

**ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ
НА РІСТ МІКРОВОДОРОСТЕЙ *CHLORELLA VULGARIS***

А. Вдовиченко*, Н. Голуб

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна
e-mail: avecobt@gmail.com*

Щорічне зростання антропогенного впливу на довкілля, зокрема, збільшення кількості газових викидів, призводить до необхідності їхньої утилізації. Перспективним рішенням цієї проблеми може бути використання мікроводоростей для поглинання вуглекислого газу й оксидів нітрогену та сульфуру. Актуальним є визначення умов культивування для подальшого встановлення раціональних параметрів утилізації газових викидів, що дасть змогу підвищити рентабельність процесу, знизити забруднення навколишнього середовища й отримати біомасу для подальшого застосування. Мета роботи - проаналізувати дослідження впливу компонентів газових викидів на ріст і розвиток мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Завдання - визначити вплив оксидів карбону, нітрогену, сульфуру та газових викидів на ріст і розвиток мікроводоростей *Chlorella vulgaris*. Розглянуто типовий склад газових викидів вугільної теплоелектростанції, основу якого становлять водяна пара, оксиди карбону, нітрогену, сульфуру, що можуть засвоюватися клітинами мікроводоростей. Діоксид карбону в цій суміші становить 12±2 %, що є раціональною концентрацією для вирощування біомаси адаптованих штамів. Однак під час подачі підвищеної концентрації CO₂ до культурального середовища необхідно стабілізувати рН, оскільки підвищення вмісту вуглекислого газу в культуральному середовищі призводить до закиснення, тоді як споживання CO₂ мікроводоростями у процесі фотосинтезу підвищує значення рН. Визначено, що оксиди нітрогену, основну частину яких становить NO, в концентраціях до 100 ppm сприяють накопиченню біомаси і синтезу корисних речовин у клітинах. Необхідно зменшити концентрацію оксидів сульфуру до 60–100 ppm і уникнути їхнього поступового накопичення, оскільки це призводить до закиснення середовища та загибелі клітин. За використання *Chlorella vulgaris* для очищення біогазу від CO₂ та H₂S вміст гідрогенсульфуру не має перевищувати 100 ppm. Це допоможе усунути його інгібуючу дію на ріст клітин.

Ключові слова: газові викиди, мікроводорості, біосеквестрація, *Chlorella vulgaris*

Застосування мікроводоростей стає з кожним роком більш поширеним. Одним із призначень є утилізація газових викидів, оскільки вони мають потребу в таких компонентах поживного середовища, як карбон, нітроген і сульфур. Використання водоростей має низку переваг порівняно з іншими методами утилізації діоксиду карбону, в тому числі й біологічними: висока фотосинтетична активність, висока ефективність за низьких концентрацій CO₂, більша швидкість секвестрації та можливість утилізації оксидів нітрогену й сульфуру, порівняно з вищими рослинами [6, 37, 51]. Актуальним завданням є визначити умови утилізації оксидів карбону, нітрогену, сульфуру за використання *Chlorella*

vulgaris. Метою є проаналізувати дослідження впливу газових викидів і їхніх компонентів на продукування біомаси мікробіодоростей.

Передумови використання *Chlorella vulgaris*

Мікробіодорості *Chlorella vulgaris* є активними продуцентами білків, вуглеводів, ліпідів, у тому числі поліненасичених жирних кислот, пігментів, вітамінів та інших біологічно активних речовин [15, 41], що використовуються в сільському господарстві, фармацевтичній і харчовій промисловості, для виробництва біодизельного палива та біогазу [3, 12]. Вони здатні очищувати стічні води від нітратної, нітратної, амонійної форм нітрогену, від фосфатів [1, 5, 23], важких металів [14], стійкі до підвищеного вмісту NaCl у середовищі [51] та до забруднення нафтопродуктами (до 40 г/л) [1, 5], здатні адсорбувати токсичні відходи, наприклад, трихлоретилен [42].

Мікробіодорості використовують природне сонячне світло як енергію для ефективної фіксації CO₂ і продуктивного фотосинтезу, які в 10–50 разів перевищує продуктивність вищих рослин [8, 49, 51]. Рациональними умовами для вирощування *Chlorella vulgaris* є: температура 30±5 °С, інтенсивність освітлення 2500–5000 Люкс, рН 8,2–8,7, фотоперіод (режим світло / темрява) – від 16/8 до 24/0 год [22]. На хімічний склад мікробіодоростей впливає інтенсивність освітлення, температура і доступність поживних речовин [33]. Наприклад, за малої кількості джерел нітрогену в середовищі мікробіодорості активніше продукують запасні речовини – вуглеводи та ліпіди [15, 23, 31], низька концентрація CO₂ пригнічує синтез жирних кислот, тоді як висока сприяє їхньому накопиченню, незважаючи на гальмування десатурації та подовження вуглецевого ланцюга [51]. Було досліджено вихідну щільність клітин: у діапазоні від 1,775 × 10⁴ до 10⁵ клітин/мл або 0,15 г/л для продуктивного поглинання газових викидів [32, 48].-

Необхідні для життєдіяльності речовини засвоюються клітинами у формі іонів неорганічних солей, що містять макро- та мікроелементи [13]. Зазвичай карбон надходить у вигляді діоксиду, нітроген – у вигляді аніона NO₃⁻ або катіона NH₄⁺, фосфор і сульфур – у вигляді аніонів PO₄³⁻ і SO₄²⁻, метали – у формі катіонів K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ [7]. Як джерела карбону та нітрогену можна використовувати газові викиди, які виділяються внаслідок спалювання палива в котлах теплоелектростанцій чи виробничих процесів [47, 51], оскільки до основних компонентів таких газів належать водяна пара, оксиди карбону, нітрогену, сульфур [11]. За умови їх використання необхідно враховувати температуру та концентрацію складових компонентів [44].

