулювання інтенсивності поля у фотобіореакторі, варіюючи об'єм баласту.

Якщо об'єм нагрівання незначний, інтенсивність поля перевищить значення $\varepsilon'' \times V$. Відтак, масу обираємо як визначальний параметр. Її просто виміряти і контролювати, що є важливим для подальшого вивчення [114].

Здатність суспензії або розчину реагувати з полем MEM описується їх комплексною діелектричною сталою:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.3)$$

де ε' — діелектрична проникність, що визначає здатність випробовуваного матеріалу накопичувати енергію електромагнітного поля (MEM). А ε'' — це коефіцієнт втрат, що описує властивість речовини поглинати енергію MEM, трансформуючи її на тепло.

Хоча розмежувати діелектричні втрати і втрати від провідності непросто, фактор втрат розділяють на два компоненти:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{diel}} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.4)$$

де σ – провідність досліджуваного зразка.

Для опису втрат замість ε'' нерідко вдаються до застосування інших величин:

$$\sigma_{\text{екв}} = \omega \times \varepsilon_0 \times \varepsilon'' - \text{еквівалентна провідність};$$

Діелектрична проникність ε дозволяє обчислити інші величини, які описують розподіл поля у просторі, наприклад: δp – глибина проникнення за потужністю; δ – глибина проникнення за напруженістю та λ – довжина хвилі в матеріалі [114].

Для заданої частоти $\nu=2450$ МГц:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{245 \times 10^7} = 0,122 \text{ м} = 122 \text{ мм} \quad (3.5)$$

Для більшості суспензій та розчинів у біологічному середовищі, вода є ключовою складовою, її вміст коливається від 90% до 95% (навіть у молоці показник близько 90%), отже, вплив кожного незначного компонента на комплексну діелектричну проникність ε для досліджуваних зразків, по суті, не залежить від наявності або відсутності інших незначних домішок. Відповідно, її можна представити як:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_k \varepsilon_k \quad (3.6)$$

ε_0 – комплексна стала для головної складової, тоді як ε_k – поправки, що вводяться незначними добавками.

Оскільки концентрації незначних компонентів c_k – малі, тоді залежність поправок ε_k від концентрацій c_k можна представити лінійною, адже при $c_k=0$ поправка ε_k також дорівнює нулю, що засвідчено результатами експериментів (див. рис. 3.2.).

Отже, кількість тепла, яке генерується у діелектрику під впливом мікрохвильового електромагнітного поля, визначається його комплексною діелектричною проникністю ε , згідно з формулою (3.3). Окрім цього, враховується питома теплова потужність (тобто потужність, що вивільняється в кожному кубічному сантиметрі об'єму), що визначається формулою (3.2):

$$p = 2\pi\nu \times \varepsilon_0 \times \varepsilon'' \times E^2 \quad (3.7)$$

звідки

$$E = \varepsilon' \times E_0 \quad (3.8)$$

E_0 – напруженість поля у вакуумі. За допомогою цих формул розраховується просторово однорідний нескінченний діелектрик [114].

У нашому розгляді діелектрик постає як двофазна структура. Одну з фаз ми позначимо як "середовище", а величини, що до неї належать, позначатимемо індексом 2, а іншу - як "включення", з індексом 1 для відповідних величин. У цьому контексті, поблизу включень та в їхньому внутрішньому просторі відбувається викривлення поля, тобто його опис не відповідає формулі (3.8). Ми робимо припущення, що концентрація включень незначна, через що спотворення магнітного поля, породжені кожним включенням окремо, не накладаються одне на одне. Отже, напруженість електромагнітного поля в середовищі, на віддалі від включень, E_2 , визначається формулою (3.8). Відповідно, напруженість МЕМ поля всередині включень буде розраховуватися за формулою:

$$E_1 = \gamma \times E_2 \quad (3.9)$$

γ – коефіцієнт, що визначається формою включень. Наприклад, для сферичних включень, згідно з джерелом [114], він дорівнює:

$$\gamma = \frac{3\varepsilon_1'}{\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1'} \quad (3.10)$$

Отримані результати вимірювань комплексної діелектричної проникності виявили, що у випадку певних мікроорганізмів, які ми трактуємо як включення, та середовища культивування, справедливе співвідношення $\varepsilon''_1 > \varepsilon''_2$. Це означає, що щільність потужності, що виділяється безпосередньо у мікроорганізмі, перевищує відповідний показник для середовища. Таким чином, відбувається інтенсивніше нагрівання мікроорганізмів у порівнянні із середовищем, в якому вони знаходяться. Саме цей ефект, тобто вибіркового нагріву, і спостерігається в МЕМ полі, що досліджує мікроводорості *Chlorella vulgaris*.

Ці теоретичні положення і обчислення знаходять своє підтвердження в даних експериментів щодо змін концентрації мікроводоростей у зв'язку з енергією мікрохвильового випромінювання, порівняно з контрольним зразком (див. рис. 3.4). З наведеної ілюстрації стає очевидним, що при отриманні випромінювальної енергії понад 3 кДж відбувається зменшення концентрації мікроводоростей у фотобіореакторі.

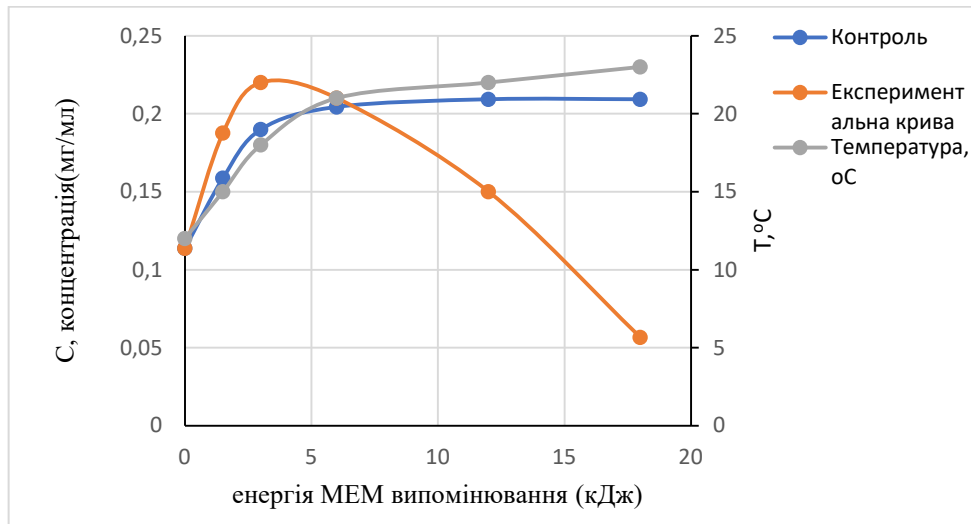


Рис.3.4. Зміна концентрації клітин мікрободоростей в середовищі поглинання під впливом МЕМ опромінювання.

Якщо зосереджуватися не на летальності, а на перетвореннях у мікрободоростях під впливом МЕМ випромінювання, то багато науковців засвідчують про зміни, які під впливом малопотужного випромінювання не зумовлюють значних змін температури середовища, де культивуються мікрободорості [115]. Як видно з рисунку 3.4 найбільший приріст мікрободоростей спостерігається за температури 18°C у середовищі культивування, на противагу 37°C при звичайному нагріванні [116]. Процес може бути залежним від характеристик МЕМ випромінювання – потужності, часу експозиції, безперервності чи імпульсності; механізм інактивації може також відрізнятися в залежності від виду мікрободоростей. Отже, необхідно підкреслити енергетичну вигідність використання МЕМ опромінювання, проте слід наголосити на шкідливому впливі надмірного МЕМ випромінювання на живі організми, зокрема мікрободорості, та застосовувати його у процесах очищення газових викидів від парникових газів, серед яких вуглекислий газ є найважливішим, потрібно обережно, якщо не більш категорично.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. У третьому розділі проведено аналіз впливу електромагнітного випромінювання на швидкість, з якою мікрободорості поглинають вуглекислий газ.
2. Здобуто експериментальні дані щодо залежності поглинутого об'єму CO_2 мікрободоростями від інтенсивності мікрохвильового електромагнітного випромінювання (МЕМ).
3. Подано математичний опис зростання чисельності популяції мікрободоростей *Chlorella vulgaris* в залежності від часу та енергії опромінення МЕМ полем.
4. Зважаючи на математичний опис та здобуті експериментальні дані, було вибудовано зв'язки між приростом клітин мікрободоростей *Chlorella vulgaris* та величиною енергії МЕМ опромінення..
5. Встановлено негативний вплив випромінювання МЕМ з енергією вище 3 кДж на приріст мікрободоростей *Chlorella vulgaris*, що, відповідно, впливає на поглинання вуглекислого газу.
6. Визначено оптимальне значення мікрохвильового електромагнітного випромінювання, використано для проектування технологічних схем промислового очищення газових викидів від вуглекислого газу та інших парникових газів біологічним методом.
7. Зважаючи на одержані результати експериментальних досліджень (згубний вплив МЕМ опромінювання на одноклітинні організми) слід акцентувати увагу про згубну дію і на багатоклітинні живі організми, зокрема людину, оскільки людина є центральною ланкою антропоєкосистем.

РОЗДІЛ IV

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ПРИРОСТУ МІКРОВОДОРОСТЕЙ ПРИ ПОГЛИНАННІ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ

Підґрунтям процесів масообміну клітини з антропогенним середовищем виступає складна низка впорядкованих у певній часовій та просторовій шкалі біохімічних реакцій, наслідком яких є трансформація забруднюючих речовин, зміна чисельності окремих клітин в біомасі та інших показників.

Для максимальго здешевлення технологій поглинання забруднювачів, як середовище культивування використовували воду ставкову. Оскільки початкова кількість поживних речовин у середовищі барботування обмежена, мікроводорості збільшують свою біомасу, доки вміст будь-якого необхідного для них компонента не досягне критичної межі, після чого зростання сповільнюється. Спостерігаючи за ростом мікроводоростей у добре перемішаному рідкому середовищі, можна зауважити, що інтенсивність росту змінюється з плином часу.

Процес фіксації CO_2 мікроводостями *Chlorella vulgaris* під час його барботування крізь водну суспензію умовно можливо зобразити так: перехід CO_2 з газової фази до водної – середовища поглинання (культивування); наступний етап – підведення вуглекислого газу з основного об'єму середовища поглинання до поверхні границі колоній біомаси мікроводоростей; далі, черговий етап – дифузія вуглекислого газу у міжклітинному просторі до поверхні клітини мікроводорості; потім, наступний етап – проникнення (транспорт) вуглекислого газу крізь клітинну мембрану у внутрішній простір клітини мікроводорості. Проникнення вуглекислого газу через клітинну мембрану можливе за рахунок пасивного або активного транспорту. Заклучний етап – фотосинтез. Увесь процес відбувається в хлоропластах, де вуглекислий газ (CO_2) вступає в біохімічну реакцію фотосинтезу. Всередині клітини фермент карбоангідраза каталізує реакцію між CO_2 і водою, в результаті чого засвоюються іони гідрокарбонату (HCO_3^-). гідрокарбонатні іони є важливим

джерелом вуглецю для процесу фотосинтезу. Вони включаються в органічні сполуки, такі як глюкоза, яка потім використовується клітиною для отримання енергії та побудови нових структур.

Згідно правила адитивності сумарне значення коефіцієнту масопереносу - K визначається:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{l}{D_m} + \frac{\delta}{D_c} + \frac{1}{k}}; \quad (4.1.)$$

де: β -коефіцієнт масопереносу вуглекислого газу від газової фази в основний об'єм суспензії мікроводоростей, та підвід вуглекислого газу 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 через клітинну мембрану; δ - товщина мембрани клітини мікроводорості; k - константа швидкості біохімічної реакції фотосинтезу [117].

4.1. Вивчення впливу N_xO_y на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Оскільки, на сьогоднішній день проблема зміни клімату постає дуже гостро перед людством, нам потрібно шукати шляхи її вирішення. Основною причиною надмірного викиду промислових газів в атмосферу є спалювання палива – твердого, рідкого та газоподібного. В результаті цього процесу в атмосферу вивільняється значна кількість парникових газів, серед них: вуглекислий газ CO_2 , оксиди нітрогену N_xO_y , діоксид сульфуру SO_2 та інші сполуки. Мікроводорості *Chlorella vulgaris* мають здатність поглинати велику кількість вуглекислого газу, тому актуальним є дослідження впливу інших парникових газів, зокрема оксидів нітрогену, на ефективність поглинання CO_2 цими мікроводоростями. Крім того, зазначені парникові гази, розчиняючись у водному середовищі, формують йони, які можуть виступати в ролі поживного середовища.

4.1.1. Експериментальне дослідження впливу оксидів нітрогену N_xO_y на зміну приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Серед всіх окислів нітрогену, які у водному середовищі можуть утворювати ангідриди кислот, найстабільнішим є аніо NO_3^- . Для вивчення впливу сполук оксидів нітрогену на інтенсивність приросту мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в перший фотобіореактор було введено аніон NO_3^- з концентрацією $1,7 \text{ мг/м}^3$, у другий $-3,4 \text{ мг/м}^3$, у третій $-8,5 \text{ мг/м}^3$, у четвертий $-15,6 \text{ мг/м}^3$, у п'ятий -34 мг/м^3 , а у шостий - 68 мг/м^3 . Експериментальне дослідження проводили протягом 11 діб за умови разового додавання аніону нітрогену у кожную пробу. Тобто у перший день проведення експерименту ми до культури мікроводоростей з оптимальним живильним середовищем додали вище названі концентрації оксидів нітрогену і наступні 11 діб спостерігали за ними. А саме кожного дня вимірювали оптичну густину і насичували середовище поглинання вуглекислим газом.

Одержані результати вимірів оптичної густини перевели у концентрацію за допомогою калібрувальної прямої 2.4. Отримані значення представлені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Результати експериментальних вимірювань

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,55	0,63	0,65	0,68	0,7	0,73	0,75	0,78	0,81	0,85
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,54	0,55	0,58	0,62	0,69	0,75	0,81	0,87	0,92	0,95
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,52	0,54	0,59	0,62	0,68	0,75	0,82	0,89	0,94	0,96
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,51	0,53	0,6	0,66	0,71	0,78	0,82	0,9	0,95	0,97
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C, конц(мг/мл)	0,65	0,54	0,56	0,59	0,64	0,73	0,79	0,83	0,9	0,96	0,98
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,51	0,55	0,61	0,67	0,74	0,81	0,85	0,92	0,97	0,99
Проба №6	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	C,конц.(мг/мл)	0,65	0,52	0,59	0,65	0,7	0,68	0,65	0,62	0,61	0,61	0,61

На основі отриманих даних будуємо експериментальні залежності приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* за відповідних концентрацій аніону NO_3^- (рис. 4.1 – 4.2).

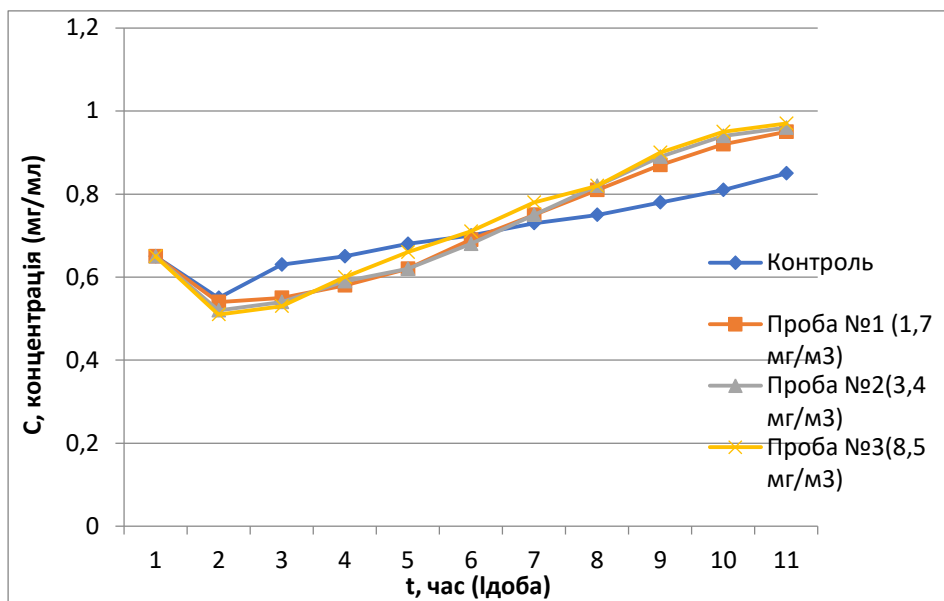


Рис. 4.1. Зміна концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніону NO_3^-

На графіку ми бачимо дані 1, 2, і 3 проб, які одразу зображені з контрольною пробою в яку не було додано аніон NO_3^- . З даного графіка видно що після додавання аніону NO_3^- у всі проби на наступний день спостерігається незначне зменшення мікроводоростей, також це зменшення спостерігається і в контрольній пробі в яку не було додано кислоти, це означає що настала фаза пристосування. На третій день у всіх пробіх ми бачимо приріст, і наступні дні також концентрація зростає, тобто кількість мікроводоростей збільшується. (Рис. 4.1.)

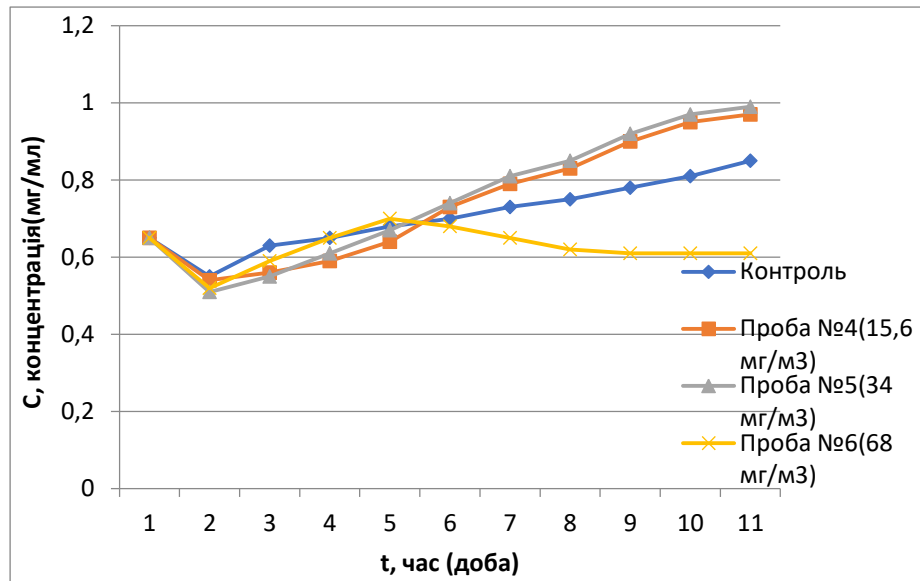


Рис. 4.2 Зміна концентрації клітин мікробіологічної культури *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніону NO_3^-

На іншому графіку ми бачимо дані 4, 5, і 6 проби. З цього графіка видно що проби № 4 і 5 теж на другий день пристосовувались, а з третього дня починають інтенсивно розмножуватись, що не скажеш про 6 пробу, яка поводить себе по іншому. Нагадаю що в цю пробу було додано найбільше розчину аніонів NO_3^- . Ми спостерігаємо, що зразок №6 на другий день демонструє аналогічну поведінку до інших, тобто також адаптується. З третього дня починається зростання, яке навіть на п'ятий день перевищує показники контрольної проби. Проте, з шостого дня фіксуємо спад, і протягом наступних п'яти днів не виявлено ані приросту, ані відмирання мікробіологічної культури. (Рис 4.2).

З даних графіків (рис.4.1 та рис. 4.2) ми бачимо зміну концентрації клітин залежно від впливу оксидів нітрогену. Отже, при додаванні аніону NO_3^- концентрація суспензії мікробіологічної культури зростає у всіх пробах, також вона зростає у контрольній пробі в яку не було додано аніон NO_3^- і лише в шостій пробі ми бачимо в перші п'ять днів приріст, потім спад, а після ні приросту ні відмирання мікробіологічної культури *Chlorella vulgaris*. Отож, можна зробити висновок, що оксиди нітрогену є активатором приросту культури мікробіологічної культури

Chlorella vulgaris, але за певних значень концентрації N_xO_y , які ми експериментально дослідили у нашій роботі.

4.1.2. Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* при відповідних концентраціях N_xO_y .

У розділі 2.2 представлена методика для визначення приросту біомаси мікроводоростей і за допомогою рівняння (2.5):

$$\ln \frac{C}{C_0} = \mu t$$

знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C – біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4. 2.

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,13	0,16	0,21	0,24	0,28	0,31	0,34	0,38	0,43
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,01	0,07	0,13	0,24	0,32	0,40	0,47	0,53	0,56
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,03	0,12	0,17	0,26	0,36	0,45	0,53	0,59	0,61
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,03	0,16	0,25	0,33	0,42	0,47	0,56	0,62	0,64
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,03	0,08	0,16	0,30	0,38	0,42	0,51	0,57	0,59
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,07	0,17	0,27	0,37	0,46	0,51	0,58	0,64	0,66
Проба №6	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	$\ln C/C_0$	0,12	0,22	0,29	0,26	0,22	0,17	0,15	0,15	0,15

Вставивши експериментальні дані із табл. 4.2. у рівняння (2.5) отримуємо графік залежності $\ln C=f(t)$, який представлений на рис. 4.3 -4.4.

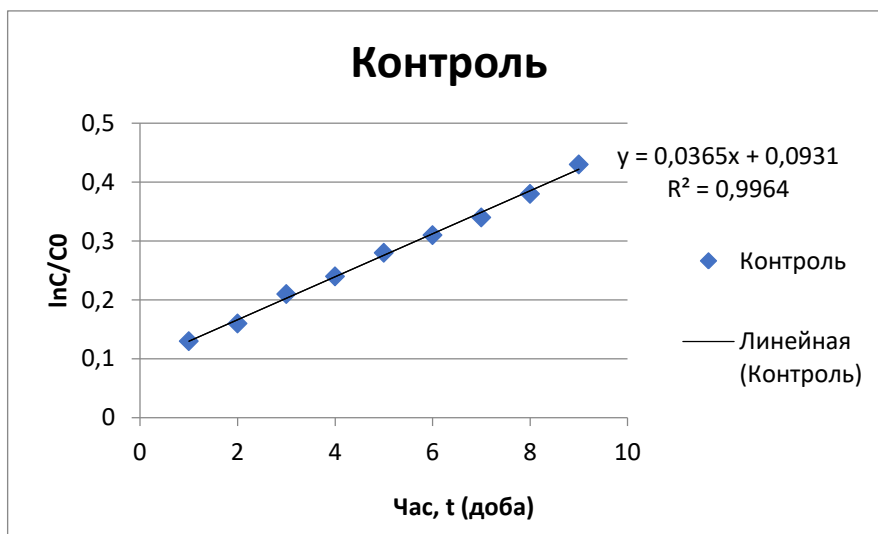


Рис. 4.3 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (контроль)

Використовуючи пряму, представлену на графіку, знаходимо коефіцієнт приросту $\mu = 0,0365 \text{ с}^{-1}$. Через те, що у контрольному об'ємі спостерігається збільшення приросту біомаси мікроводоростей, значення коефіцієнта приросту є додатнім.

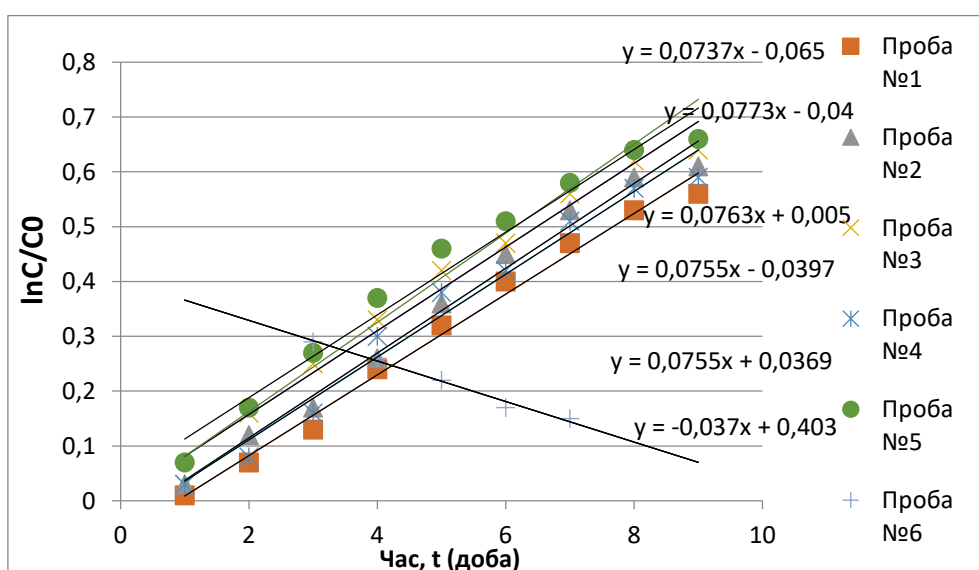


Рис. 4.4 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (при відповідних концентраціях аніону NO_3^-).

Користуючись прямими, які ми одержали з рис. 4.4 визначаємо коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 4.3.

Проба	Коефіцієнт приросту μ с^{-1}	Концентрація NO_3^- мг/м^3
Контроль	0,0365	-
Проба № 1	0,0737	1,7
Проба № 2	0,0773	3,4
Проба № 3	0,0763	8,5
Проба № 4	0,0755	15,6
Проба № 5	0,0755	34
Проба №6	-0,037	68

Згідно з таблицею 4.3, аналіз зразків №1, №2, №3, №4 та №5 демонструє збільшення концентрації мікробіодоростей, про що свідчить позитивне значення коефіцієнта приросту μ . У зразку №6 фіксується протилежна тенденція: спостерігається відмирання клітин *Chlorella vulgaris*, що відображається від'ємним значенням коефіцієнта приросту μ .

