

# Кинетика ферментативной деструкции органических макромолекул с фрактальной структурой

Б. М. Долгоносов, Т. Н. Губернаторова

Институт водных проблем Российской академии наук

119333 Москва ГСП-1, ул. Губкина, 3

*Аннотация.* Рассмотрены механизмы ферментативной деструкции органического вещества, состоящего из макромолекул разного размера с фрактальной структурой. Сформулировано кинетическое уравнение деструкции, в котором константа скорости реакции зависит от характеристик фрактальной структуры. Проведен анализ решения для фракции макромолекул одинакового размера и для смеси макромолекул разных размеров. Показано, что кинетика деструкции определяется фрактальной структурой макромолекул и типом их начального распределения по размерам. Найдены условия, при которых снижение концентрации органического вещества с течением времени следует степенному закону. Теоретические соотношения применены к анализу литературных данных по кинетике деструкции органического вещества в морских седиментах во временном интервале от нескольких часов до почти миллиона лет. Показано, что во всем этом интервале концентрация убывает со временем по универсальному степенному закону с показателем степени 0.14. Рассмотрена также кинетика ферментативной деструкции лигнина – продукта естественного распада растительных остатков и побочного продукта переработки древесины. Найдено, что показатель степени убывания концентрации равен 0.4–0.5 при деструкции технологического лигнина в толще воды и 1–2 при его деструкции в воде в присутствии донных отложений.

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение деструкции органического вещества в природных водных экосистемах и в технологических процессах (таких, как переработка древесины и очистка сточных вод) актуально для решения проблем сохранения окружающей среды.

Основные трудноокисляемые компоненты органического вещества в природной водной среде – это лигнин и продукты его трансформации, включая гумусовые и дубильные вещества, фенолы, хиноны и т.д. [1, 2]. Естественный путь их поступления – смыв с поверхности ландшафтов растительных остатков и продуктов их распада. Часть этих веществ в дальнейшем распадается в объеме воды, а наиболее стойкие из них, адсорбируясь на частицах

взвеси и оседая вместе с ними, уходят в донные отложения, где не успевшее минерализоваться органическое вещество захоранивается под слоем осадка [3]. В наибольших масштабах этот процесс протекает в Мировом океане и вносит значительный вклад в глобальный баланс углерода на планете [4]. Для уточнения потоков веществ, содержащих углерод, необходимо детальное изучение кинетики деструкции органического вещества.

Альтернативный путь поступления стойкого органического вещества – техногенный. Он представляет серьезную опасность для природной водной среды. Одно из ведущих мест по объемам потребляемой воды и сбросам загрязняющих веществ занимает целлюлозно-бумажная промышленность. С ее стоками в водные экосистемы в больших количествах поступает лигнин и его производные [5]. Лигнин трудно удаляется в процессе очистки сточных вод. Большая его часть транзитом проходит через очистные сооружения [6]. В связи с этим важной проблемой становится оценка потенциала самоочищения природной водной среды, подверженной столь высокой техногенной нагрузке [7]. Изучение кинетики деструкции лигнина позволит продвинуться в этом вопросе.

Лигнин – это типичный представитель широкого класса органических макромолекул техногенного и природного происхождения. Он достаточно хорошо изучен и поэтому может быть рассмотрен как пример ферментативной деструкции стойкого органического вещества. В связи с этим далее будут кратко рассмотрены современные представления о структуре и механизмах деструкции лигнина с той целью, чтобы использовать эту информацию для формулировки положений, составляющих базис разрабатываемой модели.

Лигнин – природный полимер, один из основных компонентов древесины. Получается в результате поликонденсации фенилпропановых мономерных звеньев, способных существовать в различных мезомерных формах [8]. Разнообразии первичных структур приводит к гетерогенности и хаосу на макромолекулярном уровне [9]. Топологическая структура макромолекул лигнина – дендроидная (в виде графа-дерева) [10] с редкими внутримолекулярными сшивками (циклами) [11]. В древесине лигнин существует в виде гелеобразной бесконечной сетки, а в водной среде – в виде золя с широким спектром размеров и структур макромолекул-кластеров [12-15]. При синтезе лигнина лимитирующим фактором в образовании кластеров является диффузия. Ввиду высокой реакционной способности феноксильных радикалов полимеризация протекает следующим образом: при низкой концентрации мономеров – путем случайного присоединения фенилпропановых звеньев к уже существующим растущим макромолекулам, а при высокой концентрации мономеров – путем кластер-кластерной агрегации [16, 17]. Считается, что при синтезе лигнина реакционная способность функциональных групп не зависит от размера и сложности макромолекул (принцип Флори [18]). Как известно [19], при обоих механизмах роста образуются кластеры с фрактальной структурой, но их фрактальные размерности отличаются. По оценкам [20, 21], фрактальная

размерность макромолекул диоксанлигнина и лигносульфонатов равна 2.44. По современным физическим представлениям это значение отвечает агрегации типа частица-кластер. Действительно, численное моделирование агрегации [19, 22] приводит в этом случае к размерности 2.5, тогда как при кластер-кластерном механизме роста получаются более рыхлые агрегаты размерности 1.8.

Деструкция лигнина в естественных условиях происходит с участием специфических ферментов, которые выделяются различными грибами и бактериями [23-27]. К группе лигнинразрушающих относятся грибы белой гнили. Они выделяют лигнолитические ферменты (лакказа, пероксидаза и тирозиназа), которые могут действовать вне клетки, разрушая макромолекулы лигнина до растворимых продуктов, способных диффундировать через клеточную мембрану внутрь клетки. Для большинства ферментов, продуцируемых грибами, характерно комбинированное действие: гидролиз, окисление, расщепление связей, отщепление функциональных групп. Что касается бактерий, то их лигнолитическая способность в большинстве случаев значительно слабее, чем у грибов [28].

Механизмы каталитического действия ферментов хорошо изучены для низкомолекулярных субстратов [29-31]. В этом случае небольшая молекула субстрата сорбируется на активном центре макромолекулы фермента, преобразуется в молекулу продукта и десорбируется с фермента (напомним, что основу фермента составляет крупная белковая молекула, свернутая в компактную глобулу).