Діоксид карбону

Найважливішим компонентом мінерального живлення є неорганічний карбон, який можна подавати до культурального середовища за допомогою барботування повітрям із додаванням вуглекислого газу [13], оскільки дифузія CO₂ з атмосфери у водний розчин відбувається повільно через низький вміст діоксиду карбону в повітрі та високий поверхневий натяг води [45]. Обмежувальним чинником фіксації діоксиду карбону мікробіодоростями, як правило, є масообмін CO₂, і, загалом, зростання його концентрації також призводить до посилення масообміну. Проте надлишок вуглекислого газу в культуральному середовищі призводить до його закиснення. Споживання CO₂ мікробіодоростями у процесі фотосинтезу знижує кислотність. Усе це комплексно впливає на швидкість приросту біомаси мікробіодоростей. Під час розчинення CO₂ у водному розчині з рН < 6 основним шляхом переведення його в розчин є пряма гідратація з утворенням вугільної кислоти, при рН від 6 до 10 домінуючою сполукою є бікарбонат [38]. Гідроксид-іони транспортуються за межі клітини під час фотосинтезу. Інші механізми підвищення

pH зумовлені активністю ферменту рибулози-1,5-бісфосфат-карбоксилази, що зростає за вищих значень pH. У процесі подачі підвищеної концентрації CO₂ до культурального середовища слід підбирати оптимальний для росту мікроводоростей лужно-кислотний баланс [38].

Мікроводорості мають здатність споживати CO₂ з повітря з низькою концентрацією (0,03–0,06 %) або з високою концентрацією CO₂ від стаціонарних джерел (10–20 %, у деяких дослідах, таких як вугільні електростанції – до 50 %) [43, 47], а також неорганічний і органічний Карбон у стічних водах [51]. Для визначення максимальної швидкості фіксації діоксиду карбону за допомогою *Chlorella vulgaris* досліджено її культивування за різних концентрацій CO₂ (від 2 % до 10 %) та швидкості аерації (від 0,1 до 0,7 об./об.). Встановлено, що максимум фіксації CO₂ (2,22 г/л на добу) отримано за використання 6,5 % CO₂ та швидкості аерації 0,5 об./об. після 7-ми діб культивування за 30 °С. За таких умов істотних відмінностей у біохімічному складі клітин мікроводоростей не спостерігали [9]. У роботах [36, 41] показано, що допустима концентрація вуглекислого газу може варіювати від 14 до 100 %, хоча максимальний приріст спостерігали за концентрації 10 %. Для досягнення високої швидкості фіксації CO₂ з димових газів необхідні мікроводорості з високою толерантністю до них, саме тому увага приділена *Chlorella vulgaris* як одному з можливих видів [49].

Концентрація CO₂ в димових газах різниться залежно від виду виробництва і становить від 3 до 25 % загального об'єму газових викидів [11, 49]. Зокрема, під час спалювання природного газу цей показник сягає 5–6 % CO₂ [49], а для вугільної електростанції – 13–14 % [43, 44], типовий склад димових газів наведено у табл. 1 [26].

Таблиця 1

Типові параметри димових газів вугільної ТЕС [26]

Параметр	Показник
Температура	160–180 °С
Тиск	101,325кПа
H ₂ O	20–23 об. %
CO ₂	10–11 об. % (вологий) 12,5–14,5 об. %, 245–285 г/м ³ (сухий)
O ₂	4,5–5 об. % (вологий) 5–6,5 об. %, 71–93 г/м ³ (сухий)
SO ₂	0,012–0,02 об. % (вологий) 0,26–0,46 г/м ³ (сухий)
NO _x (до 99% – NO, решта – NO ₂ , N ₂ O)	0,015–0,025 об. % (вологий), 0,24–0,41 г/м ³ (сухий)

Найпоширенішим методом утилізації CO₂ з димових газів є поглинання/адсорбція на основі використання розчинів алканоламінів – моноетаноламінів або діетаноламінів та ін. [19, 38]. Деякі дослідники пропонують використовувати методики, засновані на використанні розчину карбонатів натрію, калію і карбоангідрази [40], або амонію [19] для утилізації CO₂ з димових газів і мембранного видалення діоксиду карбону з повітря [39] з подальшим його використанням мікроводоростями. Перевага таких методів – легкість масштабування та концентрування вуглекислоти. Але такі методи мають високу енергоємність і, як наслідок, призводять до здорожчання технологічного процесу порівняно зі звичайним вирощуванням за використання концентрованого CO₂ [19, 49]. До того ж, для прогресивного росту і розвитку мікроводоростей *Chlorella vulgaris* необхідні

раціональні концентрації CO_2 , оскільки в разі перевищення порогового рівня приріст біомаси буде уповільнюватись. У роботі [25] показано, що за 10 % діоксиду карбону ріст мікроводоростей гальмується, за 15 % – приріст повністю інгібується на 4-й день культивування. За використання даних методів пропонують використовувати штами культур, які зростають за лужних умов [40]. Оскільки підвищений вміст CO_2 призводить до закиснення середовища, то використання таких мікроводоростей є проблемним.

