

**На правах рукописи**

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
Институт водных проблем**

**Губернаторова Татьяна Николаевна**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНОЙ  
СРЕДЫ ОТ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРИМЕСЕЙ**

Специальность 25.00.27 – Гидрология, водные ресурсы, гидрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2010**

## Работа выполнена в Институте водных проблем РАН

Научный руководитель доктор технических наук  
Долгоносов Борис Михайлович

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук, профессор  
Веницианов Евгений Викторович

кандидат технических наук  
Шашков Сергей Николаевич

Ведущая организация ГУП МосводоканалНИИпроект

Защита диссертации состоится « 11 » февраля 2010г. года в 14-00 ч.  
на заседании диссертационного совета Д.002.040.01  
в Институте водных проблем РАН,  
по адресу: 119333, Москва, ул. Губкина, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института водных проблем  
РАН.

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2010 г.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенные печатью) просьба  
направлять по адресу 119333, Москва, ул. Губкина, д.3, Институт водных  
проблем РАН, ученому секретарю Диссертационного совета Д.002.040.01,  
Факс ИВП РАН – (499) 135-54-15.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор геолого-минералогических наук,  
профессор



Р. Г. Джамалов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** 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 и гумусовых веществ, распадающихся за время от нескольких 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. Остро стоит проблема техногенного загрязнения гидросферы органическими отходами производств, 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.

**Цель и задачи исследования.** *Целью* работы является выявление закономерностей деструкции многокомпонентного органического вещества в водной среде. В качестве типичного представителя широкого класса стойких органических веществ с макромолекулами, обладающими хаотической структурой, рассмотрен лигнин.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*:

1. Выявить основные закономерности структурной организации лигнина и процесса его деструкции, необходимые для построения модели кинетики процесса.

2. Сформулировать основные положения, необходимые для моделирования кинетики деструкции лигнина, и дать их всестороннее обоснование на основе сведений о строении лигнина и механизмах его деструкции.

3. Разработать математическую модель кинетики деструкции лигнина с учетом закономерностей строения данного класса веществ и механизмов их деструкции.

4. Применить найденные теоретические соотношения к анализу литературных экспериментальных данных по биодеструкции органического вещества в водной среде.

**Научная новизна.** В ходе выполнения данной работы получены следующие новые результаты:

- из анализа данных о структурной организации лигнина и анализа механизмов его биодеградации выявлены закономерности, определяющие кинетику деструкции лигнина;

- сформулированы основные положения модели кинетики деструкции лигнина и дано их детальное обоснование с использованием сведений о структуре и механизмах деструкции;

- разработана математическая модель кинетики деструкции лигнина и его структурных аналогов – органических веществ с хаотической структурной организацией;

- показано, что процесс распада макромолекул лигнина выходит со временем на асимптотическую стадию, в течение которой снижение концентрации органического углерода описывается степенной зависимостью от времени с показателем степени, зависящим от характеристик структуры макромолекул и их начального молекулярно-массового распределения;

- полученные теоретические соотношения применены к описанию литературных экспериментальных данных по распаду органического вещества в водной среде; показано, что кинетика деструкции с хорошей точностью описывается степенным законом снижения концентрации во времени с показателем степени, зависящим от условий процесса.

**Практическая значимость.** Практический интерес представляют разработанная модель кинетики деструкции органического вещества в водной среде и полученные на ее основе теоретические соотношения, которые могут быть использованы для решения экологических проблем, связанных с расчетом скоростей и времен распада органических веществ сложного состава, оценкой опасности их накопления в водной среде, оценкой потенциала самоочищения водных экосистем, определением потоков углерода в процессах деструкции органического вещества в водной среде, оценкой вклада терригенного органического вещества, включающего лигнин и продукты его трансформации, в глобальный цикл углерода. Представляет также интерес использование модели для расчета процессов деструкции органического вещества в технологических системах. Модель деструкции органического вещества включена в программный комплекс AquaCAD, внедренный на Западной станции водопод-

готовки МГУП «Мосводоканал», который предназначен для расчетов и оптимизации технологических режимов очистки воды.

**На защиту выносятся:**

- разработанная модель кинетики биодеструкции лигнина и вытекающие из нее теоретические соотношения, в том числе, степенной закон снижения концентрации органического углерода в процессе деструкции;

- результаты теоретической обработки экспериментальных данных по кинетике биодеструкции: стойкого органического вещества в морских седиментах; планктонного детрита в донных отложениях; технических (сульфатных и хлорированных) лигнинов в водной толще и в комбинированной системе вода–донные отложения.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на VI и VII Международном конгрессе «Вода: экология и технология» (Москва, 2004, 2006), на III; IV и VI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс» (Пермь, 2005, 2006, 2007), на 3-й и 4-й Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2006, 2008), на 9-ой конференции «Водные экосистемы: организмы, инновации» (Москва, МГУ, 2007); на V Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ» (Уфа, 2008); на Международной конференции «Управление водно-ресурсными системами в экстремальных условиях» (Москва, 2008); на II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы водохранилищ и водосборов» (2009); на межрегиональном конгрессе «Чистая вода – стратегический ресурс настоящего и будущего» (2009); на конференции молодых ученых и аспирантов в ИВП РАН (Москва, 2005, 2007, 2008); на семинаре Гидрологической комиссии Русского географического общества (2008); на семинаре по химии гетерогенных процессов Химического ф-та МГУ (2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 20 работ, из них 3 статьи в журналах из списка ВАК, 10 статей в сборниках, 7 тезисов докладов. Статья в журнале «Водные ресурсы» отмечена премией на конкурсе Международной академической издательской компании «Наука/Интерпериодика» за 2005 г.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и приложения, изложена на 146 страницах, включает 22 рисунка, 26 схем, 26 таблиц. Список литературы состоит из 245 наименований (в том числе 151 иностранный источник).

**Личный вклад диссертанта.** Проведен анализ мировой литературы и описано современное состояние проблемы. Выявлены закономерности строения лигнина. Проанализированы механизмы деструкции лигнина и описаны закономерности процесса. Разработана модель

кинетики деструкции. Получены теоретические соотношения, которые применены для обработки и анализа экспериментальных данных.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во Введении** дается обоснование актуальности проблемы, формулируются цель и задачи исследования, отмечаются полученные новые результаты и практическая значимость работы.

