

Нелинейная модель трансформации примесей в водной среде¹

Б.М. Долгонос, Т.Н. Губернаторова

Институт водных проблем Российской академии наук

119991 Москва, ул. Губкина, 3

Аннотация. Сформулирована нелинейная модель распада многокомпонентной примеси с учетом распределения компонентов по их реакционной способности и с использованием уравнения ферментативной кинетики. Показано применение модели для анализа литературного эмпирического материала по биодеградации органического вещества в толще воды и донных отложениях, в биореакторе с активным илом, а также по биопоглощению и ферментативной деструкции органики макрофитами. В качестве примесей выступают природные органические вещества (гумус, детрит), органика бытовых сточных вод, отходы производства (лигнины, хлорлигнины, хлорфенолы, роданиды). Рассмотрены также процессы самоочищения (фотодеструкция, химическая деструкция, седиментация). Проведено сравнение нелинейной модели с традиционной (уравнение реакции первого порядка). В большинстве рассмотренных случаев нелинейная модель лучше описывает экспериментальные данные. Показано, что нелинейные эффекты имеют место при наличии смеси соединений с разной реакционной способностью и при сложной ферментативной реакции. Предложенную нелинейную модель целесообразно использовать в гидрологических уравнениях для описания процессов распада вместо применявшегося ранее уравнения реакции первого порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Самоочищающая способность водной среды характеризуется скоростью трансформации примесей, что уменьшает их экологическую опасность. В настоящее время в гидрологических моделях трансформации неконсервативных примесей, как правило, описывают их распад уравнением реакции первого порядка [1]. Однако разнообразие веществ, попадающих в водную среду, определяет разнородность и сложность механизмов их трансформации, в частности биологических (биопоглощение, биодеструкция), химических (гидролиз, фотодеструкция, редокс-каталитические и свободнорадикальные реакции, комплексообразование, окисление кислородом) и физико-химических (адсорбция на частицах взвеси, коагуляция и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 05-05-65241).

седиментация, сорбция донными отложениями (ДО)) [7, 8]. Несмотря на повсеместное применение уравнения реакции I-го порядка для описания распада примесей в гидрологических исследованиях, хорошо известен ряд нелинейных моделей микробиологической трансформации органического вещества (ОВ) [6], среди которых отметим реакцию II-го порядка, гетерогенную реакцию, ферментативную реакцию Михаэлиса-Ментен. В [6] упоминаются также модели из двух связанных кинетических уравнений типа автокаталитических реакций, биохимических реакций Моно (или с ингибированием), трофодинамики Лотки-Вольтерры и др. Использовать многие нелинейные модели сложно, поэтому актуальной задачей является поиск общих закономерностей, свойственных разным схемам трансформации веществ, и построение такой нелинейной модели, которая давала бы лучшее приближение, чем линейная модель, без чрезмерного усложнения теоретических схем.

При решении данной задачи важно, что примесь обычно представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь – целый класс близких по своей природе веществ. Его особенностью является распределенность кинетических характеристик входящих в него компонентов в зависимости от их химического строения и молекулярной массы. Примерами могут служить гумусовые вещества, фенолы, лигнины, нефтяные углеводороды, диоксины, детергенты и т.д. Каждый такой класс содержит спектр соединений с разной реактивностью (биосвояемостью, лабильностью и т.п.) по отношению к различным биологическим, химическим и физико-химическим воздействиям. При распаде многокомпонентной примеси (смеси) сначала распадаются наиболее лабильные соединения, а затем – более стойкие [16]. Последние начинают играть основную роль на поздних стадиях процесса распада.

Суммарная скорость процесса, описывающая распад всех компонентов, зависит от их соотношения в смеси. Если относительное количество стойких компонентов в смеси велико, их распад растянется на более длительное время, чем предсказывает уравнение реакции I-го порядка. В водной среде будет оставаться большее количество примесей, что будет понижать допустимый порог загрязнения водного объекта, а при повторяющихся сбросах загрязняющих веществ (ЗВ) повысится риск их катастрофического накопления с негативными последствиями для качества воды и жизнедеятельности водной биоты [3].

Сказанное относится не только к водной толще, но и к ДО, которые аккумулируют многие ЗВ, поступающие в водный объект. Основным механизмом самоочищения ДО, является биodeградация ОВ, которая может протекать в аэробных, и в анаэробных условиях под действием разных групп микроорганизмов. Анализ литературных данных по распределению ОВ в колонках ДО показывает, что в зависимости от его усвояемости время распада может

изменяться от нескольких часов до нескольких лет, а в глубоководных морских осадках – даже до миллионов лет [24].

В связи с этим трудно переоценить важность правильного описания кинетики трансформации ЗВ для мониторинга и управления экологическим состоянием водного объекта, например, в задачах распространения опасных примесей, нормирования антропогенной нагрузки, планирования водоохранных мероприятий.

Цель работы – построение обобщенной модели трансформации примесей и анализ этой модели на основе литературных данных по кинетике процессов самоочищения водной среды, таких как биodeградация, биопоглощение, фотодеструкция примесей, седиментация взвешенных веществ вместе с адсорбированными примесями.

РАСПАД МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПРИМЕСИ

В [16] отмечалось, что ОВ состоит из разных групп соединений, которые имеют разную реакционную способность по отношению к распаду. Предполагалось, что каждая группа распадается по уравнению I-го порядка. Исходя из этого, была предложена полифракционная модель, в которой скорость распада ОВ представляется в виде суммы членов первого порядка, описывающих распад отдельных его групп.

С увеличением числа фракций растет и число эмпирических параметров модели, что снижает ее прогностическую силу, поскольку требует слишком большого объема экспериментальных данных.

В полифракционной модели рассматриваются укрупненные фракции, каждая из которых включает широкий спектр соединений. Посмотрим, что может дать переход от фракций к отдельным компонентам (соединениям), т.е. замена дискретного разбиения на фракции непрерывным распределением по реактивностям отдельных компонентов.

Как и прежде, будем считать, что распад отдельного компонента происходит в соответствии с уравнением реакции I-го порядка:

$$dc_k / dt = -kc_k,$$

из которого следует экспоненциальный закон изменения концентрации вещества:

$$c_k = c_{k0} \exp(-kt),$$

где k – реактивность компонента (константа скорости реакции) c_k и c_{k0} – текущая и начальная концентрация компонента, t – время. Каждый компонент имеет свое значение k . Общая концентрация ОВ равна сумме концентраций всех компонентов. В случае непрерывного распределения по k вместо суммы надо использовать интеграл

$$c = \int_0^{\infty} c_k dk,$$

где c_k надо рассматривать как плотность распределения по k ; это при экспоненциальном законе распада каждого индивидуального компонента дает

$$c = \int_0^{\infty} c_{k0} e^{-kt} dk. \quad (1)$$

Это соотношение можно трактовать как суперпозицию вкладов от отдельных компонентов.

Согласно (1) зависимость концентрации ОВ от времени полностью определяется величиной c_{k0} (начальным распределением компонентов по реактивности). Необходимо найти вид этого распределения.

Анализ эмпирического материала [28] позволяет говорить о наличии в многокомпонентном ОВ лабильной (легкоразлагаемой) и стойкой (трудноразлагаемой) фракции. Первой соответствуют большие значения реактивности k , а второй – меньшие.

Распад лабильной фракции можно охарактеризовать некоторым временем T , в течение которого ее концентрация в значительной мере снижается. В этой ситуации плотность распределения реактивности компонентов области больших k можно описать экспонентой $\exp(-kT)$.

Напротив, стойкие компоненты не имеют характерного времени распада. В таком случае плотность распределения в области малых k должна описываться степенным законом k^α (здесь видна аналогия с фликкер-шумом [14, 22, 23], при котором отсутствует характерное время).

Совмещая оба этих случая, запишем полную плотность распределения в виде

$$c_{k0} = Ak^\alpha \exp(-kT). \quad (2)$$

Постоянную A найдем из условия нормировки:

$$c_0 = \int_0^{\infty} c_{k0} dk,$$

где c_0 – начальная концентрация ОВ. Для существования интеграла должно быть $\alpha > -1$.

Вычисление интеграла при этом условии приводит к

$$A = c_0 T^{\alpha+1} / \Gamma(\alpha + 1).$$

где Γ – гамма-функция. В зависимости от значения параметра α имеем два типа распределения (рис. 1):

при $-1 < \alpha \leq 0$ – монотонно убывающее, с интегрируемой особенностью в нуле;

при $\alpha > 0$ – немонотонное, с максимумом в точке $k = \alpha/T$.

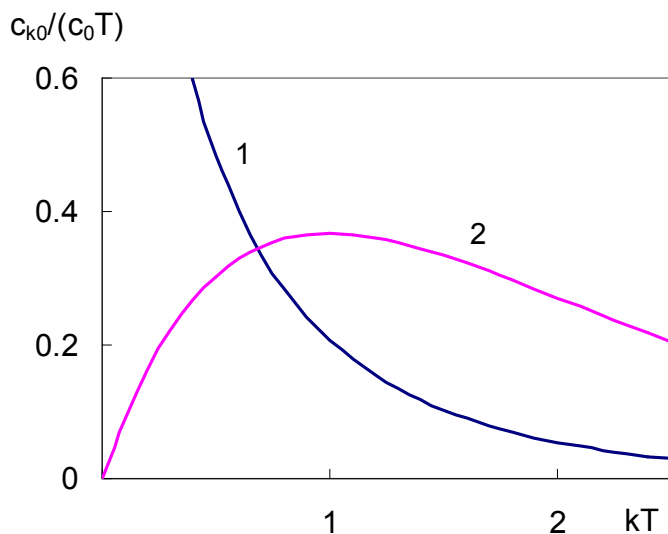


Рис. 1. Распределение компонентов по их реактивности: 1 – при $-1 < \alpha \leq 0$; 2 – при $\alpha > 0$ (конкретный расчет проводился при $\alpha = -0.5$ и 1).