Згідно з висновками [45], швидкість поглинання діоксиду карбону клітинами мікроводоростей залежить від: швидкості аерації, концентрації CO_2 , спектру й інтенсивності освітлення, щільності клітин, рН, температури, фотоперіоду, типу, розміру і поверхневої площі реактора, вмісту поживних речовин, часу перебування газу в середовищі, часу змішування та балансу $\text{CO}_2 - \text{O}_2$. Зависока концентрація вуглекислого газу може знижувати ефективність фотосистеми II і погіршувати активність карбоангідрази внаслідок закиснення середовища [24, 45]. Підвищення рівня CO_2 знижує рН середовища з 6,8 (без додавання CO_2) до 5,2 (за обробки 60 % CO_2) [36]. Якщо зниження рН середовища не критичне, то з часом відбувається стабілізація рН унаслідок споживання кислих газів і накопичення біомаси мікроводоростей [24, 36]. Найбільший приріст біомаси відбувається за умов концентрації CO_2 в газовій суміші 1–10 %, проте інтенсивна короткочасна дія, навіть за концентрації 5 %, має токсичний вплив [24].

На ріст і розвиток мікроводоростей за підвищеного вмісту CO_2 впливає попередня адаптація культури [17, 22, 48]. Виявлено, що коли культуру *Chlorella vulgaris* витримувати в умовах надходження повітря, то за зміни умов середовища на барботування з 15 % (об./об.) додаткового CO_2 приріст біомаси був нижчим на 5 %. У разі культивування з барботуванням повітрям з додаванням 5 % CO_2 приріст біомаси був вищим на 13 % на середовищі, що містить 15 % додаткового CO_2 , порівняно з вихідною культурою (5 % CO_2) [35, 50].

У роботах [25, 51] спостерігали приріст біомаси в деяких штамів *Chlorella vulgaris* за використання 20 % CO_2 . При цьому кращу толерантність виявляли мікроводорості, взяті зі стічних вод [25], у той час як інші штами потребували поступового нарощування концентрації діоксиду карбону від 2 до 20 % для адаптації культури до високих концентрацій [51]. Дослідники появу толерантності до високих концентрацій CO_2 пов'язують із пластохіноном А, який посилює активність фотосистеми I, запобігаючи фотоінгібуванню фотосистеми II [25]. Механізм інгібування, пов'язаний із низьким рН, можна пояснити тим, що активність фотосистеми I зростає за збільшення кількості електронів, що використовуються під час фотофосфорилування для виробництва АТФ [24]. Таким чином, більша кількість АТФ буде внесена в іонний насос для підтримки концентрації H^+ та стабільності рН. Виходячи з цього, автори [25] роблять висновок, що толерантність до високої концентрації CO_2 призводить до пригнічення фотосинтезу, і це підтверджується збільшенням кількості вакуолей [24].

Було зазначено [11], що *Chlorella* має більшу потужність видалення вуглекислого газу і нижчу продуктивність за низьких концентрацій CO_2 та зворотні показники – за високих. Раціональна концентрація CO_2 для максимального приросту біомаси і для його повної утилізації має становити близько 5 % [10, 48]. При цьому ефективність приросту за використання вуглекислого газу була на 46 % більша (0,314 г/л на добу) від контрольного зразка (0,214 г/л на добу), де застосовувалося повітря, за використання димових газів – на 26 % (0,273 г/л на добу). Показники фіксації CO_2 в цих випадках були аналогічні. За використання первинного димового газу приріст був менший на 11 % (0,191 г/л на добу)

щодо контролю. При цьому синтез вуглеводів подвоївся, а ліпідів – зменшився у 3,5 разу (для порівняння – за використання 5 % суміші газів вміст вуглеводів зріс в 1,5 разу, а ліпідів – зменшився удвічі) [48].

У табл. 2 наведено вплив різних концентрацій і умов подачі вуглекислого газу на приріст біомаси *Chlorella*. Як бачимо з відомих параметрів, найбільш сприятливим є вміст CO₂ на рівні 5–10 %, що підтверджує наведені вище дані. Проте варто уточнювати загальний час подачі газової суміші в культуральне середовище, його періодичність і залежність періодичності подачі суміші повітря з CO₂ від його концентрації.

Використання мікроводоростей *Chlorella* виявилось ефективним для очищення біогазу від вуглекислого газу [18, 27], оскільки високий вміст метану не чинив значної згубної дії на приріст біомаси (рис. 1). Проте застосування такого методу потребує попереднього очищення біогазу від сірководню або зменшення концентрації H₂S < 100 ppm, оскільки вищі концентрації призводять до зменшення приросту біомаси (рис. 2) [27]. Також необхідно регулювати інтенсивність освітлення і тривалість фотоперіоду на різних стадіях культивування [18].

Досліджено [46] здатність *Acutodesmus obliquus* споживати як діоксид карбону, так і сірководень з біогазу (склад якого 29,5 % CO₂, 0,5 % H₂S і 70 % CH₄). Утилізовано 97 і 98 % відповідно, за концентрації розчиненого кисню 8,1±1,1 мг-O₂/л і рН 10,7, за якого зростає розчинність кислих газів.

Розглянуті дослідження свідчать, що мікроводорості *Chlorella* доцільно застосовувати для біосеквстрації газових викидів різного походження, оскільки вони здатні ефективно утилізувати діоксид карбону в концентраціях 1–10 %. Використання адаптованих штамів мінімізує ефект інгібування за підвищених концентрацій (10–20 %) CO₂.