Отже, як видно з математичної обробки експериментальних даних за певних значень концентрації оксидів нітрогену вони виступають активаторами приросту клітин мікробіодоростей (табл.4.3). Як видно з таблиці найбільший приріст спостерігається у пробі №2, проте перевищення значення цієї концентрації має згубний вплив на приріст клітин мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*.

4.2. Вивчення впливу P_2O_5 на приріст біомаси мікробіодоростей.

Подальшим етапом наших експериментальних досліджень було вивчення впливу оксиду фосфору P_2O_5 на приріст біомаси мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*. Ми обрали саме оксид фосфору тому, що при спалюванні палива окрім CO_2 , N_xO_y , SO_2 , також виділяється велика кількість P_2O_5 . Відомо, що фосфор – елемент, який потрібний для росту і розвитку мікробіодоростей, а від так може слугувати як компонент живильного середовища. Метою нашого

дослідження було знайти оптимальну концентрацію H_2PO_4^- (P_2O_5) при якій досягається максимальний ріст і розвиток мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.2.1. Експериментальне дослідження впливу оксиду фосфору P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Отож, за відомою нам методикою, яка описана у розділі II, ми розпочали наше експериментальне дослідження. При насиченні води оксидом фосфору P_2O_5 формується фосфорна кислота, через що поглинання фосфору мікроводоростями відбувається у вигляді аніону H_2PO_4^- . Як і в попередніх дослідженнях ми підготували 6 проб, одна з яких була контрольною без внесення аніону H_2PO_4^- . У інші п'ять проб ми внесли аніон H_2PO_4^- з такими концентраціями: у першу - $0,02 \text{ мг/м}^3$, у другу $-0,04 \text{ мг/м}^3$, у третю $-0,06 \text{ мг/м}^3$, у четверту $-0,08 \text{ мг/м}^3$, у п'яту $-0,1 \text{ мг/м}^3$. Тобто у перший день експериментального дослідження ми додали у проби різну кількість аніону і наступні вісім діб спостерігали за їхніми змінами. А саме, кожного дня о тій самій годині вимірювали оптичну густину кожної проби і насичували їх вуглекислим газом CO_2 . Одержані дані лабораторних вимірів оптичної густини ми перевели у концентрацію за допомогою калібрувальної прямої (рис.2.4).

Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.4

Таблиця 4.4.

Результати експериментальних вимірювань

t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Контроль (С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1427	0,1614	0,1882	0,2183	0,2374	0,2501	0,2478	0,2478
Проба №1(С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1605	0,2069	0,2678	0,3042	0,3306	0,3683	0,3783	0,3703
Проба №2(С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1508	0,1954	0,2498	0,2987	0,3221	0,3511	0,3643	0,3689
Проба №3(С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1532	0,1901	0,2399	0,2911	0,3178	0,3476	0,3598	0,3601
Проба №4(С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1543	0,1922	0,2411	0,2932	0,3198	0,3498	0,3601	0,3611
Проба №5(С, конц.)(мг/мл)	0,1182	0,1227	0,1401	0,1344	0,1298	0,1245	0,1197	0,1143	0,1099

На основі даних показаних у табл. 4.4. будуюмо графічні залежності зміни концентрації клітин мікроводоростей від часу при відповідних концентраціях аніону H_2PO_4^- в суспензії за умов їх одноразового введення (рис. 4.5).

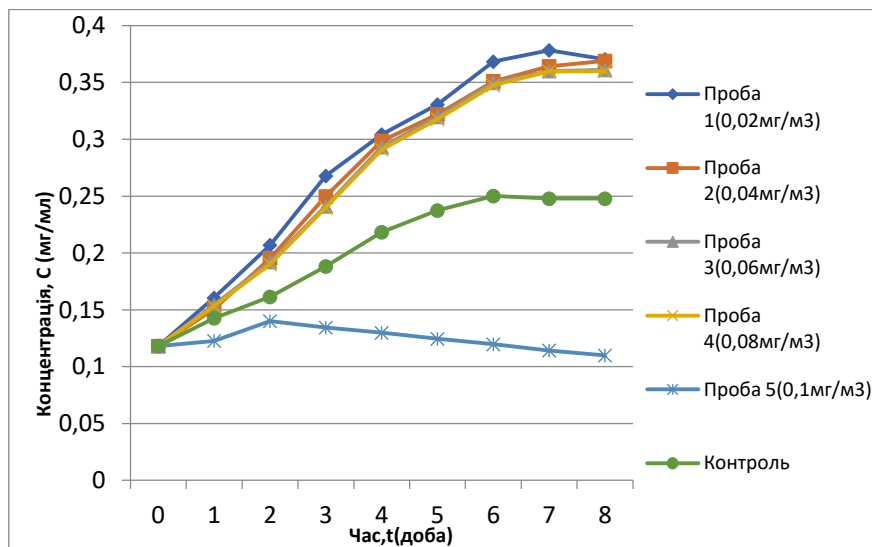


Рис. 4.5. Залежність зміни концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніону H_2PO_4^-

Проаналізувавши наведені дані (рис.4.5), варто констатувати, що інтенсивність зростання популяції мікроводоростей значною мірою корелює зі вмістом H_2PO_4^- , на відміну від контрольного зразка, до якого аніон H_2PO_4^- не додавався. Як видно з рис.4.5 у першій, другій, третій та четвертій пробах ми бачимо інтенсивний приріст мікроводоростей, який суттєво перевищує приріст в контрольній пробі. Проте п'ята проба поводить себе дещо по іншому, першу і другу добу спостерігається незначний приріст, а з третьої доби спад, який продовжується решту днів експериментального дослідження. Це говорить про те, що у п'яту пробу ми додали згубну концентрацію аніону H_2PO_4^- і спровокували процес інактивації приросту мікроводоростей.

Отже, опираючись на результати експериментального дослідження можна зробити висновок, що оксид фосфору є активатором процесу росту мікроводоростей *Chlorella vulgaris* за певних значень концентрації, які ми навели у своїй роботі.

4.2.2. Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* при відповідних концентраціях P_2O_5 .

Застосувавши методику визначення приросту біомаси мікроводоростей, описану у підрозділі 2.2., зокрема рівняння (2.5) знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C - біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5.

Результати розрахунків

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,188	0,311	0,465	0,613	0,697	0,749	0,74	0,74
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,305	0,559	0,817	0,945	1,028	1,136	1,163	1,141
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,243	0,502	0,748	0,927	1,002	1,088	1,125	1,138
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,259	0,475	0,707	0,901	0,989	1,078	1,113	1,114
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,266	0,486	0,712	0,908	0,995	1,084	1,114	1,116
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\ln C/C_0$	0,037	0,169	0,128	0,093	0,051	0,012	-0,033	-0,072

Підставивши експериментальні дані із табл. 4.5. у рівняння (2.5) отримуємо графічну залежність $\ln C=f(t)$, яка зображена на рис. 4.6 – 4.7.

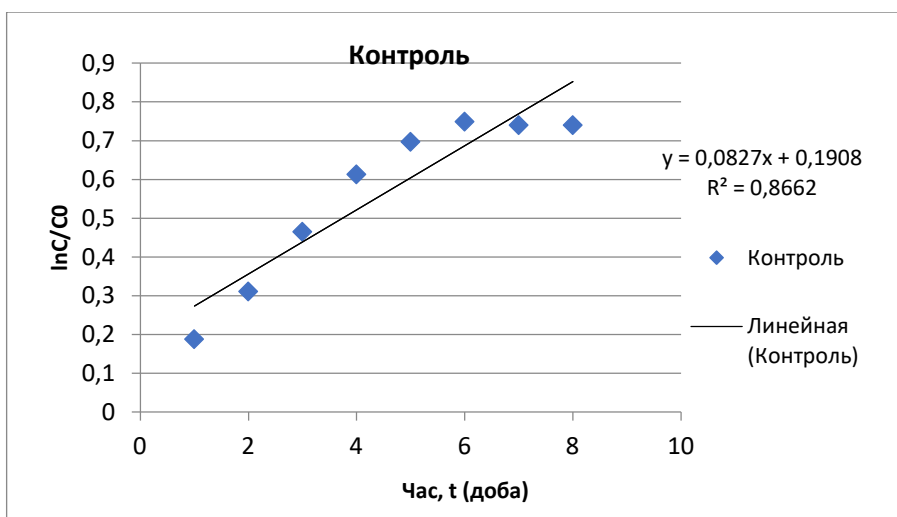


Рис. 4.6 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (контроль)

Використовуючи пряму, отриману з графіка, визначаємо коефіцієнт росту $\mu = 0,0827 \text{ с}^{-1}$. Через те, що в контрольній ємності спостерігається зростання біомаси мікроводоростей, величина коефіцієнта росту має додатнє значення.

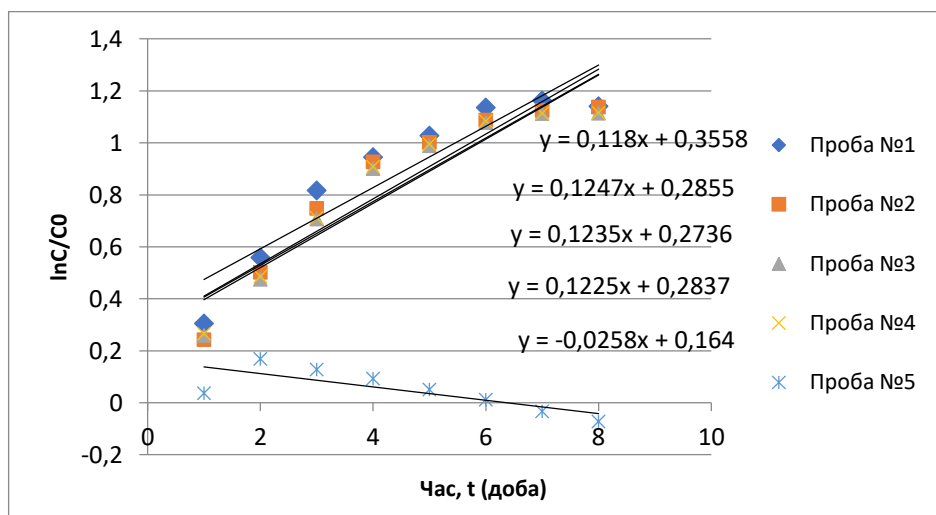


Рис. 4.7 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (при відповідних концентраціях аніону H_2PO_4^-).

Користуючись прямими, які ми одержали з рис. 4.7 визначаємо коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 4.6.

Проба	Коефіцієнт приросту μ с^{-1}	Концентрація H_2PO_4^- мг/м^3
Контроль	0,0827	-
Проба № 1	0,118	0,02
Проба № 2	0,1247	0,04
Проба № 3	0,1235	0,06
Проба № 4	0,1225	0,08
Проба № 5	-0,0258	0,1

Аналізуючи дані таблиці 4.6. бачимо, що у пробах №1, №2, №3 і №4 спостерігається приріст концентрації мікрводоростей і значення коефіцієнта приросту μ додатне. У випадку проби №5 ми спостерігаємо відмирання клітин мікрводоростей *Chlorella vulgaris* та коефіцієнт приросту μ – від’ємний.

Отже, як видно з математичної обробки експериментальних даних за певних значень концентрації оксиду фосфору виступає активатором приросту клітин мікрводоростей. Як видно з таблиці 4.6. найбільший приріст спостерігається у пробі №2, проте перевищення значення цієї концентрації має згубний вплив на приріст клітин мікрводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.3. Вивчення сумарного впливу SO_2 і N_xO_y на приріст біомаси мікрводоростей.

Після серії експериментальних випробувань впливу однієї речовини на збільшення біомаси мікрводоростей, ми усвідомили, що в реальності немає індивідуального ефекту кожного з компонентів, а всі вони взаємодіють та впливають на розвиток мікрводоростей одночасно. Після вуглекислого газу наступним компонентом при спалюванні палива є диоксид сульфору. Отож, виникає наступна задача, яка полягає в визначенні сукупної оптимальної концентрації SO_2 та N_xO_y для росту біомаси мікрводоростей. Ми обрали саме сполуку диоксиду сульфору та окислів нітрогену, враховуючи, що попередні

наші дослідження вказують на те, що N_xO_y є активатором процесу збільшення біомаси мікроводоростей, з роботи [118] стало відомо, що SO_2 виступає інгібітором. Тому важливо вивчити, яка саме кількість активатора N_xO_y необхідна для розкладу фермент-субстратного комплексу інгібітора SO_2 , а також з'ясувати оптимальну концентрацію активатора для нейтралізації негативного впливу інгібітора та відновлення процесу фотосинтезу в клітинах мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.3.1. Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 і N_xO_y на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Експериментальне дослідження проводилось за методикою, яка описана у розділі II. Ми підготували шість проб мікроводоростей з оптимальним живильним середовищем. Отже, оскільки оксиди, такі як N_xO_y та SO_2 , використовуються мікроводоростями у формі аніонів NO_3^- ; HSO_3^- їх вплив на збільшення мікроводоростей *Chlorella vulgaris* вивчали, варіюючи значеннями концентрації активатора, при фіксованій концентрації інгібітора. Тобто у п'ять проб ми внесли однакову концентрацію інгібітора – оксиду сульфуру у вигляді аніону HSO_3^- , яка становила - 1000 мг/м³. Значення критичної концентрації оксиду сульфуру за якої процес фотосинтезу припиняється ми дізнались з літератури [118].

Для вивчення впливу оксидів нітрогену за наявності диоксиду сульфуру, у першу експериментальну пробу ми внесли виключно аніон HSO_3^- з концентрацією 1000 мг/м³. Це було зроблено з метою підтвердити інгібіторну дію оксиду сульфуру на процес приросту мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. У другу пробу ми ввели аніон HSO_3^- з концентрацією – 1000 мг/м³ та аніон NO_3^- з концентрацією – 8,6 мг/м³; у третю HSO_3^- – 1000 мг/м³, NO_3^- – 17,2 мг/м³; у четверту HSO_3^- – 1000 мг/м³, NO_3^- – 25,8 мг/м³; у п'яту HSO_3^- – 1000 мг/м³, NO_3^- – 34,4 мг/м³. Отже, до кожної з досліджуваних проб було внесено однакову

кількість аніону інгібітору HSO_3^- , а кількість аніону активатора NO_3^- варіювалась. Та одна проба, як зазвичай, контрольна лише мікроводорості *Chlorella vulgaris* та оптимальне живильне середовище без жодних домішок. Експериментальне дослідження проводили на протязі 14-ти діб, кожного дня о тій самій годині вимірювали оптичну густину та насичували мікроводорості вуглекислим газом CO_2 . За допомогою калібрувальної прямої, значення оптичної густини, які вимірювали у лабораторних умовах, перевели у значення концентрації (рис.2.4).

Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7.

Результати експериментальних вимірювань

t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Контроль(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,42	0,43	0,45	0,47	0,51	0,57	0,62	0,68	0,76	0,83	0,87	0,9	0,95
Проба №1(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,41	0,4	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36	0,35	0,34	0,33	0,32	0,32	0,32
Проба №2(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,42	0,45	0,48	0,54	0,57	0,59	0,68	0,74	0,81	0,85	0,89	0,92	0,96
Проба №3(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,42	0,5	0,51	0,64	0,65	0,68	0,75	0,8	0,84	0,88	0,91	0,95	0,98
Проба №4(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,41	0,42	0,43	0,45	0,48	0,53	0,57	0,62	0,69	0,75	0,81	0,86	0,88
Проба №5(С, конц.)(мг/мл)	0,42	0,39	0,41	0,42	0,43	0,45	0,48	0,52	0,59	0,64	0,68	0,72	0,75	0,79

Під час опрацювання експериментальних висновків було побудовано графік, котрий демонструє зміну концентрації мікроводоростей з плином часу, за різноманітних показників концентрації активатора NO_3^- . Також, графік містить дані за фіксованого рівня концентрації інгібітора HSO_3^- , при його однократному внесенні до розчину (рис. 4.8).

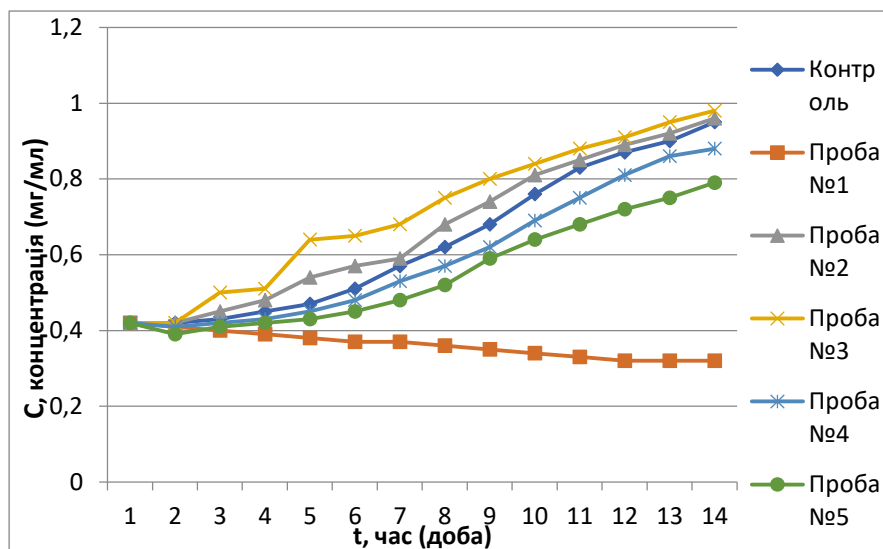


Рис. 4.8 Залежність зміни концентрації клітин мікробіодоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніону HSO_3^- та аніону NO_3^-

Аналізуючи рис. 4.8, варто зауважити, що коливання концентрації мікробіодоростей у часовому вимірі значною мірою зумовлені присутністю у суспензії певних концентрацій аніонів HSO_3^- , NO_3^- . Перша проба, до якої було додано лише аніон HSO_3^- , поводить ся відповідно до наших прогнозів – показник спадає, що додатково підтверджує, що оксид сульфуру діє як інгібітор процесу росту біомаси мікробіодоростей. З другого по п'ятий зразки ми фіксуємо збільшення концентрації мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*.

Отже, з цього випливає, що активатор (NO_3^-) за деяких концентрацій нівелює дію інгібітора (HSO_3^-) та сприяє збільшенню кількості мікробіодоростей. Варто також звернути увагу, що зростання у зразках №2 та №3 навіть вище, ніж у контрольному, що свідчить про те, що така концентрація активатора нейтралізує ефект інгібітора та посилює розмноження мікробіодоростей.

4.3.2. Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* при відповідних сумарних концентраціях SO_2 і N_xO_y .

Опираючись на методику для визначення приросту біомаси мікроводоростей, яка описана в розділі 2.2, а саме рівняння (2.5) знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C – біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8.

Результати розрахунків

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,023	0,068	0,112	0,194	0,305	0,389	0,481	0,593	0,728	0,762
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	-0,024	-0,048	-0,074	-0,1	-0,126	-0,154	-0,182	-0,211	-0,241	-0,271
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,068	0,133	0,251	0,305	0,339	0,481	0,566	0,656	0,75	0,826
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,174	0,421	0,436	0,481	0,579	0,644	0,693	0,739	0,816	0,847
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,023	0,068	0,133	0,232	0,305	0,389	0,496	0,579	0,716	0,739
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,023	0,068	0,133	0,213	0,339	0,421	0,481	0,538	0,579	0,631

Підставивши експериментальні дані із табл. 4.8. у рівняння (2.5) отримуємо графічну залежність $\ln C=f(t)$, яка зображена на рис. 4.9 – 4.10

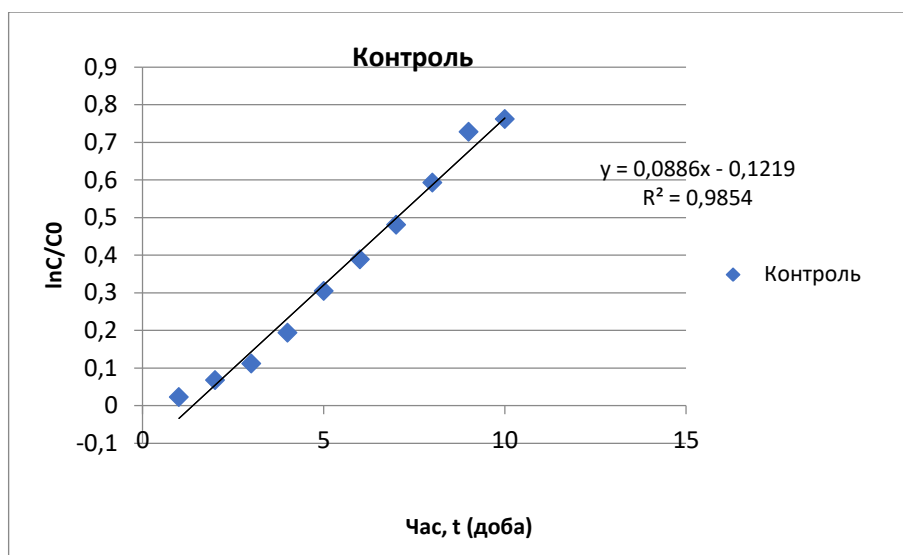


Рисунок 4.9 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (контроль)

Використовуючи лінію, отриману з графіка, визначаємо коефіцієнт приросту $\mu = 0,0886 \text{ с}^{-1}$. Оскільки у контрольній ємкості відбувається збільшення біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта приросту є додатнім.

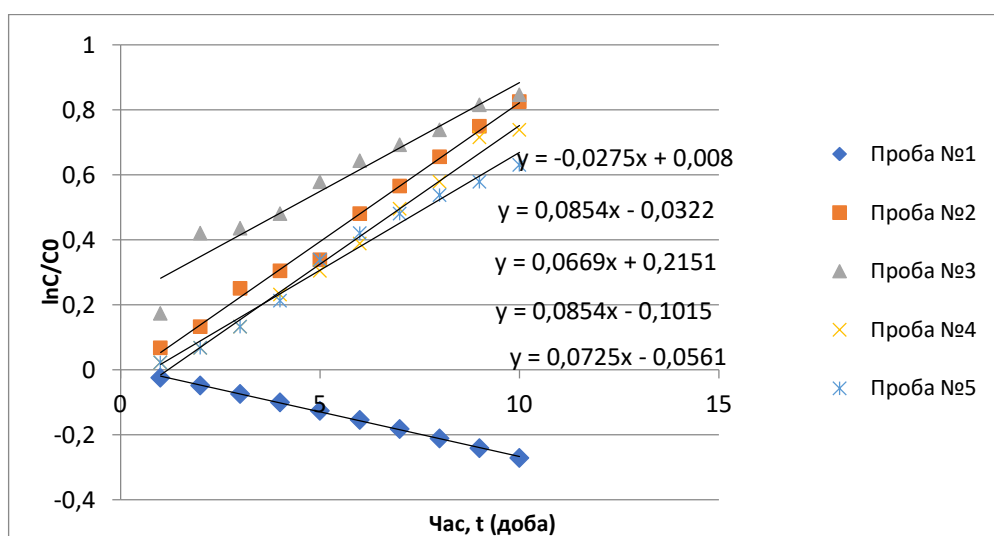


Рисунок 4.10 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (при відповідних сумарних концентраціях аніонів HSO_3^- ; NO_3^-)

Користуючись прямими, які ми одержали з рис. 4.10 визначаємо коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 4.9.

Проба	Коефіцієнт приросту μ с^{-1}	Концентрація HSO_3^- мг/м3	Концентрація NO_3^- мг/м3
Контроль	0,0886	-	-
Проба № 1	-0,0275	1000	-
Проба № 2	0,0854	1000	8,6
Проба № 3	0,0669	1000	17,2
Проба № 4	0,0854	1000	25,8
Проба № 5	0,0725	1000	34,4

Аналізуючи інформацію з таблиці 4.9, виокремлюємо, що у зразках під номерами 2, 3, 4 та 5 відбулося збільшення концентрації мікрободоростей. Також фіксуємо, що коефіцієнт приросту, μ , має додатне значення. У випадку проби №1 ми спостерігаємо відмирання клітин мікрободоростей *Chlorella vulgaris* і значення коефіцієнта приросту μ – від’ємне.

Отже можна зробити висновок, що сукупна активність активаторів (NO_3^-) при конкретних значеннях їх концентрації нейтралізує ефект інгібітора, спричиняючи приріст мікрободоростей.

4.4. Вивчення сумарного впливу SO_2 і P_2O_5 на приріст біомаси мікрободоростей.

Наступним етапом наших експериментів стало дослідження комплексного впливу SO_2 та P_2O_5 на збільшення біомаси мікрободоростей *Chlorella vulgaris*. Ми зупинили вибір на диоксиді сульфуру та оксиді фосфору, спираючись на результати попередніх робіт, котрі дозволяють стверджувати, що SO_2 діє як інгібітор росту біомаси мікрободоростей, а P_2O_5 як активатор цього процесу. Нашою метою було визначити об’єм активатора P_2O_5 , що витрачається на деактивацію фермент-субстратного комплексу інгібітора SO_2 , а також встановити оптимальну концентрацію оксиду фосфору, котра нейтралізує негативний вплив оксиду сульфуру та відновлює процес фотосинтезу в клітинах мікрободоростей *Chlorella vulgaris*.

4.4.1. Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Отже, згідно з методом, викладеним у розділі II, ми розгорнули експериментальне дослідження сукупного впливу SO_2 і P_2O_5 на збільшення біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Обсяг зразків, задіяних в експерименті, залишився сталим, їхня кількість, як і в усіх попередніх випробуваннях, складала шість. Оксиди P_2O_5 , та SO_2 поглинаються мікроводоростями у формі аніонів H_2PO_4^- ; HSO_3^- , з цієї причини їх вплив на приріст мікроводоростей досліджували при різних показниках концентрації активатора при незмінній концентрації інгібітора. До п'яти зразків ми додали ідентичну концентрацію аніону HSO_3^- – інгібітора процесу росту біомаси мікроводоростей, що відповідала - 1000 мг/м^3 . Величину критичної концентрації оксиду сульфуру, за якої фотосинтез зупиняється, ми дізнались з літератури [118].

