

Моделирование биodeградации многокомпонентного органического вещества в водной среде.

1. Методология

Б. М. Долгоносков, Т. Н. Губернаторова

Институт водных проблем Российской академии наук

119333 Москва, ул. Губкина, 3

Аннотация. Описывается методология моделирования деструкции органического вещества, которая включает: выделение класса неупорядоченных биополимеров, охватывающего значительную часть стойкого органического вещества в водной среде; выбор эталонного представителя класса, на роль которого предлагается лигнин – широко распространенный продукт разложения и переработки древесины; построение трехуровневой иерархической схемы моделирования деструкции, в которой на верхнем уровне формулируется цель моделирования, состоящая в нахождении закона снижения концентрации органического вещества с течением времени, на среднем разрабатывается математическая модель, а на нижнем уровне анализируются механизмы процессов. Общая постановка задач на уровнях иерархии осуществляется сверху вниз, а сам процесс моделирования – снизу вверх.

Ключевые слова: неупорядоченные биополимеры, лигнин, водная среда, деструкция, методология, трехуровневое иерархическое моделирование.

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Многообразии органических соединений в водной среде обусловлено широким спектром действующих источников природного и антропогенного происхождения. Органическое вещество поступает в водные объекты при смыве с водосборной территории, с эоловыми взвесями, с хозяйственно-бытовыми сточными водами, со сточными водами промышленных предприятий, ферм и т.д. [1, 11, 12], а также продуцируется в самом водоеме. Биологическая деструкция органического вещества занимает ведущее место среди факторов, регулирующих темп самоочищения водной среды и влияющих, через качество вод, на благополучие водных экосистем, их биоразнообразие и доступность для человека.

Многокомпонентный состав органического вещества во многом определяет степень участия в процессе деструкции различных микроорганизмов, регулирует спектр выделяемых ими ферментов (т.н. эффект индукции), определяет специфику воздействия ферментов на расщепляемые молекулы и тем влияет на общую скорость деструкции органического вещества, определяемую, например, по снижению концентрации органического углерода. Индивидуальные компоненты могут иметь значительно различающиеся скорости деструкции. По этим скоростям можно судить о биологической реактивности компонентов, т.е. об их упорядоченности на шкале лабильности–стойкости в процессах метаболизма. По определению, биологическая реактивность органического вещества представляет собой константу скорости реакции ферментативного распада k – величину, которая присутствует в кинетическом уравнении распада первого порядка $dc/dt = -kc$, где c – концентрация вещества, а t – время. Величина $\tau = 1/k$, обратная реактивности, определяет характерное время разложения данного вещества. Лабильному веществу отвечает высокая реактивность и малое время разложения. С увеличением стойкости органического вещества его реактивность уменьшается, а время разложения увеличивается.

Органическое вещество, присутствующее в почве и выносимое с поверхностным стоком в водную среду, весьма разнообразно по химическому составу и обладает широким спектром реактивностей. В работе [32] органическое вещество, содержащееся в исследованном образце почвы, представлено в виде семи дискретных фракций разного генезиса с существенно отличающейся реактивностью (табл. 1).

Видно, что большую часть органического вещества почвы составляют стойкие фракции. Время разложения отдельных фракций изменяется от суток до нескольких тысяч лет, причем надо иметь в виду, что в таблице приведена не полная продолжительность распада, а лишь время, в течение которого каждая из приведенных фракций разлагается на определенный процент, указанный в последней колонке таблицы. Так, лигнин за 100 суток разлагается лишь на 10%, а гумус за 3.4 тыс. лет – на 20%. Это говорит о том, что выделенные фракции неоднородны и содержат в своем составе соединения с разной молекулярной массой и реактивностью. По этой причине представление органического вещества почвы в виде дискретных фракций не вполне адекватно. На самом деле распределение по реактивностям изменяется непрерывно от очень лабильных фракций с характерным временем распада порядка часов или суток до чрезвычайно стойких, например лигнинов и гумусовых веществ с временем распада от нескольких лет до многих тысяч лет, и вплоть до высококонденсированных керогенов с геологическими временами распада порядка сотен тысяч и миллионов лет.

Таблица 1. Распределение почвенного органического вещества по реактивности и времени разложения (по [32], с дополнениями)

Категория органического вещества	Содержание в почве, мкг/г почвы	Реактивность k , сут ⁻¹	Характерное время разложения τ , сут	Эффективность разложения Y , %
Продукты микроорганизмов (низкомолекулярные органические соединения)	6	0.8	1.2	40
Устойчивые микробные продукты (ароматические ядра)	4	0.3	3.3	25
Легко разлагаемое (белки и нуклеиновые кислоты)	150	0.2	5	60
Медленно разлагаемое (полисахариды)	650	0.08	12	40
Лигнин	200	0.01	100	10
Защищенное органическое вещество (продукты поликонденсации ароматических соединений)	5000	$3 \cdot 10^{-4}$	3300 (9 лет)	20
Старое органическое вещество (гумус)	7000	$8 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^6$ (3.4 тыс. лет)	20

Время распада существенно зависит от природы молекул, их структуры и размеров. Стойкое органическое вещество состоит, как правило, из крупных макромолекул, образованных из мономерных единиц в результате полимеризации или поликонденсации и обладающих хаотической дендроидной или поперечно сшитой структурой. Типичными веществами такого рода являются гидрофильные лигнины и гумусовые вещества.