**В первой главе** рассматривается современное состояние проблемы. Анализируется роль деструкции многокомпонентного органического вещества в самоочищении водной среды. Обосновывается выбор лигнина в качестве эталонного представителя широко распространенного класса природных и техногенных органических веществ – биополимеров с хаотической структурой. Разрабатывается методология исследований, обосновывающая трех-



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

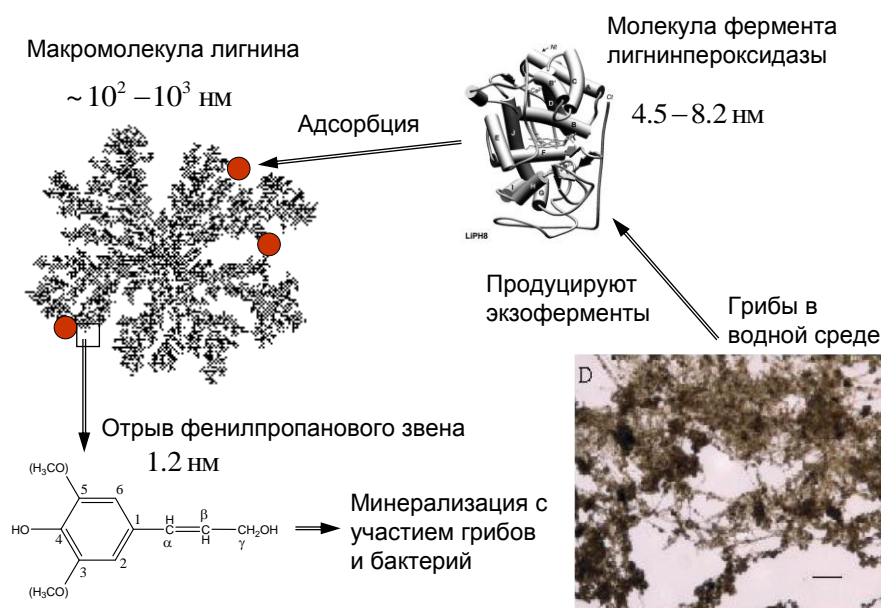
уровневую иерархическую схему достижения цели, включающую механизмы деструкции (микроуровень), кинетику процесса (мезоуровень) и общую скорость минерализации органического вещества (макроуровень) (рис. 1).

**Во второй главе** на обширном литературном материале проводится анализ современных представлений о структурной организации лигнина, анализируется статистика связей и функциональных групп; выявляются доминирующие связи и группы; оцениваются массы и размеры макромолекул лигнина и особенности молекулярно-массового распределения; описываются харак-

теристики фрактальной структуры макромолекул. В результате сформулированы основные закономерности строения лигнина, определяющие кинетику его деструкции, которые используются в дальнейшем для разработки модели этого процесса.

**В третьей главе** анализируются механизмы ферментативной деструкции лигнина (рис. 2). Описываются основные группы микроорганизмов-деструкторов лигнина и их фер-

ментные системы. Проводится анализ биохимических механизмов действия основных лигнинразрушающих ферментов: лигнинпероксидазы, марганецпероксидазы, гибридной пероксидазы, лакказы. Оцениваются типичные размеры молекул ферментов и особенности молекулярно-массового распределения. Анализируется специфичность действия ферментов, а также роль кислорода в их функционировании. Рассматриваются структурные изменения при деструкции лигнина. Проведенный анализ позволил сформулировать основные закономерности деструкции лигнина с целью их использования для построения модели процесса.



**Рис. 2.** Цикл деструкции макромолекул лигнина.

**В четвертой главе** разрабатывается модель кинетики деструкции лигнина, основанная на результатах анализа его структуры и механизмов деструкции, изложенных в главах 2 и 3. Формулируются постулаты модели, составляющие основу описания кинетики деструкции лигнина. Дается детальное обоснование постулатов на основе сведений о строении лигнина и механизмах его деструкции. Подробно описывается процедура построения модели. Проводится анализ построенной нелинейной модели. Изучаются разные режимы деструкции лигнина, отвечающие моно- и полидисперсному составу макромолекул. Исследуется асимптотическая стадия кинетики деструкции и определяется закон снижения концентрации органического углерода со временем. Рассматривается влияние на кинетику фрактальной структуры макромолекул и типа их начального молекулярно-массового распределения. Определяется спектр реактивности макромолекул лигнина и спектр их времен распада. Анали-

зируются некоторые экспериментальные данные, на примере которых рассматриваются особенности применения теоретических соотношений.

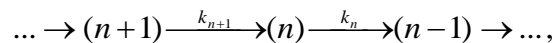
### Модель

Рассматривается деструкция органических макромолекул, которая сводится к последовательности элементарных актов распада – отрыву мономера (фенилпропанового 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  $n$  – числа звеньев в макромолекуле. Поэтому в целом частота распадов, обозначаемая  $k_n$ , будет зависеть от  $n$ . Вероятность адсорбции фермента макромолекулой пропорциональна ее поверхности  $S$ , поэтому  $k_n \sim S$ . Известно, что 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 со значениями в интервалах  $1 \leq d \leq 3$ ,  $2 \leq D \leq 3$ . Так как масса пропорциональна  $n$ , то  $n \sim R^d$ . Следовательно,  $R \sim n^{1/d}$  и  $S \sim n^{D/d}$ . Отсюда получается зависимость

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

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

Последовательность актов распада макромолекулы представляется в виде схемы



из которой следует кинетическое уравнение

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

где  $N_n$  – концентрация молекул размера  $n$ . Так как для макромолекул  $n \gg 1$ , совершается переход от дискретного описания к непрерывному. Для этого вместо концентрации  $N_n$  вводится плотность распределения  $f(n, t)$  и предыдущее уравнение преобразуется к виду

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

При  $t = 0$  задано начальное распределение макромолекул по размерам  $f = f_0(n)$ . Уравнение (2) с указанным начальным условием решается методом характеристик. Решение имеет вид

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



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

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

Распределение (3)–(4) позволяет найти число мономерных звеньев в еще не распавшихся макромолекулах (в расчете на единицу объема системы):

$$c(t) = \int_0^{\infty} n f(n, t) dn. \quad (5)$$

Искомая концентрация органического углерода находится как  $C = n_1 c$  (для лигнина  $C = 9c$ ).

#### *Деструкция органического вещества монодисперсного состава*

Важным частным случаем является монодисперсное начальное распределение макромолекул по размерам. Это идеализация распространенной ситуации, когда в начале процесса имеется узкое распределение. В монодисперсном приближении  $f_0(n) = N_0 \delta(n - n_0)$ , где  $n_0$ ,  $N_0$  – средний размер и концентрация макромолекул в начальный момент. Подстановка в (3) приводит к распределению

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

Отсюда следует, что концентрация макромолекул остается постоянной ( $= N_0$ ) до тех пор, пока размер макромолекул  $n_t$  не уменьшится до нуля. По мере уменьшения  $n_t$  распределение  $f(n, t)$  сдвигается в область малых размеров  $n$ . Полученное распределение при подстановке в (5) дает концентрацию

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

где  $c_0 = n_0 N_0$  – начальная концентрация мономерных звеньев. Дифференцирование по времени приводит после ряда преобразований к уравнению (в общем случае – нелинейному)

$$dc/dt = -k_v c^v, \quad (6)$$

справедливому при любых значениях  $v$ . Результирующая константа скорости реакции равна  $k_v = k_1 (n_0/c_0)^{v-1} = k_1 N_0^{1-v}$ .