У першій пробі було застосовано лише аніон HSO_3^- з концентрацією 1000 мг/м^3 , аби впевнитись, що оксид сульфуру пригнічує ріст мікроводорості *Chlorella vulgaris*. До другої проби внесли аніон HSO_3^- з концентрацією - 1000 мг/м^3 та аніон H_2PO_4^- з концентрацією – $0,0035 \text{ мг/м}^3$; у третю HSO_3^- – 1000 мг/м^3 , H_2PO_4^- – $0,005 \text{ мг/м}^3$; у четверту HSO_3^- – 1000 мг/м^3 , H_2PO_4^- – $0,01 \text{ мг/м}^3$; у п'яту HSO_3^- – 1000 мг/м^3 , H_2PO_4^- – $0,02 \text{ мг/м}^3$. . Таким чином, у кожен з досліджуваних проб додавали однакову кількість аніону HSO_3^- , що діє як інгібітор, та різні обсяги аніону H_2PO_4^- - активатора. Крім того, була контрольна проба, яка містила лише мікроводорості *Chlorella vulgaris* та оптимальне живильне середовище, не маючи жодних інших домішок аніонів. Експеримент тривав 14 днів, щоденно вимірювалась оптична густина кожної з досліджуваних проб, при цьому їх насичували вуглекислим газом CO_2 . Отримані завдяки лабораторним вимірюванням значення оптичної густини, перевели у концентрацію за допомогою калібрувальної прямої (рис.2.4).

Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.10

Таблиця 4.10.

Результати експериментальних вимірювань

t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Контроль(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,25	0,26	0,27	0,29	0,31	0,33	0,38	0,41	0,47	0,55	0,59	0,64	0,66
Проба№1(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,23	0,23	0,22	0,21	0,2	0,2	0,19	0,18	0,17	0,16	0,15	0,15	0,15
Проба№2(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,25	0,27	0,3	0,33	0,36	0,37	0,38	0,39	0,41	0,43	0,46	0,49	0,53
Проба№3(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,27	0,3	0,35	0,37	0,38	0,39	0,41	0,43	0,49	0,58	0,62	0,69	0,72
Проба№4(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,24	0,27	0,28	0,28	0,29	0,3	0,31	0,32	0,33	0,35	0,37	0,4	0,42
Проба№5(С, конц.)(мг/мл)	0,25	0,24	0,26	0,26	0,27	0,28	0,27	0,26	0,25	0,24	0,23	0,22	0,22	0,22

У ході аналізу даних дослідження було збудовано графік, який візуалізує динаміку концентрації мікробіодоростей з плином часу. Це було виконано для кількох варіантів концентрації активатора H_2PO_4^- , в той час, як концентрація інгібітора HSO_3^- в розчині, введеного одноразово, залишалася незмінною (див. рис. 4.11).

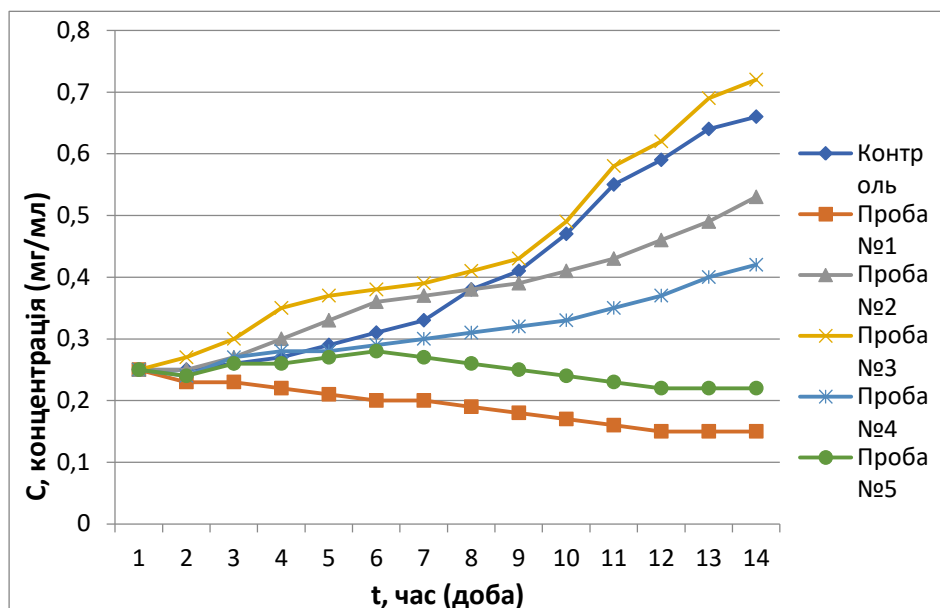


Рис. 4.11. Залежність зміни концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніону HSO_3^- та аніону H_2PO_4^-

З рис. 4.11, що зображено на графіку, можна спостерігати, як збільшення кількості мікроводоростей *Chlorella vulgaris* протягом певного часу напряду пов'язане з наявністю аніонів HSO_3^- ; H_2PO_4^- у середовищі. Перша проба у яку було додано лише аніон HSO_3^- , впевнено спадає на протязі усього експериментального дослідження. Це ще раз підтверджує, що концентрація аніону HSO_3^- є згубною і провокує відмирання мікроводоростей. У другій, третій і четвертій пробах спостерігається приріст концентрації мікроводоростей, це свідчить про те, що активатор (H_2PO_4^-) пригнічує дію інгібітора (HSO_3^-). У випадку п'ятої проби ми бачимо, що було додано згубну концентрацію аніонів H_2PO_4^- ; HSO_3^- і спостерігається спад, тобто відмирання мікроводоростей.

Отже, можна констатувати, що активатор (H_2PO_4^-) при певних значеннях концентрації, нейтралізує вплив інгібітора (HSO_3^-) та сприяє збільшенню чисельності мікроводоростей. Також потрібно зауважити, що лише у пробі №3 спостерігається інтенсивніший приріст концентрації мікроводоростей в порівнянні з контролем. Тобто співвідношення концентрацій аніонів яке було

додано у пробу №3 є найбільш оптимальним для росту і розвитку мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.4.2. Математична обробка результатів експериментальних досліджень вивчення приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* при відповідних сумарних концентраціях SO_2 і P_2O_5 .

Згідно з методикою для знаходження приросту біомаси мікроводоростей, яка описана в розділі 2.2., а саме рівняння (2.5) знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C – біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11.

Результати розрахунків

Контроль	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,039	0,076	0,148	0,215	0,277	0,418	0,494	0,631	0,858	0,97
Проба №1	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	-0,083	-0,127	-0,174	-0,22	-0,274	-0,328	-0,385	-0,446	-0,51	-0,51
Проба №2	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,076	0,182	0,277	0,364	0,392	0,444	0,494	0,609	0,672	0,751
Проба №3	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,076	0,182	0,392	0,444	0,494	0,672	0,841	0,908	1,015	1,057
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,076	0,113	0,148	0,182	0,215	0,277	0,336	0,392	0,47	0,518
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\ln C/C_0$	0,039	0,076	0,113	0,076	0,039	-0,04	-0,083	-0,127	-0,174	-0,174

Підставивши експериментальні дані із табл. 4.11. у рівняння (2.5) отримуємо графічну залежність $\ln C=f(t)$, яка зображена на рис. 4.12 – 4.13.

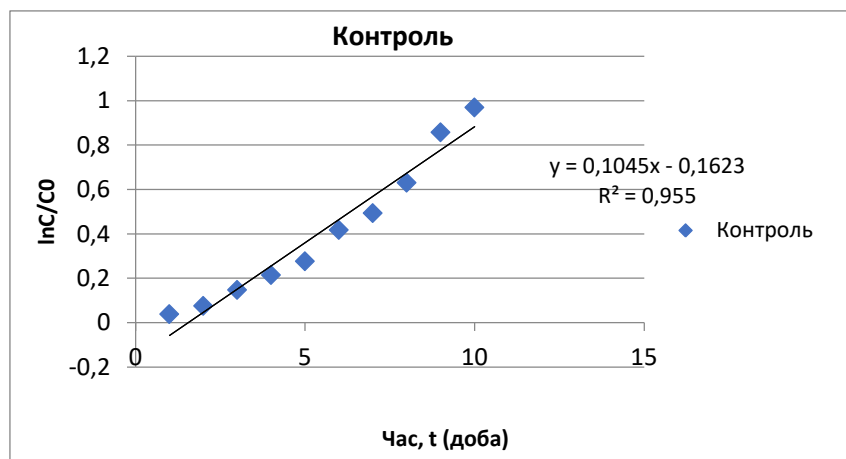


Рисунок 4.12 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (контроль)

Використовуючи пряму, що отримана на графіку, визначаємо коефіцієнт приросту $\mu = 0,1045 \text{ с}^{-1}$. Оскільки у контрольному об'ємі спостерігається збільшення приросту біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнту приросту буде додатнім.

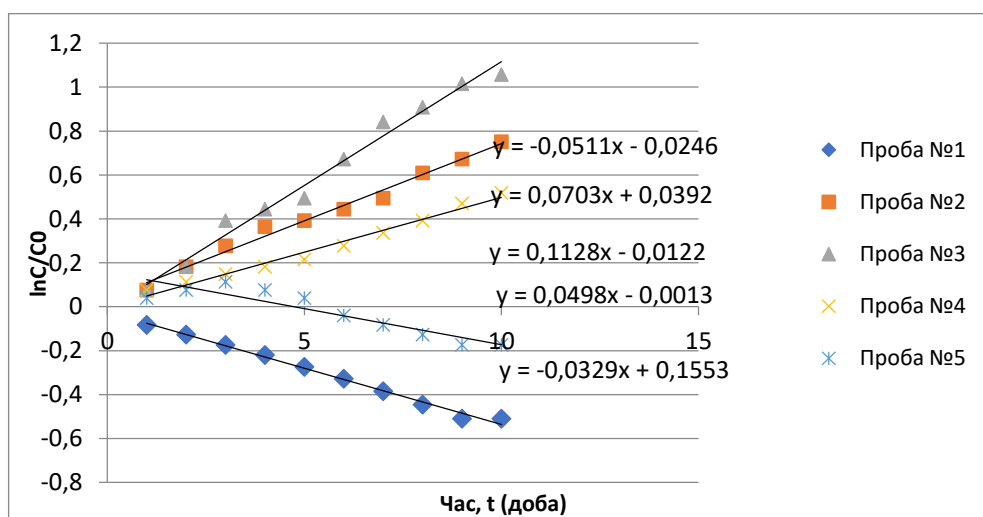


Рисунок 4.13 – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (при відповідних сумарних концентраціях аніонів HSO_3^- ; H_2PO_4^-)

Користуючись прямими, які ми одержали на рис. 4.13 визначаємо коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 4.12.

Проба	Коефіцієнт приросту μ c^{-1}	Концентрація HSO_3^- мг/м3	Концентрація $H_2PO_4^-$ мг/м3
Контроль	0,1045	-	-
Проба № 1	-0,0511	1000	-
Проба № 2	0,0703	1000	0,0035
Проба № 3	0,1128	1000	0,005
Проба № 4	0,0498	1000	0,01
Проба № 5	-0,0329	1000	0,02

Аналізуючи дані таблиці 4.12. бачимо, що у пробах №2, №3 і №4 спостерігається приріст концентрації мікрободоростей і значення коефіцієнту приросту μ додатне. У випадку проб №1 і №5 ми спостерігаємо відмирання клітин мікрободоростей *Chlorella vulgaris* і коефіцієнт приросту μ – від’ємний.

Отже можна зробити висновок, що сукупна активність активаторів ($H_2PO_4^-$;) при конкретних значеннях їх концентрації нейтралізує ефект інгібітора, спричиняючи приріст мікрободоростей.

4.5. Вивчення сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікрободоростей.

Завершальним етапом наших експериментальних досліджень було вивчення сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікрободоростей *Chlorella vulgaris*. В процесі спалювання палива (твердого, рідкого чи газоподібного) в атмосферу виділяється велика кількість вуглекислого газу CO_2 та супутніх парникових газів - SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 . Оскільки в реальних умовах індивідуальної дії диоксиду сульфуру, нітрогену і фосфору не буває, отже ключовим і фінальним етапом наших досліджень стало дослідження спільного впливу цих оксидів на процес накопичення біомаси мікрободоростей *Chlorella vulgaris*. Базуючись на результатах наших попередніх

досліджень можна ствержувати, що SO_2 є інгібітором процесу приросту біомаси мікроводоростей, а N_xO_y і P_2O_5 – активаторами. Отже, перед нами виклик – визначити обсяг активаторів N_xO_y та P_2O_5 , які витрачаються під час розкладу комплексу фермент-субстрат, що блокується інгібітором SO_2 . Одночасно необхідно встановити оптимальну концентрацію оксидів нітрогену та фосфору, щоб нейтралізувати негативний вплив оксиду сульфуру та відновити процес фотосинтезу в клітинах мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.5.1. Експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

За методикою, яка описана у розділі II ми проводили експериментальне дослідження сумарного впливу SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Кількість проб залишається не змінною, їх як і у попередніх дослідженнях шість. Оксиди SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 поглинаються мікроводоростями у формі аніонів HSO_3^- ; NO_3^- ; H_2PO_4^- ; через це їх вплив на збільшення кількості клітин мікроводоростей було досліджено за різних значень концентрації активаторів, але за фіксованого показника концентрації інгібітора. У п'ять проб ми внесли однакову концентрацію аніону HSO_3^- – інгібітора процесу приросту біомаси мікроводоростей, яка становила - 1000 мг/м^3 . Показник критичної концентрації оксиду сульфуру за якої процес фотосинтезу припиняється ми дізнались з літератури [118].

У першу пробу ми внесли аніон HSO_3^- з концентрацією – 1000 мг/м^3 для того, щоб переконатися в тому, що оксид сірки є інгібітором приросту мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. У другий зразок ми додали аніон HSO_3^- з концентрацією – 1000 мг/м^3 , аніон H_2PO_4^- з концентрацією – $0,002 \text{ мг/м}^3$ та аніон NO_3^- з концентрацією – $8,6 \text{ мг/м}^3$; у третій HSO_3^- – 1000 мг/м^3 , H_2PO_4^- – $0,004 \text{ мг/м}^3$ та NO_3^- – $13,7 \text{ мг/м}^3$; у четвертий HSO_3^- – 1000 мг/м^3 , H_2PO_4^- – $0,005 \text{ мг/м}^3$ та NO_3^- – $17,2 \text{ мг/м}^3$ та у п'ятий HSO_3^- – 1000

мг/м³, $H_2PO_4^-$ – 0,006 мг/м³ та NO_3^- – 21,2 мг/м³. Отже, до кожного зразка додавали однакову кількість аніону інгібітора HSO_3^- , але різну кількість аніонів активаторів $H_2PO_4^-$ та NO_3^- . Та відповідно контрольна проба, яка не містила жодних інших домішок аніонів впродовж всього часу дослідження. Експериментальне дослідження проводили протягом 12-ти діб, кожного дня вимірювали оптичну густину досліджуваних проб та насичували їх вуглекислим газом CO_2 . Отримані завдяки лабораторним вимірюванням значення оптичної густини, перевели у концентрацію за допомогою калібрувальної прямої (рис.2.4).

Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13.

Результати експериментальних вимірювань

t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Контроль(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,25	0,27	0,29	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38
Проба№1(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,2	0,19	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Проба№2(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,26	0,28	0,3	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39
Проба№3(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,35	0,37	0,38	0,39	0,4	0,41
Проба№4(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,29	0,32	0,34	0,36	0,38	0,4	0,41	0,43	0,44	0,46	0,47
Проба№5(С, конц.)(мг/мл)	0,22	0,21	0,19	0,17	0,15	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,12	0,12

В ході аналізу отриманих експериментальних даних ми одержали графічне зображення, яке демонструє динаміку приросту концентрації клітин мікроводоростей в залежності від часу, з урахуванням різних концентрацій активаторів NO_3^- ; $H_2PO_4^-$; і за однакового значення концентрації інгібітора HSO_3^- в розчині при одноразовому його введенні (рис. 4.14).

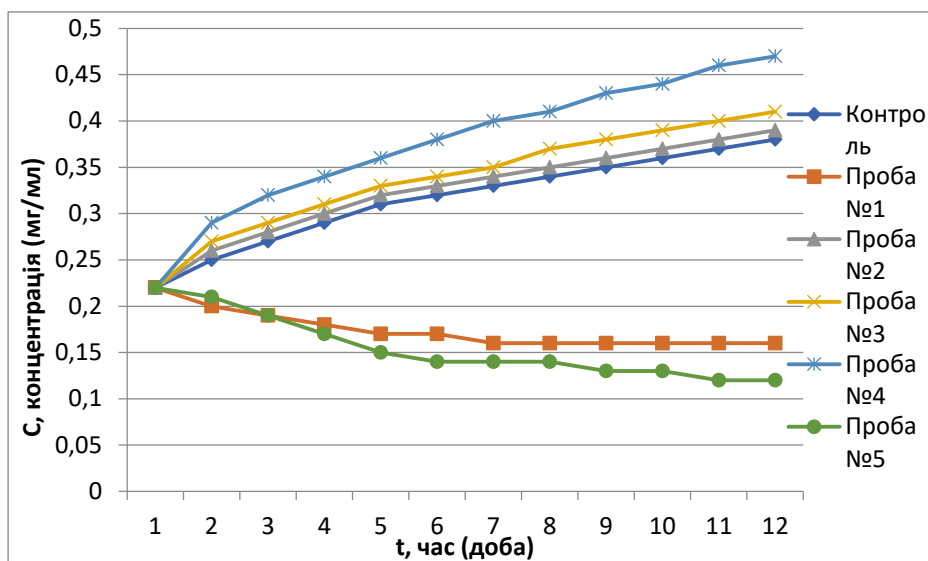


Рис. 4.14. Залежність зміни концентрації клітин мікробактерії *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу при відповідних концентраціях аніонів HSO_3^- ; NO_3^- ; H_2PO_4^- .

Описуючи рис.4.14 ми бачимо, що зміна концентрації клітин мікробактерії *Chlorella vulgaris* з плином часу кардинально залежить від концентрації досліджуваних нами аніонів HSO_3^- ; NO_3^- ; H_2PO_4^- . Перша проба у яку було додано лише аніон HSO_3^- , впевнено спадає на протязі усього експериментального дослідження. Це ще раз підтверджує, що концентрація аніону HSO_3^- є згубною і провокує відмирання клітин мікробактерії. З другої по четверту пробу ми спостерігаємо, що аніони (H_2PO_4^- ; NO_3^-) інактивують дію інгібітора (HSO_3^-) що супроводжується приростом клітин мікробактерії, який є навіть більш стрімкий ніж у пробі контроль в яку не було додано жодних інших аніонів, а лише культура мікробактерії і природне живильне середовище. Також слід звернути увагу на пробу №5, яка у порівнянні з іншими пробами стрімко спадає, що означає те, що було додано згубну концентрацію аніонів (H_2PO_4^- ; NO_3^-) при заявленій концентрації (HSO_3^-), для росту і розвитку клітин мікробактерії *Chlorella vulgaris*.

Отже, сукупна активність активаторів (H_2PO_4^- ; NO_3^-) при конкретних значеннях їх концентрації нейтралізує ефект інгібітора, спричиняючи приросту клітин мікробактерії. Слід також підкреслити, що найбільше зростання

концентрації мікроводоростей, порівняно з контрольною пробою та іншими зразками, зафіксовано у пробі №4. Тобто співвідношення концентрацій аніонів яке було додано у пробу №4 є найбільш оптимальним для росту і розвитку клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.5.2. Одержання аналітичних залежностей сумарної дії SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

Згідно з методикою для визначення приросту біомаси мікроводоростей, яка описана в розділі 2.2, а саме рівняння (2.5) знаходимо величину $\ln \frac{C}{C_0}$; де C_0 – вихідна або початкова концентрація клітин мікроводоростей, C – біжуча концентрація.

Результати отриманих розрахунків наведені в таблиці 4.14

Таблиця 4.14

Результати розрахунків

Контроль	t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	0,127	0,204	0,276	0,342	0,374	0,405	0,435	0,464	0,492	0,519	0,546
Проба №1	t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	-0,095	-0,146	-0,2	-0,257	-0,257	-0,318	-0,318	-0,318	-0,318	-0,318	-0,318
Проба №2	t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	0,167	0,241	0,31	0,374	0,405	0,435	0,464	0,492	0,519	0,546	0,572
Проба №3	t, час (доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	0,204	0,274	0,342	0,405	0,435	0,464	0,519	0,546	0,572	0,597	0,622
Проба №4	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	0,276	0,374	0,435	0,492	0,546	0,597	0,622	0,67	0,693	0,737	0,759
Проба №5	t, час(доба)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$\ln C/C_0$	-0,046	-0,146	-0,257	-0,382	-0,451	-0,451	-0,451	-0,526	-0,526	-0,606	-0,606

Підставивши дані дослідження із табл. 4.14 у рівняння (2.5) отримуємо графічну залежність $\ln C=f(t)$, яка зображена на рис. 4.15 – 4.16.

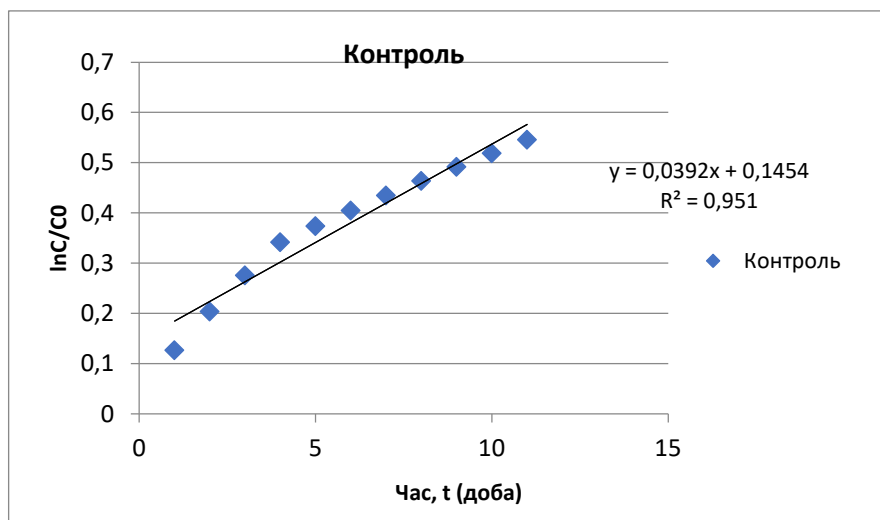


Рис. 4.15. – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (контроль)

Користуючись прямою одержаною на графіку знаходимо коефіцієнт приросту, як тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис, $\mu = 0,0392 \text{ с}^{-1}$. Оскільки в контрольній ємкості спостерігається збільшення біомаси мікроводоростей, то значення коефіцієнта приросту є додатнім.

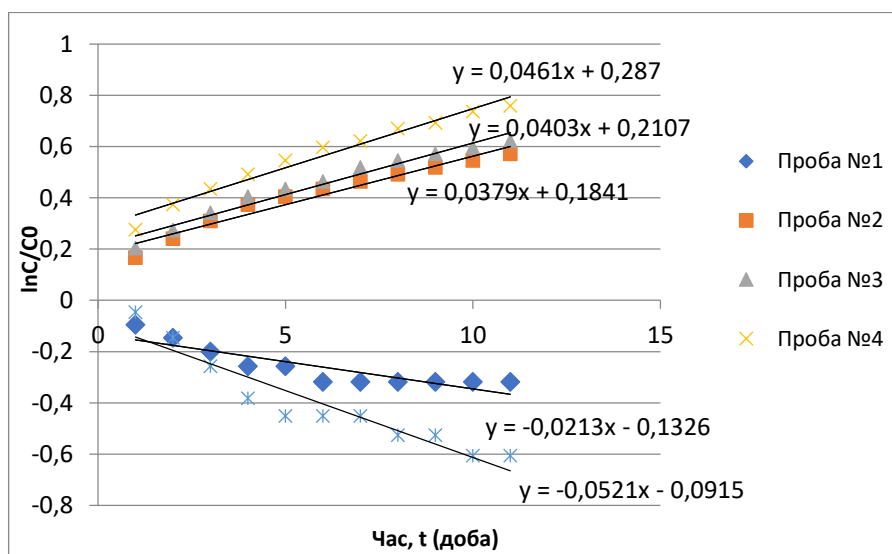


Рисунок 4.16. – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* в середовищі поглинання від часу (при відповідних сумарних концентраціях аніонів HSO_3^- ; H_2PO_4^- ; NO_3^-)

Користуючись прямими, які ми одержали з рис. 4.16 визначаємо аналогічним чином коефіцієнти приросту μ :

Таблиця 4.15

Проба	Коефіцієнт приросту μ с^{-1}	Концентрація HSO_3^- мг/м3	Концентрація H_2PO_4^- мг/м3	Концентрація NO_3^- мг/м3
Контроль	0,0392	-	-	-
Проба № 1	-0,0213	1000	-	-
Проба № 2	0,0379	1000	0,002	8,6
Проба № 3	0,0403	1000	0,004	13,7
Проба № 4	0,0461	1000	0,005	17,2
Проба №5	-0,0521	1000	0,006	21,2

Аналізуючи інформацію з таблиці 4.15, стає очевидним, що у зразках №2, №3 та №4 відбувається збільшення концентрації клітин мікроводоростей, що супроводжується додатнім значенням коефіцієнта росту μ . Водночас, у зразках №1 та №5 фіксується процес відмирання клітин *Chlorella vulgaris*, що вказує на від'ємне значення коефіцієнта росту μ .