Иная ситуация в случае макромолекул лигнина, существенно более крупных, чем молекулы фермента. В этом случае макромолекула субстрата сама сорбирует ферменты на своей поверхности, не пропуская их внутрь объема из-за стерических ограничений. Ферменты разрушают макромолекулу лигнина, отщепляя малые фрагменты от ее поверхности. Эти фрагменты затем включаются в метаболизм микроорганизмов [28], где действуют уже обычные механизмы ферментативного катализа. Скорость отщепления фрагментов не зависит от размера и сложности макромолекул, что соответствует упомянутому выше принципу Флори.

При экспериментальном определении степени деструкции лигнина используют разные показатели содержания органического вещества (например, химическое потребление кислорода, различные оптические характеристики, в частности, цветность) [5, 6], которые прямо или косвенно связаны с общим содержанием органического углерода, сосредоточенного в молекулах лигнина. Поэтому при теоретическом описании кинетики деструкции лигнина необходимо в конечном итоге получить зависимость концентрации органического углерода от времени.

Задача настоящей работы – построить модель кинетики ферментативной деструкции органического вещества, используя в качестве примера лигнин и основываясь на известных представлениях о его строении и механизмах его деструкции.

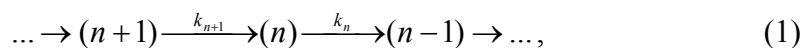
## КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ

Суммируя сказанное выше, сформулируем основные положения, которые будут использованы при моделировании кинетики деструкции лигнина:

1. Лигнин представляет собой смесь макромолекул с широким спектром размеров и структур.
2. Топологическая структура макромолекул лигнина обладает фрактальными свойствами.
3. Разрушение лигнина происходит при участии ферментов путем отрыва небольших фрагментов от поверхности макромолекул. Скорость реакции отщепления одного фрагмента не зависит от размера и сложности макромолекулы.

Эти положения выполняются не только для лигнина, но и для других органических веществ, макромолекулы которых получают поликонденсацией определенных структурных единиц, в частности, для широко распространенных в почве и водной среде гумусовых веществ. По этой причине в теоретических построениях будем говорить о молекулах органического вещества указанного класса. В данной работе строится простейшая (базовая) модель процесса, в которой предполагается, что флуктуации свойств среды достаточно слабы.

Рассмотрим изменение числа атомов углерода в молекулах органического вещества при их ферментативной деструкции. Несколько упрощая реальную ситуацию, будем считать, что от поверхности макромолекул отрываются одинаковые фрагменты, например структурные единицы лигнина – фенилпропановые мономеры. В этом случае схему последовательного отрыва фрагментов от поверхности макромолекул можно представить в виде:



где  $(n)$  – молекула размера  $n$ , т.е. состоит из  $n$  структурных единиц.

Пусть  $N_n$  – молярная концентрация молекул размера  $n$ . В соответствии с реакцией (1) скорость изменения концентрации таких молекул равна

$$dN_n / dt = k_{n+1}N_{n+1} - k_n N_n. \quad (2)$$

Для макромолекул  $n \gg 1$ , поэтому можно перейти от дискретного описания к непрерывному, вводя вместо концентрации  $N_n$  плотность распределения  $f(n)$ . По определению  $f(n)dn$  представляет собой молярную концентрацию молекул размерами в интервале  $(n, n + dn)$ . Вместо (2) приходим к уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial k(n)f}{\partial n}, \quad (3)$$

где  $k(n) \equiv k_n$ ,  $f = f(n, t)$ . Уравнение (3) дополним начальным условием

$$t = 0, \quad f = f_0(n). \quad (4)$$

Найдем решение уравнения (3) методом характеристик:

$$dt = -\frac{dn}{k(n)} = \frac{df}{k'(n)f}.$$

Первые интегралы имеют вид:

$$t + \int \frac{dn}{k(n)} = C_1, \quad k(n)f = C_2. \quad (5)$$

Функцию  $k(n)$  можно найти из следующих соображений.

Деструкция происходит на поверхности макромолекулы, поэтому скорость элементарной реакции отрыва фрагмента пропорциональна вероятности попадания фермента на поверхность, которая, в свою очередь, пропорциональна площади поверхности макромолекулы  $S$ , т.е.  $k \sim S$ . Как отмечалось выше, макромолекула характеризуется фрактальными свойствами. Известно, что объем  $V$  и поверхность  $S$  фрактального агрегата выражаются через его радиус  $R$  по соотношениям  $V \sim R^d$  и  $S \sim R^D$ , где  $d$  и  $D$  – фрактальные размерности агрегата и его поверхности [19], которые могут изменяться в интервалах  $d \in [1, 3]$ ,  $D \in [2, 3]$ . Так как объем пропорционален  $n$ , то  $n \sim R^d$ . Из этих соотношений следует, что  $R \sim n^{1/d}$  и  $S \sim n^{D/d}$ . Таким образом, получаем искомую зависимость:

$$k(n) = k_1 n^\nu. \quad (6)$$

где  $\nu = D/d$  – фрактальный индекс молекулы, изменяющийся в интервале  $\nu \in [2/3, 3]$ .

Возвратимся к формулам (5). С учетом найденного вида функции  $k(n)$  получим

$$\text{при } \nu \neq 1: \quad (1-\nu)k_1 t + n^{1-\nu} = C_1, \quad n^\nu f = C_2, \quad (7)$$

$$\text{при } \nu = 1: \quad k_1 t + \ln n = C_1, \quad n f = C_2, \quad (8)$$

где аддитивные постоянные  $C_1$  и  $C_2$  переопределены по сравнению с (5). Из (7)–(8) и начального условия (4) следуют соотношения:

$$C_2 = C_1^{\nu/(1-\nu)} f_0(C_1^{1/(1-\nu)}), \quad \nu \neq 1,$$

$$C_2 = e^{C_1} f_0(e^{C_1}), \quad \nu = 1.$$

Подставляя сюда вместо  $C_1$  и  $C_2$  выражения (7)–(8), найдем:

$$f = \left( \frac{z(n)}{n} \right)^\nu f_0(z(n)), \quad z(n) = \left( n^{1-\nu} + (1-\nu)k_1 t \right)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1. \quad (9)$$

$$f = e^{k_1 t} f_0(n e^{k_1 t}), \quad \nu = 1. \quad (10)$$

Зная распределение (9)–(10), можно найти концентрацию структурных единиц в еще не распавшихся молекулах:

$$c = \int_0^\infty n f(n) dn. \quad (11)$$

Очевидно, концентрация органического углерода пропорциональна этой величине (точнее, равна  $n_1 c$ , где  $n_1$  – число атомов углерода в одной структурной единице). По этой причине выводимые ниже уравнения относительно концентрации  $c$  могут интерпретироваться как уравнения относительно концентрации органического углерода (при соответствующей перенормировке параметров).