Общую концентрацию ОВ найдем подстановкой (2) в (1). После несложных преобразований получим:

$$c = \frac{c_0}{(1 + t/T)^{\alpha+1}}. \quad (3)$$

Таким образом, даже если распад индивидуальных компонентов примеси происходит по экспоненте, ОВ в целом распадается по закону (3), имеющему степенную асимптотику.

Впервые существование степенной асимптотики процессов самоочищения вместо экспоненциального распада (отвечающего уравнению I-го порядка) было отмечено в [3].

К результату (3) можно прийти, исходя из нелинейного кинетического уравнения, которое рассматривается ниже.

НЕЛИНЕЙНАЯ МОДЕЛЬ

Биодеградация ОВ осуществляется на основе ферментативных реакций, кинетика которых описывается уравнением Мозера [25]:

$$\frac{dc}{dt} = -\mu X \frac{c^v}{c^v + K^v}, \quad (4)$$

где c – концентрация ОВ, X – биомасса организмов, продуцирующих ферменты, μ – удельная скорость деструкции, K – константа полунасыщения, ν – порядок ферментативной реакции ($\nu > 0$).

Примем во внимание, что самоочищающая способность природной водной среды сохраняется только при достаточно низких концентрациях примеси: $c \ll K$. Это позволяет свести (4) к уравнению

$$dc/dt = -kc^\nu \quad (5)$$

($k = \mu X / K^\nu$ – константа скорости реакции), которое в терминах химической кинетики описывает реакцию ν -го порядка. Как будет показано далее, нелинейная модель (5) применима и в случаях, далеких от ферментативной деструкции (химическое окисление, фотодеструкция многокомпонентной примеси, седиментация коагулирующей взвеси), но уже в качестве интерполяционного уравнения.

Рассмотрим математические аспекты модели (5), которые понадобятся для последующего анализа эмпирического материала.

Решение уравнения (5) при постоянном k имеет вид

$$c = c_0 \left[1 + (\nu - 1) c_0^{\nu-1} kt \right]^{1/(1-\nu)}, \quad \nu \neq 1; \quad (6)$$

$$c = c_0 e^{-kt}, \quad \nu = 1, \quad (7)$$

где c_0 – начальная концентрация примеси.

В зависимости от значения ν получим три частных случая:

1. При $\nu < 1$

$$c = c_0 (1 - t/T)^{1/(1-\nu)}, \quad T = c_0^{1-\nu} / [k(1-\nu)]. \quad (8)$$

Из (8) видно, что распад примеси при $\nu < 1$ завершается за конечное время T .

2. Частный случай $\nu = 1$ соответствует традиционной линейной кинетике $dc/dt = -kc$ и дает экспоненциальный закон распада (7).

3. В случае $\nu > 1$ выражение (6) удобно представить в виде

$$c = \frac{c_0}{(1 + t/T)^\varepsilon}, \quad (9)$$

где

$$T = \frac{\varepsilon}{kc_0^{1/\varepsilon}}, \quad \varepsilon = \frac{1}{\nu - 1}. \quad (10)$$

Результат (9) совпадает с (3) при $\varepsilon = \alpha + 1$. Следовательно, нелинейному уравнению (5) соответствует спектр реактивностей компонентов:

$$c_k(t) = c_{k0} \exp(-kt) = [c_0 T^\varepsilon / \Gamma(\varepsilon)] k^{\varepsilon-1} \exp[-k(t+T)].$$

Отметим важное следствие из (9) – на больших временах $t \gg T$ имеет место степенная асимптотика:

$$c \sim t^{-\varepsilon}. \quad (11)$$

T в (9) характеризует длительность начальной стадии процесса распада лабильной фракции. Характерное время t_0 всего процесса определим из соотношения

$$c_0 t_0 = \int_0^{\infty} c(t) dt, \quad (12)$$

Подставляя в (12) выражение (9), можно убедиться, что интеграл в (12) существует только при $\varepsilon > 1$, т.е. при $1 < \nu < 2$. Вычисление интеграла приводит к результату:

$$t_0 = T / (\varepsilon - 1), \quad \varepsilon > 1, \quad (13)$$

откуда следует, что t_0 пропорционально T .

В случае $\varepsilon \leq 1$ (или $\nu \geq 2$) интеграл в (12) не существует, а значит, невозможно ввести характерное время для всего процесса, который длится бесконечно. В реальности длительность процесса будет намного превышать время начальной стадии T .

Проанализируем кинетику отдельных процессов самоочищения, а именно биодеградации, биопоглощения, химической и фотодеструкции, седиментации, с точки зрения применимости введенной выше нелинейной модели.

БИОДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В [24] рассматривались многочисленные экспериментальные и натурные данные по скорости распада ОВ в морских ДЮ. Описание базировалось на традиционной кинетике реакции I-го порядка, но с зависящим от времени кинетическим коэффициентом (т.н. реакция квазипервого порядка [2]):

$$dc/dt = -\kappa(t)c. \quad (14)$$

Это уравнение имеет решение вида

$$c = c_0 \exp\left(-\int_0^t \kappa(t') dt'\right). \quad (15)$$

В работе [24] зависимость кинетического коэффициента от времени имела степенной вид

$$\kappa \sim t^{-a} \quad (16)$$

и удовлетворительно описывала кинетику распада на поздней стадии процесса. Значение показателя степени оказалось близким к единице. Обработка всего массива эмпирических данных привела к значению $a = 0.95 \pm 0.01$, а выделение из всего массива информации экспериментальных данных (как наиболее точных) и их отдельная обработка – к значению $a = 1.00 \pm 0.06$. Более того, было получено значение коэффициента пропорциональности в (16), в итоге эта зависимость приобрела вид:

$$\kappa = 0.14t^{-1}. \quad (17)$$

Соотношение (17) можно получить теоретически, исходя из следующего. Зависимость κ от t в (14) следует из связи κ с концентрацией примеси. Если взять за основу уравнение (5), то сопоставление (14) и (5) приводит к соотношению $\kappa = kc^{\nu-1}$. Подстановка сюда выражения (9) с учетом определений величин (10) дает

$$\kappa = \varepsilon/(T+t). \quad (18)$$

При $t \gg T$ получаем

$$\kappa = \varepsilon t^{-1}. \quad (19)$$

Из сравнения (17) и (19) следует $\varepsilon = 0.14$.

Для описания не только асимптотической стадии (11), но и начального участка кривой распада, в [24] используется формула:

$$\kappa \sim (T+t)^{-a}, \quad (20)$$

предложенная ранее в [19]. При $t \gg T$ зависимость (20) переходит в (16). При $a = 1$ получаем зависимость от времени типа (18).

Подчеркнем важный результат в [24] – показатель степени a в (16) и (20) близок к единице. Это позволяет принять указанный показатель равным единице. Тогда подстановка (20) (при $a = 1$) в формулу (15) и вычисление интеграла приводит к результату, полностью совпадающему с (9).

Таким образом, имеются серьезные основания полагать, что биodeградация ОВ в ДО описывается той же нелинейной моделью (5) с эффективным порядком реакции $\nu = 1 + \varepsilon^{-1} = 8.1$.

РАСПАД ПЛАНКТОННОГО ДЕТРИТА В ДО

Частный случай полифракционной модели [16], когда выделяется три группы соединений (лабильные, трудноразложимые и неразложимые) был рассмотрен в [28]. Эксперименты проводились на образцах анаэробных морских седиментов, в которые затем добавляли специально приготовленный планктонный детрит. Он составлялся из фракций разного воз-

раста, которые до этого претерпели распад в аэробных условиях в течение длительного времени. Это обеспечивало наличие в детрите ОВ разной степени усвояемости.

Разложение органики в приготовленных искусственных седиментах осуществлялось в аэробных условиях микробным сообществом природного происхождения. Такое сообщество стремится последовательно использовать органические субстраты, причем сначала используются наиболее легко усвояемые, а затем более стойкие. Первоначально ферментативные микроорганизмы гидролизуют исходный детрит и продуцируют низкомолекулярные соединения, которые затем утилизируются сульфат-редуцирующими бактериями. Исходные седименты характеризовались высоким содержанием растворенного сульфата, что стимулировало процесс бактериальной сульфат-редукции после добавления детрита. В эксперименте измерялось содержание общего и взвешенного органического углерода.

В соответствии с принятой трехфракционной моделью было получено уравнение распада ОВ в виде

$$c = c_{01} \exp(-k_1 t) + c_{02} \exp(-k_2 t) + c_{03}, \quad (21)$$

где c – текущая концентрация ОВ, c_{01} , c_{02} и c_{03} – начальные концентрации фракций лабильной, трудноразложимой и неразложимой органики соответственно, k_1 и k_2 – реактивность первых двух фракций ($k_3 = 0$). Сумма $c_{01} + c_{02} + c_{03} = c_0$ дает начальную концентрацию ОВ, c_0 . В модели неявно использовалось правдоподобное, но не проверенное предположение, что обе распадающиеся фракции полностью минерализуются, а нераспадающаяся фракция остается без изменений (не пополняется продуктами распада первых двух фракций, хотя этого нельзя полностью исключить).

В результате обработки экспериментальных данных для взвешенного ОВ были получены следующие значения параметров модели (21):

$$c_0 = 1.81 \text{ гС/л}, \quad c_{01} / c_0 = 0.50, \quad c_{02} / c_0 = 0.16, \quad c_{03} / c_0 = 0.34, \\ k_1 = 24 \text{ год}^{-1}, \quad k_2 = 1.4 \text{ год}^{-1}. \quad (22)$$

Лабильная фракция имеет большее значение k , а значит, меньшее время распада k^{-1} .