Опираючись на дані експериментальних досліджень та математичної обробки результатів експериментальних досліджень видно, що максимальний приріст клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris* досягається за співвідношення концентрацій аніонів H_2PO_4^- ; NO_3^- ; HSO_3^- ; які було додано у четверту пробу. А саме, на рис.4.16 добре видно, що проба №4 має найбільш стрімкий приріст в порівнянні з іншими пробами. Також після математичної обробки результатів і отриманих в ході дослідження коефіцієнтів приросту μ , ми бачимо з табл.4.15, що найвищим коефіцієнт приросту є у проби №4 – $\mu = 0,0461 \text{ с}^{-1}$. Отже, найбільш сприятливими для росту і розвитку мікроводоростей *Chlorella vulgaris* є концентрації аніонів: $\text{HSO}_3^- = 1000 \text{ мг/мл}$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,005 \text{ мг/мл}$; $\text{NO}_3^- = 17,2 \text{ мг/мл}$.

4.5.3. Математичне моделювання приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* за встановлених сумарних значень концентрацій SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 .

Процес приросту та відмирання мікроводоростей, залежно від наявності активаторів чи інгібіторів, зобразимо за допомогою моделі лінійної кінетики. Математичний опис досліджуваного об'єкту представлятиме система диференціальних рівнянь такого вигляду:

$$\begin{cases} \frac{dC}{dx} = \mu C \\ \frac{dC}{dx} = \mu_1 C - \mu_2 C \\ x = 0, C = C_0 \end{cases} \quad (4.2)$$

де, x – концентрація активатора;

C – концентрація мікроводоростей у середовищі поглинання (культивування);

μ_1 , μ_2 – коефіцієнти приросту за сприятливих (активування) та несприятливих (інгібіювання) значень концентрації окислів нітрогену, фосфору тощо.

Розв'язання системи зводиться до віднайдення розв'язку першого рівняння, беручи до уваги початкову умову $x = 0, C = C_0$:

$$C = C_0 e^{\mu x} \quad (4.3)$$

де μ – коефіцієнт приросту. Він може набувати додатніх значень, за таких обставин має місце приріст клітин мікроводоростей, від'ємних значень, тоді має місце відмирання клітин мікроводоростей і бути рівним нулю, тобто відсутній приріст клітин. Нас цікавлять два перших випадки.

При розв'язанні другого рівняння системи отримуємо рішення у вигляді аналітичного виразу:

$$C = C_0 \frac{\mu_2}{(\mu_2 - \mu_1)} [e^{-\mu_1 x} - e^{-\mu_2 x}]; \quad (4.4)$$

Дане рівняння дає змогу визначити концентрації активатора, за якої спостерігається максимальне значення концентрації клітин мікроводоростей у

середовищі поглинання. Щоб це встановити, треба знайти умову екстремуму, тобто продиференціювати рівняння (4.4) та прирівняти похідну до нуля::

$$\frac{dC}{dx} = 0;$$

Звідки отримуємо:

$$C_o \frac{\mu_1}{(\mu_2 - \mu_1)} k_2 e^{-\mu_2 x} = C_o \frac{\mu_1}{(\mu_2 - \mu_1)} \mu_1 e^{-\mu_1 x};$$

$$\mu_2 e^{-\mu_2 x} = \mu_1 e^{-\mu_1 x};$$

Звідки після логарифмування отримуємо:

$$\ln \mu_2 - \mu_2 x = \ln \mu_1 - \mu_1 x;$$

Або

$$x_{max} = \frac{\ln \mu_2 - \ln \mu_1}{(\mu_1 - \mu_2)} \quad (4.5)$$

Рівняння (4.5) дає змогу обчислювати критичні концентрації активаторів, виходячи з відомих коефіцієнтів росту – μ ; інакше кажучи, це та концентрація оксидів нітрогену, фосфору, при якій досягається максимальна кількість біомаси мікробдоростей в середовищі культивування.

Використовуючи дані математичного опрацювання результатів експериментальних досліджень збільшення біомаси мікробдоростей, обчислюються відповідні величини коефіцієнтів приросту μ_1 та μ_2 . Далі, підставивши здобуті значення в рівняння (4.5), визначаємо оптимальну концентрацію оксидів нітрогену в середовищі культивування.

$$x_{max} = \frac{\ln \mu_2 - \ln \mu_1}{(\mu_1 - \mu_2)} = \frac{\ln(-0,037) - \ln 0,076}{(0,076 - 0,037)} = 18,46 \text{ мг/м}^3;$$

Це та концентрація оксидів нітрогену, при якій досягається найбільша кількість клітин мікробдоростей у середовищі культивування.

Побудуємо графічні залежності коефіцієнтів приросту клітин мікробдоростей, враховуючи модельні параметри μ_1 та μ_2 ., як функції

концентрації активатора використовуючи рішення розробленої математичної моделі (рис. 4.17 - 4.18), тим самим здійснимо перевірку відповідності математичної моделі та отриманого рішення. Побудований графік залежності збільшення концентрації клітин мікроводоростей від концентрації N_xO_y , в середовищі культивування базуючись на експериментальних даних з рис. 4.17.

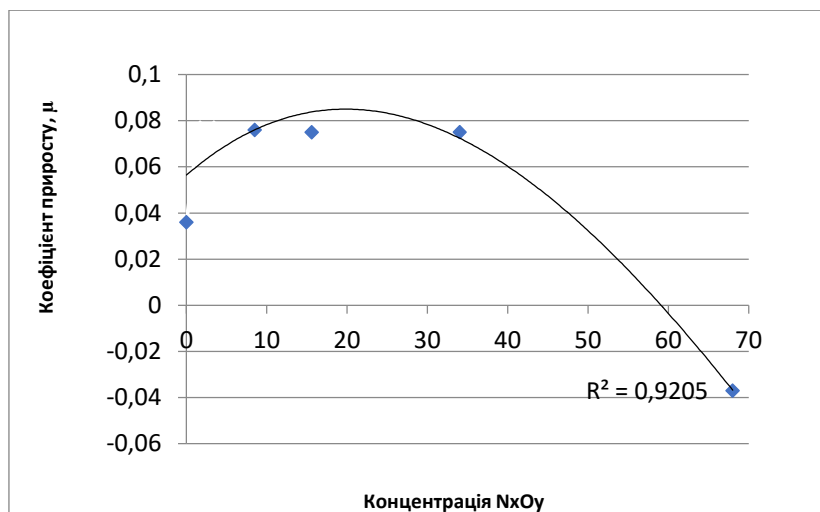


Рис. 4.17. Залежність коефіцієнту приросту μ від концентрації N_xO_y в середовищі культивування

Окрім того, будемо такий самий графік залежності концентрації P_2O_5 середовищі культивування від коефіцієнту приросту μ , що адекватно приросту концентрації клітин мікроводоростей рис.4.18.

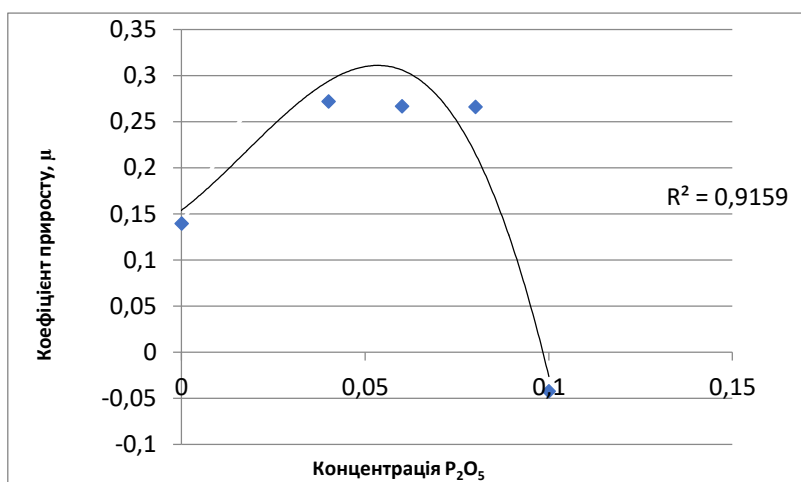


Рис 4.18. Залежність коефіцієнту приросту μ від концентрації P_2O_5 в середовищі культивування

З рисунку 4.17 спостерігаємо, що найбільше збільшення концентрації клітин мікробіореакторів фіксується за концентрації N_xO_y приблизно 18 мг/м³. Цей факт вказує на високу точність математичного моделювання процесу, який ми вивчаємо. Отримані результати дозволяють прогнозувати необхідне обладнання для реалізації технології уловлювання парникових газів за наявності оксидів нітрогену N_xO_y .

Також, будемо такий самий графік залежності концентрації P_2O_5 від коефіцієнту приросту μ , що адекватно приросту концентрації клітин мікробіореакторів. (рис.4.18)

Відповідність математичної моделі підтверджено на прикладі даних щодо концентрації оксидів фосфору P_2O_5 , див. рис. 4.18.

Як видно з рис. 4.17 - 4.18. концентрація клітин мікробіореакторів у фотобіореакторі, спочатку досить швидко зростає, потім сягає максимуму, і надалі повільно спадає. Що підтверджується експериментом.

4.5.4. Розрахунок швидкості фіксації вуглецю (CO_2)

Важливим параметром на сьогоднішній день щодо ефективності вловлення вуглекислого газу є швидкість фіксації вуглецю. За формулою (2.18) приведеною у другому розділі розраховуємо швидкість фіксації CO_2 , для проби №4, яка має найбільш стрімкий приріст в порівнянні з іншими пробами. Також після математичної обробки результатів і отриманих в ході дослідження коефіцієнтів приросту μ , ми бачимо з табл.4.15, що найвищим коефіцієнт приросту є у проби №4 – $\mu = 0,0461 \text{ с}^{-1}$.

$$P_{CO_2} = P_{max} \cdot C_c \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_c} \quad (2.18)$$

Для цього спочатку розраховуємо P_{max} - максимальну продуктивність накопичення біомаси:

$$P_{max} = \frac{0,461 - 0,22}{12} = 0,020 \left(\frac{\text{мг}}{\text{добу}} \right)$$

M_{CO_2} - молекулярна маса CO_2 - 44;

M_C - молекулярна маса вуглецю - 12.

C_c - відсоток вмісту вуглецю в біомасі мікробіодоростей.

Загальна молекулярна формула біомаси мікробіодоростей наведена в статті Чісті (2007) [111] як $CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}$.

Виходячи з цього, % вуглецю (C_c) у біомасі було розраховано на 51,39%. Тому, вводячи значення у формулу наведено вище:

$$P_{CO_2} = P_{max} \times (0,5139 \times 3,66)$$

Отже,
$$P_{CO_2} = P_{max} \times 1,88$$

$$P_{CO_2} = 0,020 \times 1,88 = 0,0376 \text{ мг/добу}$$

Аналогічно за допомогою формули (2.18) розраховуємо швидкість фіксації CO_2 , для контрольної проби в яку не було додано жодних інших аніонів, а лише культура мікробіодоростей і природне живильне середовище. З таблиці 4.15. бачимо коефіцієнт приросту $\mu = 0,392 \text{ с}^{-1}$, який отримано в ході математичного опису дослідження.

$$P_{CO_2} = P_{max} \cdot C_c \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_c} \quad (2.18)$$

Для цього спочатку розраховуємо P_{max} - максимальну продуктивність біомаси:

$$P_{max} = \frac{0,392 - 0,22}{12} = 0,014 \left(\frac{\text{мг}}{\text{добу}} \right)$$

M_{CO_2} - молекулярна маса CO_2 (44); M_c - молекулярна маса вуглецю (12);

C_c - відсоток вмісту вуглецю в біомасі водоростей.

Загальна молекулярна формула біомаси мікробіодоростей наведена в статті Чісті (2007) [111] як $CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}$.

Виходячи з цього, % вуглецю (C_c) у біомасі було розраховано на 51,39%. Тому, вводячи значення у формулу

наведено вище:

$$P_{CO_2} = P_{max} \times (0,5139 \times 3,66)$$

Отже,

$$P_{CO_2} = P_{max} \times 1,88$$

$$P_{CO_2} = 0,014 \times 1,88 = 0,0263 \text{ (мг/добу)}$$

Отже, можна зробити висновок, що за оптимального співвідношення активарів спостерігається найбільша швидкість фіксації вуглекислого газу, а від так найбільший приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

4.6. Вивчення доцільності застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення газу біометанізації.

Стрімкий поступ промисловості зумовив стрімке вичерпання світових ресурсів викопного пального. Через це останнім часом спостерігається активне впровадження технологій відновлюваної енергетики, наприклад, виробництво різних типів біопалива. Найбільш поширеним та доступним наразі є газ біометанізації, тобто біогаз. Головним недоліком біогазу виступає велика кількість домішок, серед яких CO_2 , H_2S та NH_3 . Відповідно, біогаз потребує очищення з двох ключових міркувань: по-перше, для збільшення його теплотворної здатності, по-друге, щоб зменшити ризик ушкодження техніки та негативний вплив на здоров'я людини та довкілля через отруйну дію H_2S [119].

На даний момент розроблені та застосовуються технології для очищення біогазу. До них відносяться фізична абсорбція, хемосорбція, кріогенне розділення та мембранна сепарація. Проте фізико-хімічні методи очищення супроводжуються певними труднощами. Вони потребують значних витрат енергії, допоміжних матеріалів та реагентів, що робить їх доволі затратними. Крім того, вони призводять до утворення великого обсягу стічних вод, які негативно впливають на екологію [120]. Слід також звернути увагу на те, що захоплені у такий спосіб шкідливі гази становлять певну загрозу під час зберігання, перевезення та інших операцій. Водночас, існують альтернативні, біологічні підходи до очищення. Зокрема, перспективним вважається

використання мікроводоростей, котрі мають здатність до фотосинтезу. Це дає можливість, певною мірою, послабити згадані вище складнощі.

Біологічне очищення передбачає перетворення шкідливих речовин на безпечні речовини завдяки процесам життєдіяльності мікроорганізмів та утворення біомаси. Актуальним напрямком досліджень є використання мікроводоростей. Ці організми ефективно трансформують сонячну енергію, відновлюючи CO_2 на етапах до різноманітних біомолекул, зокрема вуглеводів, протеїнів, ліпідів. Ці сполуки можуть бути використані для подальших біотехнологічних процесів з метою виробництва цільових продуктів. Мікроводорості демонструють високу швидкість росту навіть в складних умовах, що обумовлено одноклітинною структурою. Серед найбільш продуктивних виділяються мікроводорості *Chlorella vulgaris*. Даний рід водоростей добре відомий і детально досліджений, що становить важливу перевагу для промислового застосування. Окрім високої продуктивності біомаси, ці клітини мають унікальні властивості, які роблять їх оптимальним субстратом для біотехнологічних процесів. Ключовою перевагою мікроводоростей *Chlorella vulgaris* є їхня здатність адаптуватися до мінливого середовища.

Застосування мікроводоростей для уловлювання вуглекислого газу, що виділяється в процесі метанового бродіння, запропонує вирішення проблеми очищення біогазу від сірководню та аміаку. Адже сірка та азот виступають мікроелементами, потрібними для життєдіяльності мікроводоростей, і їх можна поглинати у відповідних концентраціях, не гальмуючи ріст цих водоростей. Окрім того, такий метод застосування мікроводоростей є привабливим не тільки для очищення біогазу, а й з огляду на можливість отримання корисної біомаси, яка слугує сировиною в різних біотехнологічних процесах.

Дослідження впливу вуглекислого газу, діоксидів сульфуру, нітрогену на зростання мікроводоростей було темою чисельних наукових праць [121, 122, 123, 124, 125]. В цей час інформації щодо впливу на ріст та розвиток

мікробіодоростей супутніх газів - продуктів біометанізації, а саме сірководню H_2S та аміаку NH_3 вкрай недостатньо.

Метою дослідження є встановлення оптимальних значень концентрацій сірководню H_2S та аміаку NH_3 за яких поглинання вуглекислого газу CO_2 мікробіодоростями *Chlorella vulgaris* є найефективнішим.

З літературних джерел існують відомості щодо середнього хімічного складу біогазу. Тому для дослідження процесу росту та розвитку мікробіодоростей взяті ці значення концентрацій у середовищі культивування сульфіді HS^- аніону та амоній NH_4^+ катіону, які відповідають значенням парціальних тисків (або об'ємним відсоткам) згаданих забрудників у біогазі.

Динаміки приросту мікробіодоростей *Chlorella vulgaris* вивчали за відповідних значень концентрації сульфіді HS^- аніонів, який вносився в середовище культивування методом додавання сульфіді натрію Na_2S , та амонію NH_4^+ катіонів, який вносився в середовище культивування методом додавання аміачної води NH_4OH . Сульфід натрію та аміачну воду було внесено одноразово на початку експерименту. Культивування мікробіодоростей проводили у фотобіореакторах протягом 14 днів при температурі $30 \pm 2^\circ C$. У всіх випадках рН середовища знаходилось в межах раціональних значень для культивування *Chlorella vulgaris*.

В експерименті було задіяно 5 зразків і контроль: • контроль – середовище культивування мікробіодоростей без додавання HS^- ; • проба №1 - середовище культивування мікробіодоростей з вмістом HS^- у концентрації 170 г/м^3 , що відповідає 0.5 об.% сірководню в біогазі; • проба №2 - середовище культивування мікробіодоростей з вмістом HS^- у концентрації 340 г/м^3 , що відповідає 1 об.% сірководню в біогазі; • проба №3 - середовище культивування мікробіодоростей з вмістом HS^- у концентрації 510 г/м^3 , що відповідає 1.5 об.% сірководню в біогазі; • проба №4 - середовище та культивування мікробіодоростей з вмістом HS^- у концентрації 765 г/м^3 , що відповідає 2 об.% сірководню в біогазі; • проба №5 - середовище та

культивування мікроводоростей з вмістом HS^- у концентрації 1147 г/м³, що відповідає 2,5 об.% сірководню в біогазі.

Вміст аміаку у біогазі здатний сягати до 1% об'ємних, що визначається складом вихідної сировини, яка використовується для метанового зброджування, відповідно до наявних літературних джерел [120]. Тому в роботі середовище культивування містило; • проба №1 NH_4^+ у концентрації 228 г/м³, що відповідає 0.25 vol.%, • проба № 2 NH_4^+ у концентрації 455 г/м³, що відповідає 0.5 vol.%, • проба № 3 NH_4^+ у концентрації 910 г/м³, що відповідає 1 vol.%, • проба №4 NH_4^+ у концентрації 1365 г/м³, що відповідає 1.5 vol.%, • проба №5 NH_4^+ у концентрації 1820 г/м³, що відповідає 2,0 vol.% відповідно та контроль • без додавання NH_4^+ .

Збільшення біомаси мікроводоростей, за цих обставин, встановлювали фотокolorиметричним способом, використовуючи синій світлофільтр, відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера [105]. Оптична густина прямо пов'язана з кількістю мікроводоростей в культивувальному середовищі, тому отримані результати накопичення біомаси мікроводоростей, залежно від тривалості експерименту в межах вивчених показників концентрації йонів HS^- ; NH_4^+ , відповідають значенням оптичних густин. Результати дослідження, при однаковому початковому вмісті клітин мікроводоростей 0,2 мг/мл у фотобіореакторах, наведені на рисунках 4.19 та 4.20.

Приріст клітин *Chlorella vulgaris*, культивованих протягом 14 діб за різних концентрацій сульфід аніону HS^- , представлено на рис. 4.19. З графіку видно, що перший день відповідає періоду адаптації, після якого приріст клітин у зразках починає активно збільшуватися. Однак, така тенденція зберігається не для всіх зразків упродовж всього експерименту – 14 діб. Контрольна група, починаючи з другого дня, проходить стадію експоненційного росту, а з четвертої доби крива виходить на плато, демонструючи стаціонарну фазу росту.

Найбільше збільшення біомаси було зафіксовано в зразку 1, а потім у зразку 2. Зразки 3 та 4 показали майже ідентичні результати. Зразок 5 після незначного зростання приросту в подальшому зазнає зменшення і в кінцевому

результаті спостерігається загибель клітин, що супроводжується рухом кривої вниз.

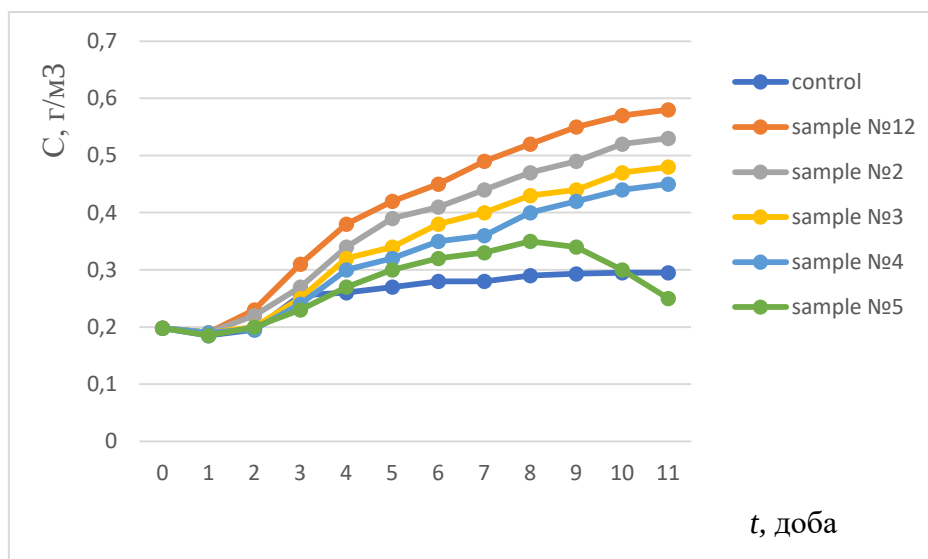


Рис. 4.19. Динаміка приросту мікроводоростей в часі за відповідних концентраціях аніону HS^- в певних фотобіореакторах

Отже, найбільший показник приросту біомаси спостерігався у культури, вирощеної в середовищі з концентрацією сульфід-аніону 390 г/м^3 , що у два рази перевищувало показник контрольної групи. Збільшення концентрації сульфід-аніону в середовищі культивування призводить до зменшення приросту біомаси, аж до негативного значення, як у зразку 5. Це можна пояснити тим, що на початковому етапі експерименту клітини *Chlorella vulgaris* ще не адаптовані, тому сульфід-аніон діє як інгібітор росту, чого не можна сказати про мікроводорості в контрольній групі. У контролі відбувається фаза адаптації, і приріст клітин виходить на плато, оскільки в живильному середовищі вичерпується сірка, яка там містилася. Відповідно, темп росту знижується, зокрема, через дефіцит цього макроелемента. У зразках з вищою концентрацією сірки у формі сульфід-аніонів з часом спостерігається зменшення кількості інгібуючої речовини – сульфідів, через їх окиснення до сульфітів та сульфатів, котрі є основними формами, що асимілюються мікроводоростю *Chlorella vulgaris*.

Відтак, приріст клітин у зразку 1 після адаптації швидко виходить на плато, тоді як зразки 2, 3 та 4 продовжують ділитись повільніше. До завершення досліду найбільший відносний приріст клітин демонструє зразок 1, оскільки у середовищі вирощування найбільше значення концентрації асимілюючої форми сірки у вигляді - сульфідів та сульфатів, а сульфур – важливий та необхідний елемент для повноцінного поділу клітин. У цьому ж зразку спостерігається найвищий приріст біомаси мікроводоростей, що, ймовірно, є раціональним значенням концентрації HS^- сульфід-аніону для поглинання CO_2 та приросту біомаси *Chlorella vulgaris* і не має негативного впливу на розвиток мікроводоростей.

Аміак, сформований в процесі біометанізації також може використовуватися як енергетичний матеріал необхідний для життєдіяльності клітин мікроводоростей. Необхідна енергія буде утворюватися в результаті ферментативних реакцій окислення аміаку і солей амонію спочатку до азотистої, а пізніше азотної кислот.

Це припущення підтверджується отриманими даними представленими на Рис. 4.20. З рисунку видно, що катіони NH_4^+ сприяють процесу поглинання вуглекислого газу, що відображається приростом біомаси мікроводоростей. А саме збільшення концентрації клітин мікроводоростей *Chlorella* суттєво залежить від концентрації NH_4^+ каніонів які виступають у ролі активаторів процесу поглинання вуглекислого газу CO_2 . З першої по четверту пробу ми спостерігаємо приріст мікроводоростей, який є набагато більш стрімким ніж у контрольній пробі в яку не було додано жодних інших каніонів, лише культура мікроводоростей і живильне середовище.

Також слід звернути увагу на пробу №5, яку якщо порівняти з іншими після незначного зростання виходить на плато і в подальшому починає спадати, що свідчить про згубну концентрацію NH_4^+ катіонів, для росту і розвитку мікроводоростей *Chlorella*.