### ДЕСТРУКЦИЯ ОДНОРОДНОЙ ФРАКЦИИ

Положим, что в начальном состоянии органическое вещество представлено однородной фракцией, состоящей из макромолекул одинакового размера  $n_0$  с концентрацией  $N_0$ .

Соответствующее начальное распределение имеет вид дельта-функции:

$$f_0(n) = N_0 \delta(n - n_0).$$

Используя свойство дельта-функции [32]

$$\delta(\varphi(n)) = \sum_i \frac{\delta(n - n_i)}{|\varphi'(n_i)|},$$

где  $\varphi(n)$  – произвольная дифференцируемая функция,  $n_i$  – корни уравнения  $\varphi(n) = 0$ , представим распределение (9) в виде

$$f(n) = N_0 \left( \frac{z(n)}{n} \right)^{\nu} \delta(z(n) - n_0) = N_0 \left( \frac{n_0}{n_t} \right)^{\nu} \frac{\delta(n - n_t)}{z'(n_t)}, \quad (12)$$

$$n_t = \left( n_0^{1-\nu} - (1-\nu)k_1 t \right)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1.$$

Подставляя распределения (12) и (10) в (11), получим:

$$c/c_0 = \left( 1 - (1-\nu)n_0^{\nu-1}k_1 t \right)^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1, \quad (13)$$

$$c/c_0 = e^{-k_1 t}, \quad \nu = 1, \quad (14)$$

где  $c_0 = n_0 N_0$  – начальная концентрация структурных единиц.

Из (13)–(14) нетрудно получить кинетику деструкции органического вещества, детектируемую по изменению общего органического углерода. Для этого находим производную  $dc/dt$  и из полученного выражения исключаем время. В результате приходим к кинетическому уравнению

$$dc/dt = -k_{\nu} c^{\nu}, \quad (15)$$

где  $k_{\nu} = k_1 (n_0/c_0)^{\nu-1} = k_1 N_0^{1-\nu}$  – результирующая константа скорости реакции.

Уравнение (15) было получено ранее в работе [33] на основе полифракционной модели в пределе бесконечного числа фракций. Предложенный здесь вывод использует более глубокие физические предпосылки, связанные с механизмом процесса.

В ферментативной кинетике известен аналог уравнения (15) – нелинейное уравнение Мозера [34]

$$dc/dt = -k_0 c^v / (c^v + K^v), \quad (16)$$

где  $k_0$  – удельная скорость деструкции,  $K$  – константа полунасыщения. Уравнение учитывает эффект насыщения при больших концентрациях субстрата. В природных условиях концентрация субстрата далека от насыщения, т.е.  $c \ll K$ . В этом случае (16) приводится к (15). Уравнение Мозера было первоначально введено как полуэмпирическое. Предложенный здесь вывод уравнения (15) можно рассматривать как теоретическое обоснование нелинейной ферментативной кинетики.

В уравнении (15) значение  $v = 1$  отвечает кинетике первого порядка  $dc/dt = -k_1 c$  с характерным временем деструкции  $T = 1/k_1$ .

В случае  $v \neq 1$  введем характерное время  $T$  и показатель  $\varepsilon$  по соотношениям

$$T = \frac{n_0^{1-v}}{|1-v|k_1}, \quad \varepsilon = \frac{1}{|1-v|}. \quad (17)$$

Время  $T$  имеет разный смысл в зависимости от того,  $v$  меньше или больше 1.

При  $v < 1$  снижение концентрации органического углерода происходит по закону

$$c = c_0 (1 - t/T)^\varepsilon.$$

В этом случае  $T$  – это время полной деструкции органического вещества.

При  $v > 1$  зависимость концентрации от времени такова:

$$c = c_0 (1 + t/T)^{-\varepsilon}. \quad (18)$$

Здесь время  $T$  характеризует уже продолжительность не всего процесса, а только его начальной стадии. При  $t > T$  деструкция переходит в медленную асимптотическую стадию

$$c \approx c_0 (t/T)^{-\varepsilon}, \quad (19)$$

которая не имеет характерного масштаба времени и продолжается неограниченно долго.

## ДЕСТРУКЦИЯ СМЕСИ

Рассмотрим кинетику деструкции смеси с произвольным начальным распределением молекул по размерам. Вновь обратимся к формуле (11). Положим  $v = 1$  и подставим в (11) распределение (10). После простых преобразований получим

$$c = c_0 e^{-k_1 t}, \quad v = 1,$$

где по определению  $c_0 = \int_0^\infty n f_0(n) dn$ . Этот результат совпадает с (14). Таким образом, значение  $v = 1$  обеспечивает 1-й порядок реакции независимо от начального распределения.

Положим теперь  $\nu \neq 1$  и подставим в (11) распределение (9). После ряда преобразований получим

$$c = z_t \int_0^{\infty} \left[ 1 + (z_t / z)^{\nu-1} \right]^{-1/(\nu-1)} f_0(z) dz, \quad \nu > 1, \quad (20)$$

$$c = \int_{z_t}^{\infty} \left[ 1 - (z_t / z)^{1-\nu} \right]^{1/(1-\nu)} z f_0(z) dz, \quad \nu < 1, \quad (21)$$

где  $z_t = (1 - \nu |k_1 t|)^{1/(1-\nu)}$ .

Рассмотрим сначала случай  $\nu > 1$ . При  $t \rightarrow \infty$  из (20) следует асимптотическое равенство

$$c \approx N_0 z_t = c_0 (t/T)^{-\varepsilon}.$$

Оно полностью совпадает с (19), если иметь в виду, что  $N_0 = \int_0^{\infty} f_0(n) dn$ , а входящий в формулу (17) для времени  $T$  характерный размер  $n_0$  равен по определению  $c_0 / N_0$ .