Вещества, объединенные в понятие водного гумуса, включают несколько групп стойких гидрофильных соединений. К ним относятся: гумусовые вещества, извлеченные водой из почвы (фульвокислоты, гиматомелановые, гуминовые и гумолитические кислоты); белковоподобные и углеводоподобные вещества; гумус планктонного происхождения и др. Каждая группа содержит соединения, находящиеся на разных стадиях трансформации. Полидис-

перность макромолекул органического вещества в водной среде свидетельствует о том, что процессы полимеризации, поликонденсации и обратный процесс деструкции протекают в водоемах непрерывно, а разнокачественность состава макромолекул связана с различным строением исходных мономеров [7, 8, 10].

Распад органического вещества в водной среде осуществляется с участием многоступенчатых ферментных и химических реакций [16]. В этих реакциях участвуют растворенный O_2 , ферменты (цитохром P450, оксидазы и др.), катализаторы (металлы переменной валентности – медь, железо, марганец; элементарорганические соединения), активизирующие действие кислорода. Процесс окисления носит сопряженный характер. В нем чередуются стадии биологического и физико-химического окисления. В том и другом случае в качестве промежуточных продуктов образуются короткоживущие соединения и частицы: перекись H_2O_2 ; гидроксильные, органические и перекисные радикалы OH^\bullet , R^\bullet , ROO^\bullet ; супероксидные радикалы $O_2^{-\bullet}$; синглетный кислород 1O_2 (метастабильное состояние молекулярного кислорода с более высокой энергией, чем в основном, триплетном, состоянии, и с неподелённой электронной парой); а также ионы и свободные электроны: H^+ , OH^- , e^- и т.д. Сначала органические вещества распадаются под влиянием ферментов. Затем воздействие физико-химических факторов на промежуточные и конечные продукты распада приводит к образованию свободных радикалов. В качестве источника образования свободных радикалов выступают каталитические системы « H_2O_2 –железосодержащий катализатор» или комплекс « H_2O_2 –железосодержащий катализатор–органический субстрат» (система Фентона) и другие системы биологического гидроксирования [17, 18]. В каждый момент времени имеются макромолекулы, находящиеся на разных стадиях деструкции, а значит, имеющие разные размеры и реактивности.

Таким образом, имеется множество причин, приводящих к полидисперсности и структурному разнообразию органического вещества в водной среде и, как следствие этого, к широкому непрерывному распределению органических макромолекул по размерам и реактивностям.

ДЕСТРУКЦИЯ ТЕХНОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В настоящее время остро стоит проблема техногенного загрязнения гидросферы органическими отходами производств, которые трудно подвергаются деструкции. Прежде всего, это относится к целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП), в которой используется сульфатцеллюлозная технология переработки древесины.

Источниками отходов ЦБП являются отбельный, варочный и кислотный процессы. Масштаб образования отходов виден из следующего типичного примера: при выпуске в год

3 млн. т целлюлозы образуется около 7 млн. т отработанных щёлоков (в расчёте на 50% концентрат). Из них около 2 млн. т можно утилизировать в виде спирта, кормовых дрожжей и технических лигносульфонатов. Остальные 70–75% отработанных щёлоков сбрасываются непосредственно в водные объекты или, в лучшем случае, поступают на очистные сооружения, где частично обезвреживаются [9]. Преобладающими компонентами стоков целлюлозно-бумажного и гидролизного производства являются лигнинсодержащие соединения, которые попадают со сточными водами в водные объекты, а также накапливаются в виде твердых отходов в многотоннажных количествах. Кроме лигнина, в составе сточных вод обнаруживаются нелетучие фенолы, смолистые вещества, нефтепродукты, углеводы, сульфаты, хлориды, сернистые соединения неорганического происхождения, ряд металлов, а также взвешенные и минеральные вещества [19]. Содержание сульфатного лигнина и продуктов его трансформации в водных объектах нормируется (табл. 2).

Таблица 2. Предельно-допустимые концентрации сульфатного лигнина и продуктов его трансформации в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [2]

Вещество	ПДК мг/л	Лимитирующий показатель вредности	Класс опасности
Лигнин сульфатный лиственный	5	Орг. окр.	4 (умеренно опасные)
Лигнин сульфатный хвойный	5	Орг. окр.	то же
Лигносульфоновые кислоты	1	Общ.	то же
Лигносulфиновые кислоты	0.3	Общ.	то же

Как правило, содержание лигнина в водных объектах-приемниках сточных вод значительно, в десятки раз, превышает нормативные пределы. Об этом свидетельствуют данные мониторинга некоторых рек и водохранилищ Иркутской области, приведенные в табл. 3.

В настоящее время в РФ на 15 заводах, выпускающих сульфитную целлюлозу, ежегодно получают 2.5 млн. т органических веществ, растворённых в сульфитном щёлоке, куда переходит основная часть лигнина в виде лигносульфоновых соединений.

Лигнинсодержащие соединения техногенного происхождения служат источником образования токсичных и мутагенных веществ. Была установлена мутагенная активность практически всех видов технических лигнинов. Самыми опасными токсинами являются диоксины и фураны. Данные вещества (или их предшественники) образуются в процессе отбелива-

ния целлюлозы из фенольных фрагментов лигнина – продуктов делигнификации древесины, так как на этих стадиях используются хлорные реагенты (оксид хлора, хлораты и гипохлориты).

Таблица 3. Содержание сульфатного лигнина в реках и водохранилищах Иркутской области (по данным [4, 15])

Водный объект	Содержание лигнина, ед. ПДК
Р. Вихоревая	65.9
Р. Ангара	16.8–18.6
Братское водохранилище	14.6–16.3
Усть-Илимское водохранилище	13.2–19.8

Установлено, что биологическая активность лигнинсодержащих соединений коррелирует с их молекулярной массой и общим содержанием кислых групп. Снижение молекулярной массы лигнинсодержащих соединений и увеличение в их составе кислых групп приводит к снижению мутагенных эффектов [19].

