

Технічні науки

УДК 628.543

**Косова Віра Петрівна**

*асистент кафедри біотехніки та інженерії  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

**Косова Вера Петровна**

*ассистент кафедры биотехники и инженерии  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

**Kosova Vira**

*Assistant Department of Bioengineering and Biotechnics  
National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

**Войцеховський Сергій Олександрович**

*студент  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

**Войцеховский Сергей Александрович**

*студент  
Национального технического университета Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»*

**Voitsekhovskyi Serhii**

*Student of Department of Bioengineering and Biotechnics  
National Technical University of Ukraine  
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»*

**СТРУКТУРА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ПРОЦЕСУ  
КУЛЬТИВУВАННЯ МІКРОВОДОРОСТЕЙ У ФОТОБІОРЕАКТОРІ  
СТРУКТУРА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА  
КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРΟΣЛЕЙ В  
ФОТОБИОРЕАКТОРЕ  
STRUCTURE MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS  
CULTIVATION OF MICROALGAE IN THE PHOTOBIO REACTOR**

***Анотація.** Побудована математична модель, що описує процес переносу газової фази на границі поділу рідина-клітина. Дана модель дає можливість підібрати оптимальні параметри культивування клітин з визначенням витрати  $CO_2$  та відведення  $O_2$ .*

***Ключові слова:** метаболічні процеси, мікроводорості, клітина, культивування, матеріальний баланс, макромолекула, фотосинтез, біосинтез, фотосистема.*

***Аннотация.** Построена математическая модель, описывающая процесс переноса газовой фазы на границе раздела жидкость-клетка. Данная модель дает возможность подобрать оптимальные параметры культивирования клеток с определением расхода  $CO_2$  и отвода  $O_2$ .*

***Ключевые слова:** метаболические процессы, микроводоросли, клетка, культивирование, материальный баланс, макромолекула, фотосинтез, биосинтез, фотосистема.*

***Summary.** A mathematical model describing the process of gas phase transfer at the liquid-cell interface is constructed. This model makes it possible to select the optimal cell culture parameters with the determination of  $CO_2$  consumption and  $O_2$  removal.*

***Key words:** metabolic processes, microalgae, cell, cultivation, material balance, macromolecule, photosynthesis, biosynthesis, photosystem.*

Розроблення обладнання для культивування водоростей вимагає встановлення кількісних кінетичних характеристик і коефіцієнтів дифузії процесу культивування водоростей з рослинної сировини. Отже встановлення кінетичних залежностей і коефіцієнтів дифузії протікання процесу культивування водоростей є актуальним. Разом з тим в літературі практично відсутні дані, що дозволяють встановити і порівняти кількісні характеристики виходу біомаси в процесах культивування водоростей у фотобіореакторах. Розробка структури математичної моделі процесу культивування мікроводоростей хлорелла у порожнинному фотобіореакторі проводилась на основі експериментальних даних досліджень з [1]. Тривалість експериментів - 5 годин, початкові дані: біомаса - 2,5 г/л; концентрація  $\text{CO}_2$  в газовій фазі - 5,5% об.; концентрація  $\text{CO}_2$  в культуральній рідині - 0,24 г/л; концентрація кисню в культуральній рідині - 20% від насичення. В ході експериментів вимірювалися концентрації  $\text{CO}_2$  у газовій фазі,  $\text{O}_2$  в культуральній рідині і біомаса. Основу структури моделі склала схема взаємозв'язку процесів масопереносу  $\text{CO}_2$  і  $\text{O}_2$  між газовою порожниною фотобіореактора і окремою клітиною з основними метаболічними процесами, що описують зростання окремої клітини. На схемі виділено три фази (Рис. 1).

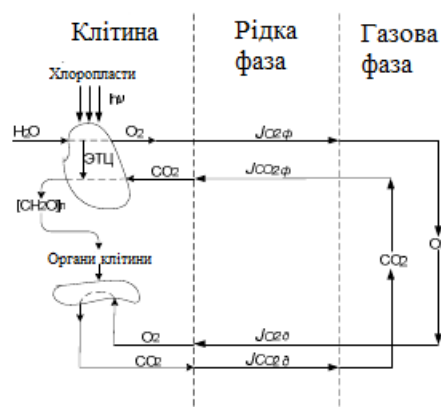


Рис. 1. Схема взаємозв'язку процесів масопереносу з метаболізмом окремої клітини: ЕТЦ – електрон-транспортний ланцюг хлоропластів;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  – елементарна ланка вуглеводів;  $J$  – міжфазні потоки  $\text{CO}_2$  та  $\text{O}_2$  (індекс  $d$  вказує на потоки зв'язані з диханням клітин, індекс  $f$  – на потоки зв'язані з фотосинтезом)

1. Газова фаза (далі «Газ») - газова порожнина реактора, що складається з CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> є джерелом вуглецю та енергії для росту клітин і в той же час виділяється в процесі клітинного дихання. O<sub>2</sub>, навпаки, виділяється у процесі фотосинтезу і поглинається при диханні. N<sub>2</sub> - нейтральний компонент, що становить основу газоповітряної суміші.

