

## НЕЛИНЕЙНАЯ КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ СТОЙКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н.

*Институт водных проблем РАН*

Разработана модель кинетики деструкции органического вещества с хаотической структурой макромолекул. Сформулированы основные положения модели и дано их физико-химическое обоснование. Изучены режимы деструкции, отвечающие разным распределениям макромолекул по размерам. Показано, что снижение концентрации органического углерода на асимптотической стадии процесса подчиняется степенному закону. Теоретические результаты применены к анализу данных по деструкции органического вещества в морских осадках и по разложению техногенного лигнина в водной среде.

### Введение

Биодеструкция органического вещества занимает ведущее место среди факторов, регулирующих темп самоочищения водной среды и влияющих, через качество вод, на благополучие водных экосистем, их биоразнообразие и доступность для человека. Органическое вещество непрерывно распределено по реактивностям от лабильных фракций с временем распада порядка часов или суток до стойких, например, лигнинов, распадающихся за время от нескольких лет до нескольких десятков лет, гумусовых веществ – от десятков лет до многих тысяч лет, вплоть до высококонденсированных керогенов с геологическими временами распада порядка сотен тысяч и миллионов лет. Время распада существенно зависит от природы молекул, их структуры и размеров. Стойкое органическое вещество состоит, как правило, из крупных макромолекул разных размеров, образованных из мономерных единиц в результате полимеризации или поликонденсации и обладающих хаотической дендроидной или поперечно сшитой структурой. Типичными веществами такого рода являются гидрофильные лигнины и гумусовые вещества, гидрофобные битумоиды и смолы. Остро стоит проблема техногенного загрязнения гидросферы органическими отходами производства, которые трудно подвергаются деструкции. Прежде всего, это относится к целлюлозно-бумажной промышленности с ее многотоннажными лигнинсодержащими отходами, загрязняющими гидросферу, литосферу и приземные слои атмосферы. Наряду с экологическими проблемами, деструкция органического вещества играет важную роль в планетарном цикле углерода, который протекает в своей значительной части в мировом океане и определяет параметры климата и состояние биосферы.

Ввиду многообразия органических веществ в водной среде, изучение деструкции целесообразно проводить на примере типичного представителя широкого класса соединений. Таким уникальным веществом является лигнин, который считается эталоном неупорядоченного биополимера. Широкая распространенность природного лигнина, который составляет до трети биомассы древесины, и экологическая опасность техногенного лигнина являются серьезными основаниями для изучения кинетики его деструкции.

### Методология моделирования

Для моделирования кинетики деструкции используется иерархическая декомпозиция задачи на три разномасштабных уровня, описываемых ниже.

1. Макроуровень – уровень цели. Органическое вещество рассматривается в целом, без разбиения на компоненты. Это диктуется практикой химического анализа, когда содержание органики в пробе определяется по углероду или по косвенным интегральным показателям типа цветности, перманганатной или бихроматной окисляемости, потерям при прокаливании (в осадке) и т.д. Поэтому и в теоретическом описании приходится использовать агрегированную величину  $C(t)$  – концентрацию органического углерода, изменяющуюся с течением времени  $t$ . Цель состоит в том, чтобы найти закон этого изменения. Для этого используется связь  $C(t) = n_1 \int_0^{\infty} n f(n, t) dn$  с плотностью распределения макромолекул по размерам  $f(n, t)$ , где  $n$  – число мономерных звеньев в составе макромолекулы,  $n_1$  – число атомов углерода в мономерном звене ( $n_1 = 9$  для лигнина). Функция  $f(n, t)$  находится из решения задачи на мезоуровне.

2. Мезоуровень – уровень кинетики. Здесь рассматривается кинетика изменения во времени плотности распределения макромолекул по размеру  $f(n, t)$ . Формулируются постулаты, в которых обобщаются закономерности деструкции, изучаемые на микроуровне. Из постулатов выводится кинетическое уравнение типа  $\partial f(n, t) / \partial t = \Lambda f(n, t)$ , где  $\Lambda$  – некоторый дифференциальный оператор, определяемый из анализа механизмов деструкции на микроуровне.

3. Микроуровень – уровень механизмов. Здесь рассматриваются механизмы деструкции лигнина с участием молекул ферментов, кислорода, радикалов и т.д., учитывается структура макромолекул. Найденные закономерности деструкции обобщаются на класс неупорядоченных биополимеров. Эти сведения используются на мезоуровне для формулировки постулатов и построения модели кинетики.

При иерархическом моделировании постановка задач осуществляется сверху вниз, а их решение – в обратном направлении: от микроуровня, через мезо-, к макроуровню (рис. 1).