Убывание содержания ОВ характеризовалось двумя стадиями: начальным быстрым распадом и последующим медленным разложением.

Используем модель (5) для обработки экспериментальных данных из [28] (рис. 2). Сплошная кривая построена с помощью метода наименьших квадратов по уравнению (9). Найдены следующие значения параметров: $\varepsilon = 0.14$, $T = 0.30$ сут. Стандартное отклонение экспериментальных значений от теоретической кривой составляет $\sigma = 1.7\%$. Малая продолжительность начальной стадии свидетельствует о присутствии лабильного ОВ, утилизируе-

мого микроорганизмами в течение нескольких часов. Эффективный порядок реакции (5) при указанном выше значении ε равен $\nu = 8.1$.

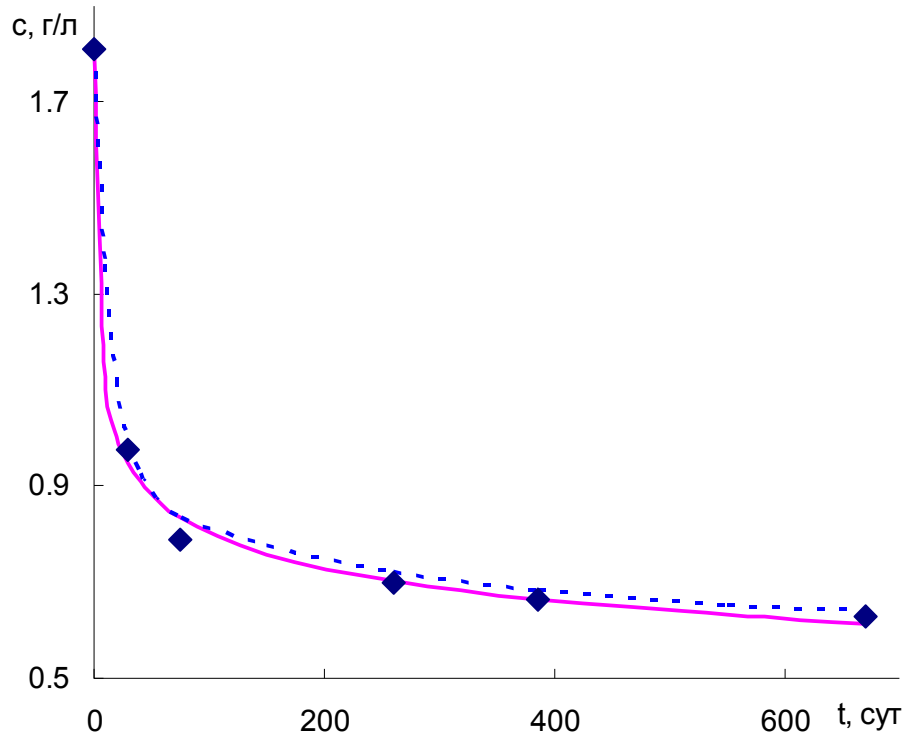


Рис. 2. Кинетика аэробного распада планктонного детрита в ДО (экспериментальные данные [28]): c – концентрация взвешенного ОВ; сплошная кривая построена по уравнению (9), пунктирная кривая – по уравнению (21).

На рис. 2 показана также пунктирная кривая, которая описывается трехфракционной моделью (21) с параметрами (22).

Сравнение теоретических кривых показывает, что обе аппроксимации хорошо описывают данные измерений. Начальный участок графика, где наблюдается наибольшее расхождение кривых, содержит всего две экспериментальные точки, что явно недостаточно для дискриминации моделей. В таком случае на первый план выступает простота модели, которая определяется числом эмпирических параметров. По этому критерию нелинейная модель (5), содержащая всего два параметра ε и T (если считать начальную концентрацию ОВ c_0 заданной), оказывается предпочтительней линейной трехфракционной модели (21), включающей четыре независимых параметра c_{01} , c_{02} , k_1 и k_2 .

ДЕСТРУКЦИЯ ОВ В БИОРЕАКТОРЕ С АКТИВНЫМ ИЛОМ

Деструкция органики в биореакторе рассматривается как аналог процессов, происходящих в природной водной среде (хотя и с меньшей интенсивностью) при попадании в нее бытовых сточных вод.

Трансформации ОВ под действием микроорганизмов активного ила в биореакторе была проанализирована в [2]. Было показано, что при глубокой очистке, характеризуемой малыми концентрациями субстрата в реакторе, кинетика биодegradации ОВ хорошо описывается моделью Файра [17], легко приводимой к виду (5).

С помощью указанной модели обработка экспериментальных данных по кинетике окисления разных субстратов дает: для пептон-крахмальной смеси $\nu = 1.7 - 2$, для бытовых сточных вод $\nu = 3$ (рис. 24 и 25 в [2]). Это позволяет найти характерные значения показателя ε , присутствующего в (9) и (10): для пептон-крахмальной смеси $\varepsilon = 1 - 1.4$, для бытовых сточных вод $\varepsilon = 0.5$.

В [21] рассматривается деструкция ОВ бытовых сточных вод в биореакторе. Описываются две стадии этого процесса. Первая – интенсивная аэробная биодegradация – характеризуется быстрым распадом взвешенного ОВ, увеличением и началом распада растворенного ОВ и экспоненциальным ростом биомассы микроорганизмов. На второй стадии идет ограниченная аэробная биодegradация, при которой взвешенное ОВ почти не изменяется, растворенное продолжает распадаться, а биомасса поддерживается на одном уровне. Кинетика распада растворенного ОВ на второй стадии описывается уравнением Мозера (4), сводимым к модели (5) при малых концентрациях субстрата.

В [21] построена модель, формализующая описанную двухстадийную кинетику распада, которая была использована для обработки экспериментальных данных. Показано, что при варьировании исходной концентрации ОВ показатель ν нерегулярно изменяется в интервале 0.6 – 9.6, который, как мы видим, заходит в область значений < 1 . Этот результат отличается от данных [2], где во всех случаях $\nu > 1$. Появление значений $\nu < 1$, может оказаться артефактом, обусловленным сложностью применяемой модели, неточностью экспериментальных данных и, конечно, некорректностью (в математическом смысле) обратной задачи по поиску значений параметров модели на основе минимизации функционала невязки. Тем не менее, напомним, что при значениях $\nu < 1$ распад ОВ завершается за конечное время, тогда как при $\nu > 1$ поздние стадии его распада протекают по степенной асимптотике $c \sim t^{-\varepsilon}$ (ε – см. (10)), причем при $1 < \nu < 2$ (или $\varepsilon > 1$) процесс в основном завершается за время порядка t_0 (см. (13)), тогда как при $\nu \geq 2$ ($\varepsilon \leq 1$) процесс идет медленно и растягивается на время, значительно превышающее длительность T его начальной стадии.

РАСПАД ЛИГНИНОВ

В [10] приводятся результаты экспериментальных исследований по деструкции лигнинных веществ, выделенных из сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности Восточной Сибири. Измерения проводились на воде оз. Байкал и р. Ангара, в которую вводили раствор лигнина заданной концентрации. Параллельно изучалась комбинированная система “вода – ДО”. Контролем служили емкости без добавок лигнина. Эксперимент длился 20 мес. Примерно раз в месяц определяли содержание лигнина (оптическими методами), химическое потребление кислорода (ХПК), цветность и другие показатели.

Экспериментальные данные [10] по указанным трем показателям были обработаны по формуле (9). Параметры определялись методом наименьших квадратов (табл. 1).

Таблица 1. Значения параметров кинетики распада лигнинов (9) для показателей качества воды (содержания лигнина, ХПК, цветности из р. Ангара и оз. Байкал). Используются данные [10]; σ – стандартное отклонение экспериментальных данных от расчетной кривой, % начального значения показателя; значение ν вычислялось по формуле $\nu = 1 + \varepsilon^{-1}$; числовые значения округлены до двух значащих цифр

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

* ε и $T \rightarrow \infty$.