2. Рідка фаза (далі «Рідина») - культуральна рідина, в якій розвиваються клітини. Вона є проміжною ланкою, що здійснює масообмін CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> між газовою порожниною фотобіореактора і окремою клітиною.

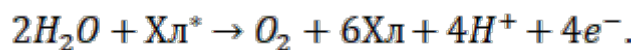
3. Фаза «Клітина» представляє собою безпосередньо окрему клітину і слугує в моделі для опису основних метаболічних процесів, що відносяться або до фотосинтезу, або до біосинтезу. Виділення в моделі додаткової фази для клітинної стінки недоцільно, оскільки для транспорту низькомолекулярних речовин CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> ферментативних процесів не потрібно. Також цей факт дозволяє припустити, що CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> не накопичуються у клітині, поступаючи у неї по мірі необхідності (CO<sub>2</sub> для фотосинтезу і O<sub>2</sub> для дихання) і віддаляючись з неї разом з формуванням (CO<sub>2</sub> при диханні і O<sub>2</sub> при фотосинтезі) .

*Процеси фотосинтезу, що протікають у фазі «Клітина», починаються з утворення реакційного центру за рахунок поглинання хлорофілом енергії світла (світлова стадія фотосинтезу):*

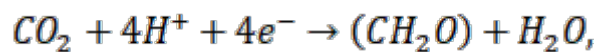


де Хл – хлорофіл; Хл\* - реакційний центр фотохімічних реакцій. У всіх фотосинтезуючих клітинах первинні процеси фотосинтезу здійснюються за рахунок функціонування двох послідовних фотосистем. Оскільки при впливі світла спочатку активуються пігменти реакційного центру фотосистеми II і саме за їх рахунок відбувається подальше розкладання води з утворенням кисню, при описі в моделі первинних процесів фотосинтезу фотосистему I розглядати недоцільно. Таким чином,

$n$  можна прийняти рівним 6, враховуючи, що для утворення реакційного центру фотосистеми II потрібно 6 молекул хлорофілу (разом з низкою інших молекул, які не розглядаються в моделі) [2]. Світлова стадія фотосинтезу також включає процеси, що протікають на реакційному центрі. Це перенесення електронів в електрон-транспортному ланцюгу від води, розкладається з утворенням кисню, до НАДФ і утворення АТФ (НАДФ і АТФ в моделі не розглядаються) [2]:

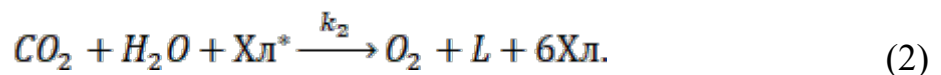


Далі йде темнова стадія фотосинтезу – засвоєння клітиною  $CO_2$  (за участю утворених в ході світлової стадії НАДФ і АТФ) [3]:

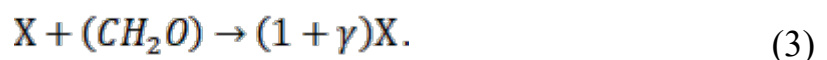


де  $(CH_2O)$  – елементарна ланка вуглеводів (в роботах по моделюванню зростання мікроорганізмів для позначення подібних речовин часто використовується термін «інтермедіати» і символічне позначення – L [4]).

Склавши ці реакції, отримаємо узагальнене рівняння фотосинтезу:

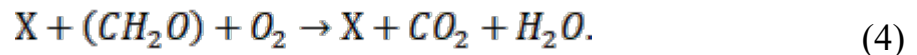


Процеси біосинтезу, що протікають у фазі «Клітина», розглядають ферментативний синтез макромолекулярних компонентів клітини з вуглеводів (інтермедіатів), отриманих в ході фотосинтезу, а також деполімеризацію макромолекул. Оскільки більшість метаболічних процесів протікає за участю різних ферментів (які стосуються в моделі до макромолекулярних компонентів клітини X), синтез макромолекул можна описати за допомогою автокаталітичної реакції, в якій інтермедіати стають ланками макромолекул:

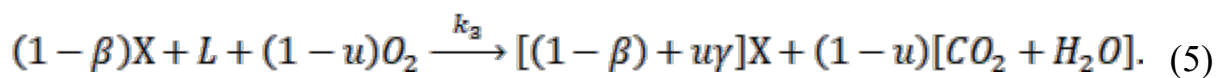


Тут  $\gamma$  - коефіцієнт, що дорівнює відношенню усереднених молекулярних мас компонентів L та X. Крім цього інтермедіати частково

перетворюються у  $\text{CO}_2$  в дихальному ланцюзі за участю кисню і компонентів X:



Якщо позначити за  $u$  частку інтермедіатів, що витрачаються клітиною на синтез макромолекул, від загальної маси інтермедіатів, одержуваних в процесі фотосинтезу, потім помножити реакцію (3) на  $u$ , реакцію (4) – на  $(1 - u)$  і скласти їх, то отримаємо сумарне рівняння біосинтезу, записане для одиниці L:



Хлорофіл власне відноситься до макромолекулярних компонентів X. Тому він також повинен синтезуватися по реакції (5), не беручи при цьому участі у автокаталізі. Цей факт врахований в реакції (5) за допомогою коефіцієнта  $\beta$  – масової частки хлорофілу в X, яка дорівнює [5]:

$$\beta = 0,043.$$

Деполімеризацію макромолекул можна розглядати як те, що відбувається без участі ферментів послідовне відщеплення полімерних ланок, знову стають інтермедіатами [4], і, отже, описати цей процес реакцією першого порядку:



Допущення про ненакопичення в клітині  $\text{CO}_2$  та  $\text{O}_2$  дозволяє не враховувати їх в матеріальному балансі клітини. Такий же підхід можна застосувати до води, яка бере участь в реакціях (2) і (5): оскільки клітини ростуть у живильному середовищі на водній основі, вода в клітині повинна бути в кількості, достатній для проходження всіх метаболічних процесів; тому концентрація води в моделі не розглядається. Вільний хлорофіл і, отже, реакційний центр фотосинтезу розглядаються в моделі як складова частина компонентів X. Таким чином, маса клітинної речовини в моделі

складається з маси інтермедіатів і маси макромолекул, тобто матеріальний баланс клітини можна записати за допомогою рівняння:

$$C_L + C_X = 1, \quad (7)$$

де  $C_L$  та  $C_X$  – масові концентрації внутрішньоклітинних компонентів L та X, що мають розмірність *г компонента / г клітини*.

Отже, основні метаболічні процеси в окремій клітині описуються в моделі за допомогою чотирьох реакцій (1,2,5,6). У таблиці 4.1 наведено швидкості цих реакцій, а також умовні масові частки компонентів в реакціях. Так як реакція (1) відображає світлову стадію фотосинтезу, то при відсутності світла її швидкість повинна бути рівною 0. Так як в матеріальному балансі клітини (7) кисень не враховується, швидкість реакції (5) буде залежати від вмісту  $O_2$  у середовищі (тобто у фазі «Рідина»); одиниця вимірювання вмісту  $O_2$  в фазі «Рідина» була обрана виходячи з наявних експериментальних даних – ступінь насичення. Вміст  $CO_2$  в фазі «Рідина», від якого залежить швидкість реакції (2), було домовлено виражати в тих же одиницях. При визначенні умовних масових часток компонентів в реакціях були прийняті наступні значення середніх молекулярних мас (в *г/моль*): інтермедіатів – 30, високомолекулярних компонентів X – 20 000, хлорофілу – 900.

Таблиця 1

### Характеристика реакцій у фазі «Клітина»

Швидкість	Умовні масові частки
$W_1 = \begin{cases} k_1 C_{Xn}^6, hv \\ 0, hv = 0 \end{cases}$	$\gamma_{1Xn} = \gamma_{1Xn}^* = 1$
$W_2 = k_2 C_{Xn} \cdot p_{CO_2}$	$\gamma_{2CO_2} = 0,0081, \gamma_{2Xn} = \gamma_{2Xn}^* = 0,9886,$ $\gamma_{2O_2} = 0,0059, \gamma_{2L} = 0,0055$
$W_3 = k_3 (1 - \beta) C_X C_L \cdot p_{O_2}^{1-u}$	$\gamma_{3L} = \frac{30}{62 - 32u}, \gamma_{3O_2} = \frac{32 - 32u}{62 - 32u},$ $\gamma_{3CO_2} = \frac{44 - 44u}{62 - 32u}, \gamma_{3X} = \frac{30u}{62 - 32u}$
$W_4 = k_4 C_X$	$\gamma_{4X} = \gamma_{4L} = 1$