### Основные положения модели

Анализ строения и механизмов деструкции лигнина позволяет обобщить его свойства на класс биополимеров с хаотической структурой. В результате можно сформулировать тезисы, которые составят основу модели кинетики деструкции. Ниже приводятся формулировки тезисов, затем, в квадратных скобках, их использование при моделировании и, наконец, краткое физико-химическое обоснование.

1. Система состоит из ансамбля кластеров, погруженных в среду. Кластеры состоят из одинаковых мономеров. [Позволяет характеризовать кластеры только числом мономеров.] Кластеры = макромолекулы лигнины. Ансамбль кластеров в среде = совокупность макромолекул лигнина разных размеров и структуры в водной среде. Мономеры = фенилпропановые звенья. Химический состав кластеров однороден по объему, что объясняется преобладанием в лигнине структур гваяцилпропана (примерно 90% для хвойных лигнинов) и сиригинилпропана, а в качестве концевых групп – метоксильных и гидроксильных групп.

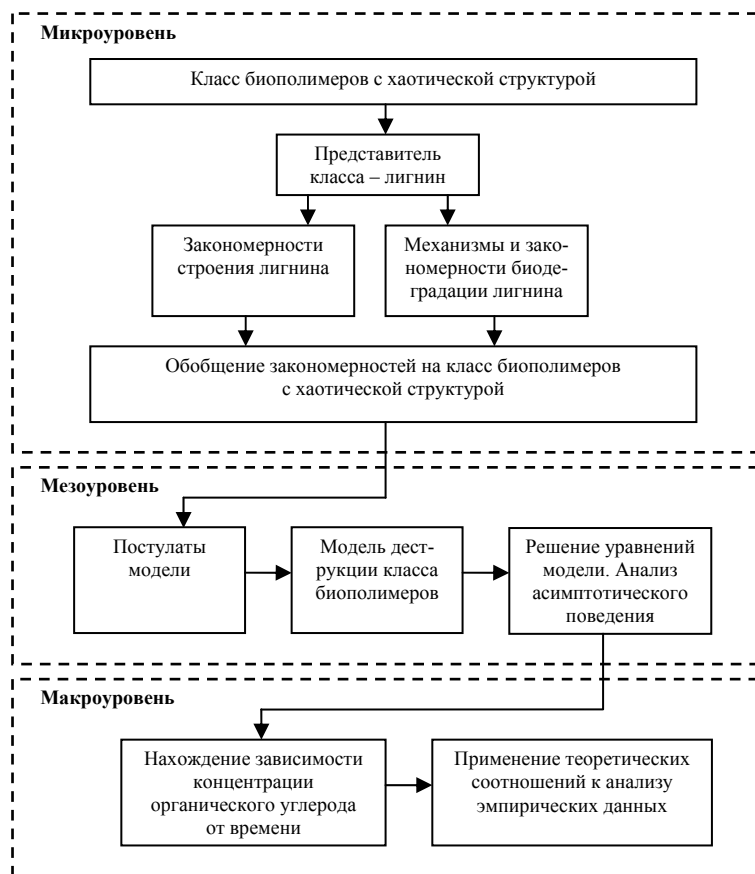


Рис. 1. Блок-схема иерархического моделирования деструкции органического вещества.

2. *Структура кластера – хаотическая дендроидная. Межмономерные связи одинаковы.* [Следствия: 1) для отрыва фрагмента достаточно разорвать одну связь, 2) константа скорости деструкции зависит только от размера кластера, а не от типа разрываемой связи.] По современным представлениям лигнин имеет дендроидную структуру. Имеется небольшая примесь структурных элементов поперечной шивки с образованием внутримолекулярных циклов, однако этот эффект незначителен. Каждый мономер может образовывать от одной до трех связей с соседями. Около трети мономеров в макромолекулах образуют одну связь, чуть больше половины – две и только около 10% – три связи. Различия в фенилпропановых звеньях, обусловленные разной степенью метоксилирования, существенно не влияют на типы межмономерных связей и их энергию. Фенилпропановые звенья в лигнине соединены более чем десятью типами связей, однако преобладают эфирные и алкиларильные связи с примерно одинаковой энергией около 80 ккал/моль. Сюда надо

добавить энергию двух–трех водородных связей (это еще 10–15 ккал/моль), которые образуют фенилпропановые звенья со своим окружением. Небольшие различия в энергиях связей не изменяют качественной картины деструкции.

3. *Размеры кластеров намного превышают размеры мономеров.* [Позволяет перейти от дискретного описания к непрерывному.] Молекулярная масса фенилпропанового звена в зависимости от числа метоксильных групп составляет 150–210 Да, тогда как масса макромолекулы лигнина разного генезиса может достигать  $10^4$  Да, а в некоторых случаях даже  $10^5$ – $10^6$  Да. Соответственно, число звеньев может быть от нескольких десятков до нескольких тысяч. Что касается среднего диаметра макромолекул, речь может идти об интервале от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, тогда как размер фенилпропанового звена равен всего 1.2 нм (в направлении пропановой цепи).