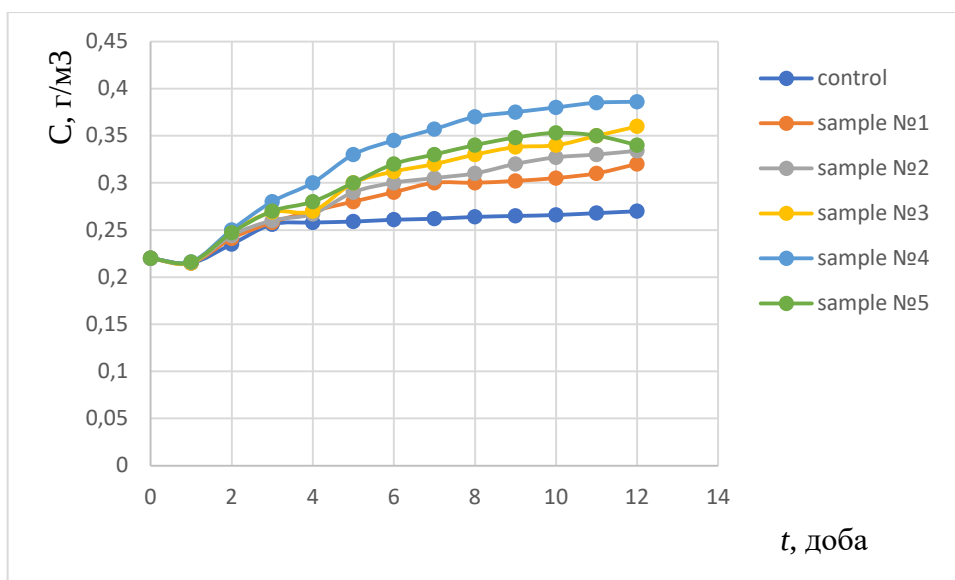


Рис. 4.20. Динаміка приросту мікробіодоростей в часі за відповідних концентраціях катіону NH_4^+ в певних фотобіореакторах

Отже, найбільш сприятливими за даними експериментальних досліджень для росту і розвитку мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*, а від так для поглинання вуглекислого газу є значення концентрації йонів: HS^- 0,17 г/м³ та NH_4^+ 910 г/м³, що відповідає 0.5 об.% сірководню та 1,0 об.% аміаку в біогазі.

Логічним є припустити, що ефект синергії буде наступати за умови присутності у середовищі культивування знайдених оптимальних значень концентрацій йонів NH_4^+ ; HS^- . Це припущення було підтверджено експериментом, який полягав у наступному: у фотобіореактор за умов аналогічних описаних раніше завантажували наступні значення концентрацій йонів - проба №1 HS^- у концентрації 170 г/м³ та NH_4^+ - 1365 г/м³, що відповідає 0.5 об.% сірководню та 1,5 об.% аміаку в біогазі, проба №2 HS^- у концентрації 170 г/м³ та NH_4^+ - 1365 г/м³, що відповідає 0,5 об.% сірководню та 1,0 об.% аміаку в біогазі, проба №3 HS^- у концентрації 340 г/м³ та NH_4^+ - 1820 г/м³, що відповідає 1,0 об.% сірководню та 1,5 об.% аміаку в біогазі, проба №4 HS^- у концентрації 340 г/м³ та NH_4^+ - 1620 г/м³, що відповідає 1,0 об.% сірководню та 1,5 об.% аміаку в біогазі, №5 проба HS^- у концентрації 1147 г/м³ та NH_4^+ - 1820 г/м³, що відповідає 2,5 об.% сірководню та 2,0 об.% аміаку в біогазі. Результати цього експерименту представлені на рисунку 4.21.

Опираючись на дані отримані в процесі експериментальних досліджень та математичної обробки отриманих результатів видно, що максимальний приріст хлорофілсинтезуючих мікроводоростей *Chlorella* досягається за співвідношення концентрацій йонів NH_4^+ ; HS^- ; які було додано у першу пробу, а саме 1,5 vol.% аміаку та 0,5 vol.% сірководню в біогазі. З рисунку 4.21. також видно, що проба №2 має стрімкий приріст в порівнянні з іншими. Проба №2 містить 1,0 vol.% аміаку та 0,5 vol.% сірководню в біогазі. Причому приріст мікроводоростей в обох проб набгато перевищує приріст при індивідуальну дії сірководню та аміаку в біогазі, дивитись рисунки 1 та 2. При значеннях концентрацій 1 vol.% сірководню та двох найотимальніших значеннях концентрацій аміаку 1 vol.% і 2 vol.% також спостерігається приріст, хоча менший в порівнянні із попередніми дослідженнями, 0,5 vol.% сірководню та 1 vol.% і 2 vol.% аміаку в біогазі.

При значеннях концентрацій 2,5 vol.% сірководню та 2 vol.% аміаку спостерігається загибель клітин мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.

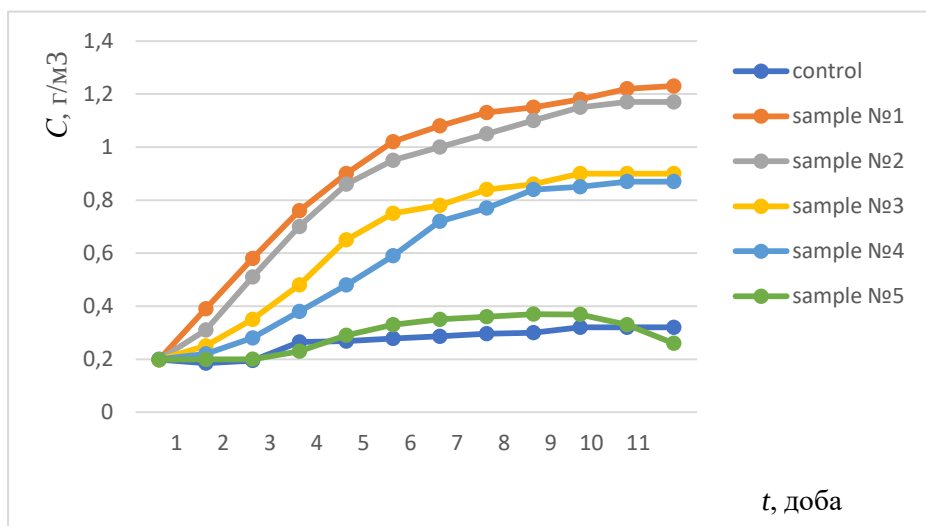


Рис. 4.21. Сумісна дія йонів HS^- і NH_4^+ на приріст біомаси мікроводоростей

Отже, якщо підставити отримані експериментальні дані у формулу (2.5):

$$\ln \frac{C}{C_0} = \mu t$$

отримаємо залежності $\ln C=f(t)$, візуалізацію яких можна побачити на рис.

4.22.

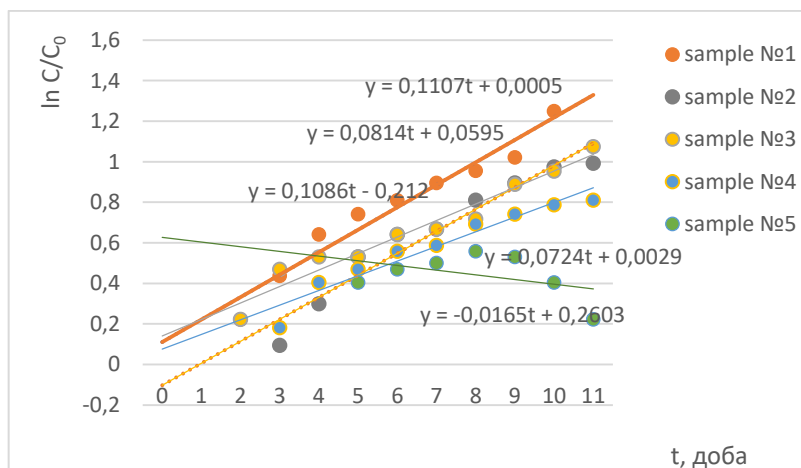


Рис. 4.22. Залежність зміни логарифму вмісту клітин мікроводоростей від часу за відповідних концентрацій HS^- та NH_4^+ в певних фітобіореакторах

Після математичної обробки результатів експериментальних досліджень і отриманих розрахункових даних найбільший показник коефіцієнту приросту має проба № 1, $\mu = 0,1107 \text{ d}^{-1}$ рисунок 4.22, та проба № 2, $\mu = 0,1086 \text{ d}^{-1}$ рисунок 4.22. Значення коефіцієнтів приросту для інших проб представлені в таблиці 4.16.

Значення коефіцієнтів приросту в залежності від співвідношення концентрацій інгібітору та активатору

Таблица 4.16

Проба	Коефіцієнт приросту $\mu \text{ d}^{-1}$	Концентрація $HS^- \text{ vol.}\%$	Концентрація $NH_4^+ \text{ vol.}\%$
Контроль	0,0292	-	-
Проба № 1	0,1107	0,5	1,5
Проба № 2	0,1086	0,5	1,0
Проба № 3	0,0814	1,0	1,5
Проба № 4	0,0724	1,0	1,0
Проба №5	-0,0165	2,5	2,0

Таким чином встановлено, що сульфід йони HS^- інгібують ріст *Chlorella vulgaris* незважаючи на початкову концентрацію клітин мікроводоростей. З

плином часу сульфід зазнають окиснення до сульфатів, котрі, своєю чергою, сприяють розмноженню клітин, адже вони виступають ключовим елементом для засвоєння сірки.

Оптимальною концентрацією сульфід йонів HS^- у середовищі культивування *Chlorella vulgaris* є 0,5-1% об'ємних відсотків сірководню в біогазі.

Застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення біогазу від сірководню є потенційно ефективним методом за умови розведення газу. Варто розглядати розведення, наприклад, аміаком, аби досягти оптимальних показників для очищення.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. У розділі 4 досліджено вплив оксидів нітрогену N_xO_y , оксидів фосфору P_2O_5 , діоксиду сульфуру SO_2 на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
2. Визначено граничну концентрацію активаторів (N_xO_y , P_2O_5) та інгібітора (SO_2) процесу приросту біомаси мікроводоростей;
3. Визначено оптимальне співвідношення концентрацій ($N_xO_y : P_2O_5 : SO_2$) за яких приріст біомаси мікроводоростей буде максимальним;
4. Представлено математичне моделювання приросту біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* за встановлених сумарних значень концентрацій SO_2 , N_xO_y і P_2O_5 .
5. Визначено найкращі показники концентрацій сірководню H_2S та аміаку NH_3 , за яких засвоєння вуглекислого газу CO_2 мікроводоростями *Chlorella vulgaris* відбувається найбільш результативно.
6. Вивчено доцільності застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення газу біометанізації.

РОЗДІЛ V

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ЗА ПРИСУТНОСТІ ІНШИХ ПАРНИКОВИХ ГАЗІВ ІЗ ЗАЛУЧЕННЯМ МІКРОВОДОРОСТЕЙ *CHLORELLA VULGARIS*

У цьому розділі представлено результати розроблення технології поглинання вуглекислого газу за присутності інших парникових газів із залученням мікробіодоростей *Chlorella vulgaris* у фотобіореакторах (рис.5.1.).

Поставлене завдання створити спосіб поглинання вуглекислого газу за присутності інших парникових газів із залученням мікробіодоростей *Chlorella vulgaris* та обробкою мікрохвильовим електромагнітним опроміненням, що дозволяло б збільшити ефективність поглинання вуглекислого газу за присутності інших парникових газів, тим самим покращити стан навколишнього середовища, сприяти вирішенню екологічної проблеми – парниковий ефект.

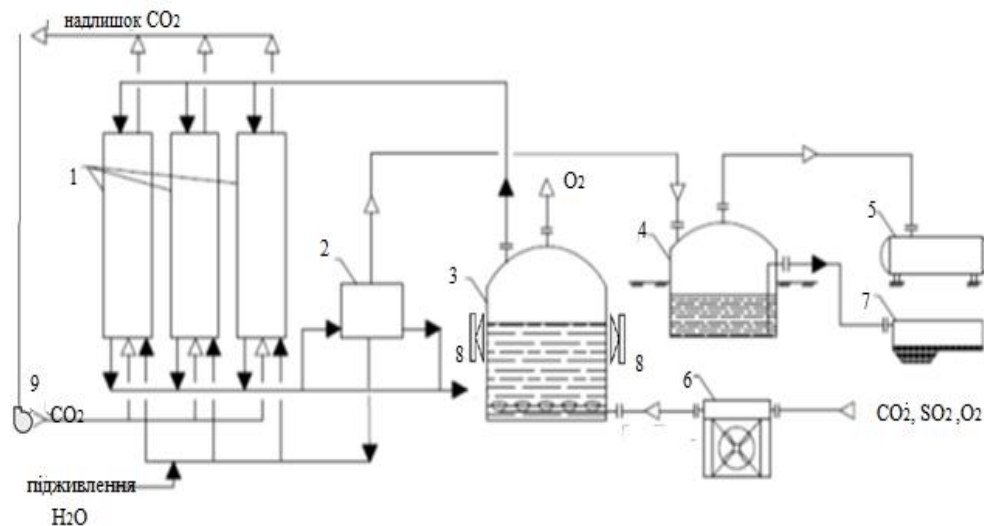


Рис 5.1. Технологічна схема поглинання вуглекислого газу за присутності інших парникових газів із залучення мікробіодоростей *Chlorella vulgaris*.

1 – фотобіореактори; 2 – відстійник; 3 – барботажний реактор; 4 – метантенк;
5 – газгольдер; 6 – апарат повітряного охолодження; 7 – шламозбірник; 8 – мегатрон; 9 – вентилятор.

Спосіб поглинання вуглекислого газу за присутності інших парникових газів із залученням мікроводоростей *Chlorella vulgaris* у фотобіореакторах зображено на рисунку 5.1. Для цього середовище поглинання перемішують та барботують газовими викидами які містять вуглекислий газ та інші парникові гази періодично опромінюють. Для опромінення використовують мікрохвильове електромагнітне опромінення середовища з частотою 2450 МГц та силою 1-2 Вт/см² протягом 15-60 сек, та перемішують з іншими парниковими газами (диоксид сульфуру, окисли нітрогену, сірководень) за температури навколишнього середовища.

Промислові газові викиди, такі як вуглекислий газ, диоксид сульфуру, окисли нітрогену, сірководень, охолоджують у апараті повітряного охолодження 6 з температурою $35 \pm 2^\circ \text{C}$ подають у барботаажний біореактор 3, де змішують із суспензією мікроводоростей, яка абсорбує CO₂ та інші парникові гази. На виході з барботаажного реактора 3 газову суспензію подають в верхню частину фотобіореакторів 1, де надлишок вуглекислого газу з іншими парниковими газами повертають в цикл вентилятором 9. Для оптимізації умов приросту мікроводоростей, а, відтак, підвищення ефективності поглинання вуглекислого газу, у барботаажному реакторі 3 створюють необхідну температуру за рахунок періодичного МЕМ опромінення мегатроном 8, який встановлюють на барботаажному біореакторі 3.

Суспензія, збагачена CO₂ та іншими парниковими газами із барботаажного реактора 3, подають у фотобіореактори 1, які мають вигляд шлангів, виготовлених із прозорого пластику, в якому створюють оптимальні умови освітлення і живлення, необхідні для сприяння фотосинтезу і приросту біомаси.

Суспензію перемішують за рахунок барботування промисловими газовими викидами, які подають в нижню частину фотобіореакторів 1. Вуглекислий газ, необхідний для фотосинтезу, розчиняється в суспензії мікроводоростей та адсорбується. У прозорих фотобіореакторах 1 проходить процес фотосинтезу за рахунок поглинання світлового потоку видимого діапазону, а також підживлюються водою з відстійника 2 або з водопроводу.

Для регулювання процесу фотосинтезу використовують водневий показник (рН) суспензії. Він вказує на вміст парникових газів та забезпечує регулювання підживлення суспензії у фотобіореакторах 1. Із фотобіореакторів 1 мікродорості знову подають у барботажний реактор 3, де проводять мікрохвильове електромагнітне опромінення середовища з частотою 2450 МГц та силою 1-2 Вт/см² протягом 15-60 сек, потім повертають в фотобіореактори 1. Вміст мікродоростей встановлюють за допомогою вимірювання оптичної густини суспензії. Періодично надлишковий вміст мікродоростей вилучають у відстійнику 2. Вилучені мікродорості, у вигляді пастоподібної консистенції, подають у метантенк 4, у верхньому просторі якого накопичується біогаз, який подають у газгольдер 5. Шлам, що утворюється у метантенку 4 подають у шламозбірник 7. Спосіб дозволяє інтенсифікувати поглинання вуглекислого газу, що покращує стан навколишнього середовища.

Культивування мікродоростей ведеться не стерильно, тому вимоги до використовуваних приміщень прості: мінімальна температура в зимовий період повинна бути не нижче 15 °С; наявність водопроводу і електричного живлення.

Надлишкове накопичення біомаси також не є повністю позитивним аспектом при розробці технологій біологічного очищення, отже слід передбачити й методи переробки отриманої біомаси. Одним з перспективних шляхів переробки біомаси мікродоростей є метанове бродіння, отримання біодизеля, органічних добрив та інше.

5.1. Вивчення можливостей застосування біомаси мікродоростей *Chlorella vulgaris* як біопалива.

Постійне збільшення обсягів викидів вуглекислого газу (CO₂) постає нагальною загрозою людства, яка потребує негайних спільних зусиль політиків та науковців. Міжнародні угоди, такі як Паризька угода (підписана 196 сторонами) та кліматична конференція ООН (Конференція сторін, COP 26) у

Глазго (2021), підкреслюють значення антропогенної зміни клімату, як реальної глобальної соціальної проблеми. Для покращення кліматичної ситуації найпоширенішими стратегіями зменшення викидів CO₂ є захоплення та зберігання вуглецю; захоплення, використання та зберігання вуглецю; захоплення та використання вуглецю. Із зазначених підходів захоплення та використання вуглецю має найбільший потенціал, що ґрунтується на переробці захопленого CO₂ та використанні його як ресурсу для виробництва продуктів та альтернативного палива з нульовою або навіть від'ємною доданою вартістю.

У попередніх дослідженнях [123, 126-128] вивчено механізми поглинання парникових газів із залученням фотосинтезу та їх включення в цінні біомолекули. Клітини мікроводоростей використовують CO₂ як сировину для синтезу макромолекул, таких як ліпіди, протеїни, вуглеводи та пігменти. Потенціал біофіксації мікроводоростей чітко демонструє вміст вуглецю в безлічі продуктах з доданою вартістю, які вони виробляють.

Зараз біомаса рослинної сировини (деревини) в Україні та світі є четвертим видом палива для видобутку енергії [129-132]. Як джерело енергії застосовують приблизно 20 видів рослин. До них найчастіше відносять вербу, тополя, евкаліпт, осіку, топінамбур, тощо. Особливо популярною та розповсюдженою у світі є "Вербова енергетика". Енергетична верба – це рослина, виведена науковцями методом селекції. Вона не вибаглива до якості ґрунтів, її теплотворна здатність наближена до вугілля, поглинає у десятки разів більше вуглекислого газу, ніж дикі породи дерев. Вербова енергетика – наближена до виробництв із замкнутим циклом [132].

З іншого боку, одноклітинні водорості — найменша форма рослинного світу, які можуть похвалитися швидшим темпом розмноження, ніж їхні наземні аналоги [133]. Крім того, ці організми вражающе стійкі, здатні виживати в екстремальних умовах, швидко розмножуватися, перетворювати CO₂ на вуглеводи та ліпіди та рости навіть у стічних водах, ефективно очищаючи навколишнє середовище [134,135]. CO₂ є ключовим фактором у їхньому розвитку, адже біомаса, сформована у водоростевих клітинах у формі ліпідів і

протеїнів, може бути перетворена на корисне паливо, хімічні речовини, біологічно активні сполуки, нутрицевтики, фармацевтичні та косметологічні препарати [136].

Біологічний шлях переробки CO_2 за допомогою мікроводоростей являє собою альтернативний метод уловлювання та фіксації вуглецю [137]. Цей процес базується на поглинанні CO_2 водоростями через фотосинтез. Мікроводорості можуть вирощуватися у відкритих ставках або фотобіореакторах для потенційного виробництва біопалива та нутрицевтиків, а також для уловлювання вуглецю та очищення стічних вод [138]. Мікроводорості акумулюють значну кількість ліпідів та тригліцеридів, які потім можуть бути перетворені на біодизельне паливо шляхом трансестерифікації. Біопаливо вважається вуглецево-нейтральним, оскільки CO_2 , що виділяється при його спалюванні, використовується рослинами та водоростями для фотосинтезу, що сприяє фіксації CO_2 [139, 140].

Дослідження з використанням димових газів продемонстрували високу стійкість мікроводоростей виду *Scenedesmus obliquus* до великих концентрацій CO_2 та токсичних металів [141]. Мікроводорості мають здатність захоплювати CO_2 як з атмосферного повітря, так і з промислових димових газів, закріплюючи його у формі розчинних карбонатів [134]. Наукова робота Chou та інших [142] повідомила про вражаючі показники асиміляції вуглецю — 272 та 194 мг/л/день для мутантних штамів 283 та 359 мікроводоростей *Chlorella vulgaris* ESP-31 відповідно. Додатково, біовугілля на основі водоростей знаходить застосування для секвестрації вуглецю, виробництва активованого вугілля та адсорбції шкідливих сполук із забрудненого повітря, води та ґрунту [143-145].

Організми, які складаються з однієї клітини, та здатні виробляти хлорофіл, зокрема, *Chlorella vulgaris*, також класифікуються як рослини. Їхню біомасу, подібно до деревини, можна розглядати як альтернативне джерело енергії. Дослідження, як власні, так і проведені на основі аналізу наукової літератури, демонструють, що тепловий ефект під час спалювання біомаси

мікроводоростей є співмірним, а інколи й перевищує тепловий ефект спалювання деревини.

Значна частина біомаси мікроводоростей продукується в процесі їхнього застосування для біоочищення промислових газів, звільняючи їх від вуглекислого газу та продуктів спалювання палива. Основою цього методу очистки є процес фотосинтезу [146-150].

Ці мікроскопічні водорості визначаються фотосинтезом, який є специфічним процесом з фізико-хімічної точки зору. Цей процес збільшує вільну енергію біосфери, залучаючи зовнішнє джерело – Сонце, і забезпечує життєдіяльність як організмів, які самостійно синтезують їжу (автотрофи), так і тих, що використовують готові органічні сполуки (гетеротрофи), зокрема людину. На сьогоднішній день майже нереально відшукати природне явище, яке б не було взаємопов'язане з фотосинтезом. Фотосинтез сприяє зниженню концентрації вуглекислого газу в атмосфері. Хлорофіловмісні мікроводорості, зокрема *Chlorella vulgaris*, подібно до інших зелених рослин, застосовують вуглекислий газ для свого росту. На відміну від наземних рослин, вони демонструють зростання у 7-10 разів швидше, отже, поглинаючи набагато більшу кількість діоксиду вуглецю. Крім того, вони мають здатність адаптуватися до екстремально некомфортних умов [151,152]. Мікроводорості не потребують багато місця, як це необхідно для наземних рослин, таких як дерева. Фактично, вони створюють потужну конкуренцію традиційним зеленим насадженням, котрі можуть рости будь-де, отримуючи штучне світло, воду та поглинаючи вуглекислий газ. Також вони здатні нейтралізувати речовини, що забруднюють воду під час культивування.

Отже, використання мікроводоростей для захоплення парникових газів вважається екологічно безпечним методом виробництва [149]. Однак продукти згоряння палива містять також інші оксиди, зокрема діоксид сірки. Будова молекул діоксиду сірки та діоксиду вуглецю є схожою, тому можна припустити, що SO_2 , за схожим принципом, проникає у клітину мікроводорості на стадії перенесення CO_2 . Потрапивши всередину клітини, молекули SO_2

перешкоджають фотосинтезу та накопичуються у внутрішньому просторі клітини у вигляді хімічних речовин, продуктів метаболізму, утворюючи біомасу. Обсяги цієї біомаси мікродоростей, як було згадано раніше, надзвичайно великі.

На сьогоднішній день дедалі стає зрозумілішим, що накопичені відходи від біотехнологічних процесів, зокрема знешкодження промислових газових викидів від парникових газів, представляють собою суттєву небезпеку для довкілля і вимагають утилізації. Технології утилізації повинні бути максимально наближеними до тих, що відбуваються в природних умовах - в біосфері. Відомо, що природному середовищу властива циклічність процесів. Запозичення цієї властивості біосфери має стати основою процесів переробки та знешкодження відходів. Це, в свою чергу, зумовлює необхідність розробки узгоджених глобальних заходів для реалізації принципів сталого розвитку. Цей стан справ стимулює пошук шляхів і методів використання біомаси мікродоростей як потенційного джерела альтернативного палива. Отже, це питання потребує подальшого, більш детального дослідження на предмет можливості використання біомаси мікродоростей, отриманої в процесі очищення промислових викидів, як перспективного альтернативного джерела енергії.

Для досягнення нульових викидів до 2050 року критично важливі значні дослідження не лише ефективного уловлювання, а й розробки методів зберігання та утилізації біомаси мікродоростей, отриманої при очищенні промислових газових викидів, як потенційного альтернативного джерела енергії.

Завданням дослідження було, використовуючи метод комплексного термічного аналізу, вивчити теплотворну здатність зразків біомаси мікродоростей *Chlorella vulgaris*, отриманих після очищення промислових газів від вуглекислого газу з незначними домішками сірчистого газу. Окрім того, було оцінено вплив двоокису сірки на теплотворну здатність біомаси водоростей та на ефективність перебігу процесів її згоряння.

Об'єктами дослідження стали зразки біомаси хлорели *Chlorella vulgaris*. Один тип зразків було отримано шляхом очищення промислових газів від вуглекислого газу, тоді як інший - після очищення промислових газів від вуглекислого газу з невеликою домішкою сірчистого ангідриду у діапазоні від 0,0001 мг/мл до 0,004 мг/мл у середовищі культивування. Відомо, що діоксид сірки може пригнічувати процес фотосинтезу, проте цей вид інгібування є оборотним [153]. Тому, технологічними процесами очищення газових викидів із використанням мікроводоростей *Chlorella vulgaris* можливо керувати, змінюючи пропорції вуглекислого газу та діоксиду сірки. Комплексний термічний аналіз зразків біомаси мікроводоростей проводили на дериватографі Q –1500D системи “F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey”, під'єданого до сумісного персонального комп'ютера. Зразки біомаси піддавали аналізу у динамічному форматі, з швидкістю підвищення температури 10°C/хв, в атмосфері повітря. Вага дослідних зразків складала 100 мг. Як еталонну речовину використовували алюмінію оксид.