Математичний опис фази «Клітина» було отримано на основі складання матеріальних балансів по кожному внутрішньоклітинному компоненту. Нижче наведені рівняння, що описують зміни масових концентрацій внутрішньоклітинних компонентів:

$$\frac{dC_L}{dt} = \gamma_{2L}W_2 - \gamma_{3L}W_3 + W_4 - C_L\mu, \quad (8)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \gamma_{3X}W_3 - W_4 - C_X\mu, \quad (9)$$

$$\frac{dC_{Xл}}{dt} = -W_1 + \gamma_{2Xл}W_2 + \beta\gamma_{3X}W_3 - \beta W_4 - C_{Xл}\mu, \quad (10)$$

$$\frac{dC_{Xл^*}}{dt} = W_1 - \gamma_{Xл^*}W_2 - C_{Xл^*}\mu. \quad (11)$$

Третій і четвертий члени у рівнянні (10) враховують синтез і деполімеризацію хлорофілу (як компонента X) в реакціях (5) і (6), відповідно.

Рівняння зміни біомаси (тобто, маси фази «Клітина») можна представити у вигляді:

$$\frac{dz}{dt} = z\mu. \quad (12)$$

Питома швидкість росту біомаси визначається згідно матеріального балансу фази «Клітина» за формулою:

$$\mu = \gamma_{2L}W_2 + (\gamma_{3X} - \gamma_{3L})W_3. \quad (13)$$

Матеріальні баланси CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> в фазах «Рідина» і «Газ»:

$$\frac{dp_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{c_{CO_2}^0} (J_{CO_2}^{r-p} - J_{CO_2}^{p-кл}), \quad \frac{dv_{CO_2}}{dt} = -\frac{J_{CO_2}^{r-p}}{\alpha\rho_{CO_2}^0} + \varphi_{CO_2}, \quad (14)$$

$$\frac{dp_{O_2}}{dt} = \frac{1}{c_{O_2}^0} (-J_{O_2}^{p-r} + J_{O_2}^{кл-p}), \quad \frac{dv_{O_2}}{dt} = \frac{J_{O_2}^{p-r}}{\alpha\rho_{O_2}^0} - \varphi_{O_2}. \quad (15)$$

Тут  $p$  - ступінь насичення газу (CO<sub>2</sub> або O<sub>2</sub>) у фазі «Рідина»;  $v$  - об'ємна частка газу в фазі «Газ»;  $\rho^0$  - щільність, г/л;  $c^0$  - розчинність у воді, г/л;  $\alpha$  - об'ємна частка фази «Газ» в сумарному робочому об'ємі фотобіореактора;  $\varphi$  - функції, що задають режим продувки фотобіореактора.



Враховуючи допущення про ненакопичення у клітині  $\text{CO}_2$  і  $\text{O}_2$ , сумарні потоки  $\text{CO}_2$  та  $\text{O}_2$  між фазами «Рідина» і «Клітина» можна виразити через швидкості реакцій (2) і (5):

$$J_{\text{CO}_2}^{\text{P-кл}} = z(\gamma_{2\text{CO}_2} W_2 - \gamma_{3\text{CO}_2} W_3), \quad (16)$$

$$J_{\text{O}_2}^{\text{кл-P}} = z(\gamma_{2\text{O}_2} W_2 - \gamma_{3\text{O}_2} W_3), \quad (17)$$

З рівнянь (14), (15) видно, що сумарний потік  $\text{CO}_2$  направлений з фази «Рідина» у фазу «Клітина», а сумарний потік  $\text{O}_2$ , навпаки, - з фази «Клітина» у фазу «Рідина»; саме так і відбувається при наявності світла і функціонуванні фотосинтезу. При відсутності світла утворення реакційних центрів фотосинтезу припиняється відповідно до реакції (1), тому швидкість реакції (2) стане рівною нулю і потоки (16), (17) стануть негативними, тобто спрямованими у протилежну сторону, що відповідає процесу дихання клітин не у фототрофному режимі.

### Література

1. Гладышев П.А. Разработка фотобиореакторов для замкнутых экологических систем жизнеобеспечения: Дис. канд. хим. наук / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. М., 2007. 139 с.
2. Рубин А.Б. Биофизика. Т. 2./ А.Б. Рубин М., 1999. 325 с.
3. Лебедева Г.В. Кинетическая модель фотосистемы II высших растений / Г.В. Лебедева, Н.В. Беляева, Г.Ю. Ризниченко, А.Б. Рубин, О.В. Демин // Журнал физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1874-1883.
4. Паников Н.С. Кинетика роста микроорганизмов / Н.С. Паников. М.: Наука, 1991. 312 с.
5. Патент EP 1 142 985 A1. 2001. Chlorophyll-rich and salt-resistant chlorella. Nakanishi Koichi.