Таблиця 2

Вплив вуглекислого газу на приріст біомаси *Chlorella* sp.

№	Вміст CO ₂ , %	Початкова концентрація клітин, г/л	Умови подачі газових викидів		Робочий об'єм реактора, л	Приріст біомаси, г/л·д.	Штам	Посилання
			Швидкість подачі, об./об.·хв.	Час подачі, хв./д.				
1	0,03	0,15	0,5	1440	0,5	0,214	<i>Chlorella</i> sp.	[48]
2	2,5	0,15	0,5	720	0,5	0,242	<i>Chlorella</i> sp.	[48]
3	4	–	0,0007	–	1,4	0,47	<i>Chlorella vulgaris</i>	[38]
4	5	1	0,25	–	4	0,2	<i>Chlorella</i> sp. NTCU2	[38]
5	5	2	0,5	–	40	–	<i>Chlorella</i> sp MT-7	[38]
6	5	2	0,5	–	40	–	<i>Chlorella</i> sp MT-15	[38]
7	5	0,15	0,5	720	0,5	0,314	<i>Chlorella</i> sp.	[48]
8	7,5	0,15	0,5	720	0,5	0,295	<i>Chlorella</i> sp.	[48]
9	10	0,15	0,5	720	0,5	0,271	<i>Chlorella</i> sp.	[48]
10	10	0,042	0,0125	90-120	30	0,07-0,1	<i>Chlorella</i> sp.	[47]
11	10	16	0,5 л/хв	–	–	0,43	<i>Chlorella</i> sp.	[38]
12	10–13	–	0,83	–	0,3	2,5	<i>Chlorella vulgaris</i>	[49]
13	23–27	–	0,2	–	1	0,528	<i>Chlorella</i> sp. MTF-15	[49]

Діоксид сульфуру

Розчинений SO₂ утворює бісульфіт, який далі перетворюється на сульфїт (SO₃²⁻) і сульфат (SO₄²⁻). Незважаючи на те, що концентрація SO_x в димових газах невелика, його

аккумуляція протягом певного періоду призводить до зниження рН і посилення токсичності бісульфіту, який здатен пошкоджувати пігменти і білки, тому використання газів, що містять більше 60 ppm SO_2 , радять уникати [24, 45]. Використання вуглекислого газу водоростями повністю інгібується за зниження рН і, як наслідок, відбувається пригнічення фотосинтезу за концентрації SO_2 200 ppm і більше [24]. Перевищення порогового рівня оксиду сульфуру призводить до зниження рН культурального середовища до 3–4 і, відповідно, до загибелі водоростей [13, 49].

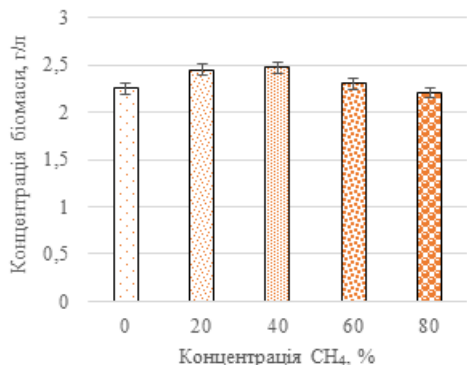


Рис. 1. Вплив вмісту метану в біогазі на вміст біомаси мікробіодоростей [27]

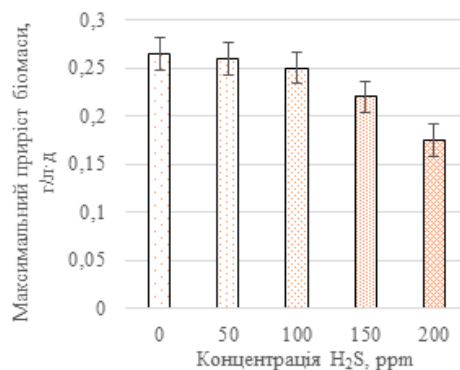


Рис. 2. Залежність максимального приросту біомаси від концентрації сірководню [27]

Було доведено зворотне інгібування діоксидом сульфуру процесу поглинання вуглекислого газу хлорофілсинтезуючими мікробіодоростями типу *Chlorella*. Встановлено допустимі концентрації SO_2 (0,45 ppm), що не впливають на процес фотосинтезу. SO_2 призводить до зменшення рН нижче 4 у середовищі лише через 20 год за концентрації діоксиду сульфуру 400 ppm [2, 4, 34, 49]. Для утримання нейтральних показників рН [11, 24] пропонується додавання розчинів лугу. Проте за таких умов відбувається інгібування росту мікробіодоростей [45]. Окиснення бісульфіту киснем, наявним у димових газах в невеликих концентраціях, може допомогти зменшити його токсичність. Але цей шлях може призвести до утворення високоокиснювальних продуктів, які викликають переокиснення ліпідів у мембрані та пошкодження хлорофілу. Було також зазначено, що за високої щільності клітин (близько 0,5 г/л) токсична дія оксидів сульфуру зменшується [45].

Оксиди нітрогену

NO за стандартних умов є малорозчинним у воді, проте згодом окислюється до NO_2^- і поглинається мікробіодоростями клітини шляхом прямої дифузії [49]. Водорості можуть ефективно рости, поглинаючи NO_x (5–10 % NO_2 і 90–95 % NO) під час стаціонарної фази росту [24, 34]. Однак додавання до культурального середовища NO та NO_2 на початкових стадіях культивування фактично інгібує ріст. Цю проблему пропонується вирішити шляхом додавання хелатних комплексів, здатних зв'язувати NO [11, 45, 49]. Проте можлива деактивація хелатів киснем повітря чи тривалою дією сонячного світла [45].