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  $t \rightarrow \infty$  из (21) получим:

$$c \sim z_t^{-\lambda+2} \sim (k_1 t)^{-b}, \quad b = (\lambda - 2)/(1 - \nu). \quad (22)$$

Условие  $\lambda > 2$  обеспечивает существование нулевого и первого моментов начального распределения, т.е. конечность концентрации молекул  $N_0$  и концентрации органического углерода  $c_0$  в исходной смеси. Физические причины появления степенного хвоста распределения будут рассмотрены позже, при обсуждении полученных результатов.

Если при  $\nu < 1$  начальное распределение уменьшается экспоненциально:

$f_0(n) \sim \exp(-n/n_0)$ , то концентрация будет снижаться по закону

$$c \sim \exp(-z_t/n_0) \sim \exp(-(t/T)^\varepsilon),$$

где  $\varepsilon = 1/(1 - \nu) > 1$ , т.е. при  $t < T$  медленнее, а при  $t > T$  быстрее, чем простая экспонента при  $\varepsilon = 1$ .

### СПЕКТР РЕАКТИВНОСТЕЙ

Рассмотрим распределение молекул по их реактивности (реакционная способность). По определению, реактивность представляет собой константу скорости деструкции  $k$  в кинетическом уравнении 1-го порядка:  $dc_k/dt = -kc_k$ , где  $c_k$  – концентрация молекул с реактивностью  $k$ . Из этого уравнения следует  $c_k = c_{0k} e^{-kt}$ , где  $c_{0k}$  – начальная концентрация.



В случае непрерывного распределения молекул по реактивности вместо концентрации надо рассматривать плотность распределения по  $k$ , которую обозначим  $g(k)$ . Она задает спектр реактивностей органических молекул, подвергаемых ферментативной деструкции. По определению,  $g(k)dk$  – это концентрация органического углерода во фракции молекул с реактивностью в интервале  $(k, k + dk)$ . К моменту времени  $t$  после начала деструкции концентрация углерода в этой фракции будет равна  $g(k)e^{-kt}dk$ , а суммарная концентрация органического углерода во всех фракциях –

$$c(t) = \int_0^{\infty} g(k)e^{-kt}dk. \quad (23)$$

Если известен спектр реактивностей молекул, то, используя (23), можно вычислить изменение концентрации органического углерода с течением времени. И наоборот, если известна функция  $c(t)$ , можно найти спектр  $g(k)$ . Чтобы решить эту обратную задачу, заметим, что соотношение (23) можно рассматривать как преобразование Лапласа, в котором  $g(k)$  – оригинал, а  $c(t)$  – образ [13]. С помощью обратного преобразования Лапласа по известному образу можно найти оригинал. В частности, при  $\nu > 1$  из (18) следует гамма-распределение:

$$g(k) = \frac{c_0 T}{\Gamma(\varepsilon)} (kT)^{\varepsilon-1} e^{-kT}, \quad (24)$$

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

Распределение вида (24) имеет естественную интерпретацию. В области больших  $k$  ( $k > T^{-1}$ ) характер спектра (24) определяется экспонентой  $\exp(-kT)$ , которая описывает распад лабильной фракции в течение времени порядка  $T$ . Поведение спектра в области малых  $k$  ( $k < T^{-1}$ ) определяется степенным множителем  $k^{\varepsilon-1}$ , который описывает распад стойких фракций, требующий тем большего времени, чем меньше  $k$ .

В случае  $\nu = 1$  спектр вырождается в  $g(k) = (c_0 / k_1)\delta(k - k_1)$ , т.е. все молекулы имеют одинаковую реактивность  $k = k_1$ .

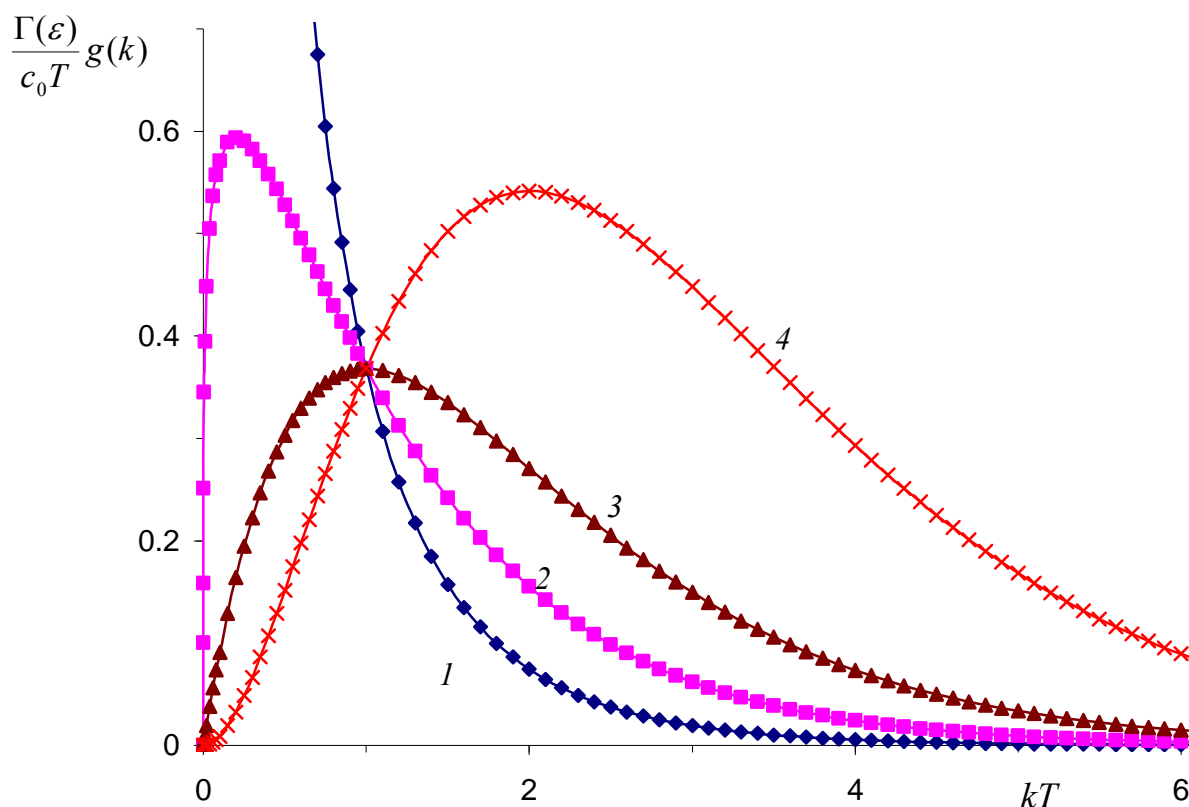


Рис. 1. Спектры реактивностей при  $\varepsilon = 0.14$  (1), 1.2 (2), 2 (3), 3 (4).

#### АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки адекватности модели исключительно важны представленные в [35] обширные данные по распаду органического вещества в морских донных отложениях и в лабораторных экспериментах, собранные из разных литературных источников. Все эти данные охватывают беспрецедентно широкий временной интервал: от нескольких часов до почти миллиона лет. В приведенной работе для описания данных была предложена модель кинетики квазипервого порядка  $dc/dt = -k(t)c$ , отличительной особенностью которой является зависимость «константы скорости распада» от времени. Была использована зависимость  $k(t) \sim t^{-a}$ . Наилучшее соответствие достигалось при  $a = 0.95 \pm 0.01$ . Результат применения этой модели показан на рис. 2 сплошной линией.

Посмотрим, что дает применение развитых выше теоретических представлений. В соответствии с ними распад органического вещества может протекать по степенному закону  $c \sim t^{-b}$ . Наилучшее согласие с данными измерений достигается при  $b = 0.14$  (2, рис. 2). Видно, что оба подхода: эмпирический в виде кинетики квазипервого порядка и теоретический в виде степенного закона – одинаково успешно описывают данные измерений, однако наличие физического обоснования для последнего – важное свидетельство в его пользу.

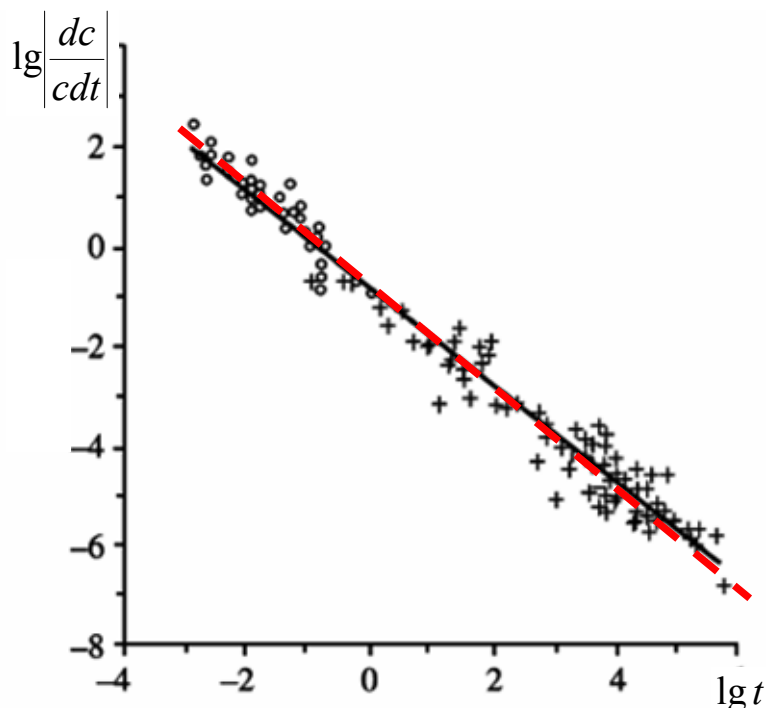


Рис. 2. Скорость распада органического вещества в морских седиментах в зависимости от времени (из работы [35] с изменениями). Время по обеим осям – в годах: 1 – расчет по модели квазипервого порядка, 2 – степенная зависимость  $c \sim t^{-b}$  при  $b = 0.14$ .

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 найденному оптимальному значению  $a = 0.95$ . На самом деле, в работе [35] было показано, что выделение из всего массива данных только результатов лабораторных экспериментов как наиболее точных приводит к  $a = 1.00 \pm 0.06$ , т.е. именно к тому значению, при котором оба подхода – и эмпирический, и теоретический – совпадают.

Обратимся к оценке параметров кинетики распада при  $b = 0.14$ . Предположим, что  $\nu > 1$ . Тогда  $\varepsilon = b$  и  $\nu = 1 + \varepsilon^{-1} = 8.1$ . Но это противоречит теоретическому ограничению сверху  $\nu \leq 3$ . Следовательно, должно быть  $\nu < 1$ . В этом случае действует закон распада (22), из которого находим

$$\lambda = 2 + b(1 - \nu). \quad (25)$$

Так как  $\nu < 1$  и  $b > 0$ , то  $\lambda > 2$ . При выбранном значении  $b$  и теоретическом ограничении снизу  $\nu \geq \frac{2}{3}$  параметр  $\lambda$  может изменяться в очень узком интервале  $2 < \lambda < 2.05$ , что жестко ограничивает асимптотику начального распределения молекул по размерам.

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 на поверхности органической 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 компактной, 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  $\nu = \frac{2}{3}$ .