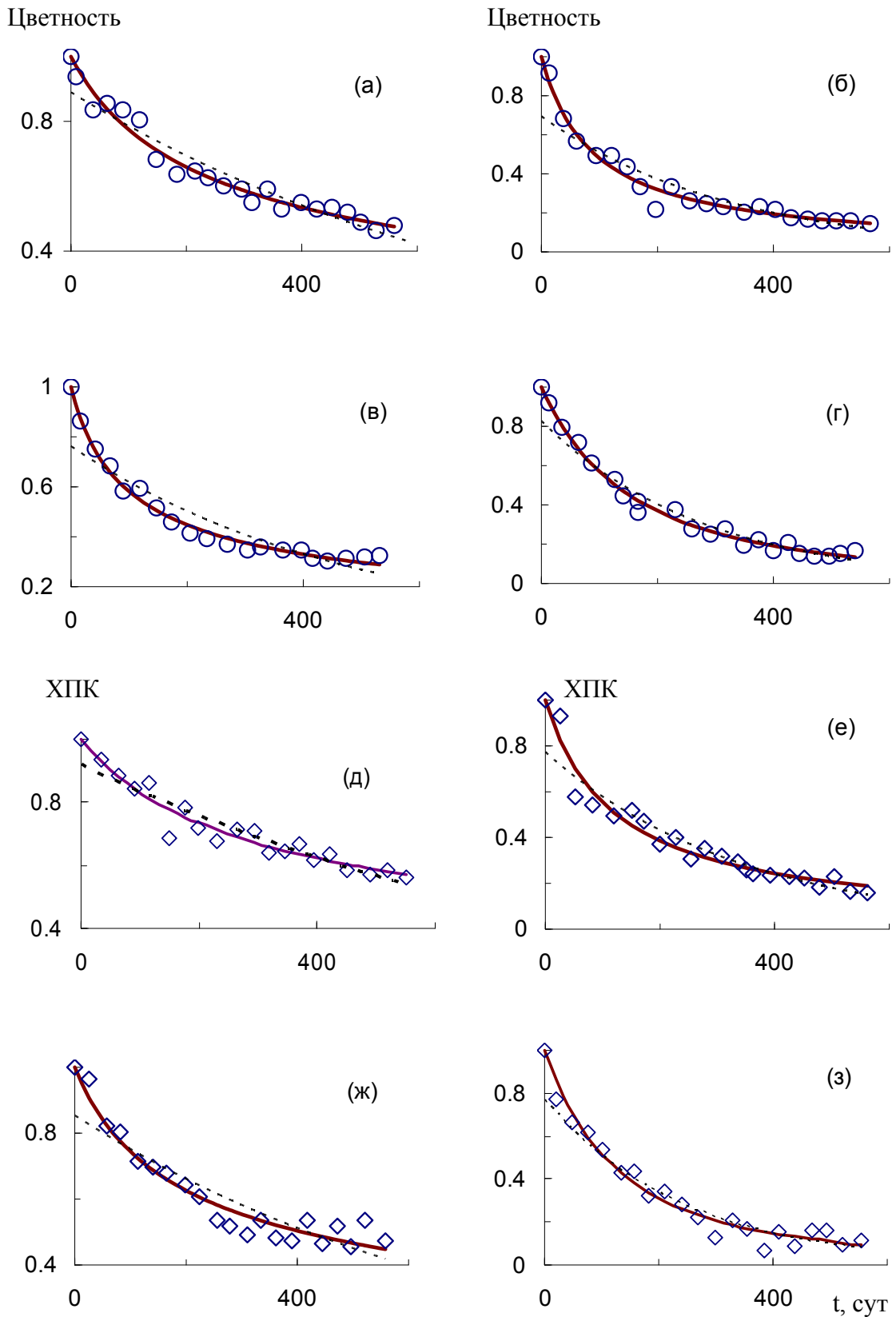


Рис. 3. Кинетика распада лигнинов (по данным [10]). Экспериментальная система: вода без ДО (а, в, д, ж), вода с ДО (б, г, е, з); а, б, д, е – вода из р. Ангара; в, г, ж, з – вода из оз. Байкал. Сплошная кривая – расчет по (9), пунктирная кривая – аппроксимация экспонентой (кинетика первого порядка); параметры кривых – в табл. 1.

Для сравнения результатов расчета с экспериментальными данными на рис. 3 представлены кинетические кривые, полученные по уравнению (9), а также кривые экспоненциального распада, соответствующие реакции I-го порядка, построенные с помощью метода наименьших квадратов. Видно, что нелинейная модель (5) лучше описывает результаты измерений, чем традиционная линейная модель.

Анализ табл. 1 и рис. 3 позволяет сделать следующие выводы:

1. По содержанию лигнина: в трех случаях из четырех ε и $T \rightarrow \infty$, хотя их отношение конечно. В этих случаях содержание лигнина изменяется по экспоненциальному закону $\exp(-kt)$, где $k = \varepsilon/T$ (т.е. описывается уравнением реакции I-го порядка). В одном случае распад отличается от экспоненциального и характеризуется $\varepsilon < 1$. Причина таких расхождений может заключаться в разном химическом составе лигнинов и в разной структуре сообщества микроорганизмов, перерабатывающих лигнины. Эти факторы не контролировались в эксперименте.

2. По ХПК и цветности: изменение показателей качества воды во всех случаях хорошо описывается уравнением (9) с конечными значениями параметров ε и T . Осредненные для этих двух показателей значения параметров приведены в табл. 2. В системе вода–ДО показатель степени ε больше, чем без ДО, что можно интерпретировать как более быстрое снижение рассматриваемых показателей с течением времени при наличии ДО за счет сорбции и переработки части примеси в слое осадка. В случаях, когда $\varepsilon < 1$, распад длится значительное время, намного превышающее длительность начальной стадии процесса (составляющей ~100 сут). Для системы «байкальская вода–ДО» $\varepsilon > 1$. Согласно (13) распад в основном осуществляется за характерное время ~280 сут.

Таблица 2. Осредненные значения параметров модели (среднее \pm стандартное отклонение)

Среда	ν	ε	T
Р. Ангара, вода	3.5 ± 0.2	0.40 ± 0.03	140 ± 10
Р. Ангара, вода–ДО	2.1	0.93 ± 0.01	100 ± 10
Оз. Байкал, вода	3.2 ± 0.2	0.48 ± 0.05	80 ± 20
Оз. Байкал, вода–ДО	1.5	2.0 ± 0.1	280 ± 10

Порядок реакции ν в соответствии с табл. 1 находится в пределах 1 – 3.7. Во всех случаях уравнение (9) можно использовать для описания кинетики распада лигнинов, о чем свидетельствует небольшой разброс экспериментальных точек относительно теоретической кривой (стандартное отклонение 2 – 5%).

Из табл. 1 видно, что порядок реакции ν , найденный по измерениям содержания лигнина, не согласуется с таковым для цветности и ХПК. Видимо, это связано с косвенным определением содержания лигнина (оптическими методами). Дело в том, что измеряемая оптическая плотность является интегральным показателем, одному и тому же значению которого могут соответствовать разные соотношения компонентов в смеси лигнинов. Поскольку разные лигнины имеют отличающиеся характеристики распада, то это и может служить причиной отмеченного расхождения.

РАСПАД ХЛОРЛИГНИНОВ

В [11] приводятся кинетические данные по распаду хлорлигнинов, образующихся на разных стадиях целлюлозно-бумажного производства, а именно, при хлорировании сульфатного лигнина в кислой среде, в щелочной среде, а также при выделении из отработанного отбелного щелока. Эти вещества транзитом проходят биологические очистные сооружения и попадают в водоемы. Большая часть хлорлигнинов представляет собой соединения с высокой молекулярной массой (1000 – 10000), которые в природной водной среде разлагаются до хлорфенолов и других низкомолекулярных соединений, отличающихся более высокой токсичностью и мутагенностью.

Для изучения распада хлорлигнинов в [11] применялась та же экспериментальная методика, что и при изучении распада лигнинов [10]. Длительность экспериментов составляла 1.5 года.

Данные измерений обработаны на основе теоретического соотношения (9). Графики показателей качества воды (содержание хлорлигнинов, ХПК и цветность) в зависимости от времени показаны на рис. 4. Для сравнения те же данные обработаны традиционным образом по уравнениям реакции I-го порядка. Видно, что нелинейная модель значительно лучше описывает экспериментальные данные, а в случае рис. 4е оба подхода дают один и тот же результат. Особенность нелинейной модели в том, что распад примесей в воде на начальной стадии процесса происходит быстрее, а на поздней стадии – медленнее в сравнении с линейной моделью.