Воздействие сточных вод ЦБП на водные экосистемы вызывает снижение продукции и видового состава бактерио-, фито- и зоопланктона, а также гибель рыбы. В районах сброса сточных вод ЦБП Архангельской области у рыб наблюдались постоянные признаки токсикоза, такие как изменение цвета чешуи, аномальная окраска тела, выпадение чешуи, изменение цвета печени и др. В реках и озерах Карелии под действием сточных вод ЦБП отмечалось существенное снижение вылова ценных промысловых рыб. Были зарегистрированы случаи, когда из-за сильного загрязнения сточными водами ЦБП были уничтожены нерестилища рыб, в связи с чем водоемы теряли своё рыбохозяйственное значение [4].

Поступление загрязняющих веществ отрицательно сказывается на состоянии водных экосистем южной части оз. Байкал в районе сброса сточных вод Байкальского ЦБК, где отмечается снижение плотности личинок бычка-желтокрылки и биомассы зообентоса. Выявлено более высокое, чем в других районах, содержание в пробах погибшего зоопланктона, а также некоторые изменения его внешнего вида [4]. На байкальском омуле и хариусе было показано, что даже разбавленные в 100 раз биологически очищенные сточные воды изменяли пищевое и оборонительное поведение рыб [19].

Таким образом, в силу экологической опасности и многотоннажного поступления техногенных лигнинов в гидросферу, поиск закономерностей деструкции этих высокомолекулярных органических соединений с распределенной реактивностью является актуальной задачей, так как позволит судить о скорости снижения их концентрации и об опасности накопления в водной среде.

ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ГЛОБАЛЬНОМ ЦИКЛЕ УГЛЕРОДА

Изучение деструкции органического вещества необходимо не только потому, что она регулирует самоочищение водной среды, но и ввиду ключевой роли данного процесса в планетарном цикле углерода, который протекает в своей значительной части в Мировом океане и определяет параметры климата и состояние биосферы. Особенно это важно в современный период, характеризуемый высокой антропогенной нагрузкой на биосферу, под действием которой разрушаются наземные экосистемы, размыкаются биогеохимические циклы, усиливается вынос биогенных элементов и органического вещества с водосборов в реки. Поступившее в речную воду органическое вещество трансформируется: лабильные фракции включаются в метаболизм гетеротрофов и быстро минерализуются, а более стойкие медленно разлагаются микроорганизмами. Частично трансформированное органическое вещество вместе с различными биогенными элементами выносятся с речной водой в конечные водоемы, приводя, с одной стороны, к их эвтрофированию, а с другой, к накоплению стойкого органического вещества и увеличению потока органического углерода в донные отложения. По данным космического мониторинга вследствие этих процессов к настоящему времени произошло значительное эвтрофирование северных акваторий и прибрежных областей Мирового океана (см. карты распределения хлорофилла-*a* в океанических водах на сайте http://oceanfromspace.org/e107_plugins/content/content.php?content.44). Океанографические исследования подтверждают этот вывод (см. карты распределения $C_{\text{орг}}$ в Мировом океане [13]). В результате, поток стойкого органического вещества в донные отложения вырос до 2.1 Гт С/год [13].

Деструкция органического вещества осуществляется также под действием фотохимических реакций. Этот процесс протекает особенно интенсивно в эвфотическом слое океана, который распространяется до глубин порядка сотен метров. Содержащаяся в этом слое стойкая терригенная органика (лигнин, гумус) подвергается фотохимическому разложению. В [24] исследован широкий спектр продуктов фотодеструкции, среди которых присутствуют разные ароматические кислоты и их производные, и оценено изменение концентрации этих веществ во времени. В [20, 35] изучено влияние различных химических факторов (рН, добав-

ки H_2O_2 , O_3 , O_2 , концентрация субстрата, присутствие ионов Fe^{2+}) на кинетику фотодеструкции и формирующиеся при этом продукты.

Приблизительно 97% органического вещества, присутствующего в океане, успевают разложиться в толще воды. Оставшиеся 3% достигают дна, где продолжают деградировать. Только около одной десятой части достигшего дна органического вещества остается неокисленным и захоранивается [13, 26]. Таким образом, распад органического вещества существенно влияет на глобальный цикл углерода, во многом определяя потоки углерода между геосферами. Существуют различные оценки запасов и потоков углерода [3, 5, 13, 14, 23, 33, 34]. Построенная по этим данным схема глобального баланса углерода показана на рис. 1. В настоящее время вынос органического углерода с речными водами в Мировой океан составляет по разным оценкам 0.6–1.1 Гт С/год [5, 13, 33].