Выясним теперь причину степенного хвоста в начальном распределении органических макромолекул по размерам до начала ферментативной деструкции. Синтез макромолекул в водной среде происходит в соответствии с коагуляционными механизмами, а сами макромолекулы выступают в роли коагуляционных агрегатов. Кинетика трансформации распределения агрегатов по размерам описывается уравнением коагуляции Смолуховского [36]

$$\frac{\partial f(n)}{\partial t} = \int_0^{n/2} \beta(n-n', n') f(n-n') f(n') dn' - f(n) \int_0^{\infty} \beta(n, n') f(n') dn', \quad (26)$$

где  $\beta(n, n')$  – частота эффективных (приводящих к слипанию) столкновений агрегатов с размерами  $n$  и  $n'$ . Как показано в [37], при градиентном механизме столкновений агрегатов с существенно различающимися размерами  $n \gg n'$  имеет место зависимость  $\beta(n, n') \approx \beta_0 n^{3/d}$  (где  $\beta_0$  – параметр, зависящий от градиента скорости течения и характеристик структурных единиц), которая обеспечивает быстрое увеличение частоты эффективных столкновений по мере роста агрегатов. Чем крупнее агрегат, тем интенсивнее он поглощает мономеры и небольшие агрегаты, уменьшая концентрацию этих частиц в системе. За конечное время в системе не останется агрегатов с размерами меньше  $n$ . Это продемонстрировали численные эксперименты с дисперсной системой, в которой идет коагуляция-фрагментация агрегатов [38, 39]. В рассматриваемом здесь случае фрагментации нет, так как связи между структурными единицами в макромолекуле достаточно прочны [40] (они превосходят разрывающие напряжения при сдвиговом течении жидкости), поэтому поглощение агрегатов с размерами меньше  $n$  произойдет еще быстрее. После этого новые агрегаты размера  $n$  перестанут появ-

ляться, а первый член в уравнении (26) обратится в нуль. Коагуляция продолжится за счет столкновения агрегатов, начиная с размера  $n$  и крупнее. В результате появятся еще более крупные агрегаты, а число агрегатов размера  $n$  будет уменьшаться со скоростью, задаваемой последним членом в (26). Возникающее распределение медленно снижается с увеличением размера, поэтому наибольший вклад в интеграл вносят агрегаты с  $n' \gg n$ , для которых можно использовать приближение  $\beta(n, n') \approx \beta_0 n'^{3/d}$ . Таким образом, через определенное время после начала коагуляции (зависящее от  $n$ ) уравнение (26) примет вид

$$\frac{\partial f(n)}{\partial t} = -\beta_0 f(n) \int_0^{\infty} n'^{3/d} f(n') dn'. \quad (27)$$

После окончания начальной стадии кинетика коагуляции переходит к автомодельному режиму [36], в котором распределение по размерам не имеет характерного масштаба. Этот масштаб мог бы появиться под действием гидродинамических напряжений, если они достаточно сильны, чтобы срывать фрагменты с поверхности агрегатов. Тогда увеличение сдвиговых напряжений с ростом агрегатов ограничивало бы их размер неким равновесным значением [37]. Однако этого не происходит из-за сильных связей между структурными единицами, составляющими макромолекулу. Отсутствие характерного масштаба проявляется как масштабная инвариантность, означающая, что для произвольного масштаба  $s$  имеет место подобие  $f(n/s) = s^\lambda f(n)$ . Отсюда сразу же следует степенной закон распределения  $f(n) \sim n^{-\lambda}$ . Для существования интеграла в (27) индекс убывания  $\lambda$  должен удовлетворять условию  $3/d - \lambda < -1$ , из которого получаем

$$\lambda > 1 + 3/d. \quad (28)$$

Так как  $d \leq 3$ , то  $\lambda > 2$ , что вполне согласуется с соотношением (25). Если считать, что  $b$  и  $D$  известны, то из (25) и (28) можно получить ограничение на фрактальную размерность агрегатов:

$$d > \underline{d} \equiv \frac{3 + bD}{1 + b}. \quad (29)$$

Проведенный анализ показывает, что причины появления степенного хвоста распределения в процессе коагуляционного формирования макромолекул – это быстрое нарастание частоты эффективных столкновений с увеличением размеров и отсутствие ограничений на рост макромолекул.

Применим полученные результаты к анализу данных по ферментативной деструкции лигнина [6]. В указанной работе изучалась деструкция в водной толще и в комбинированной системе вода–донные отложения. В части опытов использовалась вода из озера Байкал. Концентрация лигнина определялась по косвенным показателям, в частности, по цветности и химическому потреблению кислорода. Если предположить, что лигнин представлен одно-

родной фракцией, то кинетика деструкции описывается формулой (18) (считая  $\nu > 1$ ). Расчеты по этой формуле дают результаты (рис. 3), удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными (см. также работу [33]). Найденные методом наименьших квадратов параметры кинетических кривых представлены в табл. 1.

Если в начальном состоянии имеется смесь макромолекул лигнина, распределенных по степенному закону, то обработка этих данных должна проводиться иначе. Как было показано выше, кинетика деструкции лигнина в своей асимптотической стадии должна также следовать степенному закону  $c \sim t^{-b}$ , см. (22). По данным работы [33] показатель  $b$  (в [33] обозначен  $\varepsilon$ ) зависит от условий проведения процесса. Так, при деструкции в толще воды  $b = 0.4\text{--}0.5$ , а в комбинированной системе вода–донные отложения  $b = 1\text{--}2$ . Полагая в (25)  $D = 2.2$  и используя средние значения  $b$  (0.45 и 1.5), найдем:  $\underline{d} = 2.75$ ,  $\underline{\lambda} = 2.09$  в первом случае и  $\underline{d} = 2.52$ ,  $\underline{\lambda} = 2.19$  во втором, где  $\underline{\lambda} = 1 + 3/\underline{d}$ . Если согласно (29) взять фрактальную размерность чуть выше ее нижней грани, например  $d = 2.80$  и  $2.55$ , получим индекс убывания  $\lambda = 2.1$  и  $2.2$  соответственно.