Рассмотрены характерные времена деструкции, протекающей по кинетике (6). При  $v = 1$  действует кинетика первого порядка с характерным временем деструкции  $T = 1/k_1$ . При  $v \neq 1$  можно ввести характерное время  $T$  и показатель  $\varepsilon$  (которые используются далее) по соотношениям

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

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 время полураспада не всегда существует. По определению, время полураспада 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  $1 < \nu < 2$ . Только в этом случае время полураспада имеет конечное значение

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

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. Дано физическое объяснение этого феномена, которое исходит из того, что условие  $\nu \geq 2$  приводит к  $2d \leq D \leq 3$  и  $d \leq 3/2$ . Столь низкие значения фрактальной размерности свидетельствуют о развитом структурном хаосе в макромолекулах. Это касается и поверхности, фрактальная размерность  $D$  которой должна быть близка к 3. 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, замедляя деструкцию и растягивая время процесса до бесконечности.

#### *Деструкция органического вещества распределенного состава*

Рассматривается кинетика деструкции органического вещества с произвольным начальным распределением макромолекул по размерам. При  $\nu = 1$  действует тривиальная кинетика первого порядка. При  $\nu \neq 1$  из (3) и (5) получаются соотношения

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

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

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  $n \rightarrow \infty$ , где  $\lambda$  – индекс убывания. Для сходимости интеграла в (12) должно быть  $\lambda > 2$ . Тогда при  $t \rightarrow \infty$  имеем  $z_t \rightarrow \infty$  и из (12) следует

$$c \sim z_t^{-\lambda+2} \sim (k_1 t)^{-b}, \quad b = \varepsilon(\lambda - 2). \quad (13)$$

Показано, что появление степенного хвоста распределения объясняется особенностями коагуляционных механизмов формирования макромолекул. Проведенный анализ позволил установить теоретическое ограничение на значение индекса убывания хвоста распределения  $\lambda > 1 + 3/d$ . Отсюда, с учетом  $d \leq 3$ , вытекает неравенство  $\lambda > 2$ . 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.

Вывод о степенном распределении по размерам касался распределения органических макромолекул  $f_0(n)$ , сформировавшихся в водной среде в результате коагуляции. После начала деструкции распределение макромолекул трансформируется в соответствии с формулами (6)–(7). При  $\nu < 1$  получаем

$$f(n, t) \sim n^{-\lambda} \left( 1 + \frac{(1-\nu)k_1 t}{n^{1-\nu}} \right)^{-\frac{\lambda-\nu}{1-\nu}}.$$

В фиксированный момент времени данное распределение сохраняет при больших значениях  $n$  степенной хвост, оставшийся от начального распределения:

$$f(n, t) \sim n^{-\lambda} \quad \text{при} \quad n^{1-\nu} \gg (1-\nu)k_1 t.$$

По прошествии достаточного времени от начала процесса число агрегатов заданного размера  $n$  уменьшается со временем по степенному закону

$$f(n, t) \sim n^{-\nu} [(1-\nu)k_1 t]^{-(\lambda-\nu)/(1-\nu)} \quad \text{при} \quad (1-\nu)k_1 t \gg n^{1-\nu}.$$

Таким образом, степенная асимптотика распределения органических макромолекул сохраняется и в процессе деструкции.

### Спектры реактивностей и времен распада

Показано, что многокомпонентное органическое вещество можно представить в виде ансамбля макромолекул, непрерывно распределенных по реактивности  $k$ . Реактивность понимается как мера скорости распада макромолекулы, варьируемая от 0 до  $\infty$ . Обратная величина  $\tau = 1/k$  – это характерное время распада макромолекулы. Макромолекулы распределены по реактивности с плотностью  $g(k, t)$ , которая, по определению реактивности, подчиняется уравнению  $dg(k, t)/dt = -kg(k, t)$ . Полная концентрация органического вещества находится по соотношению

$$c(t) = \int_0^{\infty} g(k, t) dk,$$

В начальный момент времени плотность распределения задана  $g(k, 0) = g_0(k)$ . Она характеризует начальный спектр реактивностей макромолекул. К моменту времени  $t$  после начала деструкции плотность распределения равна  $g(k, t) = g_0(k)e^{-kt}$ , а суммарная концентрация органического вещества

$$c(t) = \int_0^{\infty} g_0(k)e^{-kt} dk.$$

Показано, что для молекул с фрактальным индексом  $\nu > 1$  спектр реактивностей имеет вид гамма-распределения

$$g_0(k) = \frac{c_0 T}{\Gamma(\varepsilon)} (kT)^{\varepsilon-1} e^{-kT}.$$

где  $\Gamma$  – гамма-функция. В зависимости от значения параметра  $\nu = 1 + \varepsilon^{-1}$  получаются спектры разных типов. При  $\nu \geq 2$  (или  $0 < \varepsilon \leq 1$ ) спектр  $g_0(k)$  монотонно убывает (с интегрируемой особенностью в нуле). При  $1 < \nu < 2$  (или  $\varepsilon > 1$ ) спектр имеет максимум в точке  $k = (\varepsilon - 1)/T$ .

В области больших реактивностей  $k > T^{-1}$  поведение спектра определяется экспонентой  $\exp(-kT)$ , которая задает закон распада лабильной фракции в течение времени порядка  $T$ . Поведение спектра в области малых реактивностей  $k < T^{-1}$  определяется степенным множителем  $k^{\varepsilon-1}$ , который описывает закон распада стойких фракций, а этот процесс требует тем большего времени, чем меньше  $k$ .

По спектру реактивностей  $g_0(k)$  находится спектр времен распада  $h(\tau)$ :

$$c(t) = \int_0^{\infty} h(\tau)e^{-t/\tau} d\tau, \quad h(\tau) = \tau^{-2} g_0(1/\tau) = \frac{c_0}{\Gamma(\varepsilon)T} \left(\frac{T}{\tau}\right)^{1+\varepsilon} e^{-T/\tau}.$$

Стойкая органика с большими временами распада описывается асимптотической частью спектра, подчиняющейся степенному закону  $h(\tau) \sim \tau^{-1-\varepsilon}$ .