Встановлено явище активації поглинання вуглекислого газу внаслідок дії оксидів нітрогену: зі зростанням концентрації NO_3^- до 18 мг/м³ збільшується приріст клітин мікробіодоростей [21]. Визначено [46], що нітроген краще засвоюється в темновій фазі, збільшуючи при цьому вміст вуглеводів у біомасі в 1,7 разу. При цьому вміст кисню повинен бути більшим 2 % [24]. Застосування повітря з доданим 15 % CO_2 зумовлює поглинання до 96 % NO (за вихідної концентрації 100 ppm) [49].

Для усунення інгібуючого ефекту оксиду нітрогену (NO), який міститься у димових газах, його опромінювали ультрафіолетовими довжинами хвиль, пропускаючи крізь пероксид водню. Отриманий нітрат (NO_3^-) потім використовували як джерело нітрогену для мікроводоростей *Chlorella*. Пікова продуктивність біомаси при цьому зросла на 96,7 % (до 1,18 г/л за добу), порівняно з використанням стандартного поживного середовища Брістоля, за об'ємної концентрації поданого CO_2 15 % в обох випадках [16].

Газові викиди

У процесі культивування хлорели за використання стічних вод було використано димові гази [29, 30, 51]. Склад димових газів становив: 6 % CO_2 , 180 ppm SO_x та 250 ppm NO_x , за витрати 0,008 об./хв. У середовищі були наявні джерела органічного карбону, нітрогену, сульфуру та фосфору. Встановлено, що мікроводорості можуть зростати у стічних водах з високою врожайністю біомаси з утилізацією димових газів з видаленням із них до 50–70 % CO_2 , до 50–60 % NO_x та 45–60 % SO_x [29, 30, 51]. Було показано, що максимальна питома швидкість росту *C. vulgaris* становила 0,35 д⁻¹ за 0,038 % CO_2 (максимальна швидкість фіксації 14,26 мг CO_2 /л·д.) та 0,43 д⁻¹ за 10 % CO_2 (максимальна швидкість фіксації 85,72 мг CO_2 /л·д.). При цьому *C. vulgaris* показала хорошу ефективність видалення нітрогену і фосфору зі стічних вод за барботування 10 % CO_2 з коефіцієнтами видалення 96,12–99,61 %, а кількість утилізації сполук нітрогену досягала 41,86 мг/л за початкової концентрації 60 мг/л NH_4Cl протягом трьох тижнів [28]. *C. vulgaris* показала більш високу здатність до видалення амонію (більше 99 %) порівняно з видаленням нітратів (81,05 %) і фосфатів (87,95 %) [10].

За використання димових газів (10–13 % CO_2) мікроводорості фіксують на 48 % більше вуглекислого газу порівняно з контрольним зразком (11 % CO_2) [20]. Ці результати, на думку авторів, спричинені наявністю інших компонентів (NO_x та SO_x), які збільшують продуктивність біомаси мікроводоростей, а також кількістю розчиненого кисню в середовищі – 4 мг за використання газових викидів і 8 мг/л у контрольному варіанті. Газ подавали зі швидкістю 15 л/год на об'єм колони в 300 мл (внутрішній діаметр 36 мм, висота 500 мм), $t=30$ °С, інтенсивність освітлення 62 100 Люкс [20]. Одержані дані суперечать результатам роботи [48], де було показано перевагу чистого CO_2 над газовими викидами (рис. 3).

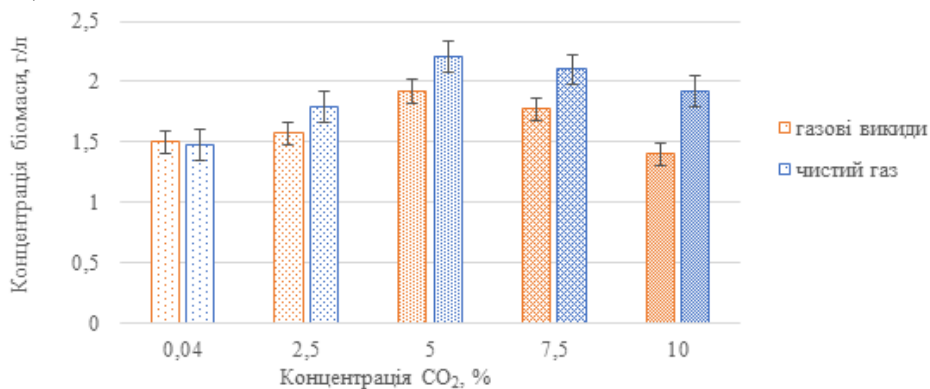


Рис. 3. Залежність концентрації біомаси на 6-ту добу від концентрації та джерела CO_2 [48]

Розбіжність одержаних даних приросту біомаси мікроводоростей за використання газових викидів (табл. 3) може бути обумовлена різними параметрами процесу та складом газових викидів.

