

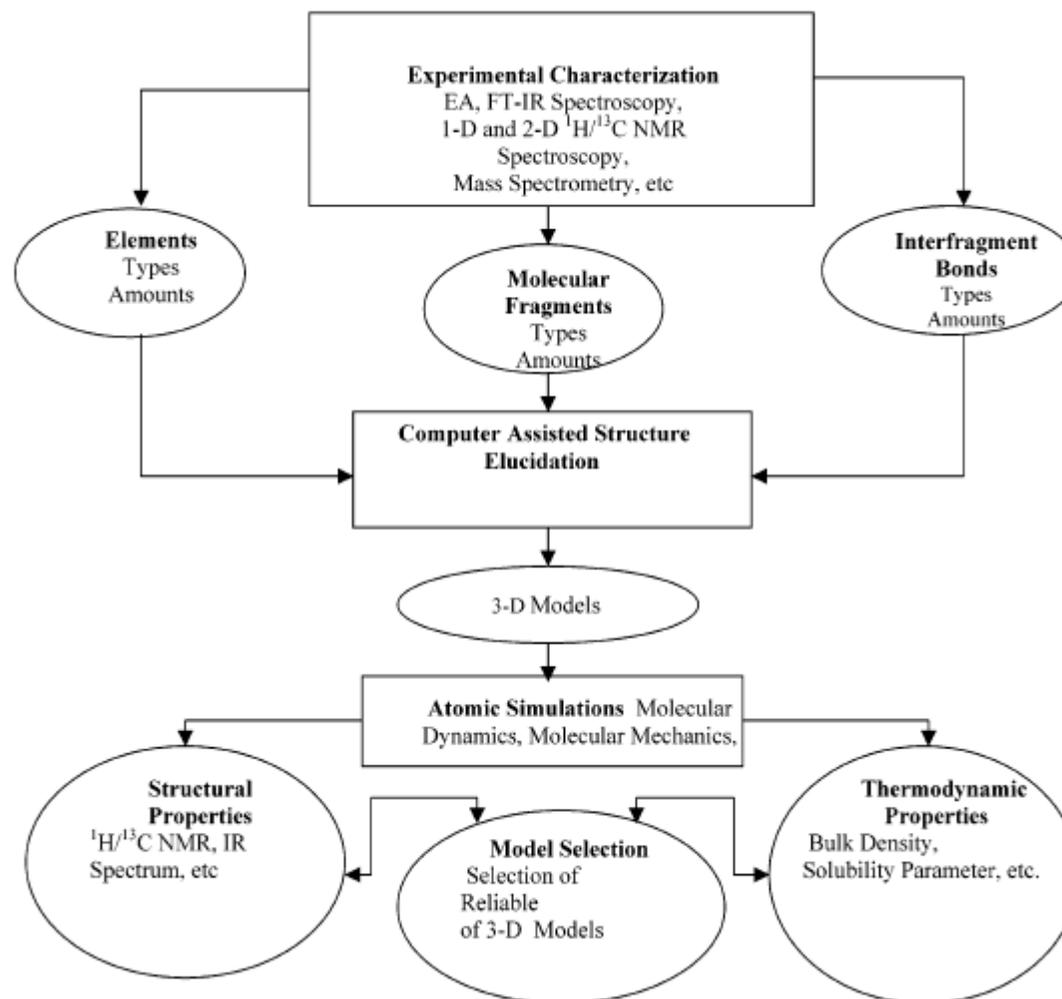
Разработка подходов к
статистическому
моделированию процесса
гумификации

Эраст В. Куненков

Подходы к моделированию процесса гумификации

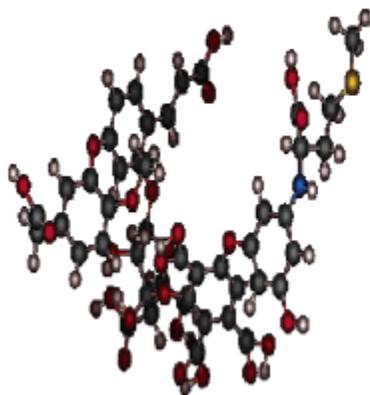
- Качественное описание состава: структурное моделирование по результатам ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, FTICR-MS (Diallo et al, 2003)
 - Результат: структурные формулы отдельных молекул
- Кинетическое моделирование процесса гумификации (Cabaniss et al, 2003)
 - Результат: физико-химические параметры, возможность исследования влияния параметров среды (реализовано в свободно распространяемой программе AlphaStep)
- Статистическое моделирование
 - Результат: кривые MMP

Структурное моделирование (Diallo)

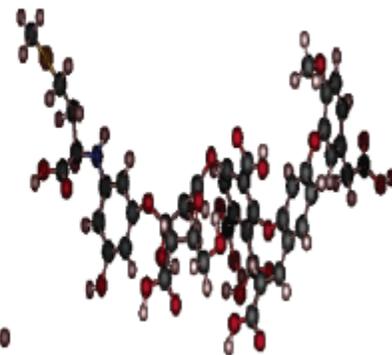


Структурное моделирование (Diallo)

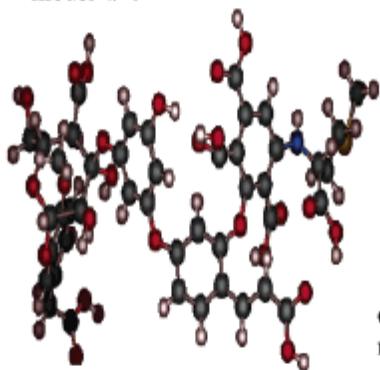
Chelsea soil humic acid
model # 4



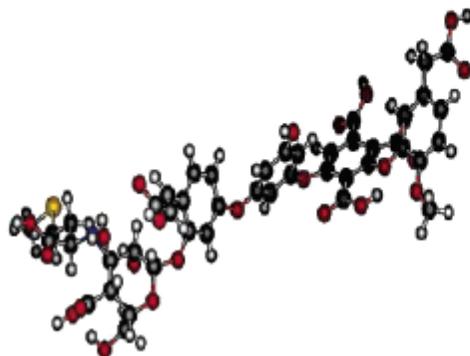
Chelsea soil humic acid
model # 6



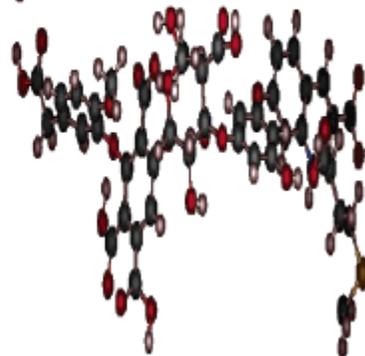
Chelsea soil humic acid
model # 9



Chelsea soil humic acid
model # 5



Chelsea soil humic acid
model # 8



Кинетическое моделирование

Входные параметры

- Исходные вещества
- Температура
- pH
- Влажность
- Освещенность
- Активность растворенного кислорода
- Биологическая активность

Выходные значения

- Средние значения физико-химических параметров, их зависимость от времени:
 - Средние молекулярные массы
 - Заряд
 - Ароматичность
 - Элементный состав

Для отдельных молекул:

- Элементный состав
- Структурная информация (содержание функциональных групп)

Моделируемые реакции

- Расщепление
 - Гидролиз сложных эфиров
 - Гидролиз амидов
- Модификация
 - Гидратация алкенов
 - Дегидратация спиртов
 - Слабое окисление двойных связей (до 1,2-диолов)
 - Сильное окисление двойных связей (расщепление молекул или циклов с образованием альдегидов или кетонов)
- Окисление спиртов (до альдегидов или кетонов)
- Окисление альдегидов (до карбоновых кислот)
- Декарбоксилирование карбоновых кислот
- Биоразложение (полное удаление молекулы)
- Сложноэфирная конденсация
- Альдольная конденсация

Базовые принципы статистического моделирования

- Рассматривается процесс гумификации в равновесной системе. Скорость, с которой органическое вещество поступает на вход системы, равна скорости выхода веществ из системы. Интенсивные и экстенсивные параметры системы не зависят от времени.
- Предполагается, что все органическое вещество в системе, включая поступающие в систему исходные вещества, может быть разбито на элементарные звенья.
- Каждое звено находится в квазистационарном состоянии, которое не зависит ни от размера цепи, ни от расположения данного звена.

Моделирование

- Предположение о том, что звенья цепи независимы и находятся в квазистационарном состоянии, позволяет упростить моделирование, считая, что сумма скоростей всех возможных процессов, приводящих к образованию цепей длины L , равна сумме скоростей всех возможных процессов распада цепей такой длины. В этом случае термодинамические константы скорости заменяются условными константами, учитывающими долю равновесную активных звеньев.

$$\forall l : v_{f,l} = v_{d,l} \qquad \forall i \exists \alpha_i \in [0,1] : \forall t : \alpha_i = \frac{[A_i^*]}{[A]}$$

$$v_r = \sum_i k_i^T [A_i^*] \qquad v_r = k[A], \quad k = \sum_i k_i^T \alpha_i$$

- Модель входа системы – смесь лигнина и целлюлозы с гауссовой формой зависимости доли молекул на входе от их длины.

$$v_{in,l} = \frac{k_{g,1}}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} e^{-\frac{(M,l-\mu,1)^2}{2\sigma_1^2}} + \frac{k_{g,2}}{\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} e^{-\frac{(M,l-\mu,2)^2}{2\sigma_2^2}}$$

Классификация процессов

1. Процессы, влияющие только на состояние отдельных звеньев.
 - С учетом сделанных допущений могут не учитываться при приближенном расчете ММР.
2. Процессы случайного разрыва цепи.
 - Реакции гидролиза, окислительного расщепления двойных связей и т.п.
 - В результате элементарного акта образуются две укороченные цепи.
 - Разделение происходит по случайной границе между звеньями.
3. Последовательное сокращение цепи.
 - Отделение и вывод из системы крайнего звена цепи.
4. Биоразложение.
 - Полный вывод из системы цепей, удовлетворяющих определенному признаку (например, диапазону значений молекулярной массы – Cabaniss).
5. Процессы случайного синтеза.
 - Этерификация, конденсация и т.п.
 - В результате элементарного акта из двух цепей случайной длины образуется одна цепь, длина которой равна суммарной длине исходных цепей.

Процессы случайного разрыва цепи

- Гидролиз сложных эфиров
- Глубокое окисление двойных связей

$$v_{f,l} = 2k_s \sum_{i=l+1}^{\infty} [A_i]$$

$$v_{d,l} = k_s (l-1) [A_l]$$

k_s – обобщенная константа скорости случайного разрыва цепи

l – длина текущей цепи, в звеньях

A_i – равновесная концентрация цепей длины i

$$[A_l] = \frac{6}{l^3 - l}, \quad l \geq 2$$

Процессы последовательного сокращения цепи

$$v_{f,l} = k_r [A_{l+1}]$$

$$v_{d,l} = k_r [A_l]$$

k_r – обобщенная константа скорости последовательного сокращения цепи

l – длина текущей цепи, в звеньях

A_l – равновесная концентрация цепей длины l

$$\forall l : [A_l] = \text{const}$$

Биоразложение

Моделирование по Кабаниссу:

$$v_{d,l} = 0, M_l \geq 1000$$

$$v_{d,l} = \frac{1000 - M_l}{1000} k_b [A_l], M_l < 1000$$

$$k'_{b,l} = \frac{v_{d,l}}{[A_l]}$$

k_b – обобщенная предельная константа скорости биоразложения

l – длина текущей цепи, в звеньях

A_l – равновесная концентрация цепей длины l

M_l – молекулярная масса цепи длины l

$k'_{b,l}$ – константа скорости биоразложения цепи длины l

Процессы случайного синтеза

- Сложноэфирная конденсация
- Альдольная конденсация

$$v_{f,l} = k_c \sum_{i=1}^{l/2} [A_i][A_{l-i}]$$

$$v_{d,l} = k_c [A_l] \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq l}}^{\infty} [A_i]$$

k_c – обобщенная константа скорости случайного синтеза

l – длина текущей цепи, в звеньях

A_l – равновесная концентрация цепей длины l

M_l – молекулярная масса цепи длины l

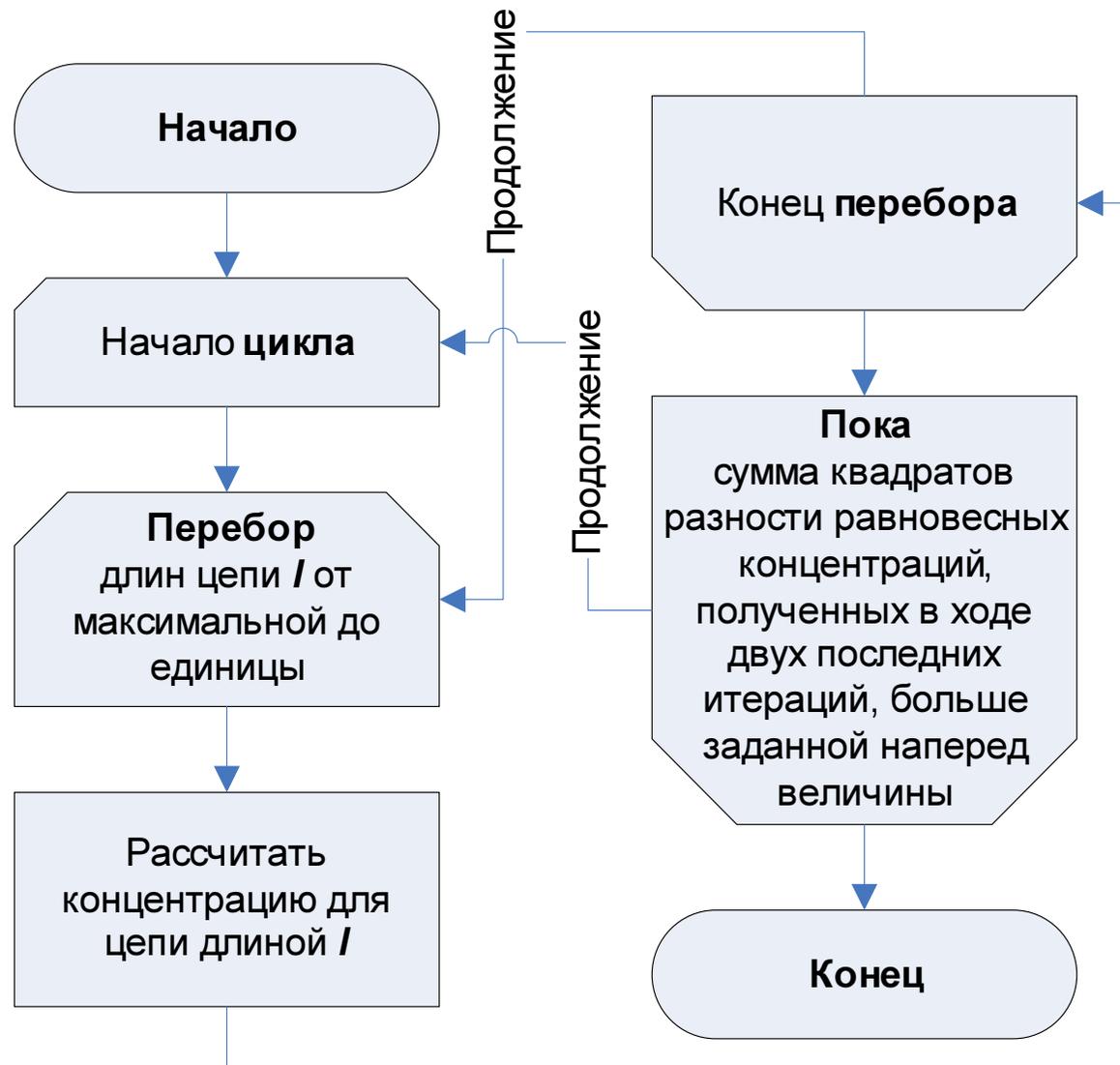
Обобщенная модель

$$2k_s \sum_{i=l+1}^{\infty} [A_i] + k_r [A_{l+1}] + k_c \sum_{i=1}^{l/2} [A_i] [A_{l-i}] + v_{in,l} =$$

$$= k_s (l-1) [A_l] + k_r [A_l] + k_c [A_l] \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq l}}^{\infty} [A_i] + k'_{b,l} [A_l]$$

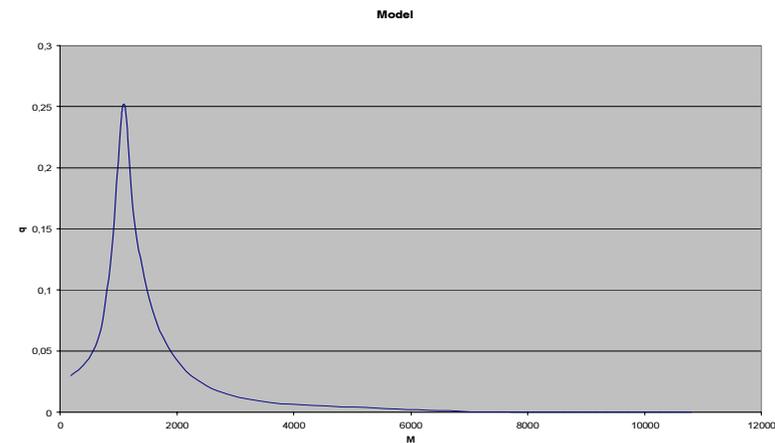
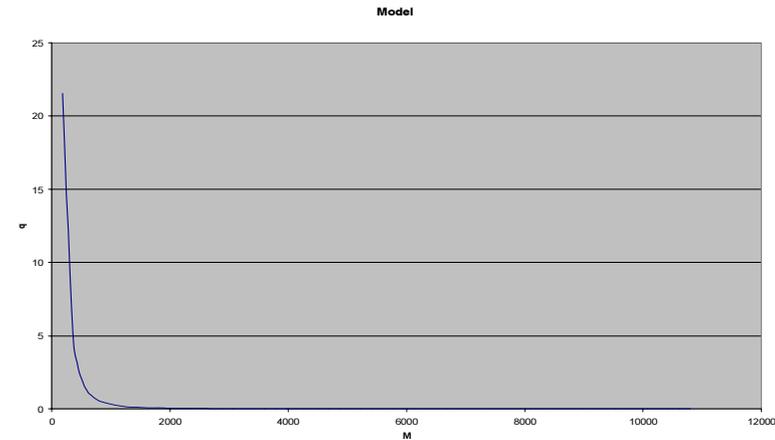
$$[A_l] = \frac{2 \sum_{i=l+1}^{\infty} [A_i] + \frac{k_r}{k_s} [A_{l+1}] + \frac{k_c}{k_s} \sum_{i=1}^{l/2} [A_i] [A_{l-i}] + \frac{v_{in,l}}{k_s}}{l-1 + \frac{k_r}{k_s} + \frac{k_c}{k_s} \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq l}}^{\infty} [A_i] + \frac{k'_{b,l}}{k_s}}$$

Алгоритм расчета



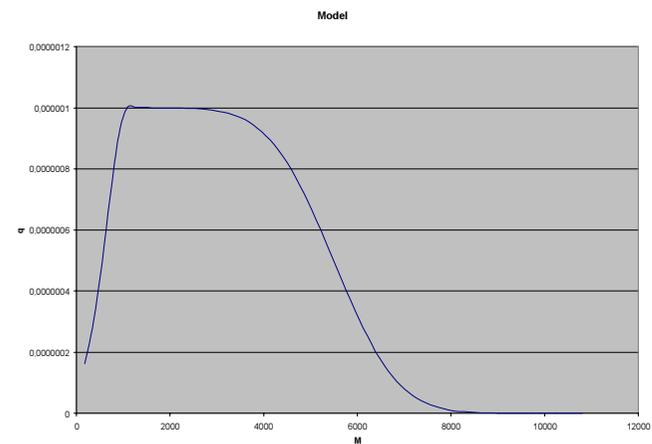
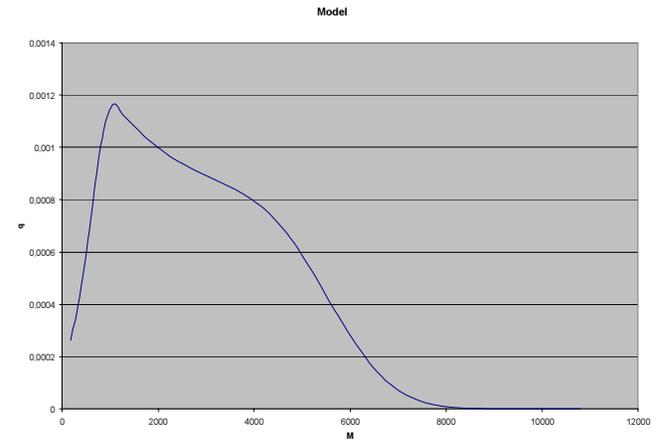
Модельные кривые ММР

- Процессы случайного распада цепи и случайного синтеза описываются общей зависимостью третьей степени (диаграмма вверху).
- Основная причина наличия спада в области низких молекулярных на кривой ММР – процессы биоразложения, точное моделирование которых затруднительно (диаграмма внизу, моделирование биоразложения по Кабаниссу).



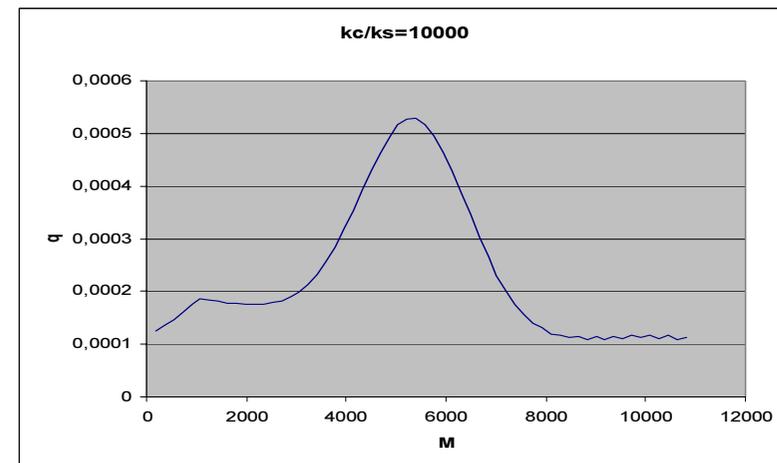
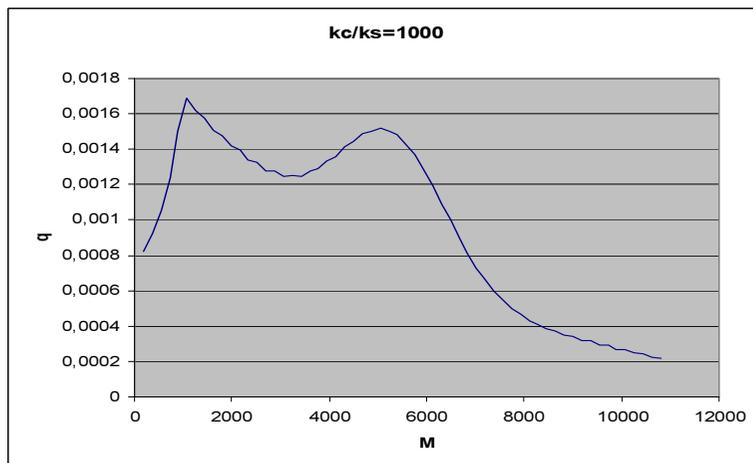