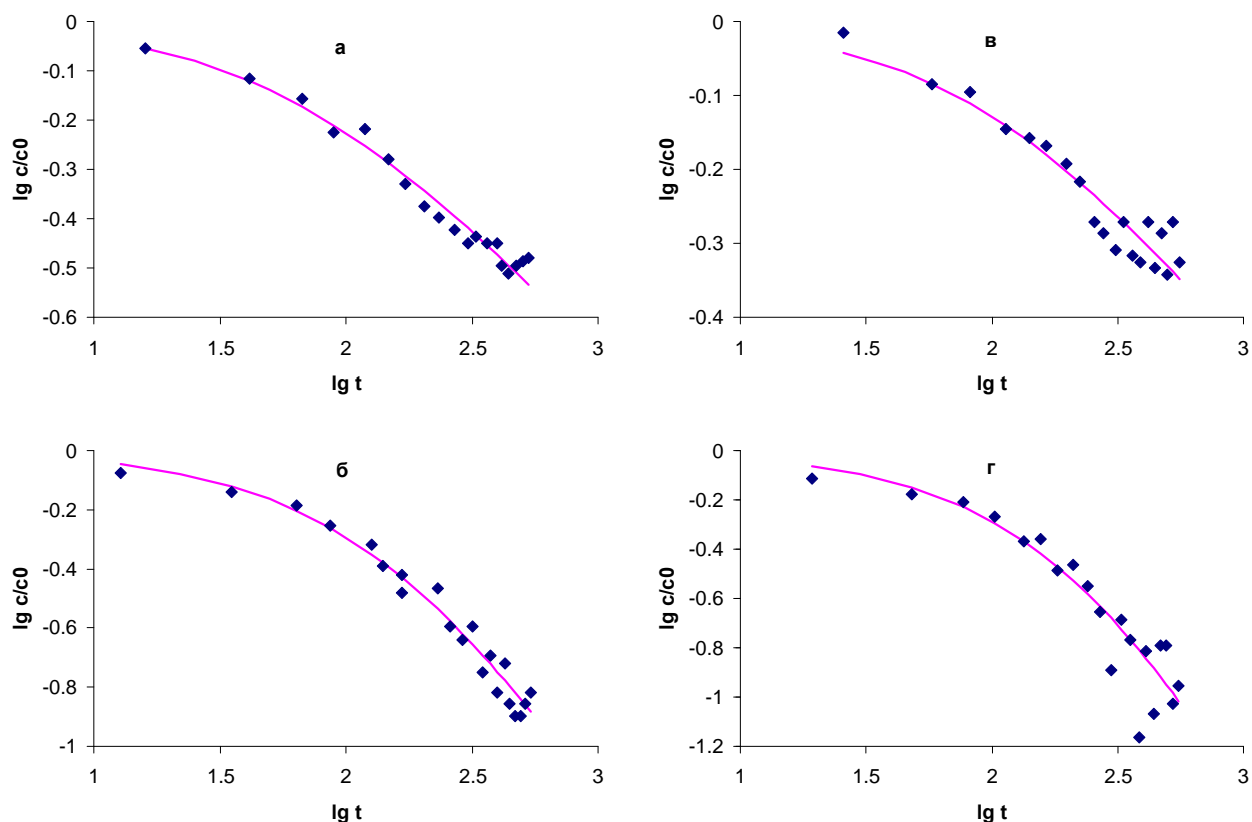


Рис. 3. Кинетика деструкции лигнина, детектируемая по цветности (а, б) и по ХПК (в, г), в однородной водной среде (а, в) и в неоднородной системе вода–донные отложения (б, г).

Таблица 1. Параметры зависимости (18) для кривых, изображенных на рис. 3

Параметр	Детектируемый показатель			
	Цветность		ХПК	
	Вода	Вода–донные отложения	Вода	Вода–донные отложения
$c_0$	500 град	450 град	320 мгО/л	334 мгО/л
$T$ , сут	62.4	154	99.9	269
$\varepsilon$	0.545	1.34	0.426	2.10
$\sigma$ , %	2.3	2.9	3.8	4.7

ХПК – химическое потребление кислорода,  $\sigma$  – стандартное отклонение.

Вывод о степенном распределении по размерам касался распределения органических макромолекул  $f_0(n)$ , сформировавшихся в водной среде в результате коагуляции. После начала ферментативной деструкции распределение макромолекул трансформируется в соответствии с формулами (9)–(10). При  $\nu < 1$  получаем:

$$f(n) \sim n^{-\lambda} \left( 1 + \frac{(1-\nu)k_1 t}{n^{1-\nu}} \right)^{-\frac{\lambda-\nu}{1-\nu}}. \quad (30)$$

В фиксированный момент времени распределение (30) сохраняет при больших значениях  $n$  степенной хвост, оставшийся от начального распределения:

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

На достаточном удалении от начала процесса число агрегатов заданного размера  $n$  уменьшается со временем по степенному закону

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

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

## ВЫВОДЫ

Рассмотрены механизмы ферментативной деструкции органического вещества, состоящего из макромолекул разного размера с фрактальной структурой. Сформулировано и решено кинетическое уравнение деструкции. Проведен анализ решения в двух случаях: для однородной фракции макромолекул и для смеси макромолекул разного размера.

Показано, что в случае однородной фракции процесс деструкции можно описать нелинейным кинетическим уравнением, порядок которого равен фрактальному индексу макромолекул (т.е. отношению фрактальных размерностей их поверхности и объема). Рассмотрена

реактивность макромолекул, определяемая как константа скорости их распада по кинетике первого порядка. При деструкции однородной фракции спектр реактивностей макромолекул задается гамма-распределением, степенная часть которого описывает численность медленно распадающихся структур, стойких по отношению к ферментативной деструкции, а экспоненциальная часть – численность лабильных фракций.

В случае распада органического вещества в виде смеси макромолекул разного размера кинетику деструкции определяет не только фрактальная структура макромолекул, но и тип их начального распределения по размерам. Последнее формируется в водной среде при участии коагуляционных механизмов, которые в определенных условиях (при быстром нарастании частоты эффективных столкновений с увеличением размеров и при отсутствии ограничений на рост макромолекул) приводят к появлению степенного хвоста распределения с индексом убывания, превышающим 2.

Распределение, полученное в результате деструкции из начального степенного распределения, в каждый момент времени сохраняет ту же степенную асимптотику. Однако ее область действия отодвигается со временем в сторону все более крупных макромолекул. Число макромолекул заданного размера уменьшается с течением времени по степенному закону. В этих условиях снижение концентрации органического вещества с течением времени также следует степенному закону, показатель степени в котором зависит от индекса убывания начального распределения и фрактального индекса макромолекул.

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 универсальному степенному закону с показателем степени 0.14. Рассмотрена также кинетика ферментативной деструкции 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.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 06-05-64464).