Таблиця 3

Вплив газових викидів на приріст біомаси *Chlorella*

№	Початкова концентрація клітин, г/л	Умови подачі газових викидів, об./об.·хв.	Робочий об'єм реактора, л	Вміст CO ₂ , %	Вміст SO ₂ , %	Вміст NO _x , %	Приріст біомаси, г/л·д	Штам	Посилання
1	0,15	0,5	0,5	10±2	0,3	0,06	0,191	<i>Chlorella sp.</i>	[48]
2	0,15	0,5	0,5	7,5	0,225	0,045	0,258	<i>Chlorella sp.</i>	[48]
3	0,15	0,5	0,5	5	0,15	0,03	0,273	<i>Chlorella sp.</i>	[48]
4	0,15	0,5	0,5	2,5	0,075	0,015	0,228	<i>Chlorella sp.</i>	[48]
5	–	0,83	0,3	11	0,00034	0,013	2,5 (147%*)	<i>Chlorella vulgaris P12</i>	[20]
6	–	–	0,125	15	0,006 0,01 0,015	–	60%* 36,4%* 0%*	<i>Chlorella sp.</i> <i>KR-1</i>	[49]
7	–	–	1	25	0,008–0,009 0,0015–0,002 0,015–0,019	–	183%* 204%* 160%*	<i>Chlorella sp.</i>	[49]
8	–	–	–	50	1	3	0,95	<i>Chlorella sp.</i>	[19]
9	–	–	–	15	3	0	1	<i>Chlorella sp.</i>	[19]
10	–	–	–	20	–	–	0,7	<i>Chlorella sp.</i>	[19]
11	–	–	–	10	–	–	0,27	<i>Chlorella sp.</i>	[19]

Примітка: * – порівняно з контролем (за відсутності SO₂, NO₂)

Виходячи з даних, наведених вище, не можна дати однозначної відповіді стосовно впливу газових викидів на приріст біомаси *Chlorella*. Тому визначення раціональних параметрів для їхньої утилізації є завданням для подальших досліджень.

Показано, що на вихід біомаси мікроводоростей *Chlorella vulgaris* під час культивування їх за використання газових викидів впливають: початкова щільність клітин, концентрація оксидів у газовій суміші та їхнє співвідношення, рН середовища, умови подачі газової суміші. Раціональною концентрацією діоксиду карбону в газовій суміші з повітрям для неадаптованих до підвищеної концентрації CO₂ клітин є 5 %, для попередньо адаптованих штамів – 12±2 %. Оксиди сульфуру можуть накопичуватись у культуральному середовищі під час темної фази росту, їхній вміст не має перевищувати 60–100 ppm. Оксиди нітрогену краще поглинаються під час темної фази культивування, їхній вміст за початкової концентрації клітин 10⁵ не повинен перевищувати 100 ppm.

Визначено, що використання *Chlorella vulgaris* для утилізації CO₂ в біогазі та підвищення його енергоємності залежать від наявності гідроген сульфуру, який у концентрації вище 100 ppm чинить інгібуючу дію на розвиток культури.

Дані щодо використання газових викидів для культивування та їхній вплив на розвиток *Chlorella vulgaris* є суперечливими. Показана можливість утилізації газових викидів, що за раціональних умов культивування підвищує приріст біомаси мікроводоростей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Богданов Н. И. Биологическая реабилитация водоёмов. 3-е изд., доп. и перераб. Пенза: РИО ПГСХА, 2008. 152 с.
2. Дячок В. В., Гуглич С. І., Катишева В. В. Дослідження впливу діоксиду сульфуру на динаміку приросту хлорофілсинтезуючих мікроводоростей // Наук. праці. 2017. Т. 81. № 1. С. 59–65.

3. Дячок В. В., Гуглич С. І., Левко О. Б. Вивчення процесів масообміну під час реалізації біологічних методів очищення газових викидів від вуглекислого газу // Вісн. НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2014. № 787. С. 313–319.
4. Дячок В. В., Катішева В. В. Встановлення виду інгібування біохімічного процесу поглинання вуглекислого газу // Наук. вісн. НЛТУ України. 2018. Т. 28. № 5. С. 61–64.
5. Золотарьова О. К., Шнюкова Є. І., Сиваш О. О., Михайленко Н. Ф. Перспективи використання мікроводоростей в біотехнології / за ред. О. К. Золотарьової. К.: Альтерпрес, 2008. 234 с.
6. Пальчик А. О., Бурега Н. В., Фендьо О. М. Утилізація діоксиду вуглецю шляхом промислового вирощування мікроводоростей в енергосистемі на базі паливного елементу // Енергетика і автоматика, 2014. № 4. С. 80–89.
7. Уиттс В. В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей / отв. ред. А. Ф. Ноллендорф. Рига: Зинатне, 1983. 240 с.
8. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир, 1987. 566 с.
9. Anjos M., Fernandes B. D., Vicente A. A. et al. Optimization of CO₂ bio-mitigation by *Chlorella vulgaris* // Bioresour. Technol. 2013. Vol. 139. P. 149–154.
10. Ayatollahi S. Z., Esmaeilzadeh F., Mowla D. Integrated CO₂ capture, nutrients removal and biodiesel production using *Chlorella vulgaris* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. Issue 2. P. 104763.
11. Aslam A., Mughal T. A. A Review on microalgae to achieve maximal carbon dioxide (CO₂) mitigation from industrial flue gases // IJRAT. 2016. Vol. 4. Issue 9. P. 12–29.
12. Bajpai R., Prokop A., Zappi M. Algal Biorefineries. Vol. 1: Cultivation of Cells and Products. Springer Heidelberg London, 2014. 331 p.
13. Becker E. W. Microalgae: biotechnology and microbiology. Cambridge University Press, 1994. 293 p.
14. Brady D., Letebele B., Duncan J. R., Rose P. D. Bioaccumulation of metals by *Scenedesmus*, *Selenastrum* and *Chlorella* algae // Water S. A. 1994. Vol. 20. P. 213–218.
15. Chandra R., Rohit M. V., Swamy Y. V., Mohan S. V. Regulatory function of organic carbon supplementation on biodiesel production during growth and nutrient stress phases of mixotrophic microalgae cultivation // Bioresour. Technol. 2019. Vol. 165. P. 279–287.
16. Cheng J., Huang Y., Lu H. et al. The oxidation product (NO₃⁻) of NO pollutant in flue gas used as a nitrogen source to improve microalgal biomass production and CO₂ fixation // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 42147–42154.
17. Cheng L., Zhang L., Chen H., Gao C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor // Sep. Purif. Technol. 2006. Vol. 50. P. 324–329.
18. Cheng Y., Liandong Z., Yanxin W. Photosynthetic CO₂ uptake by microalgae for biogas upgrading and simultaneously biogas slurry decontamination by using of microalgae photobioreactor under various light wavelengths, light intensities // Appl. Energy. 2016. Vol. 178. Part C. P. 9–18.
19. Cuellar-Bermudez S., Garcia-Perez J., Rittmann B., Parra-Saldivar R. Photosynthetic bio-energy utilizing CO₂: an approach on flue gases utilization for third generation biofuels // J. Clean. Prod. 2015. Vol. 98. P. 53–65.
20. Douskova I., Doucha J., Livansky K. et al. Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2009. Vol. 82. Issue 1. P. 179–185.