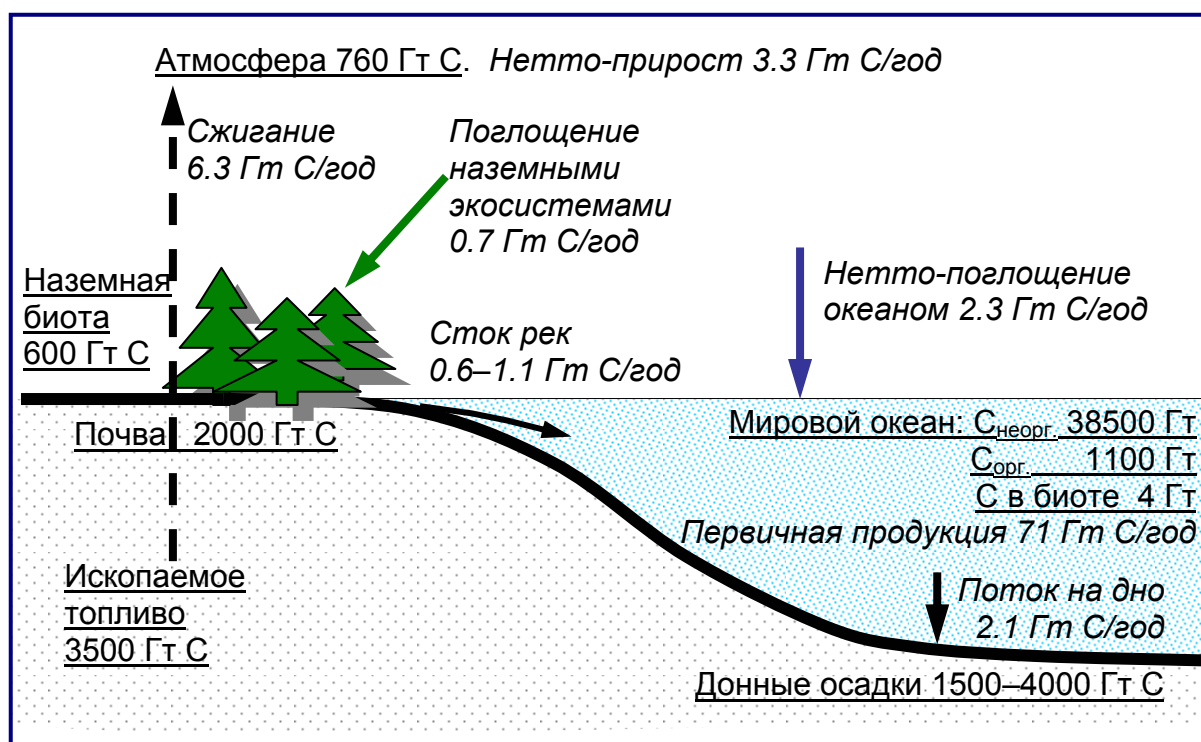


Рис. 1. Схема глобального баланса углерода в среднем за период 1989–1998 гг.

Запасы – Гт С (подчеркнуто), потоки – Гт С/год (курсив).

При огромном общем запасе углерода в Мировом океане в 39600 Гт С сравнительно небольшая его часть в количестве 1000 Гт С [13] находится в виде растворенного органического вещества (РОВ). Тем не менее, РОВ представляет собой крупный резервуар фиксированного углерода в океане, почти в два раза превышающий запас углерода в наземной биоте (500–600 Гт С) [28]. Этот резервуар содержит слабо реагирующий углерод, устойчивый к бактериальному окислению [21], но всё же подверженный медленному разложению под дей-

ствием ферментных систем грибов. Средний возраст ^{14}C , равный 4–6 тыс. лет, говорит о биологической стойкости океанического РОВ, продолжительность жизни которого превышает время циркуляции Мирового океана (~1 тыс. лет).

Стойкое органическое вещество в толще океана имеет преобладающий гумусовый состав, детектируемый по флуоресценции на определенных длинах волн (рис. 2).

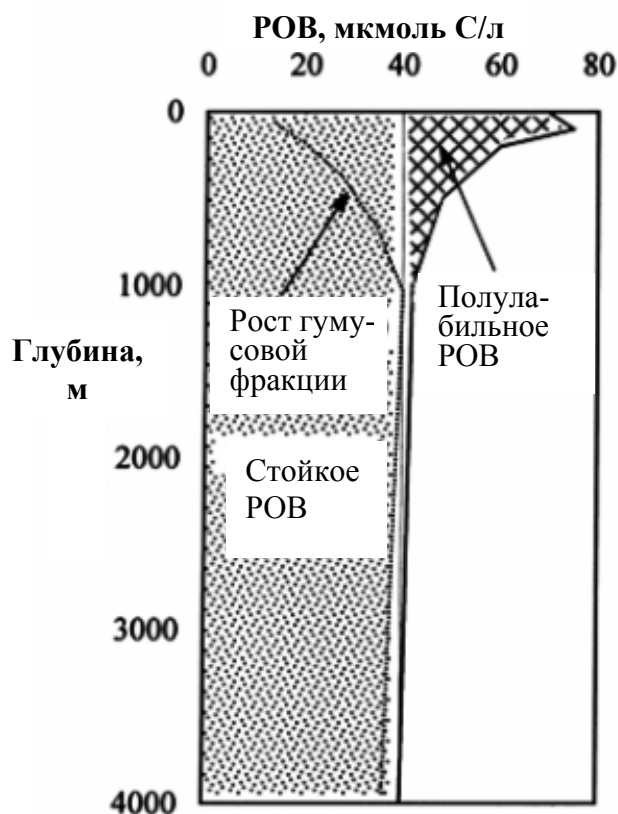


Рис. 2. Распределение океанического растворенного органического вещества по глубине (по [31]).

В эвфотическом слое океана гумусовая фракция подвергается фотодеградации, которая интенсифицируется с увеличением светового потока, приводя к снижению концентрации гумуса по мере приближения к свободной поверхности воды. Напротив, при продвижении в более глубокие слои океана концентрация гумусовой фракции сначала нарастает вследствие снижения светового потока, а затем удерживается практически на одном уровне (градиент концентрации по глубине очень мал – примерно 1 мкмоль/л на км), поскольку эта фракция органического вещества достаточно устойчива к действию микроорганизмов.