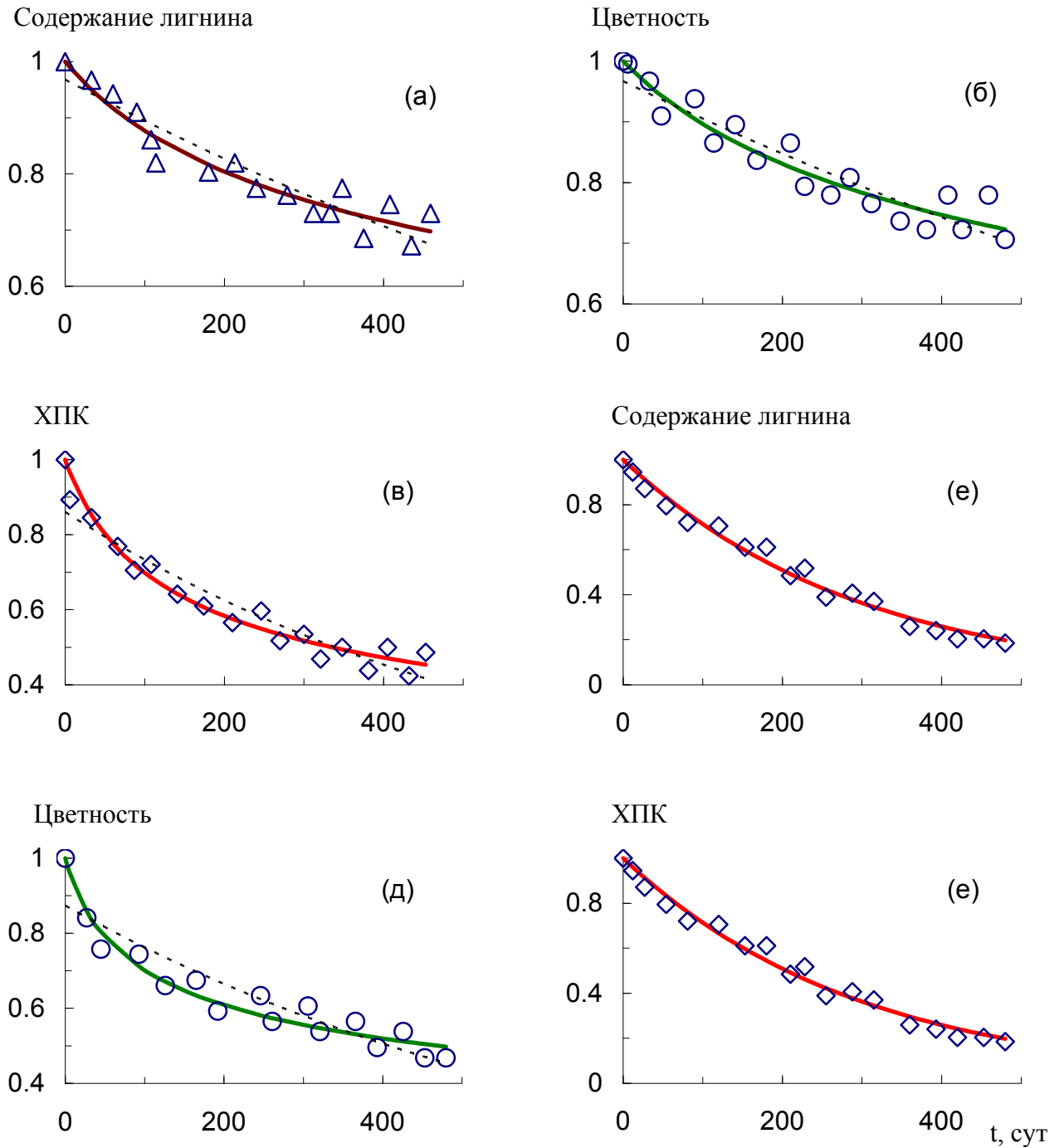


Рис. 4. Кинетика распада хлорлигнинов, полученных хлорированием сульфатного лигнина в щелочной среде (по данным [11]). Экспериментальная система: а-в – вода без ДО; г-е – вода с ДО. По оси ординат – показатели качества воды (доли от исходного значения). Сплошная кривая – расчет по (9), пунктирная кривая – аппроксимация экспонентой; параметры кривых – в табл. 3.

Значения параметров в выражении (9) для каждого конкретного случая представлены в табл. 3. Видно, что во всех случаях, кроме одного, ε и T имеют конечные значения. В случае «II, вода–ДО, ХПК» имеем $\varepsilon \rightarrow \infty$, так что распад описывается уравнением реакции I-го порядка ($\nu = 1$); в остальных же случаях порядок реакции $\nu > 1$.

Таблица 3. Значения параметров кинетики распада хлорлигнинов (9), контролируемой по их содержанию, ХПК и цветности (использованы экспериментальные данные [11])

Параметр	Вода			Вода – ДО		
	Содержание лигнина	ХПК	Цветность	Содержание лигнина	ХПК	Цветность
I. Хлорлигнины, полученные хлорированием сульфатного лигнина в кислой среде						
T , сут	72	51	87	170	170	400
ε	0.10	0.32	0.22	0.90	1.0	0.93
ν	11	4.1	4.6	2.1	2.0	2.1
σ , %	2.8	4.2	2.6	3.5	4.1	2.5
II. Хлорлигнины, полученные хлорированием сульфатного лигнина в щелочной среде						
T , сут	150	61	190	45	$T/\varepsilon = 300$	33
ε	0.26	0.37	0.26	0.37	∞	0.25
ν	4.9	3.7	4.9	3.7	1	5.0
σ , %	2.9	3.3	2.8	5.0	3.6	3.6
III. Хлорлигнины, выделенные из отработанного отбелного щелока						
T , сут	690	400	530	150	84	93
ε	1.3	1.5	1.4	0.78	0.92	0.80
ν	1.8	1.6	1.7	2.3	2.1	2.2
σ , %	2.7	4.0	2.5	5.1	7.3	5.2

Осредненные по всем показателям качества воды значения параметров приведены в табл. 4. Видно, что осредненный порядок реакции варьирует в пределах 1.7 – 6.6. Параметр $\varepsilon > 1$ лишь для системы «III, вода», и в этом случае характерное время процесса t_0 согласно (13) > 3 лет. В основном же $\varepsilon < 1$, и, хотя начальная стадия распада не столь продолжительна, как в только что рассмотренном случае, процесс в целом имеет протяженную асимптотическую стадию, которая может продолжаться несколько лет. Сильный разброс времени рас-

пада и других кинетических параметров связан с наличием широкого спектра хлорлигнинов, обладающих разной степенью усвояемости микроорганизмами.

Таким образом, зависимость (9) адекватно описывает экспериментальные данные: отклонение варьирует в интервале 2.5 – 7.3%.

Таблица 4. Осредненные значения параметров модели (среднее \pm стандартное отклонение)

Среда	ν	ε	T
I. Вода	6.6 ± 3.8	0.21 ± 0.11	70 ± 18
I. Вода–ДО	2.07 ± 0.06	0.94 ± 0.05	250 ± 130
II. Вода	4.5 ± 0.7	0.30 ± 0.06	130 ± 60
II. Вода–ДО*	4.3 ± 0.6	0.31 ± 0.06	39 ± 6
III. Вода	1.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	540 ± 140
III. Вода–ДО	2.2 ± 0.1	0.83 ± 0.07	110 ± 30

*Без учета случая с $\varepsilon \rightarrow \infty$.

БИОПОГЛОЩЕНИЕ МАКРОФИТАМИ

Примеси могут поглощаться из водной среды одноклеточными водорослями и высшей водной растительностью. Растворенная примесь диффундирует к поверхности растений, адсорбируется на ней и подвергается ферментативной деструкции. Последний процесс является наиболее медленным и определяет скорость извлечения примеси из водной среды. Как было показано выше, уравнение ферментативной деструкции (4) при $c \ll K$ сводится к модели (5). Рассмотрим использование этой модели на примерах деструкции хлорфенолов и роданидов макрофитами.

В работе [12] представлены экспериментальные данные по поглощению и деструкции хлорфенолов водными растениями: элодеей канадской, нителлой, роголистником. В качестве представителей хлорфенолов использовались тетрахлорпирокатехин (ТХП) и тетрахлоргваякол (ТХГ). Опыты проводили в сосудах емкостью 1 – 3 л, в которые помещали растения с фитомассой 1 – 10 г/л. Сосуды заполняли растворами хлорированных фенолов с заданной концентрацией и экспонировали в термолюминостае при освещенности 2 – 3.5 тыс. лк при температуре воды 5 – 20°C. Через определенные интервалы времени отбирали пробы для определения остаточных концентраций фенольных соединений фотоколориметрическим методом.

Для теоретической обработки по формуле (9) использовались данные опытов с исходной концентрацией хлорфенолов 5 мг/л и с фитомассой растений 5 г/л. Результаты обработки представлены в табл. 5.

Для сравнения приводятся параметры распада без растений (под действием микроорганизмов и света). Начальная стадия распада в этом случае длится дольше, чем с растениями. Видно, что эффективный порядок реакции ν варьирует в пределах 1.2 – 2. Среднее значение и стандартное отклонение составляют $\nu = 1.5 \pm 0.2$. Для среднего ν параметр $\varepsilon = 2$. Однако поскольку модель нелинейна, простое осреднение параметров некорректно. Для получения средних значений параметров надо рассматривать всю совокупность данных. На рис. 5 представлена теоретическая аппроксимация совокупности данных для всех растений. Параметры такой аппроксимации приведены в последней колонке табл. 5. Для сравнения на рис. 5 показана экспоненциальная регрессия, которая хуже описывает экспериментальные данные, чем аппроксимация по формуле (9).

Таблица 5. Значения параметров кинетики деструкции хлорфенолов макрофитами

Параметр	Без растений		Элодея		Нителла		Роголистник		Все растения	
	ТХП	ТХГ	ТХП	ТХГ	ТХП	ТХГ	ТХП	ТХГ	ТХП	ТХГ
T , сут	7.2	50	1.1	13	3.0	1.2	5.9	4.2	1.4	3.4
ε	2.0	2.9	1.7	5.0	2.1	1.0	2.5	1.5	1.3	1.6
ν	1.5	1.4	1.6	1.2	1.5	2.0	1.4	1.7	1.8	1.6
σ , %	1.2	1.4	2.0	0.8	2.5	1.9	2.0	0.7	8.0	7.1

В [13] исследовалось поглощение роданидов водными растениями: хетаморфой, ностоком, рдестом и др. Эксперименты проводили в сосудах емкостью 1 – 2 л, в них помещали растения из расчета 1 – 10 г/л и заполняли растворами роданида натрия в концентрации 2 – 100 мг/л (по роданид-иону). Сосуды экспонировали на свету при освещенности 2 – 3.5 тыс. лк в термолюминоstate при температурах 5 – 20°C. Через заданные интервалы времени отбирали пробы, в которых определяли остаточные концентрации роданидов с помощью ион-селективного электрода или методом аргентометрического титрования.

Для теоретической обработки использовались данные опытов с содержанием роданидов в исходной воде 75 мг/л и гидрофитов 5 г/л. Поглощение разными видами растений не сильно различается. По этой причине для статистической обработки использовалась вся совокупность данных. Результаты представлены на рис. 6. Параметры аппроксимации по (9):

$$T = 5.7 \text{ сут}, \varepsilon = 1.1, \nu = 1.9, \sigma = 4.9 \%$$

Как видно из рис. 6, экспонента описывает экспериментальные данные хуже, чем теоретическая кривая.