4. *Кластеры обладают свойствами случайного фрактала.* [Позволяет использовать фрактальные свойства объема и поверхности кластеров, в т.ч. фрактальные размерности, степенные зависимости от размера кластера.] Фрактальные свойства обусловлены особенностями мономеров (высокой реакционной способностью феноксильных радикалов и их мезомерными свойствами) и способом формирования макромолекул лигнина (режим диффузионно-контролируемой агрегации). Масса фрактального агрегата и площадь поверхности зависят от его размера по степенному закону. Показатель степени для массы = массовая фрактальная размерность (от 1 до 3)  $\approx 2.5$  при росте по механизму кластер-частица и  $\approx 1.8$  по механизму кластер-кластер. Показатель степени для поверхности = фрактальная размерность поверхности = 2–3. Фрактальные свойства – это проявление масштабной инвариантности структуры, но не строгое подобие, как для регулярных фракталов, а статистическое, свойственное случайным фракталам.

5. *Распад кластера происходит путем последовательного отрыва мономеров от его поверхности.* [Дает основание для представления деструкции макромолекулы в виде последовательности актов отрыва мономеров, из которого выводится кинетическое уравнение. Позволяет, используя механизмы деструкции, найти зависимость константы скорости деструкции от размера кластера.] Распад происходит при участии молекул ферментов, которые подходят к поверхности макромолекулы лигнина и внедряются в углубления рельефа, проявляя тем самым фрактальную структуру поверхности (учитывается, что молекулы ферментов на 1–2 порядка меньше по размеру, чем макромолекулы лигнина). Затем происходит перенос электрона из гемового кармана фермента к его поверхности, его передача (непосредственно или через диметоксифенильный медиатор) ближайшему фенилпропановому звену с последующей делокализацией электрона по всему звену и разрывом наиболее слабой связи. Из межмономерных связей наиболее слабы эфирные и алкиларильные связи, которые и окисляются в первую очередь. Присутствие кислорода в процессах ферментативного расщепления обязательно для образования пероксирадикалов. Кроме того, кислород предотвращает обратный процесс – рекомбинацию углеродных радикалов, образуемых при выбросе протона катионрадикалами. Перекисный механизм разложения лигнина приводит, через последовательность актов распада, к хаотическому разрыву многочисленных эфирных связей и глубокой фрагментации макромолекул. При изменении условий среды (рН,  $H_2O_2$ ) разложение лигнина не прекращается, но в ферментной системе гриба-деструктора лигнина происходит смещение активности от одного типа пероксидаз

к другому. Разнообразие сосуществующих видов грибов-деструкторов и их ферментных систем позволяет поддерживать процесс деструкции лигнина при широком варьировании условий.

6. *Вероятность отрыва мономера не зависит от размера кластера.* [Обосновывает независимость энергии разрыва связи от размера кластера.] Вероятность отрыва зависит от энергии разрываемых связей. Согласно принципу Флори энергии связей в функциональных группах не зависят от размера макромолекул.

7. *Свободные мономеры, образующиеся в процессе распада кластеров, выводятся из системы.* [Позволяет считать, что мономеры, отделившиеся от кластера, сразу же минерализуются, поэтому их не надо учитывать при подсчете общего органического углерода: учитывается только тот углерод, который входит в состав макромолекул-кластеров.] Оторванные фрагменты макромолекул лигнина (моно- и олиголигнолы) вовлекаются в метаболизм микроорганизмов и быстро минерализуются. Способностью расщеплять такие соединения с разрывом ароматического кольца обладают многие бактерии и грибы. Разрыв ароматического кольца осуществляют диоксигеназы. При этом в субстрат включается молекулярный кислород. Разрыв происходит либо между двумя соседними гидроксильными группами (орто-расщепление), либо между гидроксильрованным углеродом и соседним негидроксильрованным (мета-расщепление). Время расщепления и минерализации низкомолекулярных продуктов распада лигнина намного меньше времени деструкции макромолекул лигнина. Это дает основание для принятого в модели приближения.

