

Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. Механизмы и кинетика деструкции органического вещества в водной среде // М., КРАСАНД/URSS, 2011. – 208с.

Аннотация



В настоящей монографии представлено современное состояние исследований деструкции многокомпонентного органического вещества в водной среде. Анализ механизмов и кинетики деструкции проводится на примере лигнина, составляющего до трети массы древесины и выделяющегося в окружающую среду при разложении древесных остатков. Дается подробная характеристика структуры лигнина как типичного представителя широкого класса биополимеров с хаотически организованными макромолекулами. Описывается молекулярная и топологическая структура, анализируется статистика связей и функциональных групп, выявляются доминирующие связи и группы, оцениваются размеры макромолекул и особенности молекулярно-массового распределения, рассматриваются характеристики фрактальной структуры макромолекул. Вскрываются механизмы деструкции под действием ферментных систем грибов --- основных деструкторов стойкого органического вещества. Разрабатывается математическая модель кинетики деструкции веществ из класса хаотических биополимеров, учитывающая фрактальную структуру макромолекул и их распределенность по размерам и реакционной способности. В монографии представлены новые теоретические результаты, показывающие, что кинетика деструкции органического вещества существенно нелинейна и что при определенных условиях снижение концентрации органического вещества описывается степенной зависимостью от времени. Найденные закономерности используются для анализа обширных литературных экспериментальных данных по биодеградации органического вещества в водной среде.

Книга представляет интерес для научных сотрудников, специализирующихся по геохимии, гидрохимии, экологической химии, химии переработки древесины и смежным естественно-научным и инженерным направлениям, а также для всех интересующихся применением методов математического моделирования в указанных областях науки.

Оглавление



Введение

Глава 1. Методология моделирования биодеградации многокомпонентного органического вещества в водной среде

- 1.1. Особенности деструкции многокомпонентного органического вещества
- 1.2. Деструкция техногенного органического вещества
- 1.3. Деструкция органического вещества в глобальном цикле углерода
- 1.4. Лигнин -- эталон неупорядоченного биополимера
- 1.5. Подходы к моделированию деструкции органического вещества
- 1.6. Методология моделирования
- 1.7. Выводы

Глава 2. Анализ структурной организации лигнина

- 2.1. Молекулярная структура лигнина
- 2.2. Модели структуры лигнинов
- 2.3. Структурная организация лигнина
- 2.4. Фрактальные свойства макромолекул
- 2.5. Размеры макромолекул и молекулярная масса лигнина

2.6. Закономерности структурной организации лигнина

Глава 3. Анализ механизмов биохимической деструкции лигнина под действием микроорганизмов

3.1. Введение

3.2. Грибы в водной среде

3.3. Лигнинразрушающие грибы и их ферментные системы

3.4. Механизмы действия лигнинразрушающих ферментов

3.5. Структурные изменения при деструкции лигнина

3.6. Ферментативная деструкция продуктов распада лигнина

3.7. Основные особенности ферментативной деструкции лигнина

Глава 4. Моделирование кинетики ферментативной деструкции лигнина в водной среде

4.1. Введение

4.2. Постулаты модели и их обоснование

4.3. Кинетика деструкции

4.4. Деструкция вещества монодисперсного состава

4.5. Деструкция вещества распределенного состава

4.6. Спектр реактивностей и спектр времен распада

4.7. Применение теоретических соотношений к анализу данных

4.8. Основные результаты и перспективы развития теории

4.9. Обозначения

Глава 5. Применение модели для описания кинетики самоочищения водной среды

5.1. Распад планктонного детрита в донных осадках

5.2. Деструкция органического вещества в биореакторе с активным илом

5.3. Распад сульфатных лигнинов

5.4. Распад хлорлигнинов

5.5. Биопоглощение и биодеструкция макрофитами

5.6. Химическая деструкция и фотодеструкция

5.7. Седиментация взвешенного органического вещества

5.8. Обсуждение

5.9. Выводы

Заключение

Список литературы

Введение



Интерес к деструкции органического вещества в водной среде вызван, с одной стороны, ролью этого процесса в геохимическом цикле углерода на планете, а с другой, связан с комплексом проблем антропогенного загрязнения вод органическим веществом, необходимостью оценки потенциала самоочищения водной среды и разработки соответствующей системы нормативов, регулирующих качество вод. Есть и чисто научный интерес, нацеленный на раскрытие механизмов деструкции под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами, с учетом влияния на этот процесс структуры органических молекул, их распределенности по размерам и реакционной способности. Механизмы ферментативной деструкции низкомолекулярных соединений к настоящему времени достаточно хорошо изучены. Однако этого нельзя сказать о высокомолекулярных соединениях, в особенности, когда рассматриваются биополимеры с хаотической структурой макромолекул, например такие, как лигнин и его производные или широкий спектр гумусовых веществ. Сходные проблемы имеют место при деструкции флокул -- неупорядоченных коагуляционных агрегатов, сформированных в водной среде

из органических молекул, а также при распаде протяженных хаотически организованных адсорбционных слоев органического вещества на различных подложках, в том числе на поверхностях минеральных частиц. Ключевым вопросом при этом является влияние хаотичности структуры органического вещества на кинетику его деструкции.