Таким образом, поиск закономерностей деструкции важен и для оценки скорости трансформации органического вещества в Мировом океане, где протекает значительная часть глобального цикла углерода.

ЛИГНИН – ЭТАЛОН НЕУПОРЯДОЧЕННОГО БИОПОЛИМЕРА

Ввиду многообразия органических веществ в водной среде, изучение деструкции целесообразно проводить на примере типичного представителя широкого класса соединений. Как неоднократно отмечалось выше, основным свойством органического вещества в водной среде является распределенность макромолекул по размерам и реактивностям. Это свойство задает класс соединений, в который попадают биополимеры с хаотической молекулярной структурой. Для изучения деструкции необходимо выбрать вещество из этого класса, которое было бы широко представлено в гидросфере. Таким уникальным веществом является лигнин. В химии высокомолекулярных соединений (ВМС) лигнин принято считать эталоном неупорядоченного биополимера [6] (в отличие, например, от целлюлозы с линейно упорядоченными молекулами). Из этого обстоятельства следует, что теоретические выводы, полученные на основе анализа кинетики деструкции лигнина, могут быть обобщены на весь указанный класс ВМС.

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. Широкая распространенность природного лигнина (он является одним из основных компонентов древесины, составляя 20–33% ее биомассы) и выявленная экологическая опасность техногенного лигнина, выделяемого в больших объемах при технологической переработке древесины, являются серьезными основаниями для интенсивного изучения его молекулярной структуры, свойств, механизмов образования и деструкции (последняя наименее изучена) не только потому, что лигнин представляет класс неупорядоченных биополимеров, но и как важное индивидуальное вещество.

ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДЕСТРУКЦИИ

Ввиду значимости проблемы, в литературе предложен целый спектр моделей для описания скорости деструкции органического вещества с распределенной реактивностью. Традиционно, деградация органического вещества описывается кинетикой первого порядка, которая подразумевает, что скорость деструкции пропорциональна концентрации органического вещества: $dc / dt = -kc$. При таком подходе игнорируется полидисперсность и структурная

неоднородность органического вещества, т.е. неявно предполагается, что распад протекает по тем же законам, что и в случае индивидуального соединения с реактивностью k .

Между тем, при описании многокомпонентного органического вещества (смеси соединений) уравнение кинетики распада не будет иметь столь простого (линейного) вида, поскольку реактивности компонентов различаются. Если же, тем не менее, использовать линейную аппроксимацию, как это обычно делается, то параметр k уже не будет относиться к какому-то индивидуальному соединению, а будет представлять собой некую среднюю величину – эффективную реактивность, которая обобщенно характеризует смесь. Важно подчеркнуть, что такое упрощение имеет смысл только при условии, что реактивности компонентов смеси не сильно различаются, по крайней мере, варьируют в пределах одного порядка величины. Если это не так, то приближение эффективной реактивности не может быть использовано, так как приведет к сильному отклонению от реальной кинетики процесса.

Попытка применения линейного подхода к различным морским средам показала, что реактивность k сильно варьирует, охватывая несколько порядков величины. В морских донных осадках содержание органического вещества изменяется по глубине, причем особенно сильно вблизи поверхности осадка. Концентрационный профиль, полученный в работе [27], показан на рис. 3.

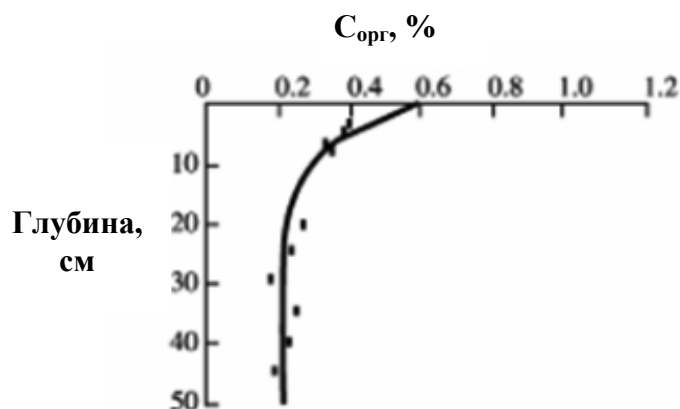


Рис. 3. Вертикальное распределение органического углерода в глубоководных морских донных отложениях (нулевой горизонт соответствует границе вода–донные отложения) (по [27]).

С глубиной изменяется не только содержание, но и качественный состав органического вещества: при углублении в осадок смесь обогащается более стойкими компонентами, поскольку менее стойкие успевают разложиться раньше, в верхних слоях осадка. В связи с этим, отложившееся органическое вещество правильнее рассматривать послойно. При таком

подходе реактивность слоя будет зависеть от глубины, на которой этот слой расположен [30]. Понятно, что речь идет об эффективной реактивности, поскольку даже отдельно взятый слой далеко не однороден по своему составу, и, конечно, более детальное описание потребует учета многокомпонентности органического вещества в каждом слое.

Следуя этой логике, можно попытаться выделить несколько фракций и рассматривать органическое вещество как композицию этих фракций. Такой подход был использован в работах [29, 36], где органическое вещество было представлено в виде смеси нескольких фракций со своими значениями реактивности k .

В случае большого числа фракций напрашивается предельный переход к непрерывному описанию, которое основано на рассмотрении плотности распределения компонентов по реактивности. Такой подход реализован в работе [22]. Однако аналитический вид плотности распределения получен там не как следствие механизмов деструкции, а эмпирически, путем перебора разных типов зависимостей и выбора наиболее подходящей из них.