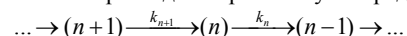
### Модель

Рассмотрим деструкцию органических макромолекул. Пусть  $n$  – размер макромолекулы (число мономерных звеньев). Деструкция сводится к последовательности элементарных актов распада – отрыву звена от поверхности. Вероятность акта распада зависит от двух факторов: 1) от вероятности адсорбции молекулы фермента поверхностью макромолекулы, где она сможет передать электрон ближайшему мономерному звену непосредственно или через медиатор; 2) от вероятности отщепления звена от каркаса макромолекулы. Согласно принципу Флори, вероятность отщепления не зависит от размера макромолекулы, однако вероятность адсорбции фермента существенно зависит от размера. Поэтому в целом частота распадов будет зависеть от  $n$ . Обозначим эту частоту  $k_n$ ; она представляет собой константу скорости реакции распада. Вероятность адсорбции фермента макромолекулой пропорциональна ее поверхности  $S$ , поэтому  $k_n \sim S$ . Т.к. макромолекула – фрактал, ее масса  $M$  и поверхность  $S$  выражаются через радиус  $R$  по соотношениям  $M \sim R^d$ ,  $S \sim R^D$ , где  $d$  и  $D$  – фрактальные размерности агрегата и его поверхности,  $1 \leq d \leq 3$ ,  $2 \leq D \leq 3$ . Так как масса пропорциональна  $n$ , то  $n \sim R^d$ . Следовательно,  $R \sim n^{1/d}$  и  $S \sim n^{D/d}$ . Отсюда

$$k_n = k(n) = k_1 n^\nu, \quad (1)$$

где  $\nu = D/d$  – фрактальный индекс макромолекулы,  $2/3 \leq \nu \leq 3$ .

Последовательность актов распада макромолекулы представим в виде схемы



Пусть  $N_n$  – числовая концентрация макромолекул размера  $n$ . В соответствии со

схемой скорость изменения концентрации таких макромолекул равна

$$dN_n / dt = k_{n+1} N_{n+1} - k_n N_n.$$

Т.к.  $n \gg 1$ , переходим к непрерывному описанию, вводя вместо концентрации  $N_n(t)$  плотность распределения  $f(n, t)$ . Получим уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial k(n)f}{\partial n}. \quad (2)$$

При  $t=0$  задано начальное распределение макромолекул по размерам  $f = f_0(n)$ .

Уравнение (2) с указанным начальным условием решается методом характеристик и приводит к следующему результату:

$$f = \left( \frac{z(n)}{n} \right)^\nu f_0(z(n)), \quad z(n) = (n^{1-\nu} + (1-\nu)k_1 t)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1, \quad (3)$$

$$f = e^{k_1 t} f_0(n e^{k_1 t}), \quad \nu = 1. \quad (4)$$

В (3) должно выполняться условие  $n^{1-\nu} + (1-\nu)k_1 t > 0$ , которое при  $\nu > 1$  ограничивает область изменения переменной:  $0 < n < z_t$ ,  $z_t = [(1-\nu)k_1 t]^{-1/(\nu-1)}$ ,  $\nu > 1$ .

Зная распределение (3)–(4), можно найти число мономерных звеньев в еще не распавшихся макромолекулах (в расчете на единицу объема системы):

$$c = \int_0^\infty n f(n) dn. \quad (5)$$

Концентрация органического углерода равна  $C = n_1 c$  (для лигнина  $C = 9c$ ).

### Деструкция вещества монодисперсного состава

Важным частным случаем является монодисперсное начальное распределение макромолекул по размеру. Это идеализация распространенной ситуации, когда в начале процесса имеется достаточно узкое распределение. В монодисперсном приближении  $f_0(n) = N_0 \delta(n - n_0)$ , где  $n_0$ ,  $N_0$  – средний размер и концентрация макромолекул. Подставляя в (3), получим следующее распределение:

$$f(n) = N_0 \delta(n - n_t), \quad n_t = (n_0^{1-\nu} - (1-\nu)k_1 t)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1.$$

Отсюда следует, что концентрация макромолекул  $N_0$  остается постоянной до тех пор, пока  $n_t$  не достигнет нуля. Тем временем, само распределение  $f(n)$  сдвигается в область малых размеров  $n$  по мере уменьшения  $n_t$ . Полученное распределение при подстановке (5) дает следующее выражение для концентрации:

$$c/c_0 = \left( 1 - (1-\nu)n_0^{\nu-1} k_1 t \right)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1; \quad c/c_0 = e^{-k_1 t}, \quad \nu = 1,$$

где  $c_0 = n_0 N_0$  – начальная концентрация структурных единиц. Дифференцируя по времени, после ряда преобразований получим уравнение

$$dc/dt = -k_\nu c^\nu, \quad (6)$$

справедливое при любых значениях  $\nu$ . Здесь введена результирующая константа

$$k_\nu = k_1 (n_0/c_0)^{\nu-1} = k_1 N_0^{1-\nu}.$$

Рассмотрим характерные времена деструкции, протекающей по кинетике (6). Очевидно, значение  $\nu=1$  отвечает кинетике первого порядка  $dc/dt = -k_1c$  с характерным временем деструкции  $T = 1/k_1$ . Если  $\nu \neq 1$ , можно ввести характерное время  $T$  и показатель  $\varepsilon$  по соотношениям

$$T = n_0^{1-\nu} \varepsilon / k_1, \quad \varepsilon = |1-\nu|^{-1}. \quad (7)$$

Время  $T$  имеет разный смысл в зависимости от того,  $\nu$  меньше или больше 1. При  $\nu < 1$  снижение концентрации органического углерода идет по закону  $c = c_0(1-t/T)^\varepsilon$ . В этом случае деструкция завершается за конечное время  $T$ .