Комплексний термічний аналіз включав термогравіметрію (TG), диференційну термогравіметрію (DTG) та диференційний термічний аналіз (DTA).

Результати комплексного термічного аналізу зразків представлені у вигляді термограм (рис. 5.2. – 5.3), зведених кривих DTG (рис. 5.4) та таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Результати термічного аналізу зразків

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %	Ефект ($t_{\max}$)
Зразок 1 Отриманий за присутності CO ₂	I	20 - 175	11,20	ендо- (100 °C)
	II	175 - 220	1,78	ендо-
	III	220 - 480	50,41	екзо-(354 °C)
	IV	480 - 740	33,61	екзо-(564 °C)
Зразок 2 Отриманий за присутності CO ₂ і SO ₂	I	20 - 166	10,35	ендо- (101 °C)
	II	166 - 204	0,71	ендо-
	III	204 - 445	51,64	екзо- (354 °C)
	IV	445 - 660	35,30	екзо- (525 °C)

На початковому етапі термолізу, у діапазоні температур 20 – 175°C, відбувається втрата фізично адсорбованої вологи зразками. Цей процес супроводжується появою вираженого ендотермічного ефекту на графіках ДТА, що досягає максимуму при температурі 101°C. Варто зауважити, що зразок 1 містить більше адсорбованої вологи (11,20%), ніж зразок 2 (10,35%).

На другому етапі термолізу відбувається втрата хімічно зв'язаної води. Цей процес характеризується незначною втратою маси зразків і відхиленням кривої ДТА у бік ендотермічних ефектів. У зразку 1 втрата хімічно зв'язаної води (1,78%) спостерігається в межах температур 175 – 220°C. Цей процес проявляється характерним вигином на кривій DTG. Зразок 2 втрачає хімічно зв'язану воду (0,71%) в інтервалі 166 – 204°C. Слід підкреслити, що зразок 1 має вищий вміст хімічно зв'язаної води.

Третій етап термолізу, який для зразка 1 протікає в температурному інтервалі 220 – 480°C, а для зразка 2 в області 204 – 445°C, включає активні термоокисні та деструктивні процеси, що закінчуються займанням летких продуктів розкладу. Це підтверджується інтенсивною втратою маси зразків та появою різкого екзотермічного ефекту на кривих ДТА, з максимумом при

температурі 354°C. У цьому ж температурному інтервалі можливе окиснення сполук сульфуру, які наявні у зразку 2, до вищих оксидів.

Слід підкреслити, що зразок 2 має нижчу термічну стабільність у порівнянні із зразком 1. Термоокисні та деструктивні процеси в цьому зразку відбуваються при нижчих температурах, що супроводжується більш вираженим екстремумом на кривій DTG та більш стрімким екзотермічним ефектом на кривій DTA.

Четвертий етап термолізу, який для зразка 1 відбувається в діапазоні 480 – 750°C, а для зразка 2 – в області 445 – 750°C, представляє собою згоряння піролітичного залишку міководоростей. Цей процес супроводжується значною втратою маси зразків (33,61% - зразок 1, 35,30% - зразок 2) та появою різких екзотермічних ефектів на кривих DTA. У цьому ж температурному інтервалі можливе завершення згоряння сполук сірки, присутніх у зразку 2.

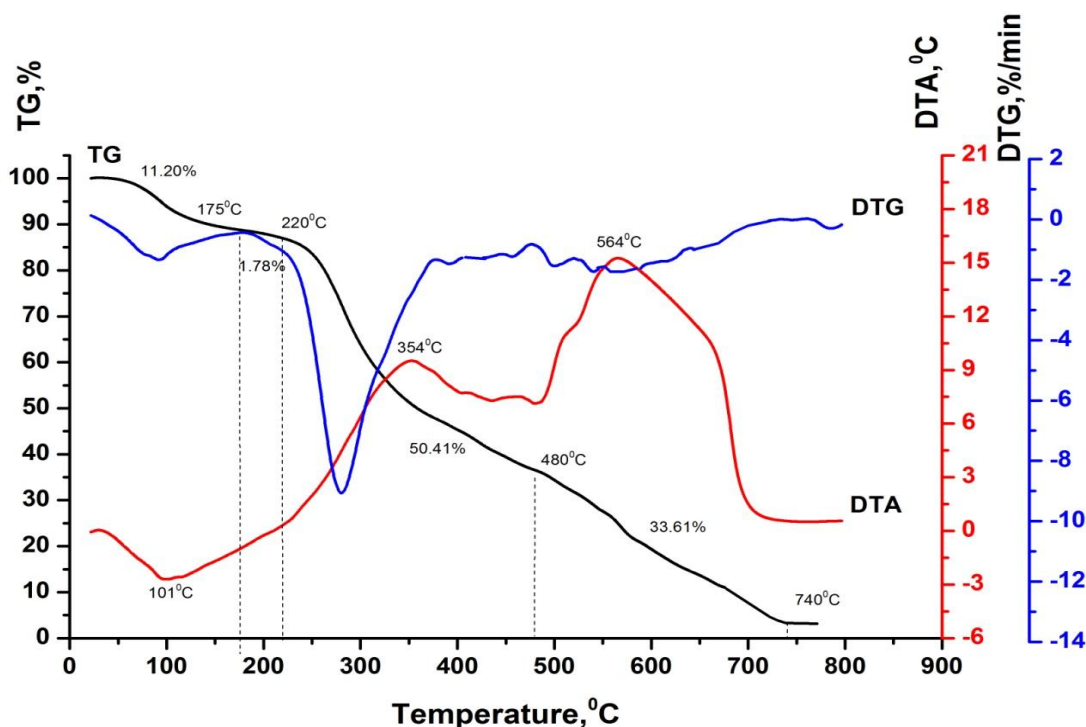


Рис. 5.2. Термограма зразка 1

Варто підкреслити, що процес спалювання карбонізованого осаду другого зразка відбувається значно активніше, ніж у випадку з першим. Це підтверджується появою виразніших екзотермічних змін на DTA-графіках для

зразка 2 та зміщення піків на диференційних кривих DTA та DTG у бік вищих температурних значень. Найбільш інтенсивний екзотермічний ефект для другого зразка фіксується на DTA-кривій при 525°C, тоді як для першого – при 564°C. Пік на DTG-кривій зразка 2 спостерігається при 505°C, а для зразка 1 – при 564°C (див. рис. 5.4).

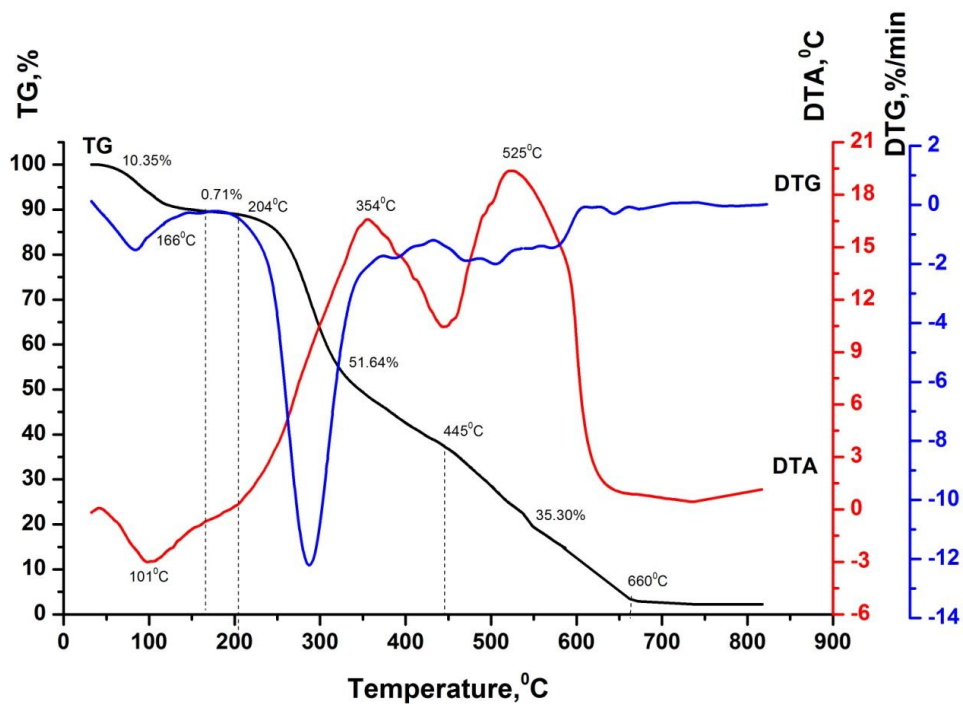


Рис. 5.3. Термограма зразка 2

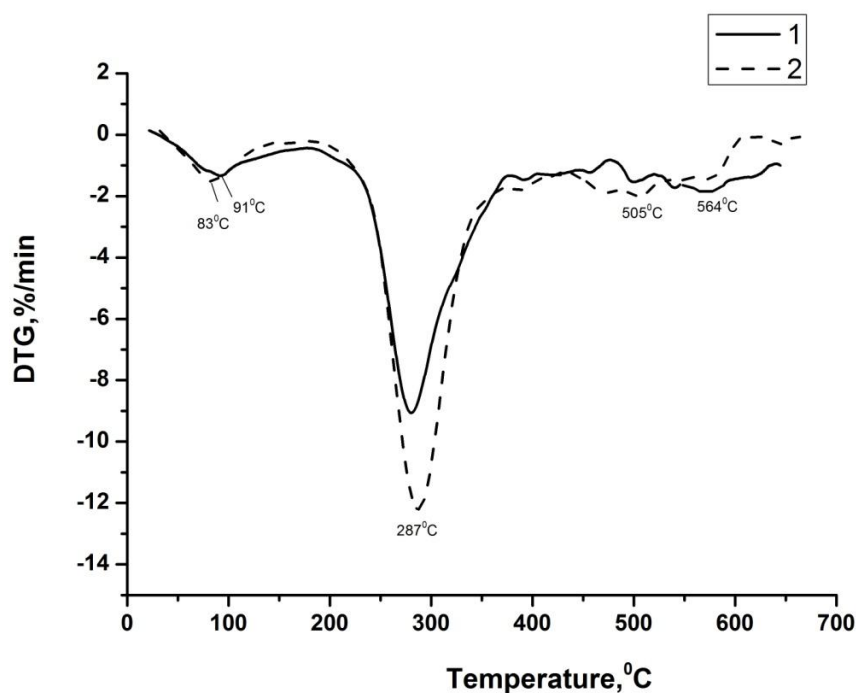


Рис. 5.4. Термогравіметричні криві: крива 1 – зразок 1, крива 2 – зразок 2

На рисунку 5.5 представлено зіставлення кривих DTA для зразків трирічної енергетичної верби *Salix Viminalis*, де розмір часток був приблизно 0,5 мм, та одноклітинних мікроводоростей *Chlorella vulgaris*, що вирощувалися у присутності діоксиду сірки. Термічний аналіз як зразків верби (*Salix Viminalis*), так і мікроводоростей здійснювався при ідентичних параметрах [154].

Екзотермічний вплив, зафіксований на графіку DTA зразка верби в діапазоні температур від 170 до 430°C, корелює з термоокислювальною деградацією целюлози, фінальною стадією якої є полум'яне згоряння летких речовин розкладу. Подальший екзотермічний процес, що видно на графіку DTA у температурному інтервалі 430 - 552 °C, представляє собою згоряння карбонізованого залишку зразка.

Необхідно підкреслити, що теплотворна здатність зразків швидкорослої трирічної верби та одноклітинних мікроводоростей є майже ідентичною, хоча специфіка горіння демонструє певні відмінності. Полум'яне горіння продуктів деструкції зразка верби проходить інтенсивніше, ніж аналогічний процес у зразку мікроводоростей. Це відображається у вигляді більш різкого екзотермічного ефекту, в порівнянні з екзоефектом, який спостерігається у випадку зразка мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Водночас, згоряння піролітичного залишку зразка верби (*Salix Viminalis*) супроводжується меншим виділенням тепла. Відповідно, на кривій DTA спостерігається менш виражений екзотермічний ефект, котрий завершується при нижчих температурах, порівняно із зразком мікроводоростей.

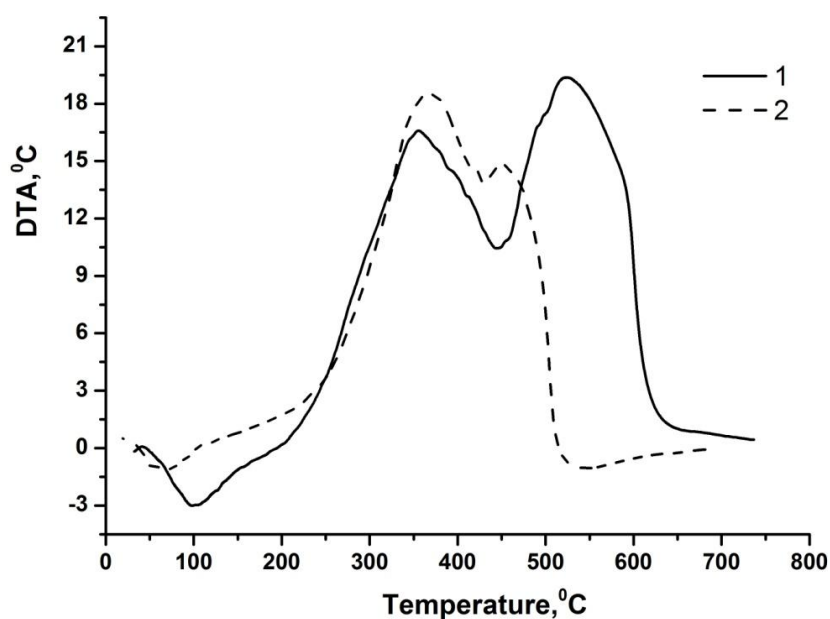


Рис. 5.5. Порівняння кривих DTA зразків: 1- біомаса мікроводоростей *Chlorella vulgaris*; 2- енергетичної верби (*Salix Viminalis*).

Сьогодні традиційним джерелом енергії рослинного походження є також осика. Це дерево, яке характеризується швидким ростом, доволі поширене на європейському континенті. Його нерідко використовують в паливній галузі як джерело енергетичної сировини [155].

На рисунку 5.6 представлено порівняльну характеристику кривих DTA одноклітинних мікроводоростей *Chlorella vulgaris* і зразка стовбурової деревини осики, що змішані в рівних пропорціях з корою осики. Термічний аналіз зразків здійснювали за ідентичних параметрів.

Піроліз, що супроводжується помітним зменшенням ступеня полімеризації целюлози, термоокисне руйнування і подальше згоряння продуктів руйнування зразка осики протікає в діапазоні температур від 187 до 373°C. Цьому явищу відповідає виражений екзотермічний ефект на кривій DTA, з піком при температурі 347°C.

Згоряння піролітичного залишку зразка осики, яке супроводжується широким екзотермічним ефектом на кривій DTA, відбувається в межах температур 373 - 564°C. Варто зауважити, що полум'яне горіння продуктів

руйнування зразка осики (*Populus tremula* L.) та згоряння його карбонізованого залишку супроводжується меншим виділенням тепла. Про це свідчить поява менш виражених екзотермічних ефектів на кривій DTA зразка швидкорослої осики, у порівнянні із зразком хлорофілсинтезуючих мікробіодоростей.

З огляду на дані теплових випробувань, існує підстава вважати, що зразок біомаси мікробіодорості *Chlorella vulgaris* демонструє вищу енергетичну цінність, аніж зразок деревини осики (*Populus tremula* L.).

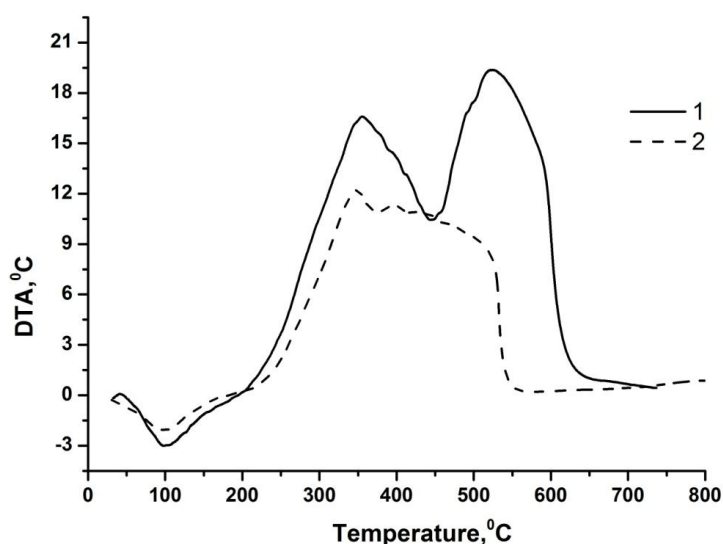


Рис. 5.6 Порівняння DTA зразків: крива – 1, біомаса мікробіодоростев (*Chlorella vulgaris*) зразок 2; крива -2 швидкорослу осика (*Populus tremula* L.)

Для досягнення амбітних цілей Паризької угоди та досягнення вуглецевої нейтральності планетарного масштабу до 2045 року, захоплений вуглець повинен знаходити практичне застосування, а не лише зберігатися під землею. Найбільш перспективним напрямком у досягненні вуглецевої нейтральності, як показала практика, є біо-CCU, що базується на використанні фотосинтетичних мікробіодоростей. Механізми захоплення вуглецю, що їх забезпечують мікробіодорості, ефективно поглинають CO_2 навіть при його низьких концентраціях, перетворюючи його на цінні біомолекули. Біо-CCU на основі мікробіодоростей – це реалістичний, екологічно стійкий та економічно вигідний

підхід, який має бути широко впроваджений для боротьби з глобальною кліматичною загрозою.

Згідно з результатами комплексного термічного аналізу, зразок біомаси мікроводоростей (зразок 2), отриманий в умовах культивування з діоксидом вуглецю, який містить діоксид сірки, демонструє вищу теплотворну здатність у порівнянні із зразком 1, отриманим при культивуванні у середовищі з чистим діоксидом вуглецю. Горіння летких продуктів розкладу зразка 2, а також процес згоряння його карбонізованого залишку, супроводжуються більшим виділенням тепла, ніж у випадку зі зразком 1, що отриманий з чистим CO₂. Наявність сірки у зразку 2 сприяє посиленню процесів деструкції, термоокиснення та гетерогенного окислення під час нагрівання.

Теплотвірна здатність зразка 2 мікроводоростей перевершує показники теплотвірної здатності деревини осики (*Populus tremula* L.), що визнається альтернативним джерелом енергії в Україні, і наближається до аналогічних показників для селективно виведеної енергетичної верби *Salix Viminalis*.

Біомасу мікроводоростей *Chlorella vulgaris*, як зразка 1, так і зразка 2, можна рекомендувати як цінну сировину для виробництва палива.

5.2. Застосування біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення стічних вод.

Глобальне техногенне навантаження викликає значне забруднення навколишнього середовища, яке пов'язане з розширенням масштабів виробництва та недосконалістю технологій, які використовуються. Особливо це стосується викидів в гідросферу. В даний час перспективним методом очищення стічних вод є біологічне. При цьому необхідною умовою є барботування повітрям або перемішування для збагачення стічних вод

вуглекислим газом, який мікроводорості поглинають для своєї життєдіяльності, та виділяють кисень в навколишнє середовище.

Проблемою нинішньої системи біологічного очищення стічних вод в аеротенках є колосальні витрати кисню на бактеріальні процеси деструкції органічних та мінеральних речовин в стічних водах, а вуглекислий газ (CO_2), як продукт життєдіяльності бактерій, виділяється в повітря, тобто сьогодні існуючі очисні споруди є споживачами кисню та забруднювачами повітря вуглекислим газом (CO_2). Слід також зазначити, що біологічна особливість бактерій полягає в тому, що вони вузько спеціалізовані, тобто немає одного виду бактерій, який міг би очистити весь спектр забруднюючих речовин, що знаходяться в стічних водах.

Дана технологія передбачає спосіб очищення стічних вод з різною концентрацією забруднюючих речовин за допомогою мікроводоростей *Chlorella*. Екологічно це виправдано тим, що для своєї життєдіяльності мікроводорості споживають вуглекислий газ (CO_2) та виділяють кисень. Еволюційно мікроводорості знаходяться на вищому ступені розвитку в порівнянні з бактеріями, і тому багато їх видів є універсальними споживачами багатьох органічних та мінеральних речовин, які є забруднювачами стічних вод.

За допомогою мікроводоростей *Chlorella* досягається високий ступінь біологічного очищення від хімічних забруднювачів. Накопичена в такий спосіб біомаса може бути використана, як органічне «зелене» добриво або перероблене біометанізацією в газ метан. Для використання цього штаму мікроводоростей не потрібно реорганізації або капітального будівництва нових очисних споруд [156].

Метою даного параграфу є встановлення критичних або гранично допустимих концентрацій іонів HSO_3^- , HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- та NH_3^+ у стічних водах, за яких можливе культивування мікроводоростей *Chlorella*, а від так очищення стічної води.

При виконанні експериментальних досліджень об'єктом спостереження була культура мікроводоростей *Chlorella*. Для цього культуру мікроводоростей - *Chlorella* вносили у стічні води, які містили іони іонів HSO_3^- , HS^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$ та NH_4^+ . Живильні речовини - вуглекислий газ та елементи мінерального живлення клітини мікроводорості отримують безпосередньо з навколишнього рідкого середовища, стічної води, засвоюючи їх всією своєю поверхнею. Так, як іонів HSO_3^- , HS^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$ та NH_4^+ засвоюється мікроводоростями, тому їх вплив на приріст мікроводоростей *Chlorella* вивчали за різних значень концентрацій відповідних аніонів та катіону.

Для дослідження впливу аніони HSO_3^- на приріст мікроводоростей *Chlorella* досліджувані значення концентрація аніону HSO_3^- зазначені на рисунку 5.7. Обов'язковим елементом дослідження є відповідний контрольний розчин, який не містив відповідних аніонів у трьох експериментальних варіантах. Слід також відзначити, що умови експерименту передбачали наявність природнього освітлення та температури $30 \pm 5^\circ\text{C}$.

Приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella*, за таких умов визначали фотоколориметричним методом з використанням синього світлофільтра згідно закону Бугера-Ламберта-Бера. Оскільки оптичне поглинання світла за даної довжини хвилі пропорційне приросту мікроводоростей, одержані експериментальні дані накопичення біомаси мікроводоростей в залежності від часу в межах досліджуваних концентрацій аніонів HSO_3^- , пропорційні значенням оптичних густин. Вимір оптичної густини досліджуваних розчинів та контрольних зразків виконували відносно розчину порівняння, у нашому випадку розчином порівняння була вода.

Обробка експериментальних даних дозволила отримати графічні залежності, що ілюструють зміну концентрації мікроводоростей в часі за різних значень аніону HSO_3^- в розчині при одноразовому його введенні (рис. 5.7). Отримані дані свідчать про те, що наявність у стічних водах аніону HSO_3^- суттєво впливає на приріст біомаси клітин мікроводоростей у порівнянні з

контролем. За умови збільшення концентрацій аніону HSO_3^- у стічній воді приріст біомаси мікродоростей зменшується. У контрольному зразку, натомість, спостерігається її стабільне зростання. Тому, доцільним є припущення, що наявність аніону HSO_3^- починаючи з концентрацій 0,001 мг/мл і вище в умовах експерименту має місце пригнічення процесу очищення стічних вод за допомогою мікродоростей *Chlorella*.

Детальніший аналіз даних на рис. 5.7 дозволяє стверджувати, що зміна чисельності клітин мікродоростей за одиницю часу в умовах експерименту визначається кількістю народжених та відмерлих клітин. Кількісно цей процес можна описати відомим рівнянням 2.5.

Коефіцієнт приросту може бути $\mu > 0$, за умови дії певного значення концентрації інгібітору (аніон HSO_3^-) фотосинтезу може набувати від'ємного значення $\mu < 0$, а також бути рівним нулю. Експериментальні дані досліджень (рис. 5.7), графічно представлені прямими на рис. 5.8.

За значень концентрацій аніону HSO_3^- в стічній воді 0,001мг/мл; 0,002 мг/мл; 0,003 мг/мл; 0,004 мг/мл, коефіцієнти приросту є меншими нуля $\mu < 0$. Числові значення коефіцієнтів відповідно становлять: $\mu_4 = - 0,0563 \text{ с}^{-1}$; $\mu_5 = - 0,0543 \text{ с}^{-1}$; $\mu_6 = - 0,0537 \text{ с}^{-1}$; $\mu_7 = - 0,0406 \text{ с}^{-1}$. Таким чином інгібуючі властивості аніону HSO_3^- за приведених значень концентрацій очевидні [156].

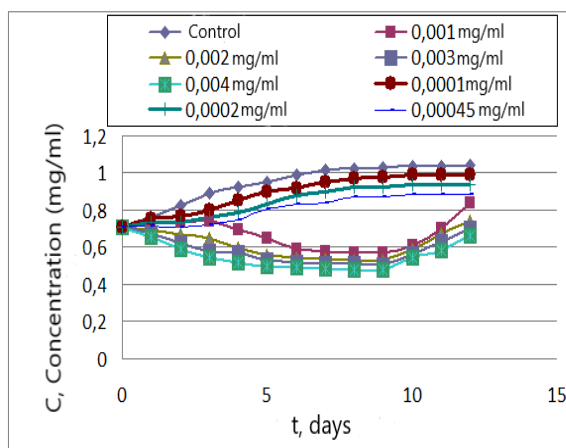


Рис. 5.7. – Зміна концентрації клітин мікроводоростей в часі за відповідних значень концентрацій аніону HSO_3^-

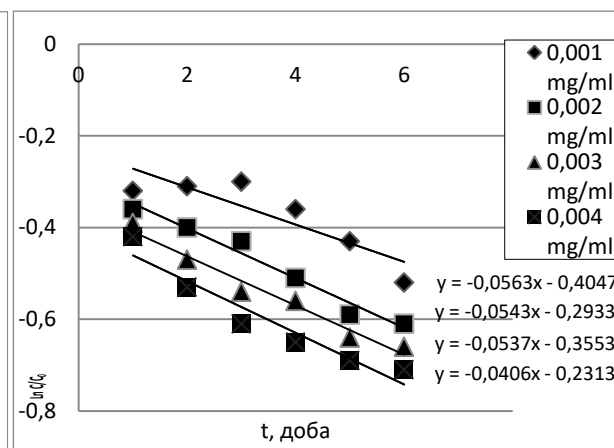


Рис. 5.8. – Залежність зміни логарифму концентрації клітин мікроводоростей від часу за відповідних концентрацій аніону HSO_3^-

Також слід зазначити, що в експериментальному дослідженні спостерігається зміна лужно-кислотного балансу водного середовища, а саме з кислого ($\text{pH} = 4,7$) на нейтральний ($\text{pH} = 6,8$).