В целом, можно констатировать, что используемые в литературе подходы удается тем или иным способом согласовать с данными наблюдений, например, выбирая определенный тип зависимости и подбирая значения параметров (см. например [25, 30]).

Несмотря на это, применяемые подходы к моделированию деструкции обладают одним принципиальным недостатком: они базируются на эмпирических конструкциях, без связи с более фундаментальными, химически обоснованными постулатами, подкрепленными сведениями о структуре молекул и механизмах деструкции органического вещества. Отсутствие теоретического обоснования используемых моделей – фактор, который значительно ограничивает понимание и снижает ценность предлагаемых в литературе зависимостей, так как нет ясности, в каких условиях они применимы. Всегда остается сомнение в правильности выбранных соотношений, а это заставляет искать другие зависимости в надежде, что они будут лучше описывать эмпирические данные. Кроме того, отсутствие связи (хотя бы качественной) с параметрами молекулярной структуры и механизмами реакций делает невозможной интерпретацию полученных результатов на содержательном уровне (т.е. в химических терминах). Усилия по поиску теоретического обоснования дали бы, в случае успеха, мощный аналитический инструмент для обработки данных наблюдений (особенно если точность этих данных невелика), повысили бы интерпретируемость результатов, а при расхождении теории и эксперимента позволили бы осмысленно искать причины такого положения дел, уточняя при необходимости теоретическую схему или экспериментальную методику.

МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Прежде всего, надо конкретизировать объект исследования, а затем сформировать подход к моделированию. В качестве объекта рассматривается многокомпонентное органическое вещество, представляющее собой биополимер с хаотической структурой, макромолекулы которого непрерывно распределены по размерам и по реактивностям. Эта общая характеристика покрывает целый класс разнообразных органических соединений. В качестве представителя класса выступает лигнин.

Подход к моделированию деструкции диктуется целью, которая состоит в нахождении закона снижения концентрации органического углерода с течением времени. Достижение этой цели требует построения модели на основе анализа молекулярной структуры и химических механизмов деструкции. В принципе, обладая такой моделью, можно ставить и другие цели, связанные с более детальным описанием трансформации органического вещества, однако в данном исследовании акцент будет сделан на достижение указанной выше цели.

При выборе подхода к моделированию важно определиться с уровнем детальности описания. Излишняя детализация сильно усложняет модель, создает проблемы с ее аналитическим исследованием и поиском закономерностей, с информационным обеспечением модели, необходимым для ее калибровки (для нахождения значений модельных параметров нужны ряды эмпирических данных) и функционирования (для работы модели требуется определенный набор входных данных). С другой стороны, слишком высокая агрегированность модели затрудняет ее интерпретацию, так как не всегда ясно, каким образом феноменологические параметры агрегированной модели связаны с молекулярной структурой и механизмами деструкции. Оптимальным подходом был бы некоторый промежуточный уровень агрегирования, связанный как с верхним уровнем, на котором располагается цель моделирования, так и с нижним уровнем, где находятся концептуальные модели, описывающие молекулярную структуру и механизмы процессов.

Таким образом, в моделирование необходимо вовлекать сразу три соседних уровня иерархии, которые можно охарактеризовать следующим образом:

1. Макроуровень – уровень цели. На этом уровне органическое вещество, находящееся в некотором пробном объеме водной толщи или донных отложений, рассматривается в целом, без разбиения на компоненты. Такое представление диктуется практикой химического анализа, когда содержание органики в пробе определяется по общему органическому углероду или по косвенным интегральным показателям типа цветности, перманганатной или бихроматной окисляемости, потерям при прокаливании (в осадке) и т.д. Поэтому и в теоре-

тическом описании приходится использовать агрегированную величину $C(t)$ – концентрацию органического углерода, которая изменяется в процессе деструкции (цель как раз и состоит в том, чтобы найти закон этого изменения). В общем виде концентрация органического углерода находится по соотношению

$$C(t) = n_1 \int_0^{\infty} n f(n, t) dn,$$

если известна плотность $f(n, t)$ распределения макромолекул по размерам в момент времени t , n – число мономерных звеньев в составе макромолекулы, n_1 – число атомов углерода в мономерном звене ($n_1 = 9$ для лигнина). Другой способ основан на соотношении

$$C(t) = n_1 \int_0^{\infty} g(k) e^{-kt} dk,$$

для использования которого надо, чтобы была известна плотность $g(k)$ распределения макромолекул по реактивности k . Обе плотности распределения $f(n, t)$ и $g(k)$ находятся из решения задачи на мезоуровне.

2. Мезоуровень – уровень кинетики. На этом уровне рассматривается кинетика изменения во времени плотности распределения макромолекул по размеру $f(n, t)$ [плотность $g(k)$ распределения по реактивности может быть найдена, исходя из $f(n, t)$]. Для построения модели формулируются постулаты, в которых обобщаются закономерности деструкции, изучаемые на микроуровне. Из постулатов выводится кинетическое уравнение, которое в общем виде выглядит как

$$\frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = \Lambda f(n, t),$$

где Λ – некоторый дифференциальный оператор, который должен быть найден из сформулированных постулатов, т.е. по существу из анализа механизмов деструкции на микроуровне.

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

Подчеркнем, что при иерархическом моделировании постановка задач осуществляется в направлении от верхнего уровня к нижнему (как и было сделано выше). Однако решение поставленных задач должно осуществляться в обратном направлении, т.е. путем движения по иерархии снизу вверх: сначала рассматривается микроуровень, затем мезоуровень и, наконец, макроуровень, как это изображено на рис. 4.