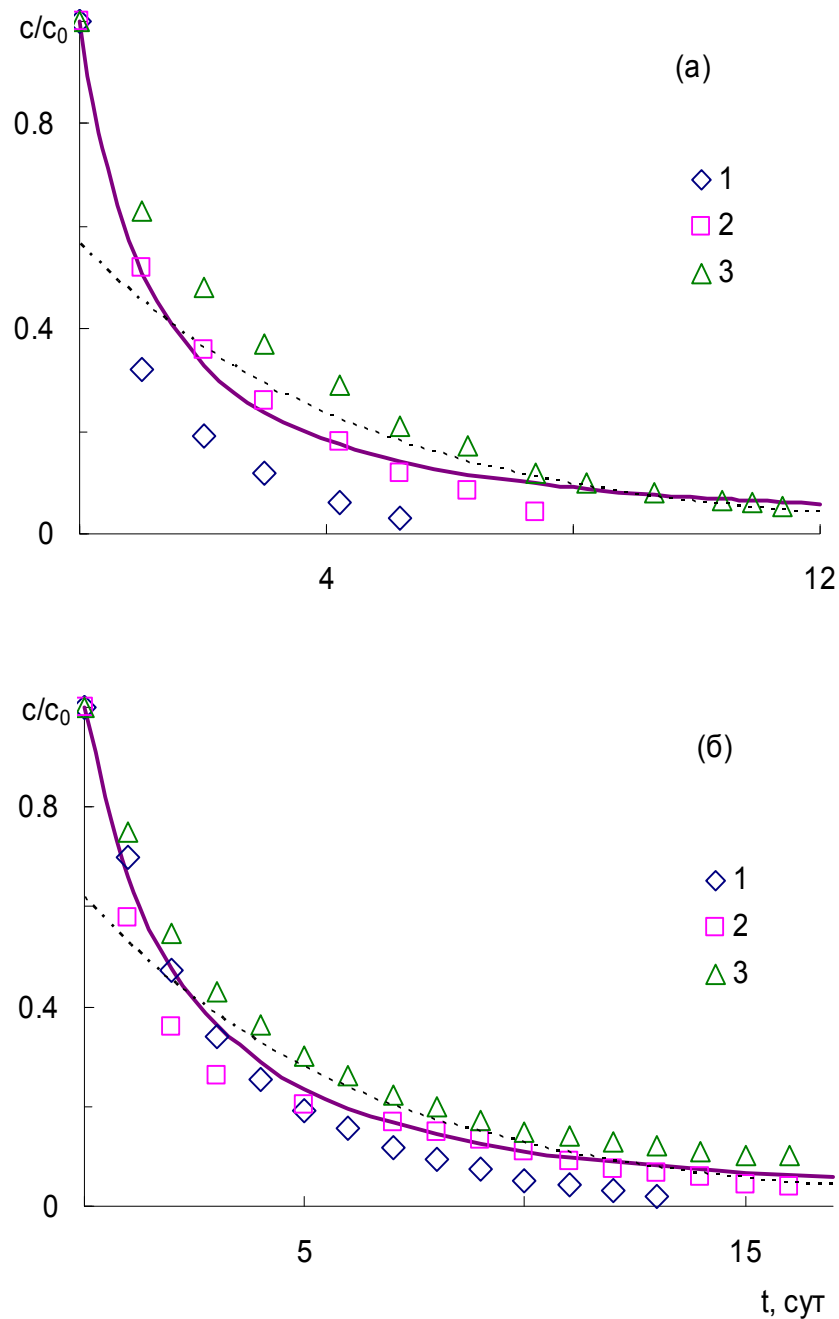


Рис. 5. Деструкция хлорфенолов макрофитами: а – тетрахлорпирокатехина, б – тетрахлоргваякола, 1 – в присутствии элодеи канадской, 2 – нителлы, 3 – роголистника (по данным [12]); параметры кривых – в табл. 5.

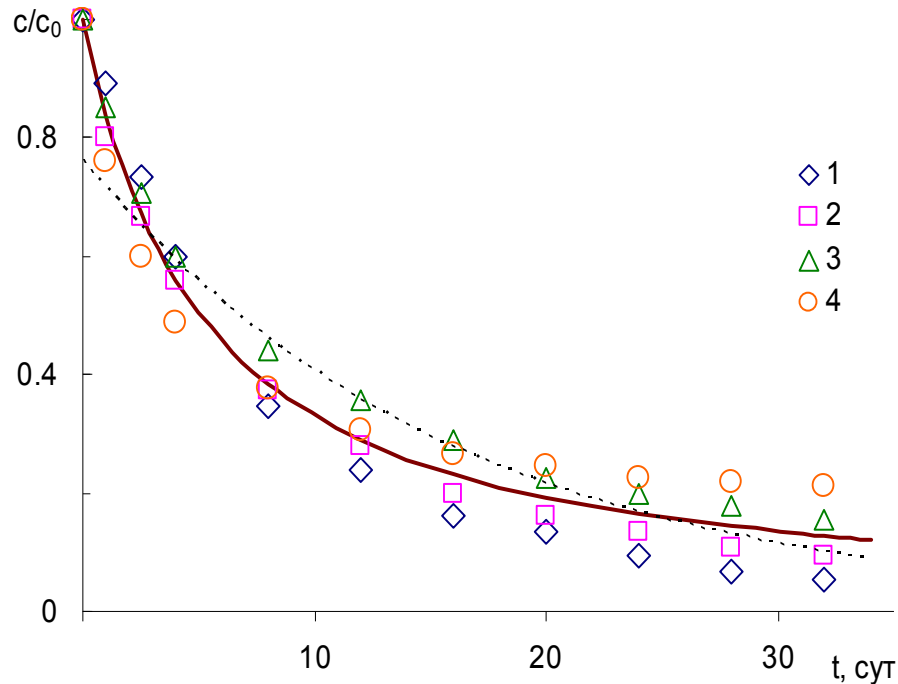


Рис. 6. Деструкция роданидов гидрофитами: 1 – хетаморфой, 2 – ностоком, 3 – роголистником, 4 – рдестом (по данным [13]); сплошная кривая – расчет по (9) (параметры в тексте), пунктирная – аппроксимация экспонентой.

ХИМИЧЕСКАЯ И ФОТОДЕСТРУКЦИЯ

В [20] изучался распад гуминовых кислот при совместном действии озона и ультрафиолетового излучения. В эксперименте раствор гуминовых кислот циркулировал через барботажную колонну и УФ-реактор. В колонне раствор насыщался смесью озона и кислорода, а затем прокачивался через реактор, где он подвергался УФ-облучению (длина волны 253.7 нм). В разных опытах варьировали дозу озона и интенсивность облучения. На входе и выходе УФ-реактора периодически отбирали пробы раствора, в которых определяли общий органический углерод (ТОС). Обработку экспериментальных данных осуществляли на основе линейной кинетики $dc/dt = -k(c - c_1)$, в которой предполагалось, что часть ОВ c_1 не распадается. В случае озонирования без облучения было получено $c_1/c_0 = 0.17$ (c_0 – начальная концентрация), а при совместном озонировании с облучением интенсивностью более 3 Вт/м^2 – $c_1/c_0 = 0.056$.

Мы использовали описанные экспериментальные данные для проверки уравнения (9). Отдельно обрабатывался опыт без облучения. Опыты с облучением рассматривались как

единая совокупность, поскольку при интенсивности более 3 Вт/м^2 изменение этого фактора не влияет на кинетику распада. Экспериментальные данные и их теоретическая аппроксимация по (9) представлены на рис. 7, где изображена зависимость ТОС от времени. Параметры аппроксимации:

озонирование: $T = 16 \text{ мин}$, $\varepsilon = 0.55$, $\nu = 2.8$, $\sigma = 1.9\%$;

озонирование совместно с УФ-облучением: $T = 37 \text{ мин}$, $\varepsilon = 1.23$, $\nu = 1.8$, $\sigma = 2.9\%$.

Распад гуминовых кислот при озонировании (без облучения) является примером чисто химической деструкции.

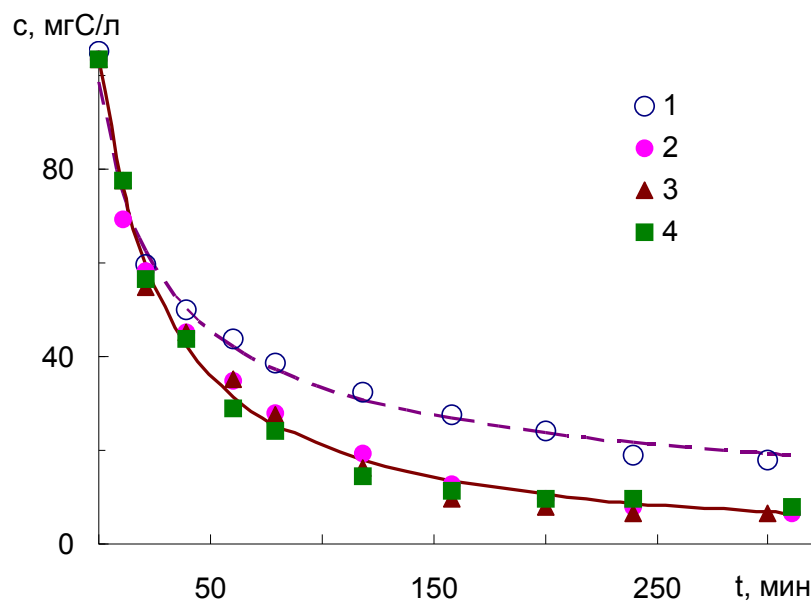


Рис. 7. Кинетика распада гуминовых кислот под действием озона и УФ-облучения. Концентрация растворенного озона, мг/л, и интенсивность облучения, Вт/м², составляют соответственно: 1 – 0.46, 0; 2 – 0.38, 3.0; 3 – 0.27, 8.7; 4 – 0.24, 13.7 (по данным [20]); кривые построены по уравнению (9): штриховая линия – озонирование (данные 1); сплошная – озонирование совместно с УФ-облучением (данные 2-4); параметры кривых в тексте.