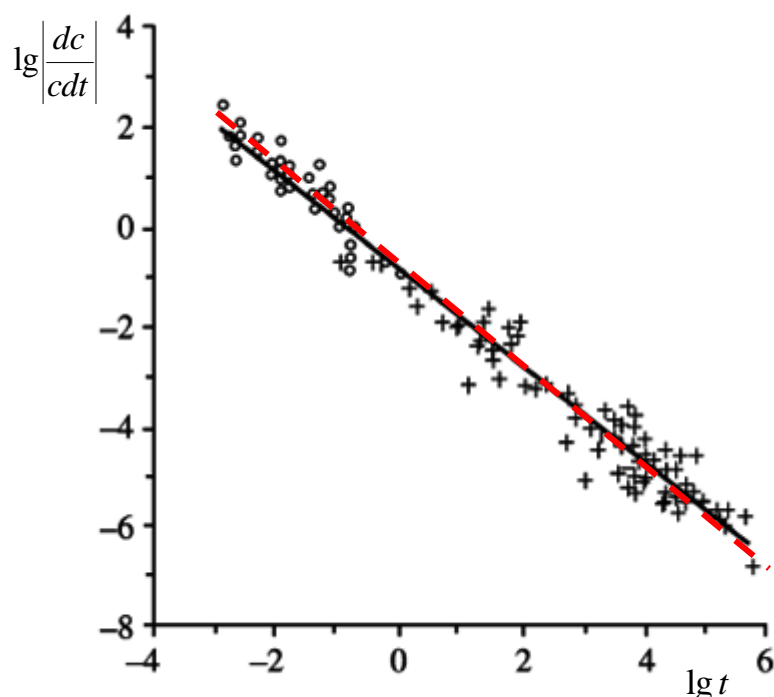
Распределенность времен распада может быть следствием не только присутствия макромолекул разных размеров, но и случайного разброса структурных характеристик макромолекул, даже если их размеры одинаковы (явление структурного хаоса). Это приводит к выражениям

$$f(n,t) = \int_0^{\infty} g_n(k) e^{-kt} dk, \quad g_0(k) = \int_0^{\infty} n g_n(k) dn,$$

в которых плотность распределения  $f(n,t)$  и общий спектр  $g_0(k)$  разложены по спектрам  $g_n(k)$  фракций макромолекул заданных размеров  $n$ .

### *Специфика применения теории к анализу данных*

Рассмотрены проблемы, которые возникают при применении полученных теоретических соотношений к анализу эмпирических данных. Анализируются данные по деструкции органического вещества в морских седиментах и в лабораторных экспериментах (Middelburg, 1989). Данные охватывают широкий временной интервал: от часов и суток до почти миллиона лет (рис. 3).



**Рис. 3.** Скорость распада органического вещества в морских седиментах и лабораторных экспериментах в зависимости от времени (по: Middelburg, 1989, с изменениями). Время по обеим осям – в годах. Сплошная линия – расчет Миделбурга по эмпирической модели квазипервого порядка, штриховая линия – теоретическая зависимость  $c \sim t^{-b}$  при  $b = 0,14$ .

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. Она была взята в виде  $k(t) \sim t^{-a}$ , где  $a = 0,95$ . Так как  $a \neq 1$ , кинетика распада имеет вид  $c \sim \exp(-kt^{1-a})$ , причем  $k > 0$  при  $a < 1$  и, наоборот,

$\kappa < 0$  при  $a > 1$ . Между тем, развитый нами теоретический подход дает принципиально иную – степенную – зависимость в асимптотическом пределе

$$c \sim t^{-b}, \quad \begin{cases} b = \varepsilon, & \nu > 1, \\ b = \varepsilon(\lambda - 2), & \nu < 1, \end{cases} \quad (14)$$

где  $\varepsilon$  задается выражением (7). Наилучшее согласие с данными измерений достигается при  $b = 0,14$ . В отличие от эмпирической модели Миделбурга, теоретическая зависимость (14) имеет физико-химическое обоснование.

В работе (Boudreau, Ruddick, 1991) обработаны данные разных авторов по профилям органического вещества в толще морских седиментов, предполагая, что выполняется зависимость типа (8). Было рассмотрено 8 образцов седиментов из разных районов Мирового океана, где были измерены также скорости осадконакопления. Проведенный нами анализ этих данных показывает, что время распада лабильной фракции  $T$  зависит от скорости осадконакопления  $V$  в соответствии с зависимостью  $T = H/V$ , причем эффективная толщина слоя, в котором распадается лабильная фракция, оказалась равной  $H = 7,5$  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  $0,8-1,1$ . В соответствии с разработанной нами теорией, 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  $\nu \leq 3$ .

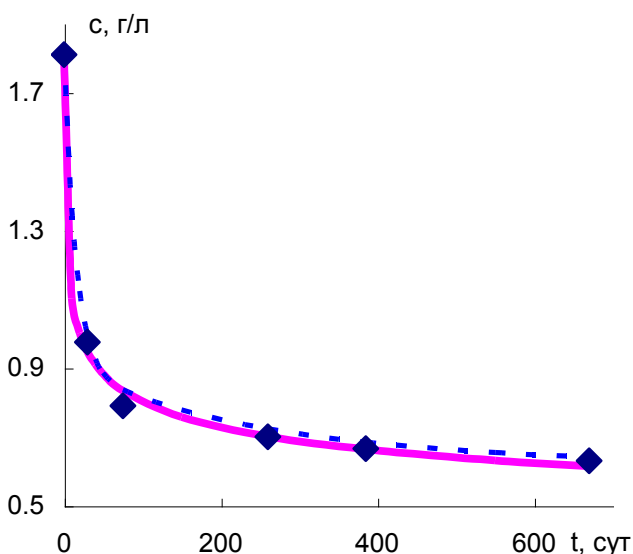
В другом интервале  $\varepsilon = 0,14-0,28$  в предположении  $\nu > 1$  получаем  $\nu = 4,6-8,1$ . Но это противоречит ограничению  $\nu \leq 3$ . Следовательно, предположение  $\nu > 1$  в данном случае не проходит. Действует альтернативное условие  $\nu < 1$ , имеющее асимптотику (14) с показателем  $b \neq \varepsilon$ . Этот показатель варьирует в интервале  $b = 0,14-0,28$ . Индекс убывания начального распределения макромолекул по размерам, связанный с  $b$  выражением  $\lambda = 2 + b(1 - \nu)$ , находится в интервале  $2 < \lambda < 2,05$  при  $b = 0,14$  и в интервале  $2 < \lambda < 2,1$  при  $b = 0,28$ .