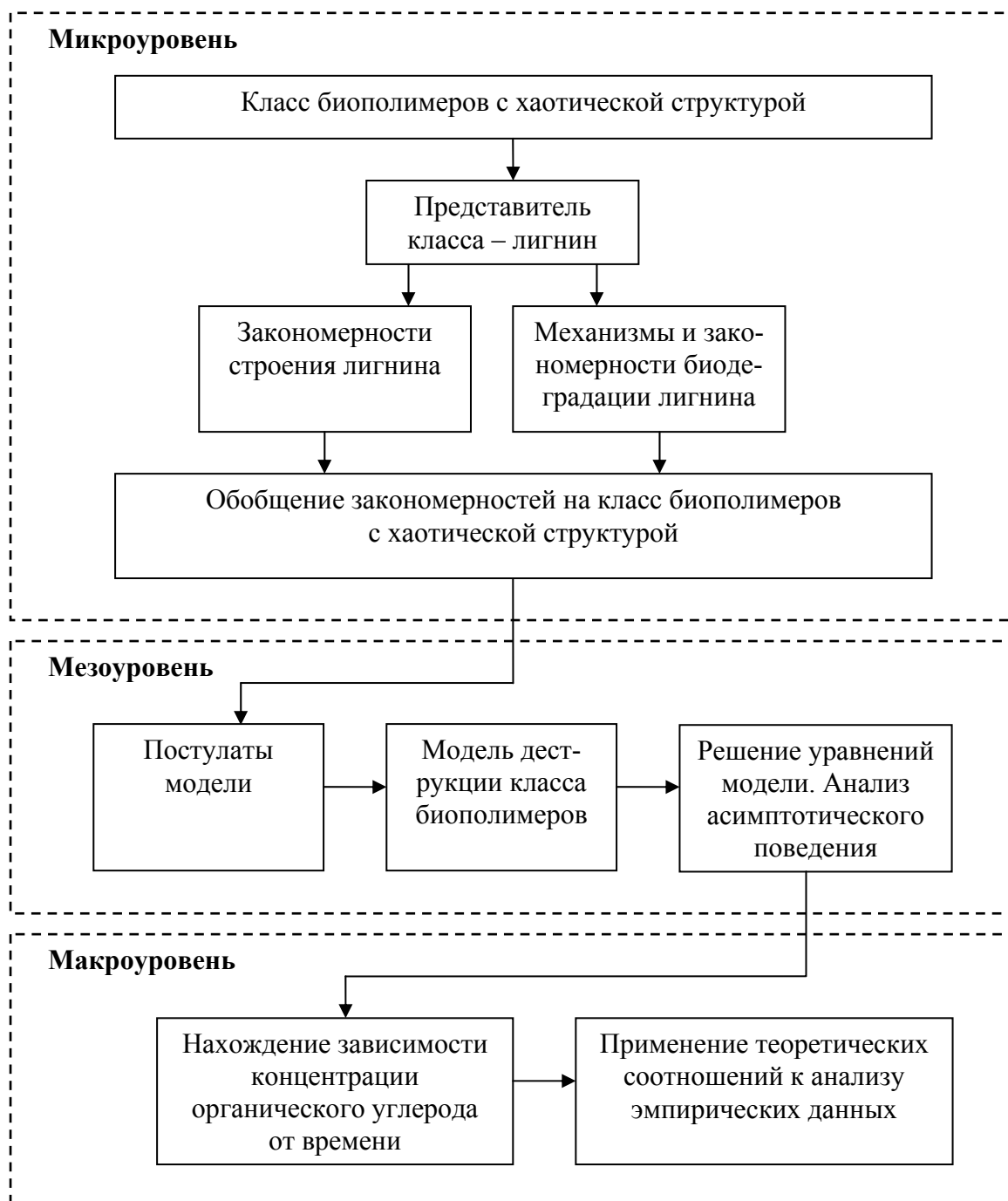


Рис. 4. Блок-схема иерархического моделирования деструкции органического вещества.

На микроуровне анализируется структура и механизмы деструкции лигнина как представителя класса биополимеров с хаотической структурой. Выявляются основные закономерности и обобщаются на весь класс; при этом отсекаются специфические детали, свойственные только лигнину. Затем осуществляется переход на мезоуровень, где обобщенные закономерности формулируются в виде постулатов. На этой основе строится модель, описывающая кинетику процесса деструкции через изменение во времени плотности распределения макромолекул по размерам. Находятся решения уравнений модели при определенных условиях. Кроме того, в общем случае исследуется асимптотическое поведение плотности распределения на больших временах, которое описывает распад стойкой фракции. Следующий шаг – переход на макроуровень, где по уже известной плотности распределения находится закон изменения концентрации органического углерода в процессе деструкции, т.е. то, что было заявлено в качестве цели моделирования. В результате получаются теоретические соотношения, которые далее используются для анализа эмпирических данных.

Таким образом, предложенная методология позволяет сформулировать программу моделирования деструкции многокомпонентного органического вещества, которая в максимально сжатом виде сводится, во-первых, к выделению класса ВМС с хаотической молекулярной структурой и непрерывным распределением макромолекул по размерам и по реактивностям; во-вторых, к выбору типичного представителя класса (лигнин) для исследования его молекулярной структуры и механизмов деструкции с последующим обобщением выявленных закономерностей на весь класс; в-третьих, к проведению моделирования по иерархической схеме, охватывающей три соседних уровня: на макроуровне формулируется цель, на мезоуровне строится математическая модель деструкции, на микроуровне развивается концептуальная модель, описывающая молекулярные механизмы деструкции. Эта программа реализуется в следующих работах данной серии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокрис Дж.О.М. Химия окружающей среды / Под ред. Цыганкова А.П. Пер. с англ. М.: Химия, 1982. 672 с.
2. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315 03
http://mostgost.ru/gost_preview/gh/gh_2151315-03/index.html
3. Горшков В.Г., Макарьева А.М. Изменение глобального круговорота углерода: результаты анализа измерений отношений O_2/N_2 в атмосфере и парциального давления CO_2 у поверхности раздела океан-атмосфера // Геохимия. 2002. № 5. С. 526-535.