При  $\nu > 1$  зависимость концентрации от времени такова:

$$c = c_0(1+t/T)^{-\varepsilon}. \quad (8)$$

Здесь время  $T$  характеризует уже не весь процесс, а только его начальную стадию. При  $t \gg T$  деструкция переходит в медленную асимптотическую стадию

$$c \approx c_0(t/T)^{-\varepsilon}, \quad (9)$$

протекающую по степенному закону, для которого вообще нет характерного масштаба времени. В связи с этой особенностью попытка ввести время полураспада не всегда удается. Действительно, время полураспада  $t_h$ , по определению, равно

$$t_h = \frac{1}{2c_0} \int_0^\infty c(t) dt. \quad (10)$$

Подставляя сюда (8), можно убедиться, что интеграл в (10) существует только при  $\varepsilon > 1$ , а так как  $\nu = 1 + \varepsilon^{-1}$ , то для существования интеграла должно быть  $1 < \nu < 2$ . В этом случае время полураспада имеет конечное значение, которое можно найти, вычисляя интеграл в (10):

$$t_h = \frac{T}{2(\varepsilon-1)} = \frac{1}{2(2-\nu)n_0^{\nu-1}k_1} \quad (1 < \nu < 2).$$

При  $\nu \rightarrow 2-0$  время полураспада  $t_h$  неограниченно растет, а при  $\nu \geq 2$  (или  $\varepsilon \leq 1$ ) интеграл в (10) вообще не существует. В этом случае процесс не имеет конечного времени полураспада (так же, как и времени распада в целом). Физическое объяснение этого феномена состоит в следующем. Условие  $\nu \geq 2$  приводит к  $2d \leq D \leq 3$ . Это возможно, если  $d \leq 3/2$ . Столь низкие значения фрактальной размерности означают, что структурный хаос в макромолекулах чрезвычайно высок (это возможно, например, при их формировании по механизму кластер-кластерной агрегации, который дает рыхлую структуру). Одновременно фрактальная размерность поверхности  $D$  должна быть достаточно близка к 3, что также говорит о ее высокой хаотичности. Следствием высоких значений фрактального индекса  $\nu \geq 2$  является, согласно (1), сильная зависимость частоты распадов от размера макромолекул (как  $n^\nu$ ), поэтому с уменьшением  $n$  частота распадов быстро убывает и деструкция сильно замедляется. В этом и состоит причина того, что время деструкции растягивается до бесконечности.

### Деструкция вещества распределенного состава

Рассмотрим кинетику деструкции органического вещества с произвольным начальным распределением макромолекул по размерам. При  $\nu=1$  имеем тривиальную кинетику первого порядка. При  $\nu \neq 1$  из (3) и (5) находим

$$c = z_t \int_0^\infty \left[1 + (z_t/z)^{\nu-1}\right]^{-1/(\nu-1)} f_0(z) dz, \quad \nu > 1, \quad (11)$$

$$c = \int_{z_t}^\infty \left[1 - (z_t/z)^{\nu-1}\right]^{1/(1-\nu)} z f_0(z) dz, \quad \nu < 1, \quad (12)$$

где  $z_t = (1 - \nu |k_1 t|)^{1/(1-\nu)}$ . В случае  $\nu > 1$  при  $t \rightarrow \infty$  имеем  $z_t \rightarrow 0$ , и из (11) следует асимптотическое равенство  $c \approx N_0 z_t = c_0(t/T)^{-\varepsilon}$ , которое совпадает с (9).

В случае  $\nu < 1$  также возможна степенная асимптотика. Для этого начальное распределение должно иметь достаточно быстро спадающий степенной хвост:  $f_0(n) \sim n^{-\lambda}$  при  $n \rightarrow \infty$ , причем  $\lambda > 2$ . Тогда при  $t \rightarrow \infty$  имеем  $z_t \rightarrow \infty$  и из (12) найдем

$$c \sim z_t^{-\lambda+2} \sim (k_1 t)^{-b}, \quad b = \varepsilon(\lambda - 2)$$

(такую зависимость от  $z_t$  можно получить, сделав в (12) замену переменной интегрирования  $z = x z_t$ ). Условие  $\lambda > 2$  обеспечивает существование нулевого и первого моментов начального распределения, т.е. конечность концентрации макромолекул  $N_0$  и концентрации органического углерода  $c_0$  в исходной системе. В [1] показано, что появление степенного хвоста распределения объясняется особенностями коагуляционных механизмов формирования макромолекул; при этом условие  $\lambda > 2$  выполняется автоматически.