21. *Dyachok V., Mandry S., Katysheva V., Huhlych S.* Effect of fuel combustion products on carbon dioxide uptake dynamics of chlorophyll synthesizing microalgae // *J. Ecol. Eng.* 2019. Vol. 20. Issue 6. P. 18–24.
22. *Gaikwad R. W., Gudadhe M., Bhagat S.* Carbon dioxide capture, tolerance and sequestration using microalgae—a review // *Int. J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 2016. Vol. 6. Issue 3. P. 345–349.
23. *Gonzalez L.E., Canizares R.O., Baena S.* Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus* // *Biores. Technol.* 1997. Vol. 60. P. 259–262.
24. *Huang G., Chen F., Kuang Y.* et al. Current techniques of growing algae using flue gas from exhaust gas industry: a review // *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2016. Vol. 178. Issue 6. P. 1220–1238.
25. *Hussain F., Shah S. Z., Zhou W., Iqbal M.* Microalgae screening under CO₂ stress: Growth and micro-nutrients removal efficiency // *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 2017. Vol. 170. P. 91–98.
26. *Ismaël A., Alain L., Lionel E., Soazic M.* Pilot plant studies for CO₂ capture from waste incinerator flue gas using MEA based solvent // *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles.* 2014. Vol. 69. Issue 6. P.1091–1104.
27. *Kao C.-Y., Chiu S.-Y., Huang T.-T.* et al. Ability of a mutant strain of the microalga *Chlorella* sp. to capture carbon dioxide for biogas upgrading // *Applied Energy.* 2012. Vol. 93. P. 176–183.
28. *Kong W., Kong J., Ma J.* et al. *Chlorella vulgaris* cultivation in simulated wastewater for the biomass production, nutrients removal and CO₂ fixation simultaneously // *J. Environ. Manag.* 2021. Vol. 284. P. 112070.
29. *Kumar P. K., Krishna S. V., Naidu S. S.* et al. Biomass production from microalgae *Chlorella* grown in sewage, kitchen wastewater using industrial CO₂ emissions: Comparative study // *Carbon Resour. Convers.* 2019. Vol. 2. Issue 2. P. 126–133.
30. *Kumar P. K., Krishna S. V., Verma K.* et al. Phytoremediation of sewage wastewater and industrial flue gases for biomass generation from microalgae // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2018. Vol. 25. P. 133–146.
31. *Kumari K., Samantaray S., Sahoo D., Tripathy B. C.* Nitrogen, phosphorus and high CO₂ modulate photosynthesis, biomass and lipid production in the green alga *Chlorella vulgaris* // *Photosynth. Res.* 2021. Vol. 148. P. 17–32.
32. *Lee Jeong M.-J., Gillis J.M., Hwang J.-Y.* Carbon dioxide mitigation by microalgal photosynthesis // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2003. Vol. 24. Issue 12. P. 1763–1766.
33. *Li X., Xu H., Wu Q.* Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors // *Biotechnol. Bioeng.* 2007. Vol. 98. Issue 4. P. 764–771.
34. *Matsumoto H. A., Hamasaki N. S., Yosiaki I.* Influence of CO₂, SO₂ and NO in flue gas on microalgae productivity // *J. Chem. Eng. Japan.* 1997. Vol. 30. P. 620–624.
35. *Morais M. C., Alberto J.* Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management // Energ. Conv. Manage.* 2007. Vol. 48. P. 2169–2173.
36. *Mountourakis F., Papazi A., Kotzabasis K.* The Microalga *Chlorella vulgaris* as a Natural Bioenergetic System for Effective CO₂ Mitigation. *New Perspectives against Global Warming // Symmetry.* 2021. Vol. 13. Issue 6. P. 997.
37. *Porcelli R., Dotto F., Pezzolesi L.* et al. Comparative life cycle assessment of microalgae cultivation for non-energy purposes using different carbon dioxide sources // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 721. P. 137714.

