Том 153, кн. 3

Естественные науки

2011

УДК 504.054+504.064.47+504.064.2.001.18

УЧЕТ БИОДЕГРАДАЦИИ В МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ТРАНСПОРТА ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ. ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

К.А. Поташев, П.В. Малов, И.П. Бреус

Аннотация

Проведены систематизация и обобщение результатов современных исследований в области математического моделирования процессов переноса органических загрязнителей в природных пористых средах с учетом их биодеградации микроорганизмами. Рассмотрены различные способы математического описания механизмов, включенных в процесс переноса загрязнителей, и их взаимодействия с почвенной биотой.

Ключевые слова: математическое моделирование, органические загрязнители, биодеградация, природные пористые среды, микроорганизмы, транспортные модели.

Введение

Математические модели являются важным инструментом при оценке последствий проникновения загрязняющих веществ в почвы и эффективности восстановительных мероприятий. Особенно сложным является моделирование транспорта органических загрязнителей, способных одновременно существовать в почвах в парообразном, растворенном, сорбированном виде, а также как отдельная жидкая фаза. Среди этих соединений наиболее широко распространены жидкие углеводородные соединения (УВ), входящие в состав нефтей, моторных топлив (УВМТ), промышленных растворителей и др., а также представители других классов органических соединений. Для моделирования миграции таких веществ в почвах разработано множество математических моделей. Однако большинство из них описывает либо геохимические процессы, либо биологическую трансформацию углеводородов, и только некоторые – взаимодействие между этими процессами.

Наиболее простые транспортные модели ограничиваются рассмотрением двух механизмов переноса: конвективного, подчиняющегося законам фильтрации, и диффузионно-дисперсионного, происходящего за счет молекулярной диффузии и фильтрационной дисперсии. Обычно эти модели (MODFLOW [1], PESTAN [2]) описывают перенос растворенного загрязнителя потоком грунтовых вод. Некоторые модели (например, VLEACH [2]) учитывают, кроме того, сорбционное взаимодействие загрязнителя с почвенной матрицей, а также фазовые переходы. Между тем транспорт органического загрязнителя в почвах определяется целым набором взаимосвязанных физических, химических и биологических процессов. Так, биодеградация способна значительно снижать содержание



Рис. 1. Схематическое представление о транспорте и распределении УВ в поровом пространстве [3]. НВЖ – несмешивающиеся с водой жидкости

загрязнителя и тем самым оказывает существенное влияние на его перенос в природных средах. Поэтому включение биодеградации в имитационную модель транспорта загрязнителей в природных пористых средах может являться решающим звеном для выявления закономерностей их миграции.

До начала 80-х годов XX в. большинство транспортных моделей не учитывало процессы биологического разложения органических загрязнителей. Позднее интерес к описанию данных процессов стремительно возрос, и к настоящему моменту появилось множество работ, которые включают в математическую модель переноса загрязнителя в природных пористых средах целый ряд процессов биологического характера (табл. 1). На рис. 1 показана схема, представляющая основные механизмы переноса УВ в поровом масштабе.

Целью настоящей работы являлись систематизация и обобщение литературных данных, накопленных к настоящему времени в области математического описания биодеградации экзогенных УВ в задачах моделирования их переноса в природных пористых средах. Учитывая, что в отечественной литературе математическое моделирование этих процессов освещено лишь в небольшой степени, основу обзора составили зарубежные источники. С более ранними отечественными и зарубежными обзорами по данной тематике можно познакомиться в работах [4–7].

1. Рассматриваемые виды загрязнителей

Одними из типичных УВ-загрязнителей почв являются алифатические, ароматические, полиароматические углеводороды, хлорированные алифатические углеводороды, группа бензола. Биодеградация УВ в почве включает процессы

Табл. 1

Математические модели переноса УВ в природных пористых средах, учитывающие биологическое разложение УВ (основана на [6])

Название	Характеристика				
Bio1D	Одномерная модель переноса УВ-загрязнителя с учетом аэроб-				
Разработчик: Geo-	ной и анаэробной биодеградации и сорбшии. Содержит улобный				
Trans inc. [8]	программный интерфейс; обеспечивает понимание основ раз-				
	личных физико-химических и биохимических процессов				
BIOF&T 2-D/3-D	Двух- и трехмерная модели потока и переноса многокомпо-				
(biodegradation, flow	нентного НВЖ-загрязнителя в насыщенной и ненасыщенной				
and transport)	зонах гетерогенной, анизотропной, пористой или трещиновато-				
Разработчик: Scien-	пористой среды. Описывает загрязнитель в виде остаточного				
tific Software Group	содержания НВЖ-фазы, растворяемой и переносимой под-				
(SSG) [9]	вижной водной фазой. Включает механизмы конвекции, диф-				
	фузии, адсорбции/десорбции; описывает аэробную/анаэроб-				
	ную биодеградацию с использованием кинетики первого по-				
	рядка или кинетики Моно				
BIOREDOX (Biodeg-	Трехмерная модель транспорта хлорированных растворителей				
radation-Redox	и нефтяных углеводородов, учитывающая биодеградацию и				
Model)	снижение содержания кислорода, нитрата, сульфата и диок-				
Разработчики: [10].	сида углерода. Основана на общедоступной версии MT3DMS				
BIOPLUME II, III	Двумерная модель транспорта однокомпонентного УВ-				
Разработчик: Envi-	раствора в грунтовой воде с учетом механизмов конвекции,				
ronmental Protection	дисперсии, ограничиваемой кислородом и другими реактан-				
Agency (EPA) [2, 11]	тами биодеградации, разложения первого порядка и линейной				
	сорбции. Основана на программном коде модели USGS [12]				
BIOSCREEN	Двумерная модель очищения загрязненных грунтовых вод				
Разработчик: ЕРА [2]	посредством естественного разложения растворенных нефтя-				
	ных УВ. Программа реализована в среде Microsoft Excel, pac-				
	ширяет аналитическое решение Доменико на учет мгновен-				
	ных реакции компонент, участвующих при разложении за-				
	грязнителя, включает конвекцию, дисперсию, адсороцию и				
	оиодеградацию. Описывает ойодеградацию как реакцию пер-				
	вого порядка и как міновенную реакцию с растворенными				
BIOSLURP	Коненно-элементная молель треуфагного (вола нефть и газ)				
PappaGOTHUK: SSG [9]	(1000000000000000000000000000000000000				
1 aspa001 mk. 550 [7]	НВЖ в грунтовых волах и зоне аэрации. Программа может				
	быть использована для оптимизации восстановления волной и				
	газовой фазы после загрязнения				
BioTracker	Одномерная модель многокомпонентного переноса и естест-				
Разработчик: SSG [9]	венного разложения нефтяных углеводородов, хлорированных				
1 1 1	растворителей или продуктов распада радионуклидов в грун-				
	товых водах. Основана на модели Bioredox. Может приме-				
	няться для моделирования накопления хлорида, которое, как				
	известно, происходит во время последовательного разложе-				
	ния таких хлорированных компонент, как трихлорэтан, ди-				
	хлорэтан и винилхлорид				
3DFATMIC	Трехмерная модель переноса загрязнителей в поверхностных				
(Three-Dimensional	слоях грунта, учитывающая их химические и/или биологиче-				
Subsurface Flow, Fate	ские трансформации как в насыщенных, так и в ненасыщенных				
and Transport	зонах. Моделирует стационарный и нестационарный поток				

	,				
of Microbes and	с установившимся и/или неустановившимся распределением				
Chemicals Model)	субстрата, наличием питательных веществ, аэробных и ана-				
Разработчик: ЕРА [2]	эробных электроноакцепторов и трех типов микроорганизмов				
MT3D, MT3DMS	МТ3D – трехмерная модель, описывающая ненасыщенный				
(Modular Three-	поток и перенос нефтяных загрязнителей методами конечных				
Dimensional Mul-	разностей. Может описывать конвекцию в сложных установив-				
tispecies Transport	шихся или неустановившихся потоках анизотропную лиспер-				
Model)	сию разложение 1-го порялка и пролукты реакций а также				
Разработчик.	пинейную или нелинейную сорбшию. Описывает распределе-				
Chunmiao Zheng and	ние загрязнителя между жилкой почвенной паровой и неф-				
P. Patrick Wang [13]	тяной фазами. МТ3D99 учитывает также процесс биодеграда-				
	ции в соответствии с кинетикой Моно.				
	МТЗDMS – новая версия модели. Содержит три метода моде-				
	лирования переноса растворов: конечно-разностный метод,				
	метод Эйлера – Лагранжа и метод конечных объемов высоко-				
	го порядка точности TVD				
RT3D	Модификация модели МТЗD для описания многокомпонент-				
(Reactive Transport in	ного переноса таких загрязнителей, как тяжелые металлы,				
Three Dimensions)	взрывчатые вещества, нефтяные и/или хлорированные угле-				
Разработчик: Госу-	водороды. Описывает мгновенную аэробную деградацию,				
дарственный универ-	в том числе деградацию БТЭК с несколькими электроноакцеп-				
ситет Вашингтона и	торами, последовательную анаэробную деградацию ПХЭ/ТХЭ,				
Национальная Лабо-	комбинированную аэробную/анаэробную деградацию ПХЭ/				
ратория Pacific	ТХЭ. Учитываются механизмы конвекции, дисперсии, сорб-				
Northwest [14]	ции, распада и биодеградации по кинетике Моно. Применяется				
	для описания естественного разложения загрязнителя и уси-				
	ленной биоремедиации загрязненных областей				
SEAM3D (Sequential	Трехмерная модель переноса многокомпонентных растворов				
Electron Acceptor	в водоносных пластах. Учитывает биодеградацию по кинетике				
Model 3-Dimensions)	Моно, основываясь на модели МТЗД. В дополнение к стан-				
Разработчик:	дартным модулям МТЗD включает модули расчета биодегра-				
U.S. Military,	дации и распада НВЖ. Применяется для описания биоремедиа-				
Mark Widdowson at	ции грунтовых вод за счет внесения электроноакцепторов				
Virginia Tech Univer-					
sity [15]					
UTCHEM (University	Двумерная модель транспорта воды и растворенных веществ				
of Texas Chemical	в переменно-насыщенной среде. Описывает такие явления, как				
Compositional Simu-	дисперсия, растворение, адсорбция нефтей, ПАВ и полимеров,				
lator)	капиллярные эффекты, катионный обмен, распределение хими-				
Разработчик: (сору-	ческих компонент между нефтяной и водной фазами, биодегра-				
right owned by The	дацию органических веществ, температурное влияние на вяз-				
University of Texas at	кость и реакции, происходящие с трейсерами (индикаторами),				
Austin) [2]	гелями, и на поведение ПАВ, а также схему фильтрационного				
·	потока индикатора при двойной пористости среды				

их химической деструкции с разрывом С–С-связей до более простых соединений, вплоть до CO₂, катализируемой ферментами, которые выделяют почвенные микроорганизмы. Скорость разложения УВ различной химической природы может существенно отличаться и зависит также от типа и свойств почвы и условий внешней среды. Так, среди УВ, входящих в группу БТЭК, наиболее длительной является деградация бензола, которая не происходит в отсутствие катализаторов, тогда как толуол деградирует намного легче [16]. Кроме того, при совместном присутствии в среде УВ различного вида влияют на деградацию друг друга, ускоряя, замедляя или останавливая ее протекание. Например, при наличии в среде бензола ускоряется разложение толуола; при наличии в среде толуола и этилбензола прекращается разложение бензола, в то время как в присутствии *о*-ксилола наблюдается его интенсивное разложение [17]. Следовательно, учет химического состава загрязнителя занимает одно из первых мест при выборе математической модели биодеградации.

Полиароматические углеводородные соединения (ПАУ) в силу своей высокой гидрофобности стремятся к взаимодействию с неводными фазами и природным органическим веществом почвы и характеризуются низкой биодоступностью для разлагающих микроорганизмов (МО), поскольку микроорганизмы разлагают только растворенные в воде химические компоненты [18].

При математическом моделировании необходимо знание основных характеристик рассматриваемого загрязнителя (плотность, растворимость в воде, способность к химическим реакциям с другими компонентами системы, сорбционные свойства, способность к биоразложению и др.). Следует отметить, что все упомянутые виды загрязнителей являются существенно гидрофобными, в то время как их биодеструкция происходит, как правило, в водной среде. С этим связано использование различных эмульгаторов, которые вызывают повышение степени биодоступности УВ, ускоряя их разложение.

2. Аэробная и анаэробная деградация

Протекание биодеградации УВ существенно зависит от окислительно-восстановительных условий в почве; соответственно, подходы и способы моделирования должны учитывать наличие аэробной, анаэробной или смешанной биодеградации [19]. Оба типа биодеградации отличаются по интенсивности разложения углеводородов; при этом известно, что аэробная деградация протекает существенно быстрее [19]. В этом случае электроноакцептором является кислород, а в случае анаэробной биодеградации в его отсутствии данную роль играют менее активные электроноакцепторы, такие как сульфаты, нитраты или оксид железа [17, 20–23]. Учет в модели наличия нитратов как второго электроноакцептора приводит к значительным отличиям результатов. При этом в моделях аэробной деградации может дополнительно учитываться содержание доступного для углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) кислорода в среде [24].

Укажем некоторые примеры подобных исследований. В работе [25] обсуждается модель аэробной биодеградации УВ в водоносном слое. При выводе балансовых соотношений рассматривали два первичных субстрата – органическое вещество и кислород, концентрации которых являются параметрами роста в кинетике Моно, описывающей процесс биодеградации. Влияние других питательных веществ в модели не учитывали. В работе отмечается, что поскольку кислород малорастворим в воде, его содержание быстро истощается в процессе окислительно-восстановительных реакций, которые будут продолжаться лишь при условии наличия других электроноакцепторов. Большинство гетеротрофных бактерий, присутствующих в водоносном слое, способно к анаэробному потреблению и при истощении кислорода могут переходить, например, на диссимиляционное потребление нитратов. В работе [17] на основе серии экспериментов построена модель аэробной биодеградации группы бензола (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов) (БТЭК). В качестве УОМ был использован консорциум бактерий, насчитывающий 7 различных штаммов *Pseudomonas* и взятый из почвы, загрязненной смесью БТЭК. Эксперименты проводили в воздухонепроницаемых емкостях объемом 250 мл, в которые помещали 100 мл жидкой фазы, содержащей БТЭК в концентрации 80 мг/л. Инокуляция микроорганизмов проводилась до содержания биомассы в растворе 20 мг/л. Отдельного внимания заслуживает исследование взаимодействия нескольких субстратов в процессе биоразложения. Сопоставлены результаты проведенных экспериментов с использованием моносубстратов (одного компонента БТЭК) и смеси из двух компонентов БТЭК. Результаты моделирования аэробной деградации в водном растворе хлорированных алифатических УВ штаммами *Rhodococcus* sp. PB1, выращенными на пропане, описаны в работе [26].

В работе [22] рассмотрена аэробная биодеградация ПАУ. В качестве УОМ использовались *Mycobacterium frederiksbergense* LB501T – аэробные палочковидные бактерии, выделенные из почвы, загрязненной ПАУ, и способные расти на антрацене. Бактерии были добавлены в 100 мл фосфатного буфера, содержащего 15% диметилсульфоксида и антрацена.

Экспериментальное моделирование аэробного потребления УВ, загрязняющих грунтовые воды, в трехфазном псевдоожиженном биореакторе с использованием смеси культур, живущих неподвижно на твердых частицах, описано в статье [21]. Для теоретического описания полученных данных построена модель, основывающаяся на концепции биопленок с биохимическими реакциями первого порядка. В модели учтены такие процессы, как транспорт кислорода из газовой в жидкую фазу; транспорт УВ, кислорода и других питательных веществ из основного объема жидкой фазы к поверхности биопленки; диффузия и химические реакции с участием УВ, кислорода и других питательных веществ внутри биопленок. Ограничивающим рост биомассы считается только содержание УВ. Предполагается, что реакция не ограничивается содержанием кислорода, поскольку биопленка по отношению к кислороду полностью проницаема. УВ, представленные преимущественно БТЭК и циклоалканами, рассматривались в виде раствора в грунтовой воде. В качестве УОМ инокулировали три отдельных штамма, выделенные из загрязненных углеводородами почв и потребляющие углеводород в качестве единственного источника углерода и энергии.

При описании анаэробной деградации в зарубежной литературе используются такие термины, как "anoxic" (бескислородная), "iron reduction" (железовосстановительная), "sulfate reduction" (сульфат-восстановительная) [23, 27]. Стимуляция анаэробной деградации компонент БТЭК в водоносных слоях путем внесения электроноакцепторов (нитраты или сульфаты) и/или питательных веществ является в настоящее время одним из методов биоремедиации in-situ. Математическое моделирование подобных процессов описано, например, в работах [28–30]. Первые результаты, подтверждающие возможность биоремедиации загрязненных нефтепродуктами (бензолом) водоносных слоев с помощью внесения сульфатов, приведены в работе [28].

Моделирование анаэробной деградации ряда нафтеновых компонентов, специфичных коротко-цепных *н*-алканов (C_6-C_{10}) и некоторых компонентов БТЭК в резервуарах-отстойниках проведено в работе [31]. Данный процесс исследуется с точки зрения образования метана в процессе разложения углеводородов. В работе отмечено, что поступающие отходы, вероятно, не способствуют росту биомассы, поскольку обладают весьма низкой метан-продуцирующей активностью. В связи с этим при моделировании кинетики биодеградации микробная биомасса была выбрана только как функция концентрации субстрата, а ее рост не учитывался.

В работе [32] описано математическое моделирование процесса анаэробной деградации капиллярно связанных БТЭК в насыщенных водоносных слоях грунта в месте расположения бывшего завода, являвшегося источником загрязнения. Вследствие отсутствия кислорода деградация предполагается анаэробной; в отсутствие нитратов в качестве электроноакцептора выступают сульфаты. По сравнению с биодеградацией такими процессами снижения концентрации углеводородов, как сорбция и испарение, при проведении моделирования авторы пренебрегали в соответствии с исследованиями [33, 34].

Модель анаэробной биодеградации перхлорированных УВ (ПХУ) в верхних слоях водоносного слоя рассмотрена в работе [35]. Для описания биодеградации использовалась кинетика первого порядка. Авторы работ, проводящие моделирование биодеградации этого класса соединений, отмечают, что ввиду высокой степени окисления молекул ПХУ их окисление в аэробной среде маловероятно [36] и ПХУ могут быть разложены посредством восстановительных процессов [37]. Такие реакции происходят преимущественно в метаногенных или сульфат-восстановительных условиях [38], которые в основном встречаются в насыщенной области почв или могут быть созданы путем добавления органического компонента. Подобно использованию кислорода аэробными МО, в качестве электроноакцепторов в процессах метаболизма МО могут использоваться хлорированные алифатические УВ. Это, в свою очередь, требует наличия подходящих электронодоноров, таких как сахара или соединения с короткими алифатическими цепями. В работе [36] в качестве наиболее важного пути анаэробной биодеградации тетрауглеводородов и ПХУ рассматривают восстановительное дехлорирование.

При наличии соответствующих электроноакцепторов процессы деградации УВ могут идти параллельно под действием различных МО как в аэробном, так и в анаэробном режимах [20, 39, 40]. Один из способов моделирования одновременно аэробной и анаэробной деградации использован в работе [24]. Он заключается в применении модифицированного регуляционного множителя в кинетике Моно – вместо множителя $\left[O/(O+K_o)\right]$ используется выражение

$$\frac{O}{O+K_O} + k \left(1 - \frac{O}{O+K_O}\right)$$

где O и K_O – концентрация и константа полунасыщения кислорода, k – параметр, равный примерно 0.13 при описании кинетики потребления УВ, и 0.03 при описании респирации МО. Такие значения k показывают, что скорости

анаэробных процессов существенно ниже аэробных. Рассматриваемый подход применялся для описания экспериментов по деградации гексадекана в водной суспензии при различной (0.4–80%) степени насыщенности кислородом.

В работе [41] подчеркивается, что гетеротрофные бактерии могут разлагать органический субстрат (толуол), используя различные электроноакцепторы: как кислород, так и нитраты. Эксперименты, проведенные на песке в насыпных колонках, указывали на рост аэробных и денитрифицирующих МО. Авторами сделано заключение о том, что в пористой среде содержатся бескислородные микрообласти, в которых УВ разлагаются денитрифицирующими МО. Чтобы описать наблюдаемую динамику, была применена модель «двойной биопленки», согласно которой биопленка состоит из двух слоев, внешний из которых заселен аэробными, а внутренний – денитрифицирующими бактериями. При этом толщина внешнего слоя такова, что к границе второго слоя кислород полностью заканчивается, так что даже в присутствии кислорода во внешней жидкой фазе становятся возможными процессы денитрификации. Сравнение результатов моделирования с макроскопическим подходом показало, что модель двойной биопленки слорода и нитратов в процессе биодеградации.

Различные условия биологического разложения загрязнителей в отношении доступности кислорода диктуют применение различных математических моделей деградации. В частности, в зависимости от того, моделируется ли аэробная или анаэробная деградация, необходим учет содержания в среде и потребления либо кислорода, либо других электроноакцепторов.

3. Формы существования микроорганизмов в почвах

Некоторые виды УОМ (например, Methylosinus, Rhodococcus erythropolis, Rhodococcus ruber) находятся в почве в иммобилизованном на поверхности почвенной матрицы виде, вследствие чего дисперсией микроорганизмов в среде и их переносом в ходе фильтрации чаще всего пренебрегают [24, 42, 43]. Другие виды, такие как Rhodococcus sp. и Pseudomonas stutzeri 367-1, наоборот, концентрируются в водной или углеводородной фазе, и деградация загрязнителя происходит в пленках на границе раздела между УВ и водной фазой [44]. Форма существования УОМ должна адекватно описываться при моделировании механизмов их переноса. УОМ могут концентрироваться и образовывать биопленки, состоящие из слоев микроорганизмов, прикрепленных к матрице внеклеточных полимерных субстанций. Наличие таких биопленок зафиксировано в естественных системах (в почвах, осадках и водоносных пластах), а также в технических сооружениях (в системах сточных труб, установок обработки сточных вод, в водопроводах, а также в песчаных или углеродных фильтрах) [21, 45, 46]. На рис. 2 концепция биопленки проиллюстрирована в виде схемы покрытия биочастицы слоем биопленки и слоем неподвижной жидкости.

Работа [46] посвящена исследованию роста биопленок метанотрофных бактерий, основанному на результатах экспериментов в установке Biodrum (барабан, вращающийся для равномерного перемешивания жидкой фазы и достижения однородного роста биопленок) с шестью различными видами УОМ, в том числе сообществ, выделенных из загрязненных почв. Моделирование



Рис. 2. Схема биочастицы в концепции биопленки [21]

роста биопленок проводили в аэробных нестерильных условиях с метаном в качестве единственного источника углерода. При построении модели предполагалось, что транспорт растворенных компонентов внутрь биопленки осуществляется только за счет диффузии. Схема модели биопленки включала три типа МО (метанотрофы, гетеротрофы и нитрификаторы), потреблявших в качестве электроноакцептора кислород и образовывающих единую взаимосвязанную цепочку оборота элементов в системе. Скорость отрыва биопленок от пористого скелета, в результате которого в жидкой фазе появлялись взвешенные твердые включения (определяемые как «инертная» и «биодеградируемая» биомассы), предполагалась пропорциональной скорости расширения биопленок [47]

$r = u \cdot X = \det \cdot u_F \cdot X$,

где r – массовый поток взвешенных частиц с единицы площади поверхности раздела биопленка – жидкость $(ML^{-2}T^{-1})$, v – скорость, с которой отрываются компоненты частиц от биопленок во внешнюю жидкость (LT^{-1}) , v_{\max} – скорость роста биопленки на твердой матрице (LT^{-1}) , det – константа отрыва. В данной работе были получены числовые значения ряда коэффициентов, которые могут быть использованы при описании кинетики роста биопленок.

При моделировании биодеградации в рамках концепции биопленок ряд исследователей не учитывает разложение углеводородов биомассой УОМ, взвешенных в водной фазе, считая их вклад пренебрежимо малым по сравнению с разложением прикрепленной биомассой УОМ [21, 48, 49]. В подтверждение этого предположения в некоторых исследованиях приводятся данные о том, что доля МО, прикрепленных к твердой матрице, составляет 90–99.99% от их общей биомассы как в чистых, так и в загрязненных областях [50–52].

В работе [45] описано основанное на серии экспериментов исследование коэффициента диффузии субстратов (фенантрена, флуорантена, пирена) внутрь биопленки. По результатам измерений снижения концентрации субстрата в растворе с периодичностью в 20 мин устанавливали значения этого коэффициента методом подгонки из решения уравнения

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2}.$$

В итоге было показано, что коэффициент диффузии имеет значение порядка $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, находясь в интервале между его значениями в конденсированном органическом веществе ($10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$) и в водной фазе ($10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$). При повышении температуры от 5 до 35°C значение коэффициента диффузии существенно возрастало: от 3.4 раз для фенантрена до 5.9 раз для пирена. Для описания зависимости коэффициента диффузии от температуры было предложено модифицированное уравнение Аррениуса

$$D = \left(\frac{k_B T}{6\pi\eta r}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где k_B – константа Больцмана, η – коэффициент, зависящий от материала биопленки, r – гидродинамический радиус диффузии молекулы, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная, E_A – энергия активации процесса диффузии. Было отмечено, что введение в биопленку кальция оказывает стабилизирующий эффект, усиливая их матрицу и приводя к снижению диффузивности. В работе приведены также результаты исследований влияния процессов высушивания и повторного увлажнения на характеристики биопленок.

В работе [53] также обсуждается гипотеза биопленок; в работе [54] изложена гипотеза микроколоний; а в работах [55–58] используется макроскопический метод описания МО.

Следует отметить, что рост биопленок МО способен снижать проницаемость пористой среды за счет закупоривания поровых каналов (bioclogging) [59, 60]. В этом случае используются, например, следующие соотношения:

$$d' = d - 2L_b$$
, $d'/d = (K_s/K_{s0})^{1/3}$,

где d – наименьший диаметр пор в чистом поровом пространстве (м), d' – наименьший диаметр пор в закупоренном поровом пространстве (м), K_s – насыщенная гидропроводность в закупоренном поровом пространстве, K_{s0} – насыщенная гидропроводность в чистом поровом пространстве, L_b – максимальная толщина биопленки (м).

Для моделирования изменений пористости и проницаемости, вызванных накоплением биомассы МО, в работе [61] были использованы аналитические уравнения, основанные на макроскопическом подходе

$$\frac{k}{k_0} = \left(1 - \frac{m_0 - m}{m_0}\right)^{19/6},$$

где k, m, k_0 , m_0 – проницаемость и пористость после накопления биомассы и их начальные значения соответственно. Снижение пористости считается линейной функцией прикрепленной биомассы, скорость накопления которой, в свою очередь, пропорциональна произведению концентрации биомассы, взвешенной в водной фазе, актуальной пористости и коэффициента прикрепления K_{att} :

$$K_{\rm att}=3(1-m)q\eta/(2d_S).$$

Здесь q – скорость фильтрации несущей фазы, η – коллекторная характеристика среды, зависящая от геометрии порового пространства, d_s – диаметр зерен пористого скелета [62, 63].

Наряду с моделированием прикрепленных форм микроорганизмов проводится моделирование переноса в поровом пространстве их свободных форм. Моделирование подвижных МО требует не только включения дополнительных уравнений, описывающих их перенос, но и учет некоторых других особенностей. Так, в работе [59] отмечается, что наличие подвижных бактерий, поверхность которых характеризуется бо́льшими силами молекулярного притяжения УВ по сравнению с материалом пористой среды, усиливает транспорт загрязнителя.

Таким образом, форма существования микроорганизмов также является важным элементом при построении математических моделей переноса загрязнителей в почвах. Различные формы предполагают различные скорости и механизмы распространения УОМ, а способ расположения УВ в среде определяет, какая часть загрязнителя является биодоступной. Кроме того, некоторые формы существования микроорганизмов приводят к изменению фильтрационных характеристик среды, оказывающих непосредственное влияние на перенос как самого загрязнителя, так и других компонентов системы.

Вышеописанное концептуальное рассмотрение моделируемых объектов является основой для составления балансовых уравнений и соответствующих замыкающих соотношений математических моделей переноса углеводородных загрязнителей с учетом их биологического разложения.

4. Балансовые уравнения

4.1. Балансовое уравнение для загрязнителя. Балансовые соотношения для концентраций веществ, принимающих участие в процессе биодеградации (УВ-загрязнителей, электроноакцепторов и электронодоноров, питательных веществ), представляют собой дифференциальные уравнения в частных производных, порядок которых зависит от учитываемых подпроцессов. В общем случае балансовые соотношения можно записать следующим образом

$$\frac{\partial C_{i,}}{\partial t} = D \cdot \Delta C_{i} - \mathbf{V} \cdot \nabla C_{i} - \frac{\rho}{m} \frac{\partial C_{S}^{i}}{\partial t} - Y_{i}F, \qquad (1)$$

где C_i – концентрация *i*-го компонента в подвижной фазе (мг/л), C_s^i – концентрация сорбированного *i*-го компонента (г/г), D – дисперсионный коэффициент (м²/с), V – вектор скорости фильтрации несущей фазы, *m* – пористость, ρ – плотность среды, Y_i – коэффициент потребления массы *i*-го компонента на прирост единицы массы УОМ, *F* – скорость роста биомассы УОМ.

Иногда записываются отдельные балансовые соотношения для вещества, находящегося в подвижной и неподвижной фазах с учетом их взаимных переходов [64].

Существует множество различных механизмов, происходящих с загрязнителем, которые можно учитывать в балансовых соотношениях. Их число существенно возрастает при рассмотрении жизнедеятельности микроорганизмов УОМ. Например, согласно работе [65]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i^f - Q_i^s - Q_i^{\text{bio}} - Q_i^{\text{mc}} - Q_i^{\text{mb}} - Q_i^{\text{cb}}, \qquad (2)$$

где Q_i^s , Q_i^{bio} , Q_i^{mc} , Q_i^{mb} , Q_i^{cb} – стоковые слагаемые для *i*-компоненты [кг/м³c] (сорбция на твердой матрице, использование прикрепленными бактериями, массопередача в микроколонии, биосорбция на прикрепленных бактериях в водной фазе и бактериями в микроколонии).

4.2. Балансовое уравнение для микроорганизмов. Балансовое уравнение для микроорганизмов кроме транспортных слагаемых обычно содержит слагаемые, отвечающие за рост и сокращение их численности. Наиболее распространена следующая форма записи

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \cdot \Delta M - \mathbf{V} \cdot \nabla M + F - G, \tag{3}$$

где M – концентрация МО в подвижной фазе (например, в водной), D_M – коэффициент дисперсионного переноса МО, G – скорость гибели (распада) МО. В зависимости от различных условий и форм существования МО в пористой среде, как было отмечено выше, отдельные механизмы переноса УОМ могут быть исключены из рассмотрения.

Далее рассмотрим способы математического описания различных механизмов, имеющих место в процессе переноса загрязнителей и их взаимодействия с почвенной биотой.

5. Замыкающие соотношения

5.1. Перенос компонентов системы. Конвективное слагаемое в уравнениях (1)–(3) описывает фильтрационный перенос соответствующего компонента, а диффузионное – его дисперсию в среде. При описании транспорта УВ в природных пористых средах эти механизмы обычно учитываются, поскольку в большинстве описанных в литературе случаев УВ считается либо растворенным в воде, либо находящимся в виде капель, взвешенных в подвижной водной фазе. Даже когда УВ распределен в пористой среде в виде защемленных капель (неснижаемая концентрация), его растворение в водной фазе с поверхности капель обеспечивает длительный источник загрязнителя, переносимого внешним фильтрационным потоком. Перенос подвижных фаз через пористую среду описывается классическими уравнениями теории фильтрации, согласно которым скорость переноса пропорциональна внешнему перепаду давления, фазовой проницаемости и обратно пропорциональна вязкости фильтрующейся фазы.

Транспорт растворенных компонентов в пористой среде существенно зависит от физической и химической неоднородности пласта [53]. Например, в работе [66] для описания транспорта микроорганизмов и биодеградации УВ выбрана модель среды с двойной пористостью, которая обусловлена неоднородностью состава рассматриваемых систем. При исследовании пористой среды в отношении ее неоднородности для анализа дисперсионного переноса веществ и оценки пространственных гидравлических характеристик среды, а также для оценки потенциала in situ биодеградации наиболее удобным является использование индикаторных составов [17, 67–71]. Обзор современных тенденций и способов использования индикаторов проведен в работе [72].

При описании переноса растворенного загрязнителя часто учитывают механизмы фазовых переходов УВ, такие как испарение/конденсация и перераспределение УВ между водной и газовой фазами [3, 26,73].

5.2. Сорбционное взаимодействие. При моделировании биодеградации УВ в почвенно-водных системах широко распространен подход двухсоставной модели, согласно которой масса химического вещества распределена между биодоступной для МО жидкой фазой и недоступной твердой (например, в сорбированном состоянии) фазой. Такие модели включают описание перехода субстрата между фазами и его биодеградации в доступной фазе. Следует отметить, что сорбция растворенного УВ органическими компонентами почв является важным фактором, влияющим на транспорт загрязнителя [35] и определяющим его биодоступность [74, 75]. В работе [76] представлена модель, объединяющая нелинейную и неравновесную сорбцию (диффузию внутрь твердых частиц) с биодеградацией – ключевые процессы, влияющие на естественное очищение загрязненных сред. Модель основывается на том, что до тех пор, пока в среде не будет достигнуто химическое равновесие, быстро происходящая сорбция будет снижать концентрацию компонентов в водной фазе и, соответственно, скорости их биодеградации.

Известны различные способы описания сорбционных процессов. Так, в зависимости от исследуемой пары сорбат – сорбент и диапазона концентраций сорбата соотношение между концентрациями сорбированной и свободной частей сорбата может моделироваться, например, при помощи

изотермы Фрейндлиха $C_s = bC^n$; изотермы Лэнгмюра: $C_s = \frac{S_m k C}{1 + kC}$; изотермы Генри: $\frac{\partial C_s}{\partial t} = \beta \left(\frac{1}{H}C - C_s\right)$,

где b, n, k, H – константы, S_m – емкость монослоя, β – коэффициент массообмена [35, 77]. В работе [43] при описании деградации БТЭК в потоке грунтовой воды их сорбция описывается с помощью уравнения линейной равновесной сорбции, в то время как в работе [35] для аналогичной системы использовано линеаризованное уравнение Фрейндлиха, что объясняется различиями в свойствах сорбента. В прикладном программном пакете CHAIN_2D [78], часто используемом для описания транспорта загрязнителя в природных пористых средах, применяется следующий вид уравнения сорбции:

$$C_{S} = \frac{K_{d} C^{\beta}}{1 + n C^{\beta}},$$

из которого как частные варианты могут быть получены уравнения Фрейндлиха, Лэнгмюра и уравнение линейной сорбции.

Авторы многих современных работ стремятся показать недоступность сорбированных загрязнителей для биодеградации. При этом полное биологическое разложение возможно за счет десорбционных процессов. В то же время появляется все больше свидетельств того, что часть загрязнителя становится необратимо граничащей по отношению к твердой фазе почвы. Так, например, ароматические УВ могут разлагаться микроорганизмами лишь до некоторой остаточной концентрации, которая далее не снижается или незначительно снижается в течение года и более. Такое явление часто называют старением или депонированием [79–81]. Имеются предположения, что органические загрязнители, такие как хлорированные фенолы, бензойные кислоты и анилины, могут включаться в схожие с гумусом структуры посредством процессов, подобных природной гумификации, которая приводит к принципиально более стабильным (недесорбируемым и небиодоступным) полимерам с бо́льшими молекулярными весами.

Концепция предложенной в работе [82] модели заключается в том, что бактерии, располагаясь на поверхности частиц почвы, имеют размеры, большие по сравнению с размером микропор частиц. Поэтому биодоступным является лишь загрязнитель, растворенный в водной фазе внешнего порового пространства. Загрязнитель, проникший во внутреннее пространство частицы, может десорбироваться во внешнюю фазу и только там быть разложен бактериями. При математическом описании разделяют процесс обратимой сорбции/десорбции и процесс необратимого депонирования, который, имея иную природу, идет с меньшей скоростью. Более быстрая обратимая сорбция описывается линейной изотермой. Необратимое депонирование предполагают происходящим через поверхность, то есть скорость реакции пропорциональна обратимой концентрации вещества на границе раздела вода – частица. В указанной работе описывается процесс диффузионного транспорта вещества во внутреннем пространстве частицы (в микропорах). Данные о концентрации вещества во внешнем поровом пространстве используют в качестве граничных условий, в которых и моделируется процесс биодеградации посредством кинетики Моно. Однако количество микроорганизмов в среде считается постоянным.

В некоторых работах моделируется сорбция одновременно на сорбционных сайтах различной природы [35]. В работе [83] рассматриваются сайты, описываемые равновесной и неравновесной сорбцией. В этом случае сорбционное слагаемое балансового уравнения (1) состоит из двух различных слагаемых.

5.3. Биодеградация загрязнителя и рост микроорганизмов. Биодеградация УВ представляется в балансовых соотношениях в виде члена, описывающего кинетику роста численности УОМ, умноженного на соответствующий коэффициент потребления вещества на единицу прироста биомассы. В большинстве работ рост популяции УОМ описывается кинетикой Моно [84]

$$F = v_{\max} M \frac{C}{C + K_C}$$

или ее модификацией, которая представляет собой комбинацию ограничивающих факторов, например, с учетом концентрация питательных веществ *N* [17, 35, 85]:

$$F = v_{\max} M \frac{C}{C + K_C} \frac{N}{N + K_N},$$

где v_{max} – максимальная скорость роста численности МО (1/c), K_C , K_N – константы полунасыщения субстрата и питательных веществ (мг/л), то есть концентрации, при которых скорость биодеградации достигает половины своего максимального значения. Таким образом, при снижении концентрации хотя бы одного из компонентов до нуля рост численности УОМ прекращается.

В работах [65, 84] рассматривается случай, когда необходимо учесть некоторые минимальные концентрации субстрата и электроноакцептора (C,O), при снижении которых они перестают быть биодоступными:

$$F = v_m(C,O) \left[\frac{C}{K_C + C} \right] \left[\frac{O}{K_O + O} \right] \cdot M ,$$
$$v_m(C,O) = \frac{v_{\text{max}}}{4} \left[1 + \frac{C - C^T}{|C - C^T|} \right] \left[1 + \frac{O - O^T}{|O - O^T|} \right]$$

Здесь $v_m(C,O)$ – функция скорости роста бактерий в водной фазе (1/с); C^T , O^T – пороговые концентрации субстрата и электроноакцептора (кг/м³), ниже которых рост численности УОМ прекращается. Таким образом, $v_m(C,O) = v_{\text{max}}$, когда $C \ge C^T$ и $O \ge O^T$; в противном случае $v_m(C,O) = 0$.

В статье [3] используется модификация кинетики Моно применительно к биопленкам, учитывающая расходование различных компонентов системы на разложение различных субстратов:

$$\begin{split} F &= F_{ij} \, \nu_{\max} \, M \! \left(\frac{C_b}{K_C + C_b} \right) \! \left(\frac{O_b}{K_O + O_b} \right) \! \left(\frac{N_b}{K_N + N_b} \right) \! I_C \, I_O \, , \\ I_C &= \! \left(1 \! - \! \frac{C_{aj}^{\min}}{C_{aj}} \right) \! \left(1 \! - \! \frac{C_{aj}}{C_{aj}^{\max}} \right) \! , \quad I_O = \! \left(1 \! - \! \frac{O_b^{\min}}{O_b} \right) \! , \end{split}$$

где индекс *b* обозначает концентрацию в биопленках, индекс *a* – концентрацию в водной фазе, F_{ij} – коэффициент использования компонента *i* при деградации субстрата *j*, C_{aj}^{\min} – минимальная фиксируемая концентрация субстрата *j*, C_{aj}^{\max} – ингибирующая мольная концентрация субстрата *j*. Подобная модель использована также в работе [43]. С рядом других модификаций кинетики Моно для единичных субстратов и УОМ можно познакомиться также в работе [6].

Выбор вида кинетики роста УОМ зависит не только от вида моделируемых микроорганизмов и УВ, но и от числа их видов, одновременно присутствующих в рассматриваемой системе. Как утверждается в статье [86], в условиях единичного субстрата модель Эндрюс:

$$v = \frac{v_{\max} C}{K_C + C + C_C^2 / K_I}$$

по сравнению с кинетикой Моно может дать лучшее согласование с экспериментальными данными. Если рост МО происходит на различных субстратах, в уравнении кинетики роста используется суммарная кинетика по всей совокупности компонент: $v = v_1 + v_2 + ... + v_k$.

В работе [87] для случая нескольких субстратов используется вид кинетики разложения:

$$-\frac{dC_i}{dt} = \dots + v_{\max} \frac{M}{R_{C_i}} \frac{C_i}{C_i + K_{C_i} + C_i^2 / K_{I_i}} \frac{O}{O + K_O},$$

где K_{Ii} – запрещающая концентрация субстрата *i*. Замедляющий коэффициент $R_{C_i} = 1 + (\rho_b K_{d_i})/\theta$ представляет суммарное действие линейной сорбции для каждого органического субстрата (θ – доля внешней водной фазы в пористой среде).

В статье [88] классифицируются все виды взаимодействия нескольких субстратов и для каждого вида предлагается кинетика разложения. Так, если присутствуют различные компоненты БТЭК, их взаимодействие можно назвать конкурентным ингибированием (competitive inhibition):

$$v_{i} = \frac{v_{\max i} C_{i}}{K_{C_{i}} \left(1 + C_{I} / K_{I} \right) + C_{i}},$$

в результате которого субстраты конкурируют за места связывания с целью разложения бактериями. Другой вид сдерживающего взаимодействия – неконкурентное (non-competitive) ингибирование, при котором образуется не поддающийся реакциям комплекс, когда оба субстрата граничат с одним энзимом:

$$v_{i} = \frac{v_{\max i} C_{i}}{\left(K_{C_{i}} + C_{i}\right) \left(1 + C_{I} / K_{I}\right)}$$

Еще одной схемой взаимодействия нескольких субстратов является внеконкурентное (uncompetitive) ингибирование, которое характеризуется тем, что один из субстратов может быть связан лишь субстратным энзимным комплексом, а не свободным энзимом:

$$v_{i} = \frac{v_{\max i} C_{i}}{K_{C_{i}} + C_{i} \left(1 + C_{I} / K_{I}\right)}$$

Можно также использовать модель, учитывающую взаимодействие между субстратами, но не указывающую непосредственно вид их взаимодействия за счет неизвестного параметра взаимодействия

$$\nu_{i} = \frac{\nu_{\max i} C_{i}}{K_{C_{i}} + C_{i} + I_{2_{i}} C_{I}} \,.$$

Учет содержания субстрата, электроноакцепторов, питательных веществ не всегда является достаточным при формулировке кинетики разложения. Известно, например, что УОМ в процессе разложения УВ выделяют продукты жизнедеятельности, наличие которых может подавлять жизнедеятельность микроорганизмов (токсический эффект). Учет токсичности может оказывать существенное влияние на результаты моделирования [22, 26, 39, 89]. При построении подобных моделей к основным уравнениям, описывающим динамику концентрации биомассы и субстрата добавляется уравнение, выражающее динамику концентрации продуктов метаболизма *P*, например

$$dP/dt = \alpha v M$$
,

где *α* – некоторый коэффициент. А в зависимость удельной скорости роста добавляется учет концентрации продуктов метаболизма, например, по формуле Моно – Иерусалимского [90]:

$$\nu = \frac{\nu_{\max} K_P C}{(K_C + C)(K_P + P)}$$

Рассмотрим теперь способы описания нескольких видов сообществ микроорганизмов. При моделировании одновременной жизнедеятельности различных видов МО для каждого из них может использоваться свой вид кинетики. Так, в работе [23] описываются пять различных видов бактерий, для каждого из которых предлагается своя модификация кинетики Моно, определяемая составом используемых веществ. Например, в работе [91] предложена следующая модификация кинетики Моно для описания поведения сразу нескольких разных культур УОМ

$$F_k = v_k M_k$$
,

где v_k – скорость роста k -й популяции, определяемая следующим образом

$$\nu_k = \sum_{n=1}^J Y_k^n \mu_k^n \; .$$

Здесь J – количество процессов биодеградации различных субстратов популяцией k, Y_k^n – коэффициент потребления k-популяцией n-субстрата, μ – интенсивность поглощения субстрата (c^{-1})

$$\mu_k^n = \frac{\mu_{k\max}^n}{I_{nc}} \min[C_i'] M_k^n / \sum_{\beta=1}^{n_{\beta}} I_{\beta}, \quad C_i' = \frac{C_i}{K_{Ci}/I_c + C_i}, \quad i = 1, ..., J.$$

Здесь *i* – индекс раствора, *j* – количество растворов, μ_{max} – максимальная интенсивность поглощения субстрата для *n*-го процесса биодеградации, I_{nc} и I_c – неконкурентный и конкурентный запрещающие факторы. Значение n_{β} представляет номер запрещающего фактора, который включает I_b , I_{θ} и I_T (ограничение по биомассе, водной насыщенности и температуре).

В некоторых случаях предпринимаются попытки описать биодеградацию посредством УОМ, существующих в различных формах, например, находящихся в виде биопленок и содержащихся в водной фазе. Для каждой формы микроорганизмов кинетика Моно может иметь свою модификацию [41]:

$$F = v_{\max} \sigma_1 \left(\frac{C}{K_C + C} \right) \left(\frac{O}{K_O + O} \right) \theta M ,$$

$$F = \eta v_{\max} \sigma_1 \left(\frac{C_{bw}}{K_C + C_{bw}} \right) \left(\frac{O_{bw}}{K_O + O_{bw}} \right) SL_f X_f.$$

где σ_1 – индикаторная функция, равная 1 для аэробной деградации и 0 или 1 для денитрификации, C_{bw} – концентрация субстрата на поверхности раздела вода – биопленка, S – удельная поверхность, равная отношению площади поверхности твердых частиц к единице объема пористой среды, η – множитель, отвечающий за сопротивление, возникающее при диффузии внутрь биопленки, X_f – плотность биомассы внутри биопленки, L_f – толщина биопленки.

Модель анаэробной биодеградации БТЭК с учетом УОМ, присутствующих как в твердой, так и в водной фазах, строится в работе [17]. При этом выписываются балансовые соотношения не только для обеих форм существования УОМ, но и для субстрата (электронодонора) и электроноакцептора:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{v_{\max}}{R_C} \left(M + \frac{\rho \tilde{M}}{m} \right) F, \qquad \frac{dO}{dt} = \frac{v_{\max} Y_{O/C}}{R_O} \left(M + \frac{\rho \tilde{M}}{m} \right) F,$$
$$\frac{dM}{dt} = -v_{\max} Y_{M/C} \left(M + \frac{\rho \tilde{M}}{m} \right) F + \frac{K_{\det} \rho \tilde{M}}{m} - K_{\mathrm{att}} M - v_{\mathrm{dec}} M,$$
$$\frac{d\tilde{M}}{dt} = v_{\max} Y_{M/C} \tilde{M} F + \frac{K_{\mathrm{att}} \rho \tilde{M}}{m} - K_{\mathrm{det}} \tilde{M} - v_{\mathrm{dec}} \tilde{M}, \qquad F = \left(\frac{C}{K_C + C} \right) \left(\frac{O}{K_O + O} \right) F.$$

Здесь M, \tilde{M} – концентрации УОМ, растворенных и в твердой фазе соответственно; $K_{\text{att}}, K_{\text{det}}$ – коэффициенты скоростей прикрепления и отрыва МО; v_{dec} – скорость микробного распада. Подчеркнем использование в данной модели параметра $Y_{O/C}$ – стехиометрического коэффициента, регулирующего соотношение между потреблением электронодонора и электроноакцептора. Скорости отрыва, прикрепления и гибели различных форм УОМ пропорциональны соответствующим концентрациям, причем гибель микроорганизмов обеих форм считается одинаковой. При численном моделировании в работе [17] процессы отрыва и прикрепления УОМ между водной фазой и твердой матрицей не учитывались, хотя из литературы известно, что изменения в химическом составе грунтовых вод могут влиять на скорости подобного обмена [50].

Кроме питательных веществ, взаимной конкуренции и формы существования имеются и другие факторы, влияющие на жизнедеятельность УОМ. Известно, например, что после внесения экзогенных УОМ у микробов возникает шок, и деградация начинается только по истечении периода адаптации. Моделирование такого периода иногда осуществляется введением в кинетику роста специального ингибитора, концентрация которого в начальный момент времени достаточно высока. Еще одним важным параметром, влияющим на скорость роста МО, является температура среды. У каждого вида УОМ существует своя оптимальная температура, при которой скорость роста штамма максимальна, что необходимо учитывать и при проведении экспериментальных исследований [4, 45]. В модели биологической деградации БТЭК [23] максимальные скорости роста и разложения корректируются с учетом температуры согласно модифицированному уравнению Аррениуса $\nu(T_2) = \nu(T_1) \cdot e^{\lambda(T_2 - T_1)}$, где $\nu(T_2)$ и $\nu(T_1)$ – максимальная скорость роста при температуре T_2 и T_1 соответственно, а λ – удельный температурный коэффициент изменения скорости.

Кинетика биологического разложения непосредственно связана с кинетикой роста численности микроорганизмов. Однако часто необходимо учитывать также и процессы сокращения их численности.

5.4. Смертность микроорганизмов. В большинстве работ отмирание микроорганизмов считается пропорциональным их численности (уравнение кинетики первого порядка); при вычислении концентрации УОМ также рассматривают кинетику нулевого порядка. Кроме того, существует гипотеза о том, что при постоянной доступности УВ и в отсутствие механизмов переноса концентрация УОМ достигает некоего равновесного значения и может считаться постоянной [92]. Иногда учитывается некоторая предельная концентрация УОМ, при достижении которой рост численности прекращается. Ограничивающими факторами, возможно, являются или размер поверхности зерен почвы, или мелкие капли УВ, на которых удерживаются и растут ячейки УОМ [49].

Имеются работы, в которых смертность не учитывается вообще [17]. В непрерывных культурах, имитирующих природные открытые системы, отмиранием клеток можно пренебречь. Однако в целом ряде микробиологических производств процессы отмирания (переход живых клеток в нежизнеспособные) и лизиса (распад отмерших клеток на органические и неорганические составляющие) имеют решающее значение. Накапливающиеся в среде продукты лизиса обладают угнетающим действием на рост живых клеток и ускоряют их отмирание. Краткий обзор различных математических моделей, описывающих процессы отмирания и лизиса, приведен в монографии [90].

Другим возможным механизмом отмирания МО является процесс необратимой деградации РНК. Поэтому большинство моделей, в которых рассматриваются процессы деградации и гибели клеток, учитывает концентрацию РНК в качестве самостоятельной переменной.

Математически в моделях микробных популяций процессы отмирания учитывают двумя способами – в уравнения вводятся либо члены, характеризующие «самоограничение» численности популяции, либо некоторые дополнительные переменные (ингибиторы), концентрация которых определяется процессами метаболизма или продуктами лизиса и которые оказывают угнетающее действие на рост культуры. Если концентрация ингибитора *P* увеличивается при отмирании клеток и ингибитор частично накапливается в результате лизиса нежизнеспособной биомассы M_2 [93], модель имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dM_1}{dt} = v_{\max} \frac{C}{K_C + C} M_1 - k_1 P M_1, \\ \frac{dM_2}{dt} = k_2 P M_1 - k_3 M_2, \end{cases} \begin{cases} \frac{dC}{dt} = -Y_C v_{\max} \frac{C}{K_C + C} M_1, \\ \frac{dP}{dt} = k_4 v_{\max} \frac{C}{K_C + C} M_1 + k_5 k_3 M_2. \end{cases}$$

Нарраниа нараматра	Обозна-	Диапазон значений		Ед.
пазвание параметра	чение	МИН	макс	измерения
Потребление УВ	Y_C	0.125	0.75	_
Потребление азота	Y_N	0.1	0.6	_
Константа полунасыщения УВ	K _C	0.8	50	мг/л
Константа полунасыщения азота	K_N	8	12	мг/л
Запрещающая концентрация УВ	K _I	80	8	мг/л
Скорость роста УОМ	$v_{\rm max}$	10^{-7}	10^{-5}	c^{-1}
Скорость гибели УОМ	$\nu_{ m dec}$	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷	c^{-1}

Диапазон упоминаемых в литературе значений основных параметров моделей биодеградации

Те же авторы предложили модель, разделяющую биомассу на белок и нуклеиновые кислоты, что положило начало целому направлению так называемого структурного моделирования микробных популяций. Разработке моделей такого типа посвящены работы Г.А. Угодчикова и др. [89, 94].

В заключение приведем наиболее характерные для современных научных источников диапазоны значений основных коэффициентов, входящих в уравнения процессов массопереноса УВ в природных средах с учетом их биодеградации (табл. 2).

Заключение

Моделирование процессов переноса органических загрязнителей в природных пористых средах с учетом их биологического разложения в целом может быть выполнено в том масштабе детальности, которого требует исследуемый объект и поставленные перед математической моделью цели. Соответственно, подходы к математическому моделированию биологического разложения загрязнителей можно разделить на несколько уровней.

1. Однокомпонентные системы с осредненными характеристиками. Такие модели описывают всё микробное сообщество как единую биомассу, распределенную в пористой среде и обладающую осредненными показателями роста, гибели и потребления питательных веществ. Субстрат также является однородным (обычно однокомпонентным) и не вступающим в химические реакции с другими компонентами системы. Такие модели обладают минимальным числом неизвестных параметров и могут успешно применяться для оценочных расчетов биологического воздействия на содержание органического загрязнителя в природных средах.

2. Однокомпонентные системы, учитывающие форму существования МО; выражающие их специфику в отношении процессов потребления субстратов, электроноакцепторов и питательных веществ; а также способности МО к росту, накоплению и распределению в пористой среде и изменению ее фильтрационных характеристик. Наиболее распространенным является описание двух форм МО: растворенных в водной фазе и прикрепленных к твердым частицам. Кроме того, описывается одновременное присутствие в среде различных форм

Табл. 2

MO, что еще более усложняет математическую модель. Подобные модели способны предоставить более точную информацию не только о развитии биосистемы в загрязненной области, но и о процессе распределения загрязнителя. Однако оснащение таких моделей достоверными параметрами предполагает предварительное проведение достаточно трудоемких экспериментальных исследований на микроуровне.

3. Многокомпонентные детальные системы способны моделировать, кроме перечисленных факторов, также многовидовой состав УОМ и многокомпонентный состав разлагаемых субстратов. Применение таких моделей необходимо, во-первых, если целью моделирования является индивидуальное описание каждого вида присутствующих в среде УОМ или каждого компонента загрязнителя; во-вторых, если заранее известно, что многокомпонентный состав системы приводит к сложным нелинейным эффектам, которые не могут быть описаны в рамках однокомпонентных осредненных моделей. Очевидно, что в природных средах микробное сообщество всегда представлено несколькими различными видами, и в большинстве случаев загрязнители состоят из смеси органических соединений (например, нефтепродуктов). Всё это предполагает сложную природу взаимодействия как между конкурирующими за субстрат микроорганизмами, так и между взаимозаменяемыми субстратами, и влечет необходимость применения математических моделей третьего типа. Существенным ограничением в практическом использовании таких моделей является сложность их оснащения всеми необходимыми параметрами, количество которых может на порядок превышать число параметров моделей предыдущих двух типов.

Выбор типа математического описания системы зависит не только от поставленных целей, но и от необходимого уровня детальности получаемой информации и возможности реализации соответствующей математической модели. Кроме основных перечисленных факторов следует учитывать и другие, которые могут оказать существенное влияние на процесс биологического разложения органических загрязнителей – колебания температуры среды, доступность кислорода в области загрязнения, наличие питательных веществ и т. д. Задача выбора наилучшей модели жизнедеятельности микроорганизмов и разложения ими УВ для каждой конкретной ситуации сводится в первую очередь к тестированию применимости различных вариантов известных моделей на основе доступных экспериментальных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1382) и проектов МНТЦ № 3419.2 и РФФИ № 09-04-01553.

Summary

K.A. Potashev, P.V. Malov, I.P. Breus. Accounting of Biodegradation in Mathematical Models of Transport of Organic Pollutants in Natural Porous Media: A Review of Current Literature.

Systematization and generalization of results of current research in the field of mathematical modeling of transport of organic pollutants in natural porous media with account of their biodegradation are performed. Various methods of mathematical description of mechanisms involved in the transport of contaminants as well as interaction of contaminants with soil biota are considered.

Key words: mathematical modeling, organic pollutant, biodegradation, natural porous media, microorganisms, transport models.

Литература

- McDonald G., Harbaugh A.W. A modular three-dimensional finite-difference ground water-flow model: USGS – TWRI Book 6, Chapter A1. – Washington: United States Government Printing Office, 1988. – 588 p.
- Environmental Protection Agency [Official website]. URL: http://www.epa.gov/ada/ csmos/models.
- Rathfelder K., Lang J., Abriola L. A numerical model (MISER) for the simulation of coupled physical, chemical and biological processes in soil vapor extraction and bioventing systems // J. Contam. Hydrol. – 2000. – V. 43, No 3–4. – P. 239–270.
- Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М.; Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 268 с.
- 5. *Islam J., Singhal N., O'Sullivan M.* Modeling Biogeochemical Processes in Leachate-Contaminated Soils: A Review // Transp. Porous Media. – 2001. – V. 43, No 3. – P. 407–440.
- Mulligan C.N., Yong R.N. Natural attenuation of contaminated soils // Environ. Int. 2004. – V. 30, No 4. – P. 587–601.
- Haws N., Ball W., Bouwer E. Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments // J. Contam. Hydrol. – 2006. – V. 82, No 3–4. – P. 255–292.
- 8. CertainTech Corporation [Official website]. URL: http://www.certaintech.com.
- 9. Scientific Software Group [Official website]. URL: http://www.scisoftware.com/products/.
- Carey G.R., van Geel P.J., Murphy J.R., McBean E.A., Rover F.A. Full-scale field application of a coupled biodegradation-redox model (BIOREDOX) // Wickramanayake G.B., Hinchee R.H. (eds.) Natural attenuation of chlorinated solvents. – Columbus (OH): Batelle Press, 1998. – 213 p.
- 11. *Rifai H.S., Bedient P.B., Wilson J.T., Miller K.M., Armstrong J.M.* Biodegradation modeling at aviation fuel spill site // J. Environ. Eng. – 1988. – V. 114, No 5. – P. 1007–1029.
- Konikow L.F., Bredehoeft J.D. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water: USGS – TWRI Book 7, Chapter C2. – Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 94 p.
- 13. MODFLOW software [Official website]. URL: http://www.modflow.com/.
- 14. Official RT3D Home Page [Official website]. URL: http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm.
- 15. Online user-supported help database for XMS software [Official website]. URL: http://www.xmswiki.com.
- Gödeke S., Richnow H., Weiβ H., Fischer A., Vogt P., Borsdorf H., Schirmer M. Multi tracer test for the implementation of enhanced in-situ bioremediation at a BTEX-contaminated megasite // J. Contam. Hydrol. – 2006. – V. 87, No 3–4. – P. 211–236.
- 17. Littlejohns J., Daugulis A. Kinetics and interactions of BTEX compounds during degradation by a bacterial consortium // Process Biochem. 2008. V. 43, No 10. P. 1068–1076.
- Harms H., Zehnder A.J.B. Bioavailability of sorbed 3-chlorodibenzofuran // Appl. Environ. Microbiol. 1995. V. 61, No 1. P. 27–33.
- 19. Salanitro J. Bioremediation of PHCs in soil // Adv. Agron. 2001. V. 72. P. 53-105.

- Vencelides Z., Sracek O., Prommer H. Modelling of iron cycling and its impact on the electron balance at a petroleum hydrocarbon contaminated site in Hnevice // J. Contam. Hydrol. – 2007. – V. 89, No 3–4. – P. 270–294.
- Mowla D., Ahmadi M. Theoretical and experimental investigation of biodegradation of hydrocarbon polluted water in a three phase fluidized-bed bioreactor with PVC biofilm support // Biochem. Eng. J. – 2007. – V. 36, No 2. – P. 147–156.
- Buchholz F., Wick L., Harms H., Maskow T. The kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) biodegradation assessed by isothermal titration calorimetry (ITC) // Thermochim. Acta. – 2007. – V. 458, No 1–2. – P. 47–53.
- Maurer M., Rittmann B. Formulation of the CBC-model for modelling the contaminants and footprints in natural attenuation of BTEX // Biodegradation. – 2004. – V. 15, No 6. – P. 419–434.
- Ebenhoh W., Berthe-Corti L. Modelling of hexadecane degradation in continuous-flow cultures // BioSystems. - 2001. - V. 59, No 3. - P. 159–183.
- Koussis A.D., Pesmajoglou S., Syriopoulou D. Modelling biodegradation of hydrocarbons in aquifers: when is the use of the instantaneous reaction approximation justified? // J. Contam. Hydrol. 2003. V. 60, No 3–4. P. 287–305.
- Frascari D., Pinelli D., Nocentini M., Baleani E., Cappelletti M., Fedi S. A kinetic study of chlorinated solvent cometabolic biodegradation by propane-grown *Rhodococcus* sp. PB1 // Biochem. Eng. J. – 2008. – V. 42, No 2. – P. 139–147.
- Davis G.B., Barber P., Power T.R., Thierrin J., Patterson B.M., Rayner J.L., Qinglong W. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater // J. Contam. Hydrol. – 1999. – V. 36, No 3–4. – P. 265–290.
- Anderson R.T., Lovley D.R. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V. 34, No 11. – P. 2261–2266.
- Eckert P., Appelo P.A. Hydrogeochemical modeling of enhanced benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) remediation with nitrate // Water Resour. Res. – 2002. – V. 38, No 8. – P. 1130-1–1130-11.
- Schreiber M.E., Bahr J.M. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments // J. Contam. Hydrol. – 2002. – V. 55, No 1–2. – P. 29–56.
- Siddique T., Gupta R., Fedorak P.M., MacKinnon M.D., Foght J.M. A first approximation kinetic model to predict methane generation from an oil sands tailings settling basin // Chemosphere. – 2008. – V. 72, No 10. – P. 1573–1580.
- Mak K.S., Griebler C., Meckenstock R.U., Liedl R., Peter A. Combined application of conservative transport modelling and compound specific carbon isotope analysis to assess in situ attenuation of benzene, toluene and o-xylene // J. Contam. Hydrol. – 2006. – V. 88, No 3–4. – P. 306–320.
- Peter A., Steinbach A., Liedl R., Ptak T., Michaelis W., Teutsch G. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses // J. Contam. Hydrol. – 2004. – V. 71, No 1–4. – P. 127–154.
- Eiswirth M., Hötzl H., Reichert B., Weber K. Grundwasser und Bodenluftuntersuchungen im Testfeld Süd (Groundwater and soil air investigations at the Testfeld Süd, in German) // Grundwasser. – 1998. – V. 4, No 3. – P. 151–158.
- Schaerlaekens J., Mallants D., Simunek J., van Genuchten M., Feyen J. Numerical simulation of transport and sequential biodegradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons using CHAIN 2D // Hydrol. Process. – 1999. – V. 13, No 17. – P. 2847–2859.

- Vogel T.M., Criddle P.S., McCarty P.L. Transformation of halogenated aliphatic compounds; oxidation, reduction, substitution, and dehydrohalogenation reaction occur abiotically or in microbial and mammalian systems // Environ. Sci. Technol. – 1987. – V. 21. – P. 722–735.
- 37. *Seng P.* Handbook of Microbiological Soil Remediation. Karlsruhe: Landesanstaltt fuer Umweltschutz Baden-Wuertenberg und Forschungzentrum, 1991. 131 p.
- Wilson J. Chlorinated solvents biodegradation // EPA Ground Water Curr. 1996. No 16. – P. 1–4.
- Martín M.M., Pérez J.A., Fernández F.G., Sánchez J.L., López J.L., Rodríguez S.M. A kinetics study on the biodegradation of synthetic wastewater simulating effluent from an advanced oxidation process using *Pseudomonas putida* CECT 324 // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 151, No 2–3. – P. 780–788.
- Tartakovsky B., Manuel M.F., Guiot S.R. Degradation of trichloroethylene in a coupled anaerobic-aerobic bioreactor: modeling and experiment // Biochem. Eng. J. – 2005. – V. 26, No 1. – P. 72–81.
- Kim H., Jaffe P., Young L. Simulating biodegradation of toluene in sand column experiments at the macroscopic and pore-level scale for aerobic and denitrifying conditions // Adv. Water Resour. – 2004. – V. 27, No 4. – P. 335–348.
- Johnson S., Woolhouse K., Prommer H., Barry D., Christofi N. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater // Eng. Geol. – 2003. – V. 70, No 3–4. – P. 343–349.
- Prommer H., Barry D., Davis G. Modelling of physical and reactive processes during biodegradation of a hydrocarbon plume under transient groundwater flow conditions // J. Contam. Hydrol. – 2002. – V. 59, No 1–2. – P. 113–131.
- Nievas M., Commendatore M., Esteves J., Bucala V. Biodegradation pattern of hydrocarbons from a fuel oil-type complex residue by an emulsifier-producing microbial consortium // J. Hazard. Mater. 2008. V. 154, No 1–3. P. 96–104.
- Wicke D., Böckelmann U., Reemtsma T. Environmental influences on the partitioning and diffusion of hydrophobic organic contaminants in microbial biofilms // Environ. Sci. Technol. – 2008. – V. 42, No 6. – P. 1990–1996.
- 46. *Arcangeli J., Arvin E.* Modelling the growth of a methanotrophic biofilm: estimation of parameters and variability // Biodegradation. 1999. V. 10, No 3. P. 177–191.
- Wanner O., Reichert P. Mathematical modelling of mixedculture biofilms // Biotechnol. Bioeng. – 1996. – V. 49, No 2. – P. 172–184.
- Wisecarver K.D., Fan L.S. Biological phenol degradation in a gas-liquid-solid fluidized bed reactor // Biotechnol. Bioeng. – 1989. – V. 33, No 8. – P. 1029–1038.
- Tang W.T., Fan L.S. Steady state phenol degradation in a draft-tube, gas-liquid-solid fluidized bed bioreactor // AIChE J. – 1987. – V. 33, No 2. – P. 239–249.
- 50. *Mailloux B.J., Fuller M.E.* Determination of in situ bacterial growth rates in aquifers and aquifer sediments // Appl. Environ. Microbiol. 2003. V. 69, No 7. P. 3798–3808.
- Alfreider A., Krössbacher M., Psenner R. Groundwater samples do not reflect bacterial densities and activity in subsurface systems // Water Res. - 1997. - V. 31, No 4. -P. 832-840.
- Griebler P., Mindl B., Slezak D., Geiger-Kaiser M. Distribution pattern of attached and suspended bacteria in pristine and contaminated shallow aquifers studies with an *in situ* sediment exposure // Aquat. Microbial Ecol. – 2002. – V. 28, No 2. – P. 117–129.
- 53. *Zheng P., Gorelick S.M.* Analysis of solute transport in flow fields influenced by preferential flowpaths at the decimeter scale // Ground Water. 2003. V. 41, No 2. P. 142–155.

- Harvey R.W., Smith R.L., George L. Effect of organic contamination upon microbial distributions and heterotrophic uptake in a Cape Cod, Mass., aquifer // Appl. Environ. Microbiol. – 1984. – V. 48, No 6. – P. 1197–1202.
- 55. *Corapcioglu M.Y., Haridas A.* Microbial transport in soils and groundwater: a numerical model // Adv. Water Resour. 1985. V. 8, No 4. P. 189–199.
- 56. *Corapcioglu M.Y., Haridas A.* Transport and fate of microorganisms in porous media: a theoretical investigation // J. Hydrol. 1984. V. 72, No 1–2. P. 149–169.
- Borden R.P., Bedient P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygenlimited bioremediation: 1. Theoretical development // Water Resour. Res. – 1986. – V. 22, No 13. – P. 1973–1982.
- Kindred J.S., Celia M.A. Contaminant transport and biodegradation: 2. Conceptual model and test simulations // Water Resour. Res. – 1989. – V. 25, No 6. – P. 1149–1159.
- 59. *Kim S., Corapcioglu M.* The Role of Biofilm Growth in Bacteria-Facilitated Contaminant Transport in Porous Media // Transport Porous Media. 1997. V. 26, No 2. P. 161–181.
- 60. *Seki K., Miyazaki T.* A mathematical model for biological clogging of uniform porous media // Water Resour. Res. 2001. V. 38, No 12. P. 2995–2999.
- Islam J., Singhal N. A one-dimensional reactive multi-component landfill leachate transport model // Environ. Model. Software. – 2002. – V. 17, No 6. – P. 531–543.
- Hornberger G.M., Mills A.L., Herman J.S. Bacterial transport in porous media: Evaluation of a model using laboratory observations // Water Resour. Res. 1992. V. 28, No 3. P. 915-938.
- Tien C., Turian R.M., Pendse H. Simulation of the dynamic behavior of deep bed filters // AIChE J. – 1979. – V. 25, No 3. – P. 385–395.
- Phanikumar M., Hyndman D. Interactions between sorption and biodegradation: Exploring bioavailability and pulsed nutrient injection efficiency // Water Resour. Res. 2003. V. 39, No 5. P. 1122-1–1122-13.
- Wang S., Corapcioglu M. Simulation of bioaugmentation involving exogenous bacteria injection // Water Resour. Res. – 2002. – V. 38, No 12. – P. 1293–1317.
- Sun Y., Petersen J.N., Bear J., Clement T.P., Hooker B.S. Modeling Microbial Transport and Biodegradation in a Dual-Porosity System // Transport Porous Media. – 1999. – V. 35, No 1. – P. 49–65.
- Thierrin J., Davis G.B., Barber P. A ground-water tracer test with deuterated compounds for monitoring in situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons // Ground Water. – 1995. – V. 33, No 3. – P. 469–475.
- Davis J.A., Kent D.B., Coston J.A., Hess K.M., Joye J.L. Multispecies reactive tracer test in an aquifer with spatially variable chemical conditions // Water Resour. Res. – 2000. – V. 36, No 1. – P. 119–134.
- Julian H.E., Boggs J.M., Zheng P., Feehley P.E. Numerical simulation of a natural gradient tracer experiment for the natural attenuation study: flow and physical transport // Groundwater. – 2001. – V. 39, No 4. – P. 534–545.
- Hess K.M., Davis J.A., Kent D.B., Coston J.A. Multispecies reactive tracer test in an aquifer with spatially variable chemical conditions, Cape Cod, Massachusetts: dispersive transport of bromide and nickel // Water Resour. Res. – 2002. – V. 38, No 8. – P. 1161–1178.
- Sandrin S.K., Brusseau M.L., Piatt J.J., Bodour A.A., Blanford W.J., Nelson N.T. Spatial variability of in situ microbial activity: biotracer tests // Groundwater. – 2004. – V. 42, No 3. – P. 374–383.

- Ptak T., Piepenbrink M., Martac E. Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport – a review of some recent developments // J. Hydrology. – 2004. – V. 294, No 1–3. – P. 122–163.
- Hohener P., Duwig P., Pasteris G., Kaufmann K., Dakhel N., Harms H. Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand // J. Contam. Hydrol. – 2003. – V. 66, No 1–2. – P. 93–115.
- Brusseau M.L. The effect of nonlinear sorption on transformation of contaminants during transport in porous media // J. Contam. Hydrol. – 1995. – V. 17, No 4. – P. 277–291.
- Scow K.M., Johnson P.R. Effect of sorption on biodegradation of soil pollutants // Adv. Agron. – 1997. – V. 58. – P. 1–56.
- Karapanagioti H., Gossard P., Strevett K., Kolar R., Sabatini D. Model coupling intraparticle diffusion/sorption, nonlinear sorption, and biodegradation processes // J. Contam. Hydrol. – 2001. – V. 48, No 1–2. – P. 1–21.
- Hinz P. Description of sorption data with isotherm equations // Geoderma. 2001. V. 99, No 3–4. – P. 225–243.
- 78. Server for ecological modeling [Official website]. URL: http://ecobas.org/www-server/ rem/mdb/chain2d.html.
- Alexander M. How toxic are toxic chemicals in soil? // Environ. Sci. Technol. 1995. V. 29, No 11. – P. 2713–2717.
- Pignatello J.J., Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles // Environ. Sci. Technol. – 1996. – V. 30, No 1. – P. 1–11.
- Luthy R.G. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31, No 12. P. 3341–3347.
- Liu L., Tindall J.A., Friedel M.J., Zhang W. Biodegradation of organic chemicals in soil/water microcosms system: Model development // Water, Air, Soil Pollut. – 2007. – V. 178, No 1–4. – P. 131–143.
- Bjerg P., Brun A., Nielsen P., Christensen T. Application of a model accounting for kinetic sorption and degradation to in situ microcosm observations on the fate of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer // Water Resour. Res. – 1996. – V. 32, No 6. – P. 1831–1841.
- Monod J. The growth of bacterial cultures // Annu. Rev. Microbiol. 1949. V. 3, No 1. P. 371–394.
- Hers I., Atwater J., Li L., Zapf-Gilje R. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours // J. Contam. Hydrol. 2000. V. 46, No 3–4. P. 233–264.
- Andrews J.F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates // Biotechnol. Bioeng. – 1968. – V. 10, No 6. – P. 707–723.
- Schirmer M., Molson J., Frind E., Barker J. Biodegradation modelling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters // J. Contam. Hydrol. – 2000. – V. 46, No 3–4. – P. 339–374.
- Yoon H., Klinzing G., Blanch H.W. Competition for mixed substrates by microbial populations // Biotechnol. Bioeng. – 1997. – V. 19, No 8. – P. 1193–1210.
- Олешко А.В. Математическая модель роста бактерий с учетом процесса ингибирования продуктами лизиса клеток // Динамика билогических популяций: Межвуз. сб. Горький: Горьков. гос. ун-т, 1983. С. 86–93.
- Ризниченко Г.Ю., Рубин А.Б. Биофизическая динамика продукционных процессов. М.; Ижевск: Ин-т компьютерных исслед., 2004. – 464 с.
- 91. *El-Kadi A*. Modeling hydrocarbon biodegradation in tidal aquifers with water-saturation and heat inhibition effects // J. Contam. Hydrol. 2001. V. 51, No 1–2. P. 97–125.

- Suflita J., Robinson J., Tiedje J. Kinetics of microbial dehalogenation of haloaromatic substrates in methanogenic environments // Appl. Environ. Microbiol. – 1983. – V. 45, No 5. – P. 1466–1473.
- Ramkrishna D., Frederickson A.J., Tenchiva H.W. Dynamics of microbial propagation: models considering inhibitors and variable cell composition // Biotechnol. Bioeng. – 1967. – V. 9, No 2. – P. 129–170.
- 94. *Блохина И.Н., Огарков В.И., Угодчиков Г.А.* Управление процессами культивирования микроорганизмов. Горький: Волго-Вятское кн. изд-во, 1983. 174 с.

Поступила в редакцию 24.12.10

Поташев Константин Андреевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры аэрогидромеханики Казанского (Приволжского) федерального университета. E-mail: *KPotashev@mail.ru*

Малов Павел Владимирович – аспирант кафедры аэрогидромеханики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *Pavel.Malov@mail.ru*

Бреус Ирина Петровна – доктор биологических наук, профессор, заведующий отделом химии окружающей среды Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: IBreus@ksu.ru