Значение фрактального индекса макромолекулы зависит от режима ее формирования:  $\nu > 1$  при кластер-кластерной агрегации, но  $\nu < 1$  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 отражается на ее фрактальной размерности  $d$ : она увеличивается, приближаясь к размерности физического пространства, равной 3. Поэтому в долго созревающей системе (например, в морских седиментах) фрактальный индекс  $\nu$  органических макромолекул будет стремиться к  $\frac{2}{3}$ .

**В пятой главе** разработанная модель кинетики ферментативной деструкции лигнина применяется для анализа распада органического вещества в донных отложениях водоемов, в биореакторе с активным илом, в технологических системах переработки древесины с выделением лигнинов, полученных разными способами, в водоемах при поглощении и деструкции хлорфенолов высшими водными растениями. Применяемая для описания процессов модель существенно нелинейна; она предсказывает снижение концентрации органического вещества по степенному закону, а не по экспоненте, как дает традиционная модель распада первого порядка. В работе показано, что степенной закон оказывается общим для различных процессов самоочищения.

#### *Распад детрита в донных отложениях*

Разработанная модель использовалась для анализа данных по аэробному разложению органического вещества в седиментах под действием микробного сообщества природного происхождения. Эксперименты (Westrich, Berner, 1984) проводились на образцах анаэробных морских седиментов, в которые затем добавляли специально приготовленный планктонный детрит. Он составлялся из фракций разного возраста, которые до этого были подвергнуты деструкции в аэробных условиях в течение длительного времени. Это обеспечивало наличие в детрите органического вещества разной реактивности. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов по зависимости (8) дает результат, показанный на рис. 4 сплошной кривой. Значения параметров:  $\varepsilon = 0,14$ ,  $T = 0,30$  сут. Стандартное отклонение теоретической кривой от экспериментальных значений составляет  $\sigma = 1,7\%$ . Значение  $\varepsilon = 0,14$  идентично тому, которое было получено для данных Миделбурга. Это совпадение не случайно: оно обусловлено тем, что стойкая органика имеет одинаковую природу в обоих случаях – это та органика, которая содержится в морских седиментах.



**Рис. 4.** Кинетика аэробного распада планктонного детрита в донных отложениях:  $c$  – концентрация взвешенного органического вещества; сплошная кривая построена по теоретической зависимости (8), пунктирная кривая – по эмпирической трехфракционной модели. Экспериментальные данные (Westrich, Berner, 1984).

Малая продолжительность начальной стадии свидетельствует о присутствии лабильного органического вещества – детрита, утилизируемого микроорганизмами в течение нескольких часов. Эффективный порядок нелинейной реакции (6) при указанном выше значении  $\varepsilon$  равен  $\nu = 8,1$ . Однако теория устанавливает ограничение сверху  $\nu \leq 3$ , поэтому надо обратиться к альтернативному условию  $\nu < 1$ . В этом случае вместо асимптотики (9) действует закон распада (13). Значения параметров в (13) получаются такими же, как и в рассмотренных ранее морских осадках.

Для сравнения на рис. 4 показана также пунктирная кривая, отвечающая эмпирической трехфракционной модели из работы (Westrich, Berner, 1984), в которой отдельные фракции характеризуются реактивностями 24, 1,4 и 0 год<sup>-1</sup> (считается, что наиболее стойкая фракция вообще не распадается, хотя данные Миделбурга показывают, что это не так) и присутствуют в долях 0,50, 0,16 и 0,34, соответственно. Видно, что обе модели хорошо описывают данные измерений. В таком случае на передний план выступает теоретическая обоснованность и простота модели (определяемая числом параметров модели). По обоим критериям нелинейная модель (6) оказывается предпочтительней. Она содержит всего два параметра  $\varepsilon$  и  $T$  вместо пяти независимых параметров в трехфракционной модели, в числе которых три реактивности (одна из них полагается равной нулю) и относительные содержания двух фракций.