В последние годы появляется все больше свидетельств того, что кинетика деструкции сложного органического вещества в водной среде отклоняется от линейных законов, в частности от кинетики первого порядка с характерным экспоненциальным снижением концентрации со временем. Кинетика деструкции оказывается нелинейной; соответственно меняется и закон распада: прежняя экспоненциальная зависимость деформируется в степенную. Особенно наглядно степенная зависимость проявляется на асимптотической стадии процесса, когда распадается стойкая фракция. В качестве примера можно привести данные из работ (Middelburg, 1989; Boudreau, Ruddick, 1991), где рассматривается распад органического вещества в морских донных осадках и в условиях лабораторного эксперимента; при этом времена распада охватывают интервал от десятков часов до почти миллиона лет. Поразительно, что на всем этом огромном интервале действует степенной закон снижения концентрации с одним и тем же показателем степени, т.е. соблюдается самоподобие (или масштабная инвариантность, скейлинг) кинетики, когда произвольное изменение масштаба времени не изменяет закон распада. К самоподобию кинетики можно протянуть логическую цепочку от молекулярной структуры с ее хаотической организацией и фрактальными свойствами. Фактически речь идет о двух явлениях, принципиальных для кинетики деструкции. Первое из них -- это структурный хаос в ансамбле макромолекул. Сущность этого явления состоит в том, что макромолекулы имеют различные структуры со случайно распределенными характеристиками, и даже если взять две макромолекулы с одинаковым элементарным составом, они могут отличаться по структуре. Второе явление -- фрактальность структуры отдельной макромолекулы. Макромолекулу можно рассматривать как случайный фрактал, наделенный свойствами самоподобия, понимаемого в статистическом смысле (в отличие от самоподобия регулярного фрактала, где это свойство заложено уже в самой процедуре построения фрактала).

Представляет интерес проследить истоки структурного хаоса и фрактальности макромолекул, нелинейности кинетики распада и ее масштабной инвариантности, обращаясь для этого непосредственно к молекулярной организации вещества и механизмам его ферментативного распада, чтобы затем использовать развитые представления для математического моделирования кинетики распада и применения найденных теоретических зависимостей к анализу эмпирических данных. Этому посвящена данная книга. Структура ее такова.

В первой главе рассматривается современное состояние проблемы. Анализируется роль деструкции многокомпонентного органического вещества в самоочищении водной среды. От эффективности деструкции зависит благополучие водных экосистем и их биоразнообразие, качество вод и их доступность для человека. Отмечается, что деструкция органического вещества играет ключевую роль и в формировании глобального цикла углерода, который протекает в своей значительной части в Мировом океане и определяет параметры климата и состояния биосферы. Изучение кинетики деструкции органического вещества проводится на примере лигнина. Лигнин и его производные являются повсеместно распространенными компонентами органического вещества в водной среде, куда они поступают вместе с поверхностным стоком с водосборной территории, несущим продукты разложения растительных остатков, а также со сточными водами целлюлозно-бумажной промышленности, которая занимает одно из ведущих мест по объемам потребляемой воды и сбросам загрязняющих веществ. Лигнин является

эталоном неупорядоченного биополимера, что важно для понимания механизмов деструкции целого класса присутствующих в водной среде многокомпонентных органических веществ с хаотической структурной организацией и распределенной реактивностью. Рассматриваются некоторые подходы к описанию кинетики деструкции органического вещества с распределенной реактивностью. Отмечается, что существующие модели не вскрывают глубокой химической сущности используемых соотношений, не подкреплены сведениями о структуре молекул и механизмах деструкции органического вещества, а без этих сведений используемые соотношения не имеют под собой фундаментальной химической и физико-химической основы. Ставится задача развития теоретических представлений, включая выявление закономерностей молекулярного строения и деструкции лигнина, построения химически обоснованной модели кинетики этого процесса и применения полученных теоретических соотношений к анализу экспериментальных данных.

Во второй главе на обширном литературном материале проводится анализ современных представлений о структурной организации лигнина, статистики связей и функциональных групп; выявляются доминирующие связи и группы; оцениваются массы и размеры макромолекул лигнина и особенности молекулярно-массового распределения; описываются характеристики фрактальной структуры макромолекул. На этой основе формулируются ключевые представления о строении лигнина, определяющие кинетику его деструкции и используемые в дальнейшем для разработки модели этого процесса.