### Органическое вещество в морских осадках

В [2] приводятся собранные из разных литературных источников данные по распаду органического вещества в морских осадках и в лабораторных экспериментах, которые охватывают широкий временной интервал: от нескольких часов до почти миллиона лет. Для описания данных, в цитируемой работе была предложена модель кинетики квазипервого порядка  $dc/dt = -k(t)c$ , отличительной особенностью которой является зависимость «константы» скорости распада от времени, которая была взята в виде  $k(t) \sim t^{-a}$ , причем наилучшее согласие с данными было достигнуто при  $a = 0.95$ . Поскольку  $a \neq 1$ , кинетика распада имеет вид  $c \sim \exp(-\kappa t^{1-a})$ , причем  $\kappa > 0$  при  $a < 1$  и, наоборот,  $\kappa < 0$  при  $a > 1$ . Между тем, развитый выше теоретический подход дает принципиально иную, степенную, зависимость в асимптотическом пределе

$$c \sim t^{-b}, \quad \begin{cases} b = \varepsilon, & \nu > 1, \\ b = \varepsilon(\lambda - 2), & \nu < 1, \end{cases} \quad (13)$$

где  $\varepsilon$  задается выражением (7). Наилучшее согласие с данными измерений достигается при  $b = 0.14$ . На рассматриваемом в [2] временном интервале оба подхода одинаково успешно описывают данные измерений, однако наличие физического обоснования для теоретического подхода – важное свидетельство в его пользу.

Отметим, что в одном частном случае кинетика квазипервого порядка также приводит к степенной зависимости от времени. Это имеет место при  $k(t) \sim t^{-1}$ , т.е. когда  $a = 1$ , что довольно близко к указанному выше значению  $a = 0.95$ .

Будро и Рудик [3] обработали данные разных авторов по профилям органического вещества в толще морских седиментов на основе зависимости типа (8). Некоторые из найденных оценок модельных параметров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров зависимости (8) для органического вещества в морских седиментах (по данным [3]);  $R$  – коэффициент корреляции

Местоположение	$\varepsilon$	$T$ , лет	$R$	Ссылки
Central Equatorial Pacific, core 10127	0.139	14000	0.926	[4]
same, core 10141&2	0.193	10184	0.935	[4]
Long Island Sound, site FOAM	0.152	4.2	0.930	[5]
Santa Cruz Basin, core SCR-44	0.202	70.4	0.929	[6]
Peru Margin, core BX-6	0.278	22.5	0.929	[7]
same, core 7706-41K	0.910	141.3	0.974	[8]
same, core 7706-36	0.804	231.7	0.978	[9]
North Philippine Sea, core DSDP 58	1.080	20224	0.917	[10]

Время распада лабильной фракции  $T$  сильно варьирует, видимо, вследствие различия скоростей осадконакопления  $V$ , значения которых приведены в [3]. Чем больше  $V$ , тем большее количество свежего органического материала попадает в седименты, а значит, тем меньше должно быть время  $T$  в соответствии с зависимостью  $T = H/V$ , где  $H$  – эффективная толщина слоя, в котором распадается лабильная фракция. Обработка данных дает  $H = 7.5$  см.

Следует отметить две группы седиментов, для одной из которых (5 образцов седиментов) показатель степени  $\varepsilon$  находится в интервале 0.14–0.28, а для другой (3 образца) – в интервале 0.8–1.1. Интерпретация этих результатов различается при  $\nu > 1$  и  $\nu < 1$ . Положим сначала  $\nu > 1$ . Если  $\varepsilon$  находится в интервале 0.8–1.1, то фрактальный индекс макромолекул  $\nu = 1 + \varepsilon^{-1}$  варьирует в интервале 1.9–2.2, удовлетворяя теоретическому ограничению  $\nu \leq 3$ .

В другом интервале  $\varepsilon = 0.14$ –0.28 получаем  $\nu = 4.6$ –8.1. Но это противоречит ограничению  $\nu \leq 3$ . Следовательно, в данном случае предположение  $\nu > 1$  приводит к противоречию, значит должно выполняться альтернативное неравенство  $\nu < 1$ . В этом случае надо использовать асимптотику (13), где участвует показатель  $b$  (вместо  $\varepsilon$ ) и именно он теперь варьирует в интервале 0.14–0.28. Зная  $b$ , найдем  $\lambda = 2 + b(1 - \nu)$ . Так как  $\nu < 1$  и  $b > 0$ , то  $\lambda > 2$ . Рассмотрим конкретное значение  $b$ , например  $b = 0.14$ . Учитывая ограничение снизу  $\nu \geq 2/3$ , приходим к выводу, что параметр  $\lambda$  может изменяться в очень узком интервале  $2 < \lambda < 2.05$ .