Отметим, что предпринятый здесь подход, базирующийся на уравнении (9), обладает той же точностью, что и подход в [20], основанный на линейной кинетике с частично распадающейся органикой. Расхождение между этими подходами может проявиться только при длительном времени (более 5 ч в нашем случае). При линейной кинетике предельное содержание ОВ c_1 достигается уже к 4–5 ч экспозиции и далее уже не изменяется, тогда как при

нелинейной кинетике снижение концентрации продолжается и после этого. Например, через сутки после начала процесса концентрация ОВ должна снизиться до $0.47c_1$ при озонировании и до $0.19c_1$ при совместном озонировании и УФ-облучении.

В литературе описан ряд исследований, где изучалась фотодеструкция индивидуальных соединений, таких, как иргарол (гербицид) [26], хлорталонил (фунгицид) [27], фосфорорганические инсектициды [18], алкиларилсульфонат (детергент) [9]. В большинстве случаев любое изменение молекулы, фиксируемое используемым методом измерения (газовая хроматография [18, 26, 27], колориметрия [9]), воспринимается как ее распад. Фактически это означает, что рассматривается одна стадия распада индивидуального соединения. Понятно, что кинетика этого процесса должна описываться уравнением реакции I-го порядка. Отклонения от I-го порядка связаны с неточностью методики измерений или искажающим влиянием примесей в воде. Действительно, проведенный нами анализ экспериментальных данных на основе уравнения (9) показал следующий порядок реакции: $\nu = 1$ (хлорталонил, алкиларилсульфонат), $\nu = 1.2$ (фосфорорганические инсектициды), $\nu = 1 - 1.5$ (иргарол в морской, речной, озерной и дистиллированной воде).

Обобщая полученные результаты, можно констатировать, что фотодеструкция многокомпонентного ОВ, измеряемая по общему органическому углероду, должна характеризоваться нелинейным поведением. В отличие от этого фотодеструкция индивидуального соединения, оцениваемая по уменьшению его содержания, должна следовать кинетике первого порядка (или близкой к ней).

СЕДИМЕНТАЦИЯ

Важный процесс самоочищения водной среды — седиментация дисперсной фазы. Частицы взвеси в природной водной среде обычно представляют рыхлые образования коагуляционного происхождения, которые обладают свойствами фрактальных агрегатов (их плотность ρ уменьшается с ростом размера R по закону $\rho \sim R^{d-3}$, где $d \leq 3$ — фрактальная размерность агрегатов).

В [4] была изучена кинетика седиментации взвеси, частицы которой представляют собой фрактальные агрегаты, способные коагулировать между собой. Исходным пунктом для анализа служило интегро-дифференциальное уравнение коагуляции-седиментации, записанное для плотности распределения агрегатов по размеру. При некоторых правдоподобных предположениях относительно кинетики коагуляции была получена автомодельная плот-

ность распределения, которая устанавливается с течением времени. Асимптотический анализ этого решения показал, что на достаточно больших временах снижение концентрации взвеси в водной среде происходит по закону $c \sim t^{-\varepsilon}$, где показатель степени зависит от структуры фрактальных агрегатов.

Используем этот закон для обработки экспериментальных данных по седиментации коагулирующей взвеси из [15] (цит. по [5]). Взвесь формировалась путем добавления в природную воду коагулянта (сернокислого алюминия) в количестве 50 мг/л (по Al_2O_3) и флокулянта (активной кремнекислоты) в количестве 0 – 10% от дозы коагулянта. Построенные по этим данным графики снижения концентрации взвеси со временем показаны на рис. 8.

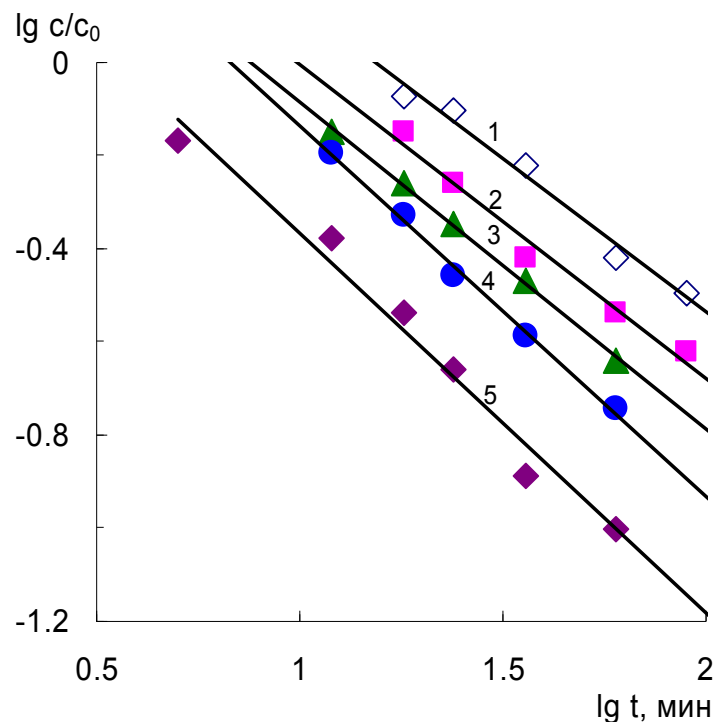


Рис. 8. Кинетика седиментации коагулирующей взвеси при дозе коагулянта 50 мг Al_2O_3 /л; доза флокулянта в % к дозе коагулянта: 1 – 0; 2 – 1.5; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10 (по данным [15]). Линии соответствуют асимптотике (23); параметры – в табл. 6.

Линии отображают указанную выше асимптотическую зависимость, записанную в виде:

$$c/c_0 = (T/t)^\varepsilon \quad (23)$$

в соответствии с выражением (9) при $t \gg T$. Параметры T и ε , найденные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 6. Показатель степени ε варьирует в интервале 0.6–

0.8, а характерное время T уменьшается от 15.3 до 3.6 мин с ростом дозы флокулянта. Статистические оценки показывают высокий уровень достоверности принятой аппроксимации (~ 1).

Таблица 6. Параметры теоретической зависимости (23) для линий на рис. 8 (R^2 – уровень достоверности аппроксимации)

Параметр	Номер линии				
	1	2	3	4	5
ε	0.66	0.67	0.70	0.80	0.82
T , мин	15.3	9.9	7.6	6.8	3.6
R^2	0.98	0.98	1.00	1.00	0.98

Таким образом, степенной закон снижения концентрации взвеси, полученный из решения уравнения коагуляции-седиментации на больших временах, совпадает с асимптотической, которую дает простая модель (5). Это может служить основанием для того, чтобы использовать (5) в качестве удобной интерполяционной модели. Исходя из полученных значений ε , можно найти эффективный порядок реакции в (5): $\nu = 1 + \varepsilon^{-1} = 2.2 - 2.5$.

В процессе своего формирования частицы взвеси сорбируют различные растворенные и коллоидные примеси органической и минеральной природы. По этой причине удаление взвеси из толщи воды путем седиментации будет приводить одновременно к снижению концентрации сорбируемых примесей, и это снижение будет происходить по тому же степенному закону $c \sim t^{-\varepsilon}$. Таким образом, совмещение процессов сорбции, коагуляции и седиментации приводит к снижению концентрации примеси, которое с известной степенью приближения может быть описано нелинейной моделью (5).

ОБСУЖДЕНИЕ

Выше была показана применимость нелинейной модели (5) к описанию различных процессов самоочищения в сравнении с уравнением реакции I-го порядка. Полученные результаты позволяют выявить условия, при которых следует ожидать закономерностей, определяемых нелинейной кинетикой.

Одно из условий – наличие смеси соединений с разной реактивностью. Действительно, в ряде рассмотренных случаев деструкции подвергалось ОВ сложного состава. Так, в ес-

тественных ДО это вещества гумусового происхождения; в искусственных ДО с добавками детрита сам детрит содержал вещества с различной усвояемостью микроорганизмами; в бытовых сточных водах содержится множество ОБ разной природы; наконец, лигнины и хлорлигнины состоят из широкого спектра соединений с молекулярной массой до 10^4 .

Другое условие – сложная ферментативная реакция. В этом случае даже при распаде индивидуального соединения кинетика процесса отличается от линейной. Такова ситуация с биопоглощением и ферментативной деструкцией фенолов и роданидов.

При седиментации эффективный порядок в модели (5) всегда > 1 [4].

Кинетику I-го порядка следует ожидать в тех случаях, когда рассматривается одна стадия распада индивидуального соединения (как при фотодеструкции), либо когда из нескольких стадий распада только одна является лимитирующей (медленной), а остальные проходят быстро.

Сводка результатов по деструкции и удалению примесей в водной среде в различных условиях представлена в табл. 7. Видно, что в большинстве рассмотренных случаев порядок реакции > 1 , в нескольких случаях достигает 1 и лишь для одной системы (бытовые сточные воды в биореакторе с активным илом [21]) бывает < 1 (хотя это не вполне достоверно). Приближение ν к 1 при распаде смеси соединений может означать, что в этих условиях лимитирующей становится одна стадия распада. Возможна и другая причина, связанная с методом измерения содержания примеси (например, если этот метод фиксирует только одно или несколько близких по структуре соединений, что свойственно оптическим методам). Вероятно, этим объясняется появление $\nu = 1$ при измерении характеристик лигнинов и хлорлигнинов оптическими методами [10, 11].

Принципиальное отличие нелинейной кинетики от линейной (I-го порядка) заключается в разном поведении при длительном времени. Линейная кинетика дает быстрый (экспоненциальный) распад, при котором вещество разлагается за некоторое характерное время. Для нелинейной кинетики свойственен более медленный (степенной) распад, а в случае, когда порядок реакции $\nu > 2$, процесс растягивается на длительное время (как например, в ДО, где временная шкала доходит до миллиона лет [24]). Можно предположить, что экспоненциальный распад характерен для лабильной фракции ОБ, а степенной – для широкого спектра компонентов стойкой фракции. Из сказанного следует, что распределение компонентов ОБ по реактивности должно играть важную роль в задачах мониторинга, поскольку на этом строят прогнозы экологической ситуации в водных бассейнах и планируют водоохранные мероприятия.