В третьей главе анализируются механизмы ферментативной деструкции лигнина. Описываются основные группы микроорганизмов -- деструкторов лигнина и их ферментные системы. Проводится анализ биохимических механизмов действия основных лигнолитических ферментов: лигнинпероксидазы, марганецпероксидазы, гибридной пероксидазы, лакказы. Оцениваются типичные размеры молекул ферментов и особенности молекулярно-массового распределения. Анализируется специфичность действия ферментов, а также роль кислорода в их функционировании. Рассматриваются структурные изменения при деструкции лигнина. В результате формулируются основные закономерности деструкции лигнина с целью их использования для построения модели процесса.

В четвертой главе разрабатывается математическая модель кинетики ферментативной деструкции веществ с хаотически организованными макромолекулами. Моделирование основано на результатах анализа структуры лигнина и механизмов его деструкции, изложенных в главах 2 и 3. Используется известный в методологии моделирования принцип построения минимальной модели, передающей ключевые свойства молекулярной структуры и процесса деструкции, т.е. свойства, общие для широкого класса органических макромолекул с хаотической структурой, представителем которых является лигнин. Формулируются постулаты модели, составляющие основу описания кинетики деструкции, и дается их детальное обоснование. Подробно описывается процедура построения модели. Проводится анализ построенной нелинейной модели. Изучаются разные режимы деструкции, отвечающие моно- и полидисперсному составу макромолекул. Исследуется асимптотическая стадия кинетики деструкции, и определяется закон снижения концентрации органического вещества со временем. Изучается влияние фрактальной структуры макромолекул и типа их начального молекулярно-массового распределения на кинетику деструкции. Определяется спектр реактивности макромолекул и спектр их времен распада. Анализируются некоторые экспериментальные данные, вскрывающие особенности применения теоретических соотношений.

В пятой главе разработана модель кинетики ферментативной деструкции лигнина, применяемая для анализа распада органического вещества в донных отложениях водоемов, в биореакторе с активным илом, в технологических системах переработки древесины с выделением лигнинов, полученных разными способами, в водоемах при поглощении и деструкции хлорфенолов высшими водными растениями. Применяемая для описания процессов модель существенно нелинейна; она предсказывает снижение концентрации органического вещества по степенному закону, а не по экспоненте, как дает традиционная модель распада первого порядка. Чтобы подчеркнуть это различие, при теоретическом анализе экспериментальных данных повсеместно проводится сравнение предсказаний нелинейной и линейной моделей.

Есть основания полагать, что аналогичная нелинейная кинетика имеет место и в таких процессах самоочищения, как химическая деструкция и фотодеструкция, примеры которых рассматриваются в монографии. Эти процессы не являются ферментативными, тем не менее пространственный механизм распада органических макромолекул сходен: он идет на поверхности макромолекул, где под действием молекул окислителя или квантов света происходит разрыв связей и отрыв структурных единиц. Наряду с этими вопросами рассматривается самоочищение водной среды за счет седиментации взвеси, выводящей дисперсное органическое вещество из водной толщи в донные отложения. Показывается, что этот процесс описывается аналогичной нелинейной кинетикой. Для обоснования этого положения исследуются коагуляционные процессы формирования взвеси, которые протекают одновременно с осаждением взвеси и являются причиной степенного закона снижения концентрации в процессе седиментации. Таким образом, степенной закон оказывается общим для самых разных процессов самоочищения.

Монография написана по материалам исследований авторов, опубликованным в научной печати. Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований по этой тематике (проекты N96--05--66179, 97--05--79070, 04--05--64523, 06--05--64464, 07--05--00302).

Об авторах



Борис Михайлович ДОЛГОНОСОВ



Доктор технических наук, заведующий лабораторией моделирования водно-экологических процессов Института водных проблем РАН. Область научных интересов: экология, гидрология, гидрохимия, кинетика и механизмы процессов в водной среде. В настоящее время занимается нелинейными задачами в глобальной экологии, стохастической динамикой речных расходов, теорией формирования химического, микробиологического и дисперсного состава вод. Автор монографии "Нелинейная динамика экологических и гидрологических процессов" (М.: URSS, 2009) и более 150 работ, опубликованных в ведущих российских и зарубежных журналах. Основные результаты исследований Б.М. Долгоносова -- популяционная динамика цивилизации в условиях глобальных экологических ограничений, стохастические модели формирования качества вод, кинетика коагуляционного формирования дисперсных фаз в водной среде, а также нелинейная стохастическая модель речных расходов.



Татьяна Николаевна ГУБЕРНАТОВА

Кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории моделирования водно-экологических процессов Института водных проблем РАН. Область научных интересов: экология, гидрохимия, механизмы самоочищения водной среды, биохимия, микробиология, химия природных биополимеров, химия ферментативных процессов в водной среде, микология. В настоящее время занимается исследованиями в области биодеструкции неупорядоченных биополимеров в водной среде. Автор 24 научных работ. В 2006 г. в составе авторского коллектива была удостоена звания лауреата премии МАИК "Наука/Интерпериодика" за цикл статей "Развитие теории формирования качества вод", в которых выявлены закономерности деструкции многокомпонентных органических веществ в водной среде с хаотической молекулярной структурой.