Рассмотрим причины, которые могут приводить к  $\nu < 1$ . Прежде всего, отметим, что фрактальная размерность поверхности зависит от масштаба, которым эту поверхность измеряют. Чем больше масштаб, тем сильнее сглаживается неоднородность поверхности, а ее фрактальный размер  $D$  приближается к 2. В случае ферментативной деструкции в качестве масштабной единицы выступает молекула фермента, достаточно крупная по сравнению с размером неоднородностей рельефа на поверхности макромолекулы (хотя и малая по сравнению с размером самой макромолекулы). Поэтому следует ожидать, что измеряемая этим масштабом фрактальная размерность поверхности макромолекулы будет достаточно близка к 2. Что касается фрактальной размерности  $d$  объема органической макромолекулы, то она зависит от механизма ее формирования:  $d$  меньше 2 при кластер-кластерной агрегации, но больше 2 при агрегации частица-кластер. Отсюда можно сделать заключение относительно фрактального индекса  $\nu$  макромолекулы: он будет больше 1 при кластер-кластерной агрегации, но меньше или близок к 1 при агрегации частица-кластер. Важно учитывать также возможность внутренней перестройки в макромолекуле, обусловленной переориентацией структурных элементов и образованием новых связей. В процессе такого созревания структура макромолекулы становится все более плотной, что отразится на ее фрактальной размерности  $d$ : она будет увеличиваться, приближаясь к размерности физического пространства, равной 3. Из сказанного следует, что в достаточно долго созревающей системе (например, это относится к органическому веществу в водной толще и донных отложениях Мирового океана) фрактальный индекс органических макромолекул будет стремиться к  $\nu = 2/3$ .

### Сульфатные лигнины

В [11] приводятся результаты экспериментальных исследований по деструкции сульфатных лигнинов, выделенных из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности Восточной Сибири. Измерения проводились на воде оз. Байкал и р. Ангара, в которую вводили раствор лигнина заданной концентрации. Параллельно изучалась комбинированная система вода–донные отложения. Эксперимент длился 20 мес. Раз в месяц определяли содержание лигнина (оптическими методами), химическое потребление кислорода (ХПК), цветность и др. Полученные данные были обработаны нами по формуле (8). По результатам (табл. 2) можно сделать следующие выводы:

1. По содержанию лигнина: в трех случаях из четырех  $\varepsilon$  и  $T \rightarrow \infty$ , хотя их отношение конечно. В этих случаях содержание лигнина изменяется по закону  $\exp(-kt)$ , где  $k = \varepsilon/T$ . В одном случае распад отличается от экспоненциального и характеризуется  $\varepsilon < 1$ . Причина таких расхождений заключается в разном химическом составе лигнинов и в разной структуре сообщества микроорганизмов.

2. По ХПК и цветности: изменение показателей качества воды во всех случаях хорошо описывается уравнением (8) с конечными значениями параметров  $\varepsilon$  и  $T$ . Осредненные для этих двух показателей значения параметров приведены в табл. 3. В системе вода–донные отложения показатель  $\varepsilon$  больше, чем без донных отложений, что свидетельствует о переработке части примеси в слое осадка. При  $\varepsilon < 1$  распад длится намного дольше, чем начальная стадия процесса (составляющая

~100 сут). Для системы байкальская вода–донные отложения  $\varepsilon > 1$ ; распад характеризуется временем ~280 сут.

Таблица 2. Значения параметров кинетики распада лигнинов (8) для показателей качества воды (содержания лигнина, ХПК, цветности из р. Ангара и оз. Байкал). Используются данные [11];  $\sigma$  – стандартное отклонение экспериментальных данных от расчетной кривой, % начального значения показателя; значение  $\nu$  вычисляется по формуле  $\nu = 1 + \varepsilon^{-1}$

Параметр	Вода			Вода–донные отложения		
	содержание лигнина	ХПК	цветность	содержание лигнина	ХПК	цветность
<b>р. Ангара</b>						
$T$ , сут	$T/\varepsilon = 590^*$	150	130	$T/\varepsilon = 290^*$	110	85
$\varepsilon$	$\infty$	0.37	0.44	$\infty$	0.92	0.94
$\nu$	1	3.7	3.3	1	2.1	2.1
$\sigma$ , %	2.2	3.2	2.9	4.7	4.8	3.5
<b>оз. Байкал</b>						
$T$ , сут	210	100	55	$T/\varepsilon = 230^*$	270	290
$\varepsilon$	0.75	0.43	0.53	$\infty$	2.1	1.9
$\nu$	2.3	3.4	2.9	1	1.5	1.5
$\sigma$ , %	2.2	3.8	2.3	3.8	4.7	2.8

\*  $\varepsilon$  и  $T \rightarrow \infty$ .

Таблица 3. Осредненные значения параметров модели (среднее  $\pm$  стандартное отклонение) (ДО – донные отложения)

Среда	$\nu$	$\varepsilon$	$T$
Р. Ангара, вода	$3.5 \pm 0.2$	$0.40 \pm 0.03$	$140 \pm 10$
Р. Ангара, вода–ДО	2.1	$0.93 \pm 0.01$	$100 \pm 10$
Оз. Байкал, вода	$3.2 \pm 0.2$	$0.48 \pm 0.05$	$80 \pm 20$
Оз. Байкал, вода–ДО	1.5	$2.0 \pm 0.1$	$280 \pm 10$

Порядок реакции  $\nu$  в соответствии с табл. 2 находится в пределах 1–3.7. Во всех случаях уравнение (8) можно использовать для описания кинетики распада лигнинов, о чем свидетельствует небольшой разброс экспериментальных точек от носительной теоретической кривой (стандартное отклонение 2–5%). Однако порядок реакции  $\nu$ , найденный по измерениям содержания лигнина, не согласуется с таковым для цветности и ХПК. Видимо, это связано с косвенным определением содержания лигнина (оптическими методами). Измеряемая оптическая плотность – интегральный показатель, одному и тому же значению которого могут соответствовать разные распределения компонентов, что может служить причиной отмеченного расхождения.

### Заключение

Обобщение свойств лигнина позволило сформулировать базовые положения для моделирования кинетики деструкции. Получено кинетическое уравнение деструкции, которое исследовано при разных начальных распределениях макромолекул. При монодисперсном распределении деструкция описывается нелинейным

кинетическим уравнением, порядок которого равен фрактальному индексу макромолекул. При полидисперсном составе на кинетику деструкции влияет не только фрактальная структура макромолекул, но и асимптотика начального распределения по размерам, формируемого при участии коагуляционных механизмов.

Проведен анализ литературных данных по деструкции органического вещества в морских донных отложениях и в лабораторных экспериментах по распаду техногенного лигнина. Теоретические зависимости адекватно описывают эмпирическую кинетику деструкции. Данные по седиментам охватывают исключительно широкий временной интервал: от нескольких часов до миллиона лет, и показывают, что концентрация убывает со временем по степенному закону с показателем степени 0.14. Выявлены два интервала изменения показателя степени: 0.14–0.28 и 0.8–1.1. Анализ данных для сульфатного лигнина дает показатель степени 0.4–0.5 при деструкции в толще воды и 1–2 при деструкции в воде в присутствии донных отложений.

### Литература

1. Долгоносков Б.М., Губернаторова Т.Н. Кинетика ферментативной деструкции органических макромолекул с фрактальной структурой // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 671–680.
2. Middelburg J.J. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 1577–1581.
3. Boudreau B.P., Ruddick B.R. On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis // American Journal of Science. 1991. V. 291. P. 507–538.
4. Müller P.J., Mangini A. Organic carbon decomposition rates in sediments of the Pacific manganese nodule belt dated by  $^{230}\text{Th}$  and  $^{231}\text{Pa}$  // Earth and Planetary Science Letters. 1980. V. 51. P. 94–114.
5. Goldhaber M.B., Aller R.C., Cochran J.K., Rosenfeld J.K., Martens C.S., Berner R.A. Sulfate reduction, diffusion, and bioturbation in Long Island Sound sediments: report of the FOAM Group // American Journal of Science. 1977. V. 277. P. 193–237.
6. Shaw T.J. The early diagenesis of transition metals in nearshore sediments. Ph. D. dissertation. San Diego: University of California, 1988. 164 p.
7. Froelich P.N., Arthur M.A., Burnett W.C., et al. Early diagenesis of organic matter in the Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation // Marine Geology. 1988. V. 80. P. 309–343.
8. Reimers C.E. Organic matter in anoxic sediments on Central Peru: relations of porosity, microbial decomposition and deformation properties // Marine Geology. 1982. V. 46. P. 175–197.
9. Reimers C.E., Suess E. The partitioning of organic carbon fluxes and sedimentary organic matter decomposition rates in the ocean // Marine Chemistry. 1983. V. 13. P. 141–168.
10. Westrich J.T. The consequences and controls of bacterial sulfate reduction in marine sediments. Ph.D. dissertation. New Haven, CT: Yale University, 1983. 530 p.
11. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Закономерности трансформации лигнинных веществ в воде водоемов Восточной Сибири // Вод. ресурсы. 1990. № 2. С. 115–120.