Таблица 7. Эффективный порядок реакции нелинейной модели (5) для различных процессов

Процесс	Порядок реакции ν	Источник данных
Биодеградация ОВ в ДО		
массив разных эмпирических данных	8.1	[24]
распад планктонного детрита	8.1	[28]
Деструкция ОВ с участием активного ила		
пептон-крахмальная смесь	1.7 – 2	[2]
бытовые сточные воды	3	[2]
бытовые сточные воды	0.6 – 9.6	[21]
Распад лигнинов		[10]
вода	1 – 2.3 [*] 3.4 – 3.7 ^{**} 2.9 – 3.3 ^{***}	
вода + ДО	1 [*] 1.5 – 2.1 ^{**} 1.5 – 2.1 ^{***}	
Распад хлорлигнинов ^{****}		[11]
вода	1.8 – 11 [*] 1.6 – 4.1 ^{**} 1.7 – 4.9 ^{***}	
вода + ДО	2.1 – 3.7 [*] 1 – 2.1 ^{**} 2.1 – 5 ^{***}	
Биопоглощение макрофитами		
хлорфенолы	1.2 – 2 (1.7 ^{*****})	[12]
роданиды	1.9 ^{*****}	[13]
Фотодеструкция		
индивидуальные соединения (иргарол, хлорталонил, фосфорорганические инсектициды, алкиларилсульфонат)	1 – 1.5	[18, 26, 27]
гуминовые кислоты (УФ + озон)	1.8	[20]
Распад гуминовых кислот под действием озона	2.8	[20]
Седиментация коагулирующей взвеси	2.2 – 2.5	[15]

* Содержание лигнина. ** ХПК. *** Цветность. **** Объединены результаты для хлорлигнинов разной природы (табл. 3). ***** Общее для разных макрофитов.

ВЫВОДЫ

Проведено обобщение полифракционной модели распада ОВ на случай непрерывного распределения компонентов по реактивности. Показано, что при определенных условиях кинетика распада ОВ описывается степенной зависимостью концентрации от времени.

Применение уравнения ферментативной кинетики к биодеградации примеси в условиях природной водной среды, где ее концентрация далека от насыщения, позволило сформулировать нелинейную модель распада примеси в форме химической реакции ν -го порядка, которая охватывает три частных случая: $\nu < 1$ – распад за конечное время; $\nu = 1$ – экспоненциальный распад; $\nu > 1$ – распад со степенной асимптотикой (что совпадает с кинетикой распада при непрерывном распределении компонентов по реактивности). В последнем случае при $1 < \nu < 2$ длительность процесса характеризуется конечным масштабом времени, тогда как при $\nu \geq 2$ такой масштаб отсутствует, что свидетельствует о неограниченности процесса во времени. В этом состоит принципиальное отличие нелинейной модели от линейной (уравнения реакции I-го порядка).

Полученные теоретические результаты применены к анализу литературного эмпирического материала по биодеградации ОВ в толще воды и ДО, в биореакторе с активным илом, а также по биопоглощению и ферментативной деструкции макрофитами. В качестве субстрата в этих случаях выступает природная органика (гумус, детрит), органика бытовых сточных вод, отходы производства (лигнины, хлорлигнины, хлорфенолы, роданиды). Для каждого случая найдены параметры модели (характерное время распада лабильной фракции и эффективный порядок реакции).

Наряду с биодеградацией рассмотрены такие важные процессы самоочищения, как фотодеструкция, химическая деструкция под действием озона, седиментация. Первые два процесса характеризуются нелинейным поведением при распаде многокомпонентного ОВ. При деструкции индивидуальных соединений нелинейные эффекты слабы или вообще отсутствуют. Седиментация взвеси рассмотрена с учетом возможности коагуляции частиц. Данный процесс также описывается степенным законом снижения концентрации ОВ со временем, так что сформулированная нелинейная модель может быть использована и в этом случае, но уже в качестве интерполяционной зависимости.

Проведено сравнение нелинейной модели с традиционной моделью (уравнением реакции I-го порядка). В большинстве рассмотренных случаев нелинейная модель лучше описывает экспериментальные данные. В случае распада планктонного детрита в ДО нелинейная модель обладает одинаковой точностью с трехфракционной моделью, описанной в литературе. Однако по критерию простоты нелинейная модель предпочтительней, так как она со-

держит всего два эмпирических параметра против четырех параметров в трехфракционной модели.

Обсуждены условия, при которых имеют место нелинейные эффекты (наличие смеси соединений с разной реактивностью и сложная ферментативная реакция). Седиментация всегда протекает по нелинейному механизму. Показано, что кинетику реакции I-го порядка следует ожидать при одной стадии распада индивидуального соединения; при нескольких стадиях распада, когда только одна из них является лимитирующей; а также в случае, когда метод измерения содержания примеси (обычно оптический) фиксирует только одно или несколько близких по структуре соединений.

Проведенное исследование показывает, что в гидрологических моделях распространения неконсервативной примеси целесообразно использовать в качестве химического члена распада примеси предложенную здесь нелинейную модель вместо применявшегося ранее уравнения реакции I-го порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Айзатуллин Т.А., Лебедев Ю.М.* Моделирование трансформации органических загрязнений в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов // Итоги науки и техники. Общая экология, биоценология, гидробиология. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4. С. 8-74.
2. *Вавилин В.А.* Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках. М.: Наука, 1983. 160 с.
3. *Долгонос Б.М.* Проблемы обеспечения качества воды в природно-технологическом комплексе водоснабжения // Инж. экология. 2003. № 5. С. 2-14.
4. *Долгонос Б.М.* Кинетика седиментации коагулирующей взвеси // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 6.
5. *Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наук. думка, 1980. 564 с.
6. *Леонов А.В., Айзатуллин Т.А.* Кинетика и механизм трансформации соединений биофильных элементов (С, О, N, P, S) в водных экологических системах // Итоги науки и техники. Общая экология, биоценология, гидробиология. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4. С. 75-137.
7. *Остроумов С.А.* Концепция водной биоты как лабильного и уязвимого звена системы самоочищения воды // Докл. РАН. 2000. Т. 372. С. 279-282.
8. *Остроумов С.А.* Сохранение биоразнообразия и качество воды: роль обратных связей в экосистемах. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. С. 138-141.

9. Паальме Л.П., Прийман Р.Э., Глушко М.И., Губергриц М.Я. Совместное фотоинициированное окисление 3,4-бензпирена и алкиларилсульфонатов // Вод. ресурсы. 1975. № 2. С. 174-178.
10. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Закономерности трансформации лигнинных веществ в воде водоемов Восточной Сибири // Вод. ресурсы. 1990. № 2. С. 115-120.
11. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Закономерности экологической трансформации хлорлигнинов в природных водах // Вод. ресурсы. 1996. Т. 23. № 4. С. 467-471.
12. Тимофеева С.С., Бейм А.М. Роль макрофитов в обезвреживании фенолов // Вод. ресурсы. 1992. № 1. С. 89-94.
13. Тимофеева С.С., Меньшикова О.А. Использование макрофитов для интенсификации биологической очистки роданидсодержащих сточных вод // Вод. ресурсы. 1986. № 6. С. 80-85.
14. Управление риском: Риск. Устойчивое развитие. Синергетика. М.: Наука, 2000. 431 с.
15. Baker M.D., Marcy V.M. // Trans. ASME. 1956. V. 78.
16. Berner R.A. A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediments // Biogeochemistry of organic matter at the sediment-water interface. CNRS Int. Colloq. 1980. P. 35-44.
17. Fair G.M., Geyer J.C. Water Supply and Wastewater Disposal. N. Y.: Wiley, 1954. 937 p.
18. Harada K., Hisanaga T., Tanaka K. Photocatalytic degradation of organophosphorous insecticides in aqueous semiconductor suspensions // Water Res. 1990. V. 24. № 11. P. 1415-1417.
19. Janssen B.H. A simple method for calculating decomposition and accumulation of 'young' soil organic matter // Plant Soil. 1984. V. 76. P. 297-304.
20. Kusakabe K., Aso S., Hayashi J.-I. et al. Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with UV irradiation // Water Res. 1990. V. 24. № 6. P. 781-785.
21. Liwarska-Bizukojs E., Bizukojs M., Ledakowicz S. Kinetics of the aerobic biological degradation of shredded municipal solid waste in liquid phase // Water Res. 2002. V. 36. P. 2124-2132.
22. Lowen S.B., Teich M.C. Fractal renewal processes generate 1/f noise // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 2. P. 992-1001.
23. Maslov S., Paczuski M., Bak P. Avalanches and 1/f noise in evolution and growth models // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 16. P. 2162-2165.
24. Middelburg J.J. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 1577-1581.

25. Moser A. Kinetics of batch fermentations // Biotechnology: Bioprocesses / Eds. Rehm H.-J., Reed G. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985. V. 2.
26. Sakkas V.A., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the reaction // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2002. V. 147. P. 135-141.
27. Sakkas V.A., Lambropoulou D.A., Albanis T.A. Study of chlorothalonil photodegradation in natural waters and in the presence of humic substances // Chemosphere. 2002. V. 48. P. 939-945.
28. Westrich J.T., Berner R.A. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested // Limnol. Oceanogr. 1984. V. 29. № 2. P. 236-249.