38. *Raesossadati M. J., Ahmadzadeh H., McHenry M. P., Moheimani N. R.* CO₂ bioremediation by microalgae in photobioreactors: impacts of biomass and CO₂ concentrations, light, and temperature // *Algal Res.* 2014. Vol. 6. Part A. P. 78–85.
39. *Rahaman M. S. A., Cheng L.-H., Xu X.-H.* et al. A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane integrated microalgal cultivation processes // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. Vol. 15. Issue 8. P. 4002–4012.
40. *Schipper K., van der Gijp S., van der Stel R., Goetheer E.* New methodologies for the integration of power plants with algae ponds // *Energy Procedia.* 2013. Vol. 37. P. 6687–6695.
41. *Shabani M., Sayadi M. H., Rezaei M. R.* CO₂ bio-sequestration by *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* in response to different levels of salinity and CO₂ // *Proc. Int. Acad. Ecol. Environ. Sci.* 2016. Vol. 6. Issue 2. P. 53–61.
42. *Smets B. F., Rittmann B. E.* Sorption equilibria for trichloroethene on algae // *Water. Res.* 1990. Vol. 24. P. 355–360.
43. *Sung Y. J., Lee J. S., Yoon H. K.* et al. Outdoor cultivation of microalgae in a coal-fired power plant for conversion of flue gas CO₂ into microalgal direct combustion fuels // *Syst. Microbiol. Biomanuf.* 2021. Vol. 1. P. 90–99.
44. *Suresh S., Sudhakar K., Premalatha M.* An overview of CO₂ mitigation using algae cultivation technology // *Int. J. Chem. Res.* 2011. Vol. 3. Issue. 3. P. 110–117.
45. *Thomas D. M., Mechery J., Paulose S. V.* Carbon dioxide capture strategies from flue gas using microalgae: a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. Vol. 23. Issue 17. P. 16926–16940.
46. *Toledo-Cervantes A., Morales T., González Á.* et al. Long-term photosynthetic CO₂ removal from biogas and flue-gas: Exploring the potential of closed photobioreactors for high-value biomass production // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 640–641. P. 1272–1278.
47. *Yadav G., Dubey B., Sen R.* A comparative life cycle assessment of microalgae production by CO₂ sequestration from flue gas in outdoor raceway ponds under batch and semi-continuous regime // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 258. P. 120703.
48. *Yadav G., Karemore A., Dash S. K., Sen R.* Performance evaluation of a green process for microalgal CO₂ sequestration in closed photobioreactor using flue gas generated in-situ // *Bioresour. Technol.* 2015. Vol. 191. P. 399–406.
49. *Yen H. W., Ho S. H., Chen C. Y., Chang J. S.* CO₂, NO_x and SO_x removal from flue gas via microalgae cultivation: a critical review // *Biotechnol. J.* 2015. Vol. 10. Issue 6. P. 829–839.
50. *Yun Y. S., Lee S. B., Park J. M.* et al. Carbon dioxide fixation by algal cultivation using wastewater nutrients // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997. Vol. 69. P. 451–455.
51. *Zhou W., Wang J., Chen P.* et al. Bio-mitigation of carbon dioxide using microalgal systems: Advances and perspectives // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. Vol. 76. P. 1163–1175.

Стаття надійшла до редакції 04.02.22

доопрацьована 16.05.22

прийнята до друку 19.05.22

**THE EFFECT OF GAS EMISSIONS COMPONENTS
ON THE GROWTH OF *CHLORELLA VULGARIS* MICROALGAE****A. Vdovychenko, N. Golub**

*National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37, Peremohy Ave, Kyiv 03056, Ukraine
e-mail: avecobt@gmail.com*

The annual growth of environment anthropogenic impact, in particular, the increase of gaseous emissions amount leads to the need of their disposal. A promising solution for this problem may be the use of microalgae to absorb carbon dioxide and oxides of nitrogen and sulfur. It is important to determine the cultivation conditions for further establishment of rational parameters for the gaseous emissions disposal, which will increase the profitability of the process, reduce environmental pollution and obtain biomass for further use. The aim of the work is to analyze studies of the gaseous components impact on the growth and development of microalgae *Chlorella vulgaris*. The task is to determine the effect of oxides of carbon, nitrogen, sulfur and gaseous emissions on the growth and development of microalgae *Chlorella vulgaris*. The typical composition of gaseous emissions from a coal-fired thermal power plant based on water vapor, oxides of carbon, nitrogen, and sulfur, which can be assimilated by microalgae cells, is considered. Carbon dioxide in this mixture is $12 \pm 2\%$, which is a rational concentration for growing biomass of adapted strains. However, when applying a high concentration of CO_2 to the culture medium, it is necessary to stabilize the pH, because increasing the carbon dioxide content in the culture medium leads to acidification, while the consumption of CO_2 by microalgae in photosynthesis increases the pH value. It is determined that nitrogen oxides, the main part of which is NO, in concentrations up to 100 ppm contribute to the accumulation of biomass and synthesis of nutrients in cells. It is necessary to reduce the concentration of sulfur oxides to 60–100 ppm and avoid their gradual accumulation, as this leads to acidification of the environment and cell death. When using *Chlorella vulgaris* to purify biogas from CO_2 and H_2S , the concentration of hydrogen sulfide should not exceed 100 ppm to eliminate its inhibitory effect on cell growth.

Keywords: gas emissions, microalgae, biosequestration, *Chlorella vulgaris*