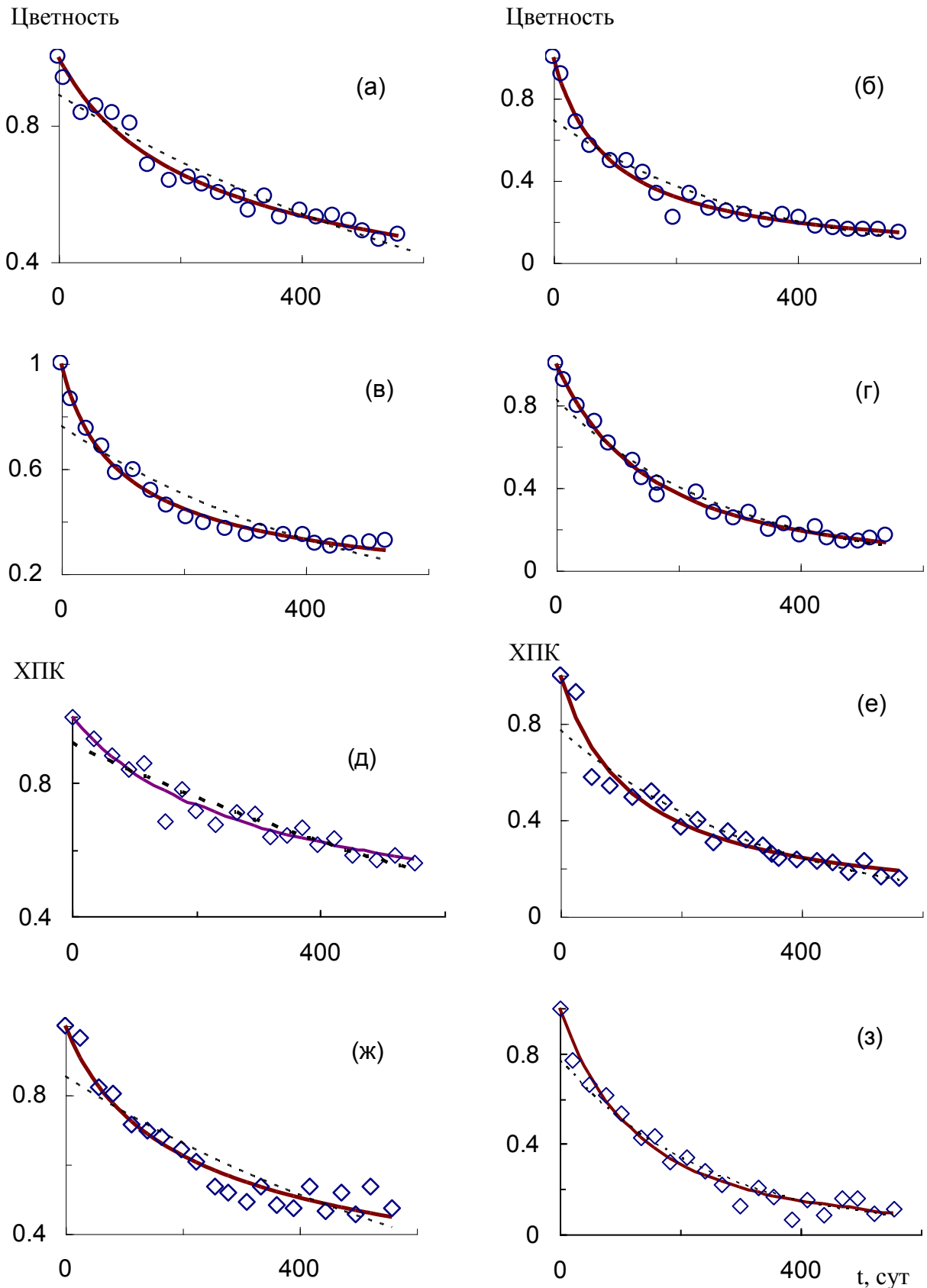
#### *Распад сульфатных лигнинов*

Теоретические соотношения применялись к экспериментальным данным (Тимофеева, Бейм, 1990) по деструкции сульфатных лигнинов, выделенных из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности Восточной Сибири. Изучался раствор лигнина в воде оз. Байкал и р. Ангара, а также комбинированная система вода–донные отложения. Измерялись ХПК, цветность, содержание лигнина и другие показатели. Результаты обработки данных по формуле (8) показаны на рис. 5. Средние для ХПК и цветности значения модельных параметров приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Осредненные для ХПК и цветности значения параметров модели  
(среднее  $\pm$  стандартное отклонение)

| Среда               | $\nu$         | $\varepsilon$   | $T$ , сут    |
|---------------------|---------------|-----------------|--------------|
| 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           | $2,0 \pm 0,1$   | $280 \pm 10$ |





**Рис. 5.** Кинетика распада сульфатных лигнинов по данным (Тимофеева, Бейм, 1990). Ось ординат – в долях от исходного значения. Левая колонка графиков – вода без донных отложений, правая колонка – вода с донными отложениями; а, б, д, е – вода из р. Ангара; в, г, ж, з – вода из оз. Байкал. Сплошная кривая – расчет по уравнению (8), пунктирная кривая – аппроксимация экспонентой (кинетика первого порядка).

Для сравнения на графиках приведены кривые экспоненциального распада. Видно, что нелинейная модель (6) лучше описывает результаты измерений, чем традиционная линейная модель. Но принципиальная разница в предсказаниях моделей скажется на больших временах, где линейная модель предсказывает быструю минерализацию органического вещества, тогда как в действительности распад будет продолжаться еще длительное время по степенному закону, как это показывают данные для морских седиментов.

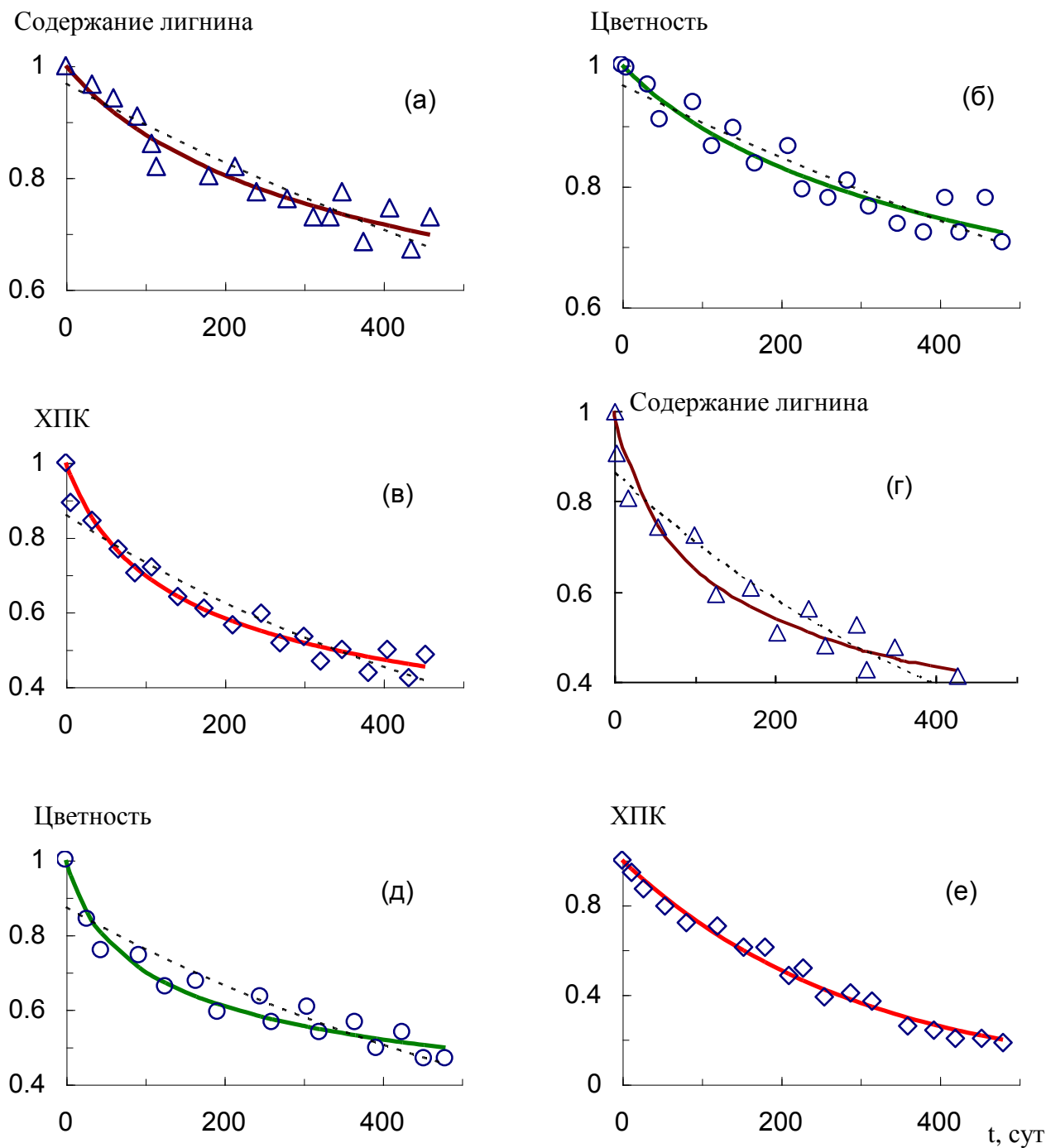
В системе вода–донные отложения показатель степени  $\varepsilon$  больше, чем без донных отложений, что можно интерпретировать как более быстрое снижение рассматриваемых показателей с течением времени при наличии донных отложений за счет сорбции и переработки органического вещества в слое осадка, где содержание микроорганизмов выше, а значит, больше концентрация экзоферментов.