В подальшому беручи до уваги вплив іонів HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- та NH_3^+ на динаміку приросту мікроводоростей, на основі результатів експериментальних підрозділів 4.1; 4.2; 4.6 слід зробити висновки про доцільність та ефективність застосування мікроводоростей *Chlorella* для очищення стічних вод від мінеральних забрудників, зокрема HSO_3^- , HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- та NH_3^+ . Оскільки їх концентрація вкінці експериментальних досліджень зменшувалася.

На рисунку 5.9 представлена схема очистки стічних вод за допомогою мікроводоростей *Chlorella*. Схема складається із біоплівкового реактора з рухомим шаром насадки для барботування повітрям 1, і відкритого ставка для вирощування мікроводоростей в якості біологічного реактора 2. Стічні води після процесу з активним мулом 3, потрапляють у ємкість 8, де відбувається культивування мікроводоростей *Chlorella*. Осад стічних вод потрапляє у вторинний відстійник 4, а звідти осад вторинного відстійника 5 потрапляє на гідротермічне скраплення або анаеробне зброджування 9. Оскільки для

культивування мікробіодоростей необхідний CO_2 , виникає можливість використовувати його емісію на підприємствах інших галузей промисловості (наприклад, електростанції), знижуючи викид в атмосферу.

Отже HCO_3^- , HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , NH_3^+ з інших систем 11 потрапляють у ємність 8 для культивування мікробіодоростей. Отже HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- та NH_3^+ з інших систем 11 потрапляють у ємність 8 для культивування мікробіодоростей. З ємності 8 біомаса мікробіодоростей потрапляє у ємність 6, звідки потрапляє у ємність 9 на гідротермічне скраплення або анаеробне зброджування, або ємність 7 де з неї виготовляється органічне «зелене» добриво. З ємності 9 біогени і CO_2 потрапляють у ємність 10, а з неї знову у ємність культивування мікробіодоростей 8. Все інше після гідротермічного скраплення або анаеробного зброджування 9 перетворюється теж на добрива 14, протеїнові або харчові добавки 13, поліпшувач ґрунту 15, та біопаливо 16.

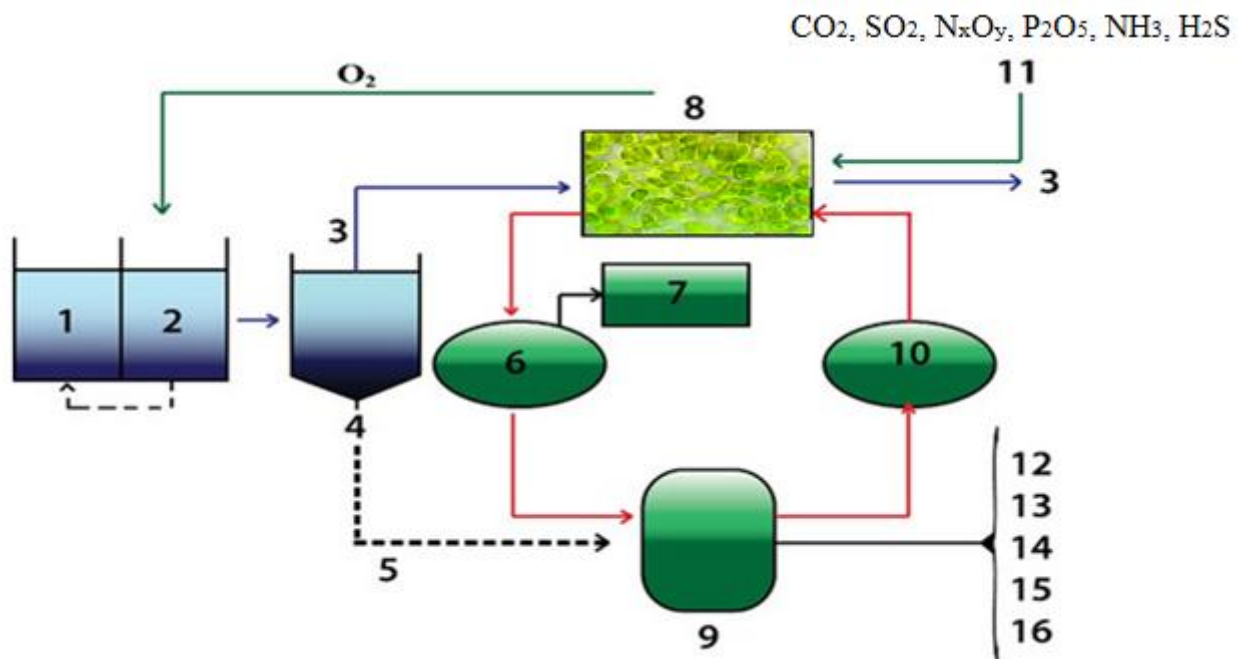


Рис. 5.9. Комбінована схема очищення стічних вод за участі мікробіодоростей *Chlorella*

1 - аноксидна зона; 2 - оксидна зона; 3 - стічні води після процесу з активним мулом; 4 - вторинний відстійник; 5 - осад вторинного відстійника;

6 - біомаса водоростей; 7 - біопластик; 8 - культивування мікробіодоростей *Chlorella*; 9 – гідротермічне скраплення або анаеробне зброджування; 10 - біогени і CO_2 ; 11 - HS^- , NO_3^- , H_2PO_4^- та NH_3^+ з інших систем; 12 - біовугілля; 13 - протеїнові / харчові добавки; 14 - добрива; 15 - поліпшувач ґрунту; 16 - біопаливо.

Показано ефективність застосування мікробіодоростей *Chlorella*, як найбільш економічний варіант очищення стічних вод, які в свою чергу представляються перспективним субстратом для виробництва біопалива, оскільки отримання біомаси створює можливість виробництва енергії.

Запропоновано схему очищення стічних вод за допомогою мікробіодоростей *Chlorella*. Використання мікробіодоростей *Chlorella* для очищення стічних вод створює нові можливості підвищення екологічної безпеки методом проектування та побудови надійної системи охорони навколишнього середовища.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Узагальнено результати досліджень, на підставі яких розроблено метод очищення промислових газових викидів за участю мікробіодоростей *Chlorella vulgaris* за умов МЕМ опомінення. Передбачено подальшу переробку накопиченої біомаси мікробіодоростей з метою отримання біопалива.
2. Розглядаються підходи до мінімізації вуглецевого відбитку через повторне використання біомаси мікробіодоростей для біопалива (що пов'язано з біо-CCU).
3. Згідно з результатами комплексного термічного аналізу, зразок біомаси мікробіодоростей (зразок 2), отриманий в умовах культивування з діоксидом вуглецю, який містить діоксид сірки, демонструє вищу теплотворну здатність у порівнянні із зразком 1,

отриманим при культивуванні у середовищі з чистим діоксидом вуглецю.

4. Теплотвірна здатність зразка 2 мікроводоростей перевершує показники теплотвірної здатності деревини осики (*Populus tremula* L.), що визнається альтернативним джерелом енергії в Україні, і наближається до аналогічних показників для селективно виведеної енергетичної верби *Salix Viminalis*.
5. Біомасу мікроводоростей *Chlorella vulgaris*, як зразка 1, так і зразка 2, можна рекомендувати як цінну сировину для виробництва палива.
6. Використання мікроводоростей *Chlorella* для очищення стічних вод створює нові можливості підвищення екологічної безпеки методом проектування та побудови надійної системи охорони навколишнього середовища.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В результаті виконання дисертаційного дослідження вирішено важливе науково – практичне завдання щодо розроблення методів та заходів підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем біологічними методами.
2. Досліджено вплив електромагнітного опромінювання на приріст клітин мікроводоростей та встановлено оптимальну потужність електромагнітного опромінювання за якої приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* є максимальним.
3. Досліджено вплив оксидів нітрогену N_xO_y , оксиду фосфору P_2O_5 , діоксиду сульфуру SO_2 основним джерелом яких є антропоєкосистеми на приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris*.
4. Встановлено граничні концентрації активаторів (N_xO_y , P_2O_5) та інгібітора (SO_2) та визначено оптимальне їх співвідношення ($N_xO_y : P_2O_5 : SO_2$) за якого приріст біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* є максимальним.
5. Доведено доцільність застосування мікроводоростей *Chlorella vulgaris* для очищення газу біометанізації від сірководню H_2S та аміаку NH_3 та встановлено оптимальне співвідношення значень їх концентрації.
6. Розроблено математичний опис поглинання парникових газів мікроводоростями *Chlorella vulgaris*.
7. Узагальнено результати досліджень та на їх основі змодельовати метод очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* з подальшою переробкою накопиченої біомаси мікроводоростей у біопаливо.
8. Застосування мікроводоростей *Chlorella* для очищення стічних вод створює нові можливості підвищення екологічної безпеки антропоєкосистем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Jo, S. W., Do, J. M., Kang, N. S., Park, J. M., Lee, J. H., Kim, H. S., Hong, J. W., & Yoon, H. S. (2020). Isolation, identification, and biochemical characteristics of a cold-tolerant. *Chlorella vulgaris* knua007 isolated from King George Island, Antarctica. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8(11), 1–11. <https://doi.org/10.3390/jmse8110935>
2. Ru, I. T. K., Sung, Y. Y., Jusoh, M., Wahid, M. E. A., & Nagappan, T. (2020). *Chlorella vulgaris*: A perspective on its potential for combining high biomass with high value bioproducts. *Perspectives in Applied Phycology*, 1(1), 2–11. <https://doi.org/10.1080/26388081.2020.1715256>
3. Золотарьова, О. К., Шнюкова, Є. І., Сиваш, О. О., & Михайленко, Н. Ф. (2008). Перспективи використання мікроводоростей у біотехнології: монографія. Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України. Альтерпрес, 234 с. ISBN 978-966-542-389-4
4. Aigner, S., Glaser, K., Arc, E., Holzinger, A., Schletter, M., Karsten, U., & Kranner, I. (2020). Adaptation to aquatic and terrestrial environments in *Chlorella vulgaris* (Chlorophyta). *Frontiers in Microbiology*, 11, 585836. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.585836>
5. Pollutec. (2018). Les micro-algues pour purifier l'air urbain et valoriser le CO2 en énergie verte. <https://www.pollutec.com/fr/Exposants/4697291/SUEZ/Produits/1417613/Lesmicro-algues-pour-purifier-lair-urbain-et-valoriser-le-CO2-en-energie-verte>
6. L'energeek. (2017). Les micro-algues : la ressource énergétique du futur. <https://lenergeek.com/2017/06/07/micro-algues-depollution-air-productionenergie/>
7. Huo, S., Kong, M., Zhu, F., Qian, J., Huang, D., Chen, P., & Ruan, R. (2020). Co-culture of *Chlorella* and wastewater-borne bacteria in vinegar production wastewater: Enhancement of nutrients removal and influence of algal biomass generation. *Algal Research*, 45, 101755. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101755>

8. Daneshvar, E., Wicker, R. J., Show, P.-L., & Bhatnagar, A. (2022). Biologically-mediated carbon capture and utilization by microalgae towards sustainable CO₂ biofixation and biomass valorization – A review. *Chemical Engineering Journal*, 427, 130884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130884>
9. NOAA National Centers for Environmental Information. (2020, January). State of the Climate: Global Climate Report for January 2020. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/202001>
10. Gregory, R. P. (2021). Climate disasters, carbon dioxide, and financial fundamentals. *The Quarterly Review of Economics and Finance*, 79, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.qref.2020.12.008>
11. Scheffran, J. (2020). The Geopolitical Impact of Climate Change in the Mediterranean Region: Climate Change as a Trigger of Conflict and Migration. In *IEMed Mediterranean Yearbook 2020*. European Institute of the Mediterranean.
12. Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., & Midgley, P. M. (Eds.). (2013). *Climate change 2013 the physical science basis: Working Group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>
13. Enting, I. G. (2018). Metrics for Greenhouse Gas Equivalence. In H. Callan (Ed.), *Encyclopedia of Anthropology* (pp. 1-5). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09789-5>
14. Williamson, P., & Widdicombe, S. (2018). The Rise of CO₂ and Ocean Acidification. In H. Callan (Ed.), *Encyclopedia of Anthropology* (pp. 1-10). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09877-3>
15. International Energy Agency (IEA). (2021). *Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2020*. IEA. <https://www.iea.org/articles/global-energy-review-co2-emissions-in-2020>
16. Pang, N., Gu, X., Chen, S., Kirchhoff, H., Lei, H., & Roje, S. (2019). Exploiting mixotrophy for improving productivities of biomass and co-products of

microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 450–460.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.001>

17. Anwar, M., Lou, S., Chen, L., Li, H., & Hu, Z. (2019). Recent advancement and strategy on biohydrogen production from photosynthetic microalgae. *Bioresource Technology*, 292, 121972.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121972>

18. Su, Y. (2021). Revisiting carbon, nitrogen, and phosphorus metabolisms in microalgae for wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 762, 144590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144590>

19. Cardol, P., Forti, G., & Finazzi, G. (2011). Regulation of electron transport in microalgae. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1807(8), 912–918. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2010.12.004>

20. Middepogu, A., Hou, J., Gao, X., & Lin, D. (2018). Effect and mechanism of TiO₂ nanoparticles on the photosynthesis of *Chlorella pyrenoidosa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 161, 497–506.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.027>

21. Anwar, M., Lou, S., Chen, L., Li, H., & Hu, Z. (2019). Recent advancement and strategy on biohydrogen production from photosynthetic microalgae. *Bioresource Technology*, 292, 121972.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121972>

22. Kumar, V., Sharma, N., Jaiswal, K. K., Vlaskin, M. S., Nanda, M., Tripathi, M. K., & Kumar, S. (2021). Microalgae with a truncated light-harvesting antenna to maximize photosynthetic efficiency and biomass productivity: Recent advances and current challenges. *Process Biochemistry*, 104, 83–91.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.006>

23. Hüner, N. P. A., & Grodzinski, B. (2011). Photosynthesis and photoautotrophy. In M. Moo-Young (Ed.), *Comprehensive Biotechnology* (2nd ed., Vol. 1, pp. 305–312). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00051-3>

24. Laisk, A., Eichelmann, H., & Oja, V. (2015). Oxidation of plastoquinone by photosystem II and by dioxygen in leaves. *Biochimica et*

Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics, 1847(6–7), 565–575.
<https://doi.org/10.1016/j.bbabbio.2015.03.003>

25. Masojídek, J., Koblízek, M., & Torzillo, G. (2004). Photosynthesis in Microalgae. In A. Richmond (Ed.), *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology* (pp. 20-39). Blackwell Science Ltd.

26. Elshobary, M. E., Zabed, H. M., Yun, J., Zhang, G., & Qi, X. (2021). Recent insights into microalgae-assisted microbial fuel cells for generating sustainable bioelectricity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(4), 3135–3159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.251>

27. Vecchi, V., Barera, S., Bassi, R., & Dall'Osto, L. (2020). Potential and challenges of improving photosynthesis in algae. *Plants*, 9(1), 67. <https://doi.org/10.3390/plants9010067>

28. Yang, B., Liu, J., Ma, X., Guo, B., Liu, B., Wu, T., Jiang, Y., & Chen, F. (2017). Genetic engineering of the Calvin cycle toward enhanced photosynthetic CO₂ fixation in microalgae. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), 229. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0916-8>

29. Paul, M. J. (2004). Photosynthetic Carbon Dioxide Fixation. In W. J. Lennarz & M. D. Lane (Eds.), *Encyclopedia of Biological Chemistry* (Vol. 3, pp. 336–341). Elsevier/Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B0-12-443710-9/00488-9>

30. Gerotto, C., Norici, A., & Giordano, M. (2020). Toward enhanced fixation of CO₂ in aquatic biomass: Focus on microalgae. *Frontiers in Energy Research*, 8, 213. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00213>

31. Enamala, M. K., Enamala, S., Chavali, M., Donepudi, J., Yadavalli, R., Kolapalli, B., Aradhyula, T. V., Velpuri, J., & Kuppam, C. (2018). Production of biofuels from microalgae - A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 49–68. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.012>

32. Patel, A., Gami, B., Patel, P., & Patel, B. (2017). Microalgae: Antiquity to era of integrated technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 535–547. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.081>

33. Colman, B., Huertas, I. E., Bhatti, S., & Dason, J. S. (2002). The diversity of inorganic carbon acquisition mechanisms in eukaryotic microalgae. *Functional Plant Biology*, 29(3), 261–270. <https://doi.org/10.1071/PP01184>
34. Shahid, A., Malik, S., Zhu, H., Xu, J., Nawaz, M. Z., Nawaz, S., Alam, M. A., & Mehmood, M. A. (2020). Cultivating microalgae in wastewater for biomass production, pollutant removal, and atmospheric carbon mitigation: A review. *Science of The Total Environment*, 704, 135303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135303>
35. Chen, Y., & Xu, C. (2021). How to narrow the CO₂ gap from growth-optimal to flue gas levels by using microalgae for carbon capture and sustainable biomass production. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124448. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124448>
36. Zhao, B., Su, Y., Zhang, Y., & Cui, G. (2015). Carbon dioxide fixation and biomass production from combustion flue gas using energy microalgae. *Energy*, 89, 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.123>
37. Tu, R., Jin, W., Han, S. F., Zhou, X., Wang, J., Wang, Q., He, Z., Ding, W., Che, L., & Feng, X. (2019). Enhancement of microalgal lipid production in municipal wastewater: Fixation of CO₂ from the power plant tail gas. *Biomass and Bioenergy*, 131, 105400. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105400>
38. Kong, W., Shen, B., Lyu, H., Kong, J., Ma, J., Wang, Z., & Feng, S. (2021). Review on carbon dioxide fixation coupled with nutrients removal from wastewater by microalgae. *Journal of Cleaner Production*, 292, 125975. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125975>
39. Cheng, J., Guo, W., Ameer Ali, K., Ye, Q., Jin, G., & Qiao, Z. (2018). Promoting helix pitch and trichome length to improve biomass harvesting efficiency and carbon dioxide fixation rate by *Spirulina* sp. in 660 m² raceway ponds under purified carbon dioxide from a coal chemical flue gas. *Bioresource Technology*, 261, 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.017>
40. Sun, J., Cheng, J., Yang, Z., & Zhou, J. (2020). Heavy metal control in microalgae cultivation with power plant flue gas entering into raceway pond.

Environmental Science and Pollution Research, 27(30), 37357–37362.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08220-6>

41. Camargo, E. C., & Lombardi, A. T. (2018). Effect of cement industry flue gas simulation on the physiology and photosynthetic performance of *Chlorella sorokiniana*. *Journal of Applied Phycology*, 30(2), 861–871.
<https://doi.org/10.1007/s10811-017-1291-3>

42. Lara-Gil, J. A., Señes-Guerrero, C., & Pacheco, A. (2016). Cement flue gas as a potential source of nutrients during CO₂ mitigation by microalgae. *Algal Research*, 17, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.017>

43. Aslam, A., Thomas-Hall, S. R., Mughal, T. A., & Schenk, P. M. (2017). Selection and adaptation of microalgae to growth in 100% unfiltered coal-fired flue gas. *Bioresource Technology*, 233, 271–283.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.111>

44. Cheng, J., Huang, Y., Lu, H., Huang, R., Zhou, J., & Cen, K. (2014). The oxidation product (NO₃[−]) of NO pollutant in flue gas used as a nitrogen source to improve microalgal biomass production and CO₂ fixation. *RSC Advances*, 4(79), 42147–42154. <https://doi.org/10.1039/C4RA05491A>

45. Nagappan, S., Tsai, P. C., Devendran, S., Alagarsamy, V., & Ponnusamy, V. K. (2020). Enhancement of biofuel production by microalgae using cement flue gas as substrate. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(15), 17571–17586. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06425-y>

46. Song, C., Qiu, Y., Li, S., Liu, Z., Chen, G., Sun, L., Wang, K., & Kitamura, Y. (2019). A novel concept of bicarbonate-carbon utilization via an absorption-microalgae hybrid process assisted with nutrient recycling from soybean wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117864.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117864>

47. Hu, X., Zhou, J., Liu, G., & Gui, B. (2016). Selection of microalgae for high CO₂ fixation efficiency and lipid accumulation from ten *Chlorella* strains using municipal wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, 46, 83–91.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.08.030>

48. Vuppaladadiyam, A. K., Yao, J. G., Florin, N., George, A., Wang, X., Labeeuw, L., Jiang, Y., Davis, R. W., Abbas, A., Ralph, P., Fennell, P. S., & Zhao, M. (2018). Impact of flue gas compounds on microalgae and mechanisms for carbon assimilation and utilization. *ChemSusChem*, 11(2), 334–355. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701611>
49. Guo, Y., Yuan, Z., Xu, J., Wang, Z., Yuan, T., Zhou, W., Xu, J., Liang, C., Xu, H., & Liu, S. (2017). Metabolic acclimation mechanism in microalgae developed for CO₂ capture from industrial flue gas. *Algal Research*, 26, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.07.029>
50. Cheng, D., Li, X., Yuan, Y., Yang, C., Tang, T., Zhao, Q., & Sun, Y. (2019). Adaptive evolution and carbon dioxide fixation of *Chlorella* sp. in simulated flue gas. *Science of The Total Environment*, 650(Part 2), 2931–2938. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.070>
51. Kazamia, E., Aldridge, D. C., & Smith, A. G. (2012). Synthetic ecology - A way forward for sustainable algal biofuel production? *Journal of Biotechnology*, 162(1), 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.03.022>
52. Kazamia, E., Riseley, A. S., Howe, C. J., & Smith, A. G. (2014). An engineered community approach for industrial cultivation of microalgae. *Industrial Biotechnology*, 10(3), 184–190. <https://doi.org/10.1089/ind.2013.0041>
53. Peter, A. P., Khoo, K. S., Chew, K. W., Ling, T. C., Ho, S.-H., Chang, J.-S., & Show, P. L. (2021). Microalgae for biofuels, wastewater treatment and environmental monitoring. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2891–2904. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01219-6>
54. Venkata Mohan, S., Modestra, J. A., Amulya, K., Butti, S. K., & Velvizhi, G. (2016). A circular bioeconomy with biobased products from CO₂ sequestration. *Trends in Biotechnology*, 34(6), 506–519. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.012>
55. Cherubini, F., Jungmeier, G., Wellisch, M., Willke, T., Skiadas, I., Van Ree, R., & de Jong, E. (2009). Toward a common classification approach for

biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(5), 534–546.
<https://doi.org/10.1002/bbb.172>

56. Demirbas, A. (2011). Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems. *Applied Energy*, 88(10), 3541–3547. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.050>

57. Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217–232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>

58. Wu, H., & Miao, X. (2014). Biodiesel quality and biochemical changes of microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus* in response to nitrate levels. *Bioresource Technology*, 170, 421–427.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.017>

59. Deshmukh, S., Kumar, R., & Bala, K. (2019). Microalgae biodiesel: A review on oil extraction, fatty acid composition, properties and effect on engine performance and emissions. *Fuel Processing Technology*, 191, 232–247.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.013>

60. Bhattacharya, M., & Goswami, S. (2020). Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 25, 101580. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101580>

61. Becker, E. W. (2007). Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25(2), 207–210. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2006.11.002>

62. Gonzalez, E. G., de Carvalho, J. C., Aulestia, D. T. M., Gonzalez, O. I. M., & Soccol, C. R. (2020). Bioprospection of green microalgae native to Paraná, Brazil using a multi-criteria analysis: Potential for the production of lipids, proteins, and carotenoids. *Bioresource Technology Reports*, 10, 100398.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100398>

63. Kusmayadi, A., Leong, Y. K., Yen, H. W., Huang, C. Y., & Chang, J. S. (2021). Microalgae as sustainable food and feed sources for animals and humans – Biotechnological and environmental aspects. *Chemosphere*, 271, 129800.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129800>

64. Montalvo, G. E. B., Thomaz-Soccol, V., Vandenberghe, L. P. S., Carvalho, J. C., Faulds, C. B., Bertrand, E., Prado, M. R. M., Bonatto, S. J. R., & Soccol, C. R. (2019). *Arthrospira maxima* OF15 biomass cultivation at laboratory and pilot scale from sugarcane vinasse for potential biological new peptides production. *Bioresource Technology*, 273, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.081>

65. Markou, G., Angelidaki, I., & Georgakakis, D. (2012). Microalgal carbohydrates: An overview of the factors influencing carbohydrates production, and of main bioconversion technologies for production of biofuels. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96(3), 631–645. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4398-0>

66. Ortiz-Tena, J. G., Rühmann, B., Schieder, D., & Sieber, V. (2016). Revealing the diversity of algal monosaccharides: Fast carbohydrate fingerprinting of microalgae using crude biomass and showcasing sugar distribution in *Chlorella vulgaris* by biomass fractionation. *Algal Research*, 17, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.008>