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a$  – показатель зависимости «константы скорости деструкции» от времени в модели кинетики квазипервого порядка;

$b$  – показатель степенной зависимости концентрации от времени при деструкции смеси;

$C_1, C_2$  – аддитивные постоянные;



- $c$  – концентрация органического углерода;  
 $c_0$  – начальная концентрация органического углерода;  
 $D$  – фрактальная размерность поверхности макромолекулы;  
 $d$  – фрактальная размерность (объема) макромолекулы;  
 $f(n)$  – плотность распределения макромолекул по размерам;  
 $f_0(n)$  – начальное распределение по размерам;  
 $g(k)$  – спектр реактивностей макромолекул;  
 $k$  – реактивность (реакционная способность) макромолекулы;  
 $k_n$  – константа скорости ферментативной деструкции макромолекулы размера  $n$  ;  
 $N_0$  – начальная концентрация макромолекул органического вещества;  
 $N_n$  – концентрация макромолекул размера  $n$  ;  
 $n$  – размер макромолекулы, определяемый как число углеродных атомов в ее составе;  
 $n_0$  – характерный размер макромолекул до начала деструкции;  
 $R$  – радиус макромолекулы;  
 $S$  – площадь поверхности макромолекулы;  
 $T$  – характерное время деструкции органического вещества;  
 $t$  – время;  
 $V$  – объем макромолекулы;  
 $\varepsilon$  – показатель степенной зависимости концентрации от времени при деструкции однородной фракции;  
 $\lambda$  – индекс убывания хвостовой части начального распределения  $f_0(n)$  ;  
 $\nu$  – фрактальный индекс макромолекулы, равный отношению фрактальных размерностей ее поверхности и объема.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л., Наука, 1980, 288 с.
2. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.
3. *Logan B.E., Wilkinson D.B.* Fractal geometry of marine snow and other biological aggregates // *Limnol. Oceanogr.* 1990. V. 35. N 1. P. 130-136.
4. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
5. *Тимофеева С.С., Бейм А.М.* Закономерности экологической трансформации хлорлигнинов в природных водах // *Водные ресурсы.* 1996. Т. 23. № 4. С. 467-471.

6. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Закономерности трансформации лигнинных веществ в воде водоемов Восточной Сибири // Водные ресурсы. 1990. № 2. С. 115-120.
7. Остроумов С.А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 1. С. 136-141.
8. Szabo A., Goring D.A.I. Degradation of a polymer gel: application to lignification of spruce wood // TAPPI. 1968. V. 51. N 10. P. 440-444.
9. Карманов А. П., Монаков Ю.Б. Образование пространственно-периодических структур при биосинтезе дегидрополимеров // Химия древесины. 1994. №1. С. 62-64.
10. Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г. Строение лигнина как полимера. 2. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов // Химия древесины. 1977. № 3. С. 24-30.
11. Озоль-Калнин В.Г., Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А. Моделирование сетчатых кластеров конечного размера. Оценка реакционной способности, пространственной формы, топологической структуры // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т. 29. № 5. 964-969.
12. Пен В.Р., Пен Р.З., Тарабанько В.Е. Кинетика делигнификации древесины. 7. Моделирование деструкции лигнина методом Монте-Карло // Химия растительного сырья. 1998. № 3. С. 107-113.
13. Пен Р.З., Пен В.Р. Кинетика делигнификации древесины. СибГТУ: Красноярск, 1998. 200 с.
14. Карманов А.П. Лигнин: структурная организация и самоорганизация // Химия растительного сырья. 1999. №1. С. 65-74.
15. Репникова Е.А, Алешина Л.А., Глазкова С.В., Фофанов А.Д. Исследование структуры лигнинов // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 5-9.
16. Freudenberg K., Neish A.C. Constitution and Biosynthesis of Lignin. Berlin, 1968. 120 p.
17. Lai Yaun-Zong, Sarkanen K.V. Structural variation in dehydrogenation polymers of coniferyl alcohol // Cellul. Chem. Technol. 1975. V. 9. N 3. P. 239-245.
18. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953. 672 p.
19. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 931-957.
20. Кокоревич А.Г., Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г. Развитие скейлингового подхода при исследовании надмолекулярной структуры лигнина // Химия древесины. 1989. № 1. С. 3-24.
21. Афанасьев Н.И. Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. Л., 1975. 42 с.

22. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 135 с.
23. *Flaig W.* Effects of microorganisms in the transformation of lignin to humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. P. 1523-1535.
24. *Богомолов Б. Д.* Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1973. 400 с.
25. *Грушников О.П., Елкин В.В.* Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука. 1973. 296 с.
26. *Кононов Г.Н.* Химия древесины и ее основных компонентов. М., 1999. 247с.
27. *Губернаторова Т.Н.* Биоэкология: пути и основные этапы ферментативной деструкции лигнинов в водной среде // *Инженерная экология.* 2006. № 6. С. 32-46.
28. *Фенгель Д., Вегенер Г.* Древесина: химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.
29. *Яковлев В.А.* Кинетика ферментативного катализа. М.: Наука, 1965. 248 с.
30. *Волькенштейн М.В.* Физика ферментов. М.: Наука, 1967. 200 с.
31. *Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С.* Математическое моделирование в биофизике. М., Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 472 с.
32. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1963. 704 с.
33. *Долгонос Б.М., Губернаторова Т.Н.* Нелинейная модель трансформации примесей в водной среде // *Водные ресурсы.* 2005. Т. 32. № 3. С. 322-336.
34. *Moser A.* Kinetics of batch fermentations // *Biotechnology: Bioprocesses.* Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985. V. 2. P. 243-283.
35. *Middelburg J.J.* A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. N 7. P. 1577-1581.
36. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 284 с.
37. *Долгонос Б.М.* Кинетика коагуляции-фрагментации и равновесный спектр агрегатов в движущихся суспензиях // *Теоретические основы химической технологии.* 2001. Т. 35. №5. С. 465-471.
38. *Долгонос Б.М.* Эволюция спектра агрегатов в дисперсной системе с обратимой коагуляцией // *Коллоидный журнал.* 2002. Т. 64. №3. С. 325-333.
39. *Долгонос Б.М.* Численное моделирование формирования дисперсной фазы с коагуляцией-фрагментацией частиц // *Теоретические основы химической технологии.* 2002. Т. 36. №6. С. 592-598.
40. *Браунс Ф.Э., Браунс Д.С.* Химия лигнина. М.: Лесная промышленность, 1964. 863 с.