В случаях, когда  $\varepsilon < 1$ , распад продолжается намного дольше начальной стадии процесса (составляющей  $\sim 100$  сут). Для системы байкальская вода–донные отложения  $\varepsilon > 1$ . Распад в основном осуществляется за время  $\sim 280$  сут.

Эффективный порядок реакции  $\nu$  находится в пределах 1,5–3,5. Во всех случаях зависимость (8) можно использовать для описания кинетики распада сульфатных лигнинов, о чем свидетельствует небольшой разброс экспериментальных точек относительно теоретической кривой (стандартное отклонение 2–5%).

#### *Распад хлорлигнинов*

В (Тимофеева, Бейм, 1996) приводятся данные по распаду хлорлигнинов, полученные по той же методике, что и для сульфатных лигнинов. Хлорлигнины образуются на разных стадиях целлюлозно-бумажного производства и представляют собой соединения с высокой молекулярной массой ( $\sim 10$  кДа), которые в природной водной среде разлагаются до хлорфенолов и других низкомолекулярных соединений, отличающихся более высокой токсичностью и мутагенностью. Данные измерений обработаны на основе теоретического соотношения (8). Графики показателей качества воды (содержание хлорлигнинов, ХПК и цветность) в зависимости от времени показаны на рис. 6. Для сравнения те же данные обработаны традиционным образом по уравнениям реакции первого порядка. Видно, что нелинейная модель значительно лучше описывает экспериментальные данные; только в случае рис. 6е оба подхода дают один и тот же результат. Особенность нелинейной модели состоит в том, что распад примесей в воде на начальной стадии процесса происходит быстрее, а на поздней стадии – медленнее в сравнении с линейной моделью.



**Рис. 6.** Кинетика распада хлорлигнинов, полученных хлорированием сульфатного лигнина в щелочной среде, по данным (Тимофеева, Бейм, 1996). Экспериментальная система: а-в – вода без донных отложений; г-е – вода с донными отложениями. По оси ординат – показатели качества воды (доли от исходного значения). Сплошная кривая – расчет по (8), пунктирная кривая – аппроксимация экспонентой.

Осредненные значения модельных параметров приведены в табл. 3. Видно, что осредненный порядок реакции варьирует в пределах 1,7–6,6. Параметр  $\varepsilon > 1$  лишь для системы «III, вода»; в этом случае характерное время процесса больше 3 лет. В основном же  $\varepsilon < 1$ , и,

хотя начальная стадия распада не столь продолжительна, процесс в целом имеет протяженную асимптотическую стадию, которая может продолжаться несколько лет. Сильный разброс времени распада и других кинетических параметров связан с наличием широкого спектра хлорлигнинов, обладающих разной реактивностью.

Таким образом, зависимость (8) адекватно описывает экспериментальные данные: отклонение варьирует в интервале 2,5–7,3%.

**Таблица 3.** Осредненные значения параметров модели  
(среднее  $\pm$  стандартное отклонение)

| Среда        | $\nu$           | $\varepsilon$   | $T$ , сут     |
|--------------|-----------------|-----------------|---------------|
| I. Вода      | $6,6 \pm 3,8$   | $0,21 \pm 0,11$ | $70 \pm 18$   |
| I. Вода–ДО   | $2,07 \pm 0,06$ | $0,94 \pm 0,05$ | $250 \pm 130$ |
| II. Вода     | $4,5 \pm 0,7$   | $0,30 \pm 0,06$ | $130 \pm 60$  |
| II. Вода–ДО  | $4,3 \pm 0,6$   | $0,31 \pm 0,06$ | $39 \pm 6$    |
| III. Вода    | $1,7 \pm 0,1$   | $1,4 \pm 0,1$   | $540 \pm 140$ |
| III. Вода–ДО | $2,2 \pm 0,1$   | $0,83 \pm 0,07$ | $110 \pm 30$  |

## ВЫВОДЫ

Цель исследования состояла в решении актуальной проблемы самоочищения водной среды – выявлении закономерностей деструкции многокомпонентного органического вещества. В качестве типичного представителя широкого класса органических веществ с хаотической структурной организацией макромолекул рассмотрен лигнин, который является продуктом разрушения древесины и поступает в воду вместе с продуктами его трансформации, включая гумусовые вещества.

Проведен анализ современного состояния теории самоочищения водной среды от различных органических соединений. Собран и проанализирован обширный литературный материал по данной проблеме. Рассмотрены механизмы деструкции органических соединений. Развита методология моделирования деструкции органического вещества на основе трехуровневой иерархической схемы, в которой на верхнем уровне формулируется цель моделирования, состоящая в нахождении закона снижения концентрации органического вещества с течением времени, на среднем разрабатывается математическая модель кинетики деструкции, а на нижнем анализируются механизмы процессов.

Изучена молекулярная и топологическая структура лигнина. Проанализирована статистика связей и функциональных групп; выявлены доминирующие связи и группы. Оцене-

ны массы и размеры макромолекул лигнина и особенности молекулярно-массового распределения. Описаны характеристики фрактальной структуры макромолекул. Выявлены основные закономерности структурной организации лигнина, важные для количественного описания кинетики его деструкции.

Изучены механизмы ферментативной деструкции лигнина. Описаны основные микроорганизмы-деструкторы лигнина и их ферментные системы. Проведен анализ биохимических механизмов действия основных лигнинразрушающих ферментов: лигнинпероксидазы, марганецпероксидазы, гибридной пероксидазы, лакказы. Оценены типичные размеры молекул ферментов. Обсуждена роль кислорода в функционировании пероксидаз и специфичность действия ферментов. Рассмотрены структурные изменения при деструкции лигнина. Выявлены основные закономерности деструкции лигнина, необходимые для построения модели кинетики процесса.

Сформулированы постулаты модели, составляющие основу описания кинетики деструкции лигнина. Дано детальное обоснование постулатов на основе сведений о строении лигнина и механизмах его деструкции.