67. Pandeirada, C. O., Maricato, É., Ferreira, S. S., Correia, V. G., Pinheiro, B. A., Evtuguin, D. V., Palma, A. S., Correia, A., Vilanova, M., Coimbra, M. A., & Nunes, C. (2019). Structural analysis and potential immunostimulatory activity of *Nannochloropsis oculata* polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 222, 114962. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.06.001>

68. Yen, H. W., Hu, I. C., Chen, C. Y., Ho, S. H., Lee, D. J., & Chang, J. S. (2013). Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. *Bioresource Technology*, 135, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.099>

69. Levasseur, W., Perré, P., & Pozzobon, V. (2020). A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification. *Biotechnology Advances*, 41, 107545. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107545>

70. Khoo, K. S., Lee, S. Y., Ooi, C. W., Fu, X., Miao, X., Ling, T. C., & Show, P. L. (2019). Recent advances in biorefinery of astaxanthin from *Haematococcus*

pluvialis. Bioresource Technology, 288, 121606.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121606>

71. Tang, D. Y. Y., Khoo, K. S., Chew, K. W., Tao, Y., Ho, S. H., & Show, P. L. (2020). Potential utilization of bioproducts from microalgae for the quality enhancement of natural products. Bioresource Technology, 304, 122997.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122997>

72. Rajesh Banu, J., Preethi, Kavitha, S., Gunasekaran, M., & Kumar, G. (2020). Microalgae based biorefinery promoting circular bioeconomy-techno economic and life-cycle analysis. Bioresource Technology, 302, 122822.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122822>

73. Schirmer, A., Rude, M. A., Li, X., Popova, E., & del Cardayre, S. B. (2010). Microbial biosynthesis of alkanes. Science, 329(5991), 559–562.
<https://doi.org/10.1126/science.1187936>

74. Carbonell, V., Vuorio, E., Aro, E. M., & Kallio, P. (2019). Enhanced stable production of ethylene in photosynthetic cyanobacterium *Synechococcus elongatus* PCC 7942. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 35(5), 78.
<https://doi.org/10.1007/s11274-019-2652-7>

75. Kämäräinen, J., Knoop, H., Stanford, N. J., Guerrero, F., Akhtar, M. K., Aro, E. M., Steuer, R., & Jones, P. R. (2012). Physiological tolerance and stoichiometric potential of cyanobacteria for hydrocarbon fuel production. Journal of Biotechnology, 162(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.07.193>

76. Cheah, W. Y., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C., & Juan, J. C. (2015). Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. Bioresource Technology, 184, 190–201.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.026>

77. Why, E. S. K., Ong, H. C., Lee, H. V., Gan, Y. Y., Chen, W. H., & Chong, C. T. (2019). Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: Challenges and perspective. Energy Conversion and Management, 199, 112015.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112015>

78. Balaji, S., Gopi, K., & Muthuvelan, B. (2013). A review on production of poly β hydroxybutyrates from cyanobacteria for the production of bio plastics. *Algal Research*, 2 (3), 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.03.002>
79. Soghomonyan, D., Trchounian, K., & Trchounian, A. (2016). Millimeter waves or extremely high frequency electromagnetic fields in the environment: what are their effects on bacteria? *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(11), 4761–4771. <https://doi.org/10.1007/s00253-016-7487-3>
80. Ramundo-Orlando, A. (2010). Effects of Millimeter waves radiation on cell membrane - a brief review. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 31(12), 1400–1411. <https://doi.org/10.1007/s10762-010-9713-3>
81. Torgomyan, H., & Trchounian, A. (2013). Bactericidal effects of low-intensity extremely high frequency electromagnetic field: an overview with phenomenon, mechanisms, targets and consequences. *Critical Reviews in Microbiology*, 39(3), 283–302. <https://doi.org/10.3109/1040841X.2012.706832>
82. Betskii, O. V., Devyatkov, N. D., & Kislov, V. V. (2000). Low intensity millimeter waves in medicine and biology. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 28(1&2), 247–268.
83. Gabrielyan, L., Sargsyan, H., & Trchounian, A. (2016). Biohydrogen production by purple non-sulfur bacteria *Rhodobacter sphaeroides*: Effect of low-intensity electromagnetic irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 162, 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.07.025>
84. Hakobyan, L., Sargsyan, H., & Trchounian, A. (2019). Biohydrogen by *Rhodobacter sphaeroides* during photo-fermentation: Mixed vs. sole carbon sources enhance bacterial growth and H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 18994–19001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.200>
85. Passos, F., Solé, M., García, J., & Ferrer, I. (2013). Biogas production from microalgae grown in wastewater: Effect of microwave pretreatment. *Applied Energy*, 103, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.053>
86. Jiménez-Llanos, J., Gómez-Barreiro, Ó., Ferrero, G., & Nebot, E. (2020). Sustainable biohydrogen production by *Chlorella* sp. microalgae: A review.

International Journal of Hydrogen Energy, 45(33), 16374–16388.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.140>

87. Khan, M. I., Shin, J. H., & Kim, J. D. (2018). The promising future of microalgae: Current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microbial Cell Factories*, 17(1), 36. <https://doi.org/10.1186/s12934-018-0879-x>

88. Hakobyan, L., Iskandaryan, A., Batikyan, H., & Trchounian, A. (2020). Growth properties and hydrogen yield in green microalga *Parachlorella kessleri*: Effects of low-intensity electromagnetic irradiation at the frequencies of 51.8 GHz and 53.0 GHz. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 211, 112016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.112016>

89. Губський, Ю. І., Ніженковська, І. В., Корда, М. М., & ін. (2021). Біологічна і біоорганічна хімія: у 2 кн.: підручник. Кн. 2. Біологічна хімія (3-є вид.). ВСВ “Медицина”.

90. Зіменковський, Б. С., Музиченко, В. А., Ніженковська, І. В., & Сирова, Г. О. (2022). Біологічна і біоорганічна хімія: підручник: у 2-х кн. Кн.1 : Біоорганічна хімія (3-тє вид.). Медицина. 272. ISBN 978-617-505-849-7

91. Гребеник, Л. І., Прімова, Л. О., Іншина, Н. М., Чорна, І. В., Гончарова, С. А. (2023). Біологічна хімія : навч. посіб. Суми: Сумський державний університет. 380с.

92. Дячок, В. В., & Іванків, О. Л. (2012). Розрахунок кінетики сумісного екстрагування лікарської рослинної сировини. *Фармацевтичний журнал*, (4), 90–95.

93. Циганков, А. А. (2001). Лабораторні фотобіореактори. *Прикладна біохімія і мікробіологія*, 37(4), 397–411.

94. Сидоров, Ю. І. (2010). Фотобіореактори. *Біотехнологія*, 3(5), 9–27.

95. Chen, C. Y., Yeh, K. L., Aisyah, R., Lee, D. J., & Chang, J. S. (2011). Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 102(1), 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159>

96. Спасьонова, Л. М., Тобілко, В. Ю., & Пилипенко, І. В. (2019). Інструментальні методи хімічного аналізу. Електрохімічні, спектроскопічні, хроматографічні методи. Електронний ресурс: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 69 с. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/42132>
97. Richmond, A. (Ed.). (2004). Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Science Ltd. 584.
98. Andersen, R. A. (Ed.). (2005). Algal Culturing Techniques. Elsevier Academic Press. 578.
99. Borowitzka, M. A., Beardall, J., & Raven, J. A. (Eds.). (2016). The Physiology of Microalgae. Springer. 681.
100. Posten, C., & Chen, S. F. (Eds.). (2016). Microalgae Biotechnology: Integration and Economy. De Gruyter. 188.
101. Lin, C. S., & Wu, J. T. (2014). Tolerance of soil algae and cyanobacteria to drought stress. Journal of Phycology, 50(1), 131–139. <https://doi.org/10.1111/jpy.12146>
102. Опейда, Й., & Швайка, О. (2008). Глосарій термінів з хімії. Ін-т фізикоорганічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет Вебер. 758.
103. Федущак, Н. К. (2012). Аналітична хімія. Основи теорії та практика. Нова Книга. 640.
104. Малишев, В., Шахнін, Д., & Габ, А. (2018). Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. Університет «Україна». 396.
105. Рева, Т. Д., Чихало, О. М., Зайцева, Г. М., & ін. (2017). Аналітична хімія. Якісний аналіз: навчально-методичний посібник. Медицина. 280.
106. Шевряков, М. В., Повстяний, М. В., Яковенко, Б. В., & Попович, Т. А. (2019). Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу. Навчально - методичний посібник. Гельветика. 404.

107. Болотов, В. В., Сич, Ю. В., Свєчнікова, О. М., & ін. (2003). Практикум з аналітичної хімії: Навч. посіб. Вид-во НФАУ; Золоті сторінки. 240
108. Студеняк, Я. І., Воронич, О. Г., Сухарева, О. Ю., & ін. (2014). Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу. Вид-во УжНУ "Говерла". 129
109. Tang, D., Han, W., Li, P., Miao, X., & Zhong, J. (2011). CO₂ biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO₂ levels. *Bioresource Technology*, 102(3), 3071–3076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.071>
110. Basu, S., Roy, A. S., Ghoshal, A. K., & Mohanty, K. (2015). Operational strategies for maximizing CO₂ utilization efficiency by the novel microalga *Scenedesmus obliquus* SA1 cultivated in lab scale photobioreactor. *Algal Research*, 12, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.09.006>
111. Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>
112. Поштаренко, А. В. (2014). Пригнічення росту культури дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* за допомогою надвисокочастотного електромагнітного випромінювання. Проблеми екологічної біотехнології,(2). http://nbuv.gov.ua/UJRN/peb_2014_2_14
113. Клап, Я. А., Яремкевич, О. С., Червецова, В. Г., Заярнюк, Н. Л., & Новіков, В. П. (2016). Дослідження впливу електромагнітних, постійних магнітних та акустичних полів на мікроорганізми. Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування, (841), 253–258.
114. Дячок, В. В., Мандрик, С. Т., & Гуглич, С. І. (2018). Вивчення впливу електромагнітного випромінювання на приріст хлорофілсинтезуючих мікроводоростей. *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 1(2), 124–131. <https://doi.org/10.23939/ctas2018.02.124>

115. 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. <https://doi.org/10.23939/chcht11.01.111>

116. Дячок, В. В., Гуглич, С. І., Катишева, В. В., & Мандрик, С. Т. (2018, Вересень 26-29). Вивчення факторів впливу на процес поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікроводоростями типу *chlorella*. 5th International Congress «Sustainable Development: Environmental Protection. Energy Saving. Sustainable Environmental Management», Львів, Україна.

117. Chakravarty, S., & Mallick, N. (2022). Carbon dioxide mitigation and biodiesel production by a marine microalga under mixotrophic mode by using transesterification by-product crude glycerol: A synergy of biofuels and waste valorization. *Environmental Technology & Innovation*, 27, 102457. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102457>

118. Дячок, В. В., Гуглич, С. І., Катишева, В. В., & Мандрик, С. Т. (2017). Поглинання вуглекислого газу із суміші повітря з діоксидом сірки. *Наукові праці ОНАХТ*, 81(1), 59–65.

119. Bailón Allegue, L., & Hinge, J. (2014). Biogas upgrading Evaluation of methods for H₂S removal. Danish Technological Institute. 1-31.

120. Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 267–283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>

121. Dyachok, V., Huhlych, S., Katysheva, V. V., & Mandryk, S. T. (2021). About the Optimal Ratio Inhibitor and Activators of Carbon Dioxide Sorption Process by Using Chlorophyll-synthesizing *Chlorella* microalgae. *Journal of Ecological Engineering*, 22(5), 26–31. <https://doi.org/10.12911/22998993/135987>

122. Dyachok, V., Huhlych, S., Katysheva, V. V., & Mandryk, S. T. (2017). Absorption of carbon dioxide from a mixture of air with sulfur dioxide (in Ukrainian). *Naukovi Pratsi Onakht*, 81(1), 59-65.

123. Dyachok, V. V., Mandryk, S. T., Huhlych, S. I., & Slyvka, M. M. (2020). Study on the impact of activators in the presence of an inhibitor on the dynamics of carbon dioxide absorption by chlorophyll-synthesizing microalgae. *Journal of Ecological Engineering*, 21(5), 189–196. <https://doi.org/10.12911/22998993/120132>
124. Chlorella.jimdo.com. (2020). Хлорела в очищенні стічних вод. <https://hlorella.jimdo.com/>
125. Manakov M.N., Pobedimskiy D.H. (1990). Theoretical bases technology of microbiological productions technology (in Ukrainian). *Ahropromisdat*, 272.
126. Дячок, В. В., Мандрик, С. Т., Катишева, В. В., & Гуглич, С. І. (2018). Дослідження впливу оксидів нітрогену на швидкість поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями у водному середовищі. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» серія: «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*, (886), 171–176.
127. Дячок, В. В., Мандрик, С. Т., & Гуглич, С. І. (2019). Дослідження впливу оксиду фосфору на ефективність поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями. *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 2(2), 142–147. <https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.142>
128. Дячок, В. В., & Мандрик, С. Т. (2019). Вплив оксидів азоту на динаміку поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікрободоростями за присутності оксиду сульфуру. *Науковий вісник НЛТУ України*, 29(9), 46–49. <https://doi.org/10.36930/40290908>
129. Васишин, Р. Д. (2013). Енергетика лісових екосистем: основні напрями та тенденції наукових досліджень. *Науковий вісник НЛТУ України*, 23(2), 31–36.
130. Лакида, П. І., Васишин, Р. Д., Лашенко, А. Г., Терентьєв, А. Ю., & ін. (2011). Нормативи оцінки компонентів надземної фітомаси дерев головних лісотвірних порід України: довідник. *ЕКО-інформ*. 192.

131. Гелету́ха, Г. Г., & Же́лєзна, Т. А. (2012). Сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики України. *Промислова теплотехніка*, 34(3), 73–79.
132. Івахів, В. (2012, грудень). Енергетична верба як рішення для малих міст України. *Українська енергетика*.12.
133. Kang, K., Papari, S., Bamdad, H., Nanda, S., Dalai, A. K., & Berruti, F. (2021). Algae as a bioresource for clean fuels, carbon fixation and wastewater reclamation. In A. K. Dalai, V. V. Goud, S. Nanda, & V. B. Borugadda (Eds.), *Algal Biorefinery: Developments, Challenges and Opportunities*. 1–23.
134. Yadav, P., Reddy, S. N., & Nanda, S. (2019). Cultivation and conversion of algae for wastewater treatment and biofuel production. In S. Nanda, P. K. Sarangi, & D. V. N. Vo (Eds.), *Fuel Processing and Energy Utilization* (pp. 159–175). CRC Press.
135. Zhu, Z., Jiang, J., & Fa, Y. (2020). Overcoming the biological contamination in microalgae and cyanobacteria mass cultivations for photosynthetic biofuel production. *Molecules*, 25(22), 5220. <https://doi.org/10.3390/molecules25225220>
136. Hans, N., Pattnaik, F., Malik, A., Nanda, S., Kumar, V., Dalai, A. K., & Naik, S. (2021). Algal-derived physiologically active nutraceuticals: Dietary supplements, vitamins, carotenoids, fatty acids and other novel products. In A. K. Dalai, V. V. Goud, S. Nanda, & V. B. Borugadda (Eds.), *Algal Biorefinery: Developments, Challenges and Opportunities*. 197–230.
137. Burlacot, A., Dao, O., Auroy, P., Cuiné, S., Li-Beisson, Y., & Peltier, G. (2022). Alternative photosynthesis pathways drive the algal CO₂-concentrating mechanism. *Nature*, 605(7909), 366–371. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04719-z>
138. Viswanaathan, S., Perumal, P. K., & Sundaram, S. (2022). Integrated approach for carbon sequestration and wastewater treatment using algal–bacterial consortia: Opportunities and challenges. *Sustainability*, 14(3), 1075. <https://doi.org/10.3390/su14031075>

139. Jha, S., Okolie, J. A., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2022). A review of biomass resources and thermochemical conversion technologies. *Chemical Engineering & Technology*, 45(5), 791–799. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100649>
140. Jha, S., Nanda, S., Acharya, B., & Dalai, A. K. (2022). A review of thermochemical conversion of waste biomass to biofuels. *Energies*, 15(17), 6352. <https://doi.org/10.3390/en15176352>
141. Napan, K., Teng, L., Quinn, J. C., & Wood, B. D. (2015). Impact of heavy metals from flue gas integration with microalgae production. *Algal Research*, 8, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.12.005>
142. Chou, H. H., Su, H. Y., Song, X. D., Chow, T. J., Chen, C. Y., Chang, J. S., & Lee, T. M. (2019). Isolation and characterization of *Chlorella* sp. mutants with enhanced thermo- and CO₂ tolerances for CO₂ sequestration and utilization of flue gases. *Biotechnology for Biofuels*, 12(1), 251. <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1593-7>
143. Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F., & Kozinski, J. A. (2016). Biochar as an exceptional bioresource for energy, agronomy, carbon sequestration, activated carbon and specialty materials. *Waste and Biomass Valorization*, 7(2), 201–235. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z>
144. Masoumi, S., Borugadda, V. B., Nanda, S., & Dalai, A. K. (2021). Hydrochar: A review on its production technologies and applications. *Catalysts*, 11(8), 939. <https://doi.org/10.3390/catal11080939>
145. Kang, K., Nanda, S., & Hu, Y. (2022). Current trends in biochar application for catalytic conversion of biomass to biofuels. *Catalysis Today*, 404, 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.06.003>
146. NASA. (2022). The Effects of Climate Change. Global Climate Change. Retrieved August 25, 2022, from <https://climate.nasa.gov/effects/>
147. Raza, A., Gholami, R., Rezaee, R., Rasouli, V., & Rabiei, M. (2019). Significant aspects of carbon capture and storage—A review. *Petroleum*, 5(4), 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.12.007>

148. United Nations Climate Change Conference (COP26). (2022). COP26 Goals. Retrieved August 24, 2022, from <https://ukcop26.org/cop26-goals/>

149. United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2022). Global Greenhouse Gas Emissions Data. Retrieved July 28, 2022, from <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>

150. Gerlach, T. (2011). Volcanic versus anthropogenic carbon dioxide. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 92(24), 201–202. <https://doi.org/10.1029/2011EO240001>

151. National Oceanic & Atmospheric Administration (NOAA), Global Monitoring Laboratory. (2023). Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Retrieved January 16, 2023, from https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/gl_trend.html

152. Hale, I., Hale, D., Howard, C., & Bell, W. (2014). Time to divest from the fossil-fuel industry. *CMAJ : Canadian Medical Association Journal*, 186(13), 960. <https://doi.org/10.1503/cmaj.140941>

153. Дячок, В. В., & Катишева, В. І. (2018). Встановлення виду інгібування біохімічного процесу поглинання вуглекислого газу. *Науковий вісник НЛТУ України*, 28(5), 61–64. <https://doi.org/10.15421/40280511>

154. Kochubey, V. V., Yalchko, Y., Hnatyshyn, Y., Dzyadevych, S. V., & Zaikov, G. E. (2015). Investigation of Thermal Power Characteristics of Wood Pulp. In A. K. Haghi, G. E. Zaikov, & A. R. Khosropour (Eds.), *The Chemistry and Physics of Engineering Materials: Vol. 1. Modern Analytical Methodologies* (pp. 171–178). Apple Academic Press.

155. Цапко, Ю. В. (2011). Дослідження кінетичних параметрів під час піролізу вогнезахищеної деревини з використанням просочувальних агентів. *Пожежна безпека*, (19), 163–169.

156. Dyachok, V. V., Mandryk, S. T., Huhlych, S. I., & Vronska, N. Yu. (2020). Application of the chlorella type microalgae for the wastewater treatment. In *Water supply and wastewater disposal: Designing, Construction, Operation and Monitoring* (pp. 63–74). Politechnika Lubelska.

ДОДАТКИ

Додаток 1

«Затверджую»
 Директор ТзОВ «Компанія «Центр ЛТД»
 «Центр ЛТД»
 Олег БОТА
 « 25 » 02 2025р.

АКТ

передачі матеріалів дисертаційної роботи Соломії МАНДРИК
 "Підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом
 знешкодження техногенного забруднення біологічним методом"
 ТзОВ «Компанії «Центр ЛТД»

Цим актом стверджується, що Соломією МАНДРИК передано ТзОВ «Компанії «Центр ЛТД» результати її дисертації «Підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження техногенного забруднення біологічним методом». В дисертації вирішено важливе науково-практичне завдання - підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження техногенних забруднень біологічними методами. Запропоновано спосіб очищення промислових газових викидів за участі мікроводоростей *Chlorella vulgaris* від парникових газів, таких як, вуглекислий газ CO_2 , диоксиду сульфуру SO_2 , оксидів нітрогену N_xO_y , оксиду фосфору P_2O_5 . Запропоновано спосіб застосування високочастотного електромагнітного випромінювання мікроводоростями *Chlorella vulgaris* для створення умов ефективного поглинання парникових газів. Експериментально встановлено оптимальне співвідношення концентрацій CO_2 , SO_2 , N_xO_y , P_2O_5 , яке забезпечить поглинання найбільш поширених парникових газів та збільшить ефективність очищення промислових викидів, тим самим дозволить досягати підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем. Інформація, приведена у дисертації, є корисною для ТзОВ «Компанії «Центр ЛТД».

Від ТзОВ «Компанія «Центр ЛТД»»



Директор
 Олег БОТА

Інженер - лаборант
 Оксана МАНДЗЮК

Від Національного університету
 «Львівська політехніка»

Зав.кафедри ЕЗП, д.т.н., проф.

Мирослав МАЛЬОВАНІЙ

Аспірант

Соломія МАНДРИК

Додаток 2



Проректор
з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Олег ДАВИДЧАК

02 2025р.

А К Т

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок, одержаних при виконанні дисертаційної роботи
" Підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження
техногенного забруднення біологічним методом " Соломії МАНДРИК

Комісія у складі:

- голова науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола,
к.е.н., доц. Тетяна ДАНЬКО,
- зав. каф. ЕЗП, д.т.н., проф. Мирослав МАЛЬОВАНИЙ,
- д.т.н., проф. Ярослав ГУМНИЦЬКИЙ,
- д.т.н., проф. Василь ДЯЧОК

цей акт підтверджує, що основні положення та результати дисертації "Підвищення рівня екологічної безпеки антропоєкосистем шляхом знешкодження техногенного забруднення біологічним методом" Соломії МАНДРИК на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю Е2 Екологія, використовуються ;

1. У програмі лекційного курсу «Технологічні процеси охорони навколишнього середовища», для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти Е2 Екологія.

2. У дисципліні «Екологія людини» методичні вказівки для виконання лабораторної роботи «Вплив мікрохвильового електромагнітного випромінювання на хлорофілсинтезуючі мікроводорості Chlorella» для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти Е2 Екологія .

Голова НМР ІСТР
К.е.н., доц.

Тетяна ДАНЬКО

Члени комісії:

зав.каф.ЕЗП, д.т.н., проф.

д.т.н., проф.

д.т.н., проф.

Мирослав МАЛЬОВАНИЙ

Ярослав ГУМНИЦЬКИЙ

Василь ДЯЧОК

Додаток 3

Таблиця 1.

Фактори що впливають на поглинання CO₂ мікроводоростями

Ефективність біофіксації CO ₂ різними видами мікроводоростей у різних експериментальних умовах								
Види	CO ₂ %	Швидкість аерації	Швидкість біофіксації CO ₂	Температура (°C)	Початковий рН	Живильне середовище	Виробництво біомаси	Посилання
Chlorella vulgaris ESP-31 (дикий тип)	Змодельований димовий газ що містить 25%CO ₂	0,1vvm	53,35 мл/л/день	40	7,4	BG-11	0,15г/л	[119]
Chlorella vulgaris ESP-31 (мутант283)	Змодельований димовий газ що містить 25%CO ₂	0,1vvm	272,06 мл/л/день	40	7,4	BG-11	0,78 г/л	[119]
Chlorella vulgaris ESP-31 (мутант359)	Змодельований димовий газ що містить 25%CO ₂	0,1vvm	194,03 мл/л/день	40	7,4	BG-11	0,64 г/л	[119]
Chlorella vulgaris P12	2% змішаного з повітрям	0,4 vvm	1,5 мл/л/день	30	7	Синтетичне середовище	6,90 г/л	[120]
Chlorella vulgaris P12	6% змішаного з повітрям	0,4 vvm	2,29 мл/л/день	30	7	Синтетичне середовище	10 г/л	[120]
Chlorella vulgaris P12	10% змішаного з повітрям	0,4 vvm	1,93 мл/л/день	30	7	Синтетичне середовище	8,60 г/л	[120]
Chlorella sp.	Що містить димовий газ 10% CO ₂	0,5 vvm	261 мл/л/день	28	8,1	Побутові стічні води+відходи птахівництва	1,20 г/л	[121]
Chlorella vulgaris (ISC - 23)	6% змішаного з повітрям	0,5 vvm	3,222 мл/л/день	27	7,4	BG-11	14,30 г/л	[123]
Chlorella sp. LAMB-31 (CO ₂ високотолерантний штам	40% змішаного з повітрям	-	0,144 мл/л/день	26	6	BG-11	-1 г/л	[124]
Chlorella sp. LAMB-122 (CO ₂ не високотолерантний штам	40% змішаного з повітрям	-	0,017 мл/л/день	26	6	BG-11	-0,32 г/л	[124]
Chlorella sp. C-1 (контрольний набір)	Навколишнє повітря	0,5 vvm	0,357 мл/л/день	30	7,8	3N-BBM	1,22 г/л	[125]

Chlorella sp. E-1 (експериментальний набір)	Що містить димовий газ 10% CO ₂	0,5 vvm	0,469 мл/л/день	30	7,8	3N-BBM	1,69 г/л	[125]
---	--	---------	--------------------	----	-----	--------	----------	-------