4. Госдоклад, 2000. Информационно-аналитическая справка об экологической обстановке и деятельности Госкомприроды Иркутской области за август 1999 г. // Байкальская экологическая волна (электронный журнал)
<http://www.baikalwave.eu.org/Oldsitebew/baikalnews3.html>
5. Исаев А.С., Коровин Г.Н., Замолотчиков Д.Г. Вклад российских лесов в мировой баланс углерода и задачи лесной отрасли после ратификации Киотского протокола // Устойчивое лесопользование. 2004. Т. 6. № 4. С. 16-20.
6. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 269 с.
7. Кононова М.М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор). // Гидробиол. журнал. 2004. Т. 40. № 1. С. 81-107.
9. Лунин В.В., Локтева Е.С. «Зеленая» химия в России // Научно-образовательный центр "Химия в интересах устойчивого развития – Зеленая химия", 2006.
<http://www.greenchemistry.ru>
10. Мишустин Е.Н., Никитин Д.И. Атакуемость гуминовых кислот почвенной микрофлорой // Микробиология. 1961. Т. 30. № 5. С. 841-848.
11. Никаноров А.М., Хоружая Т.А. Глобальная экология. М.: Изд-во ПРИОР, 2001. 285 с.
12. Ревель П., Ревель Ч. Среда нашего обитания. В 4-х книгах. Кн. 2: Загрязнение воды и воздуха. М.: Мир, 1995. 296 с.
13. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Органическое вещество Мирового океана // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 4. С. 401-411.
14. Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И. Цикл углерода в современном океане и актуальные проблемы геохимии // Океанология на старте 21-го века / Ред. Верещака А.Л.. М.: Наука, 2008. С. 78-107.
15. Рудский В.В. Место Сибири в глобальной экосистеме на рубеже тысячелетий // География и экология в школе XXI века – Гео-Эко. 2004. № 8. С. 11-24.
16. Синельников В.Е. Механизмы самоочищения водоемов. М.: Стройиздат, 1980. 111 с.
17. Синельников В.Е., Демина В.И. О происхождении перекиси водорода, содержащейся в воде открытых водоемов // Гидрохим. материалы. 1974. Т. 60.
18. Эрнестова Л.С., Ли Вульф Н. Механизмы окислительно-восстановительной трансформации загрязняющих веществ в природных водах // Вод. ресурсы. 1995. Т. 22. № 6. С. 700-705.

19. Яковлева Ю.Н. Оценка экологической опасности лигнинсодержащих соединений. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Красноярск, 2005. 25 с.
20. Aguer J.-P., Richard C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1996. V. 93. P. 190-198.
21. Barber R.T. Dissolved organic carbon from deep water resists microbial oxidation // *Nature*. 1968. V. 220. P. 274-275.
22. Boudreau B.P., Ruddick B.R. On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis // *Am. J. Sci.* 1991. V. 291. P. 507-538.
23. *Climate Models: An Assessment of Strengths and Limitations* // The U.S. Climate Change Science Program. Chapter 6: Future Model Development, 2008. P. 85-90.
24. Corin N., Backlund P., Kulovaara M. Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters // *Chemosphere*. 1996. V. 33. № 2. P. 245-255.
25. Emerson S., Hedges J.I. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments // *Paleoceanography*. 1988. V. 3. P. 621-634.
26. Emerson S., Hedges J.I. Sediment diagenesis and benthic flux // *Treatise on Geochemistry*. V. 6. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 293-319.
27. Grundmanis V., Murray J.W. Aerobic respiration in pelagic marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. P. 1101-1120.
28. Hedges J.I. Global biogeochemical cycles; progress and problems // *Mar. Chem.* 1992. V. 39. P. 67-93.
29. Jørgensen B.B. A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. II. Calculation from mathematical models // *Geomicrobiol. J.* 1979. V. 1. P. 29-47.
30. Middelburg J.J. A simple rate model for organic matter decomposition in marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 1577-1581.
31. Ogawa H., Tanoue E. Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters // *J. Oceanography*. 2003. V. 59. P. 129-147.
32. Paul E.A., Clark F.E. *Soil microbiology and biochemistry*. San Diego: Academic Press, 1989. 274 p.
33. Sabine C.L., Heimann M., Artaxo P., Bakker D., Chen C.-T.A., Field C.B., Gruber N., LeQuéré C., Prinn R.G., Richey J.E., Lankao P.R., Sathaye J., Valentini R. Chapter 2: Current status and past trends of the global carbon cycle // Field C.B., Raupach M.R. (Eds.). *The Global Carbon Cycle: Integrating Humans, Climate, and the Natural World*, Scope 62, Washington D.C.: Island Press, 2004. P. 17-44.

34. Sabine L.C., Feely R.F., Wanninkhof R. The global ocean carbon cycle: inventories, sources and sinks. 2005. http://www.pmel.noaa.gov/co2/OCO_Report/OCO-2005.pdf
35. Wang G.-S., Liao C.-H., Wu F.-J. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide // Chemosphere. 2001. V. 42. P. 379-387.
36. 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.