Разработана математическая модель кинетики биодеструкции лигнина, учитывающая закономерности строения данного класса веществ и механизмы их деструкции. Анализ построенной нелинейной модели показывает наличие степенной кинетики деструкции. Изучены важные частные случаи моно- и полидисперсного состава макромолекул лигнина. Показано, что степенная кинетика деструкции определяется не только фрактальной структурой макромолекул, но и типом их начального распределения по размерам. Последнее формируется в водной среде при участии коагуляционных механизмов, которые приводят к появлению степенного хвоста распределения. Определен спектр времен распада макромолекул лигнина, распределенных по размеру.

Проведен анализ литературных данных по кинетике деструкции органического вещества в морских донных отложениях и в условиях лабораторных экспериментов. Данные 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. Для морских седиментов выявлены по литературным данным два интервала изменения показателя степени: 0,14–0,28 и 0,8–1,1. Рассмотрена также кинетика деструкции технического лигнина, присутствующего в сточных водах предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Показатель степени в этом случае равен 0,4–0,5 при деструкции в толще воды и 1–2 при деструкции в воде в присутствии донных отложений.

Развитый в работе теоретический подход позволил установить функциональный вид зависимости  $c(t)$  концентрации органического углерода от времени в процессе деструкции.

Ее точный аналитический вид получен для монодисперсного начального распределения макромолекул по размерам. Для произвольного начального распределения, сформированного при участии коагуляционных механизмов, показано, что асимптотика зависимости  $c(t)$  на больших временах (когда распадается стойкая фракция) имеет степенной вид. Указана зависимость параметров кинетики от характеристик структуры макромолекул (через фрактальные размерности объема и поверхности), от прочности связей (через кинетический коэффициент  $k_1$ ) и от параметров начального распределения (например, от начальной концентрации макромолекул, их среднего размера, индекса убывания распределения при коагуляционном формировании макромолекул). Показано, как показатель степени в степенном законе распада зависит от фрактального индекса макромолекулы (т.е. отношения фрактальных размерностей поверхности и объема) и от индекса убывания степенного хвоста начального распределения; определены интервалы изменения указанных показателей. Построенные теоретические соотношения позволяют интерпретировать эмпирические данные по кинетике деструкции органического вещества. Установленный степенной закон распада говорит о том, что деструкция многокомпонентного органического вещества в водной среде протекает намного дольше, чем принято считать на основании оценок по линейным моделям, что риск накопления органических токсикантов в водных объектах более высок и что, в связи с этим, необходим пересмотр методики расчета предельно допустимых сбросов.

*Публикации по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК:*

1. Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. Нелинейные механизмы трансформации примесей в водной среде // Водн. ресурсы. 2005. Т. 32. №3. С. 322-336.
2. Губернаторова Т.Н. Биоэкология: пути и основные этапы ферментативной деструкции лигнинов в водной среде // Инж. экология. 2006. № 6. С. 32-46.
3. Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. Кинетика ферментативной деструкции органических макромолекул с фрактальной структурой // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 671-680.

*Публикации в прочих изданиях:*

4. Губернаторова Т.Н. Кинетика деструкции органического вещества в водной среде. // Материалы VI Международного конгресса «Вода: экология и технология». М.: СИБИКО, 2004. С. 53-55.
5. Губернаторова Т.Н. Нелинейная кинетика деструкции органического вещества в водной среде // Материалы III Международной научно-практической конференции студентов,

- аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2005. С. 151-154.
6. Губернаторова Т.Н. Ферментативная деструкция органического вещества природного происхождения в водных экосистемах // Материалы VII Международного конгресса «Вода: экология и технология». М.: СИБИКО, 2006. С. 144-145.
  7. Губернаторова Т.Н. Механизмы самоочищения природных водоемов от одноатомных фенолов // Материалы VII Международного конгресса «Вода: экология и технология». М.: СИБИКО, 2006. С. 66-68.
  8. Губернаторова Т.Н. Биодеструкция основных компонентов древесины на примере естественного распада лигнина под действием микроорганизмов и ферментов в водной среде // Материалы IV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2006. С. 150-156.
  9. Губернаторова Т.Н. Теоретическое моделирование биологических и физико-химических процессов трансформации и распада многокомпонентных примесей в водной среде // Материалы IV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2006. С. 137-141.
  10. Губернаторова Т.Н. Ферментативная деструкция лигнина в водной среде // Материалы Третьей Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск, 2006. С. 61-62.
  11. Губернаторова Т.Н. Кинетика ферментативной деструкции природных стойких веществ, обладающих свойствами фрактальных структур // Материалы VI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2007. С. 132-135.
  12. Губернаторова Т.Н. Механизм ферментативной деструкции природных стойких веществ, на примере деструкции лигнина // Материалы VI международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Экология и научно-технический прогресс». Пермь, 2007. С. 136-139.
  13. Губернаторова Т.Н. Закономерности ферментативной деструкции природных органических соединений // Материалы научной конференции молодых ученых и талантливых студентов «Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность». М.: ИВП РАН, 2007. С. 150-152.
  14. Губернаторова Т.Н. Особенности ферментативной кинетики распада природных органических соединений // Материалы V Всероссийской конференции-школы «Химия и техно-

- логия растительных веществ». Институт химии Коми НЦ УрО РАН. Уфа, 2008. С. 107-108.
15. Губернаторова Т.Н. Кинетические особенности биодеструкции природных ВМС в водной среде // Материалы Четвертой Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск, 2008. С. 95-96.
  16. Губернаторова Т.Н. Кинетические закономерности ферментативной биодеградации стойких ВМС // Материалы научной конференции молодых ученых и талантливых студентов «Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность». М.: ИВП РАН, 2008. С. 150-154.
  17. Губернаторова Т.Н. Биодеструкция лигнина в водной среде: факторы, определяющие кинетику распада // Актуальные проблемы дорожно-транспортного комплекса. Охраны окружающей среды. Сборник научных трудов (молодежная секция). Пермь: Изд-во Пермского государственного технического университета, 2009. С. 123-127.
  18. Губернаторова Т.Н. Кинетика биодеструкции органических макромолекул с фрактальной структурой // Сборник научных трудов II международной научно-практической конференции «Современные проблемы водохранилищ и водосборов». Пермь, 2009. С. 259-264.
  19. Губернаторова Т.Н. Факторы и закономерности, определяющие кинетику ферментативной деструкции макромолекул лигнина // Сборник научных трудов II межрегионального конгресса «Чистая вода – стратегический ресурс настоящего и будущего». Пермь, 2009. С. 45-49.
  20. Долгоносков Б.М., Губернаторова Т.Н. Нелинейная кинетика деструкции стойкого органического вещества в водной среде // Физические проблемы экологии (экологическая физика). М.: МАКС Пресс, 2009. Т.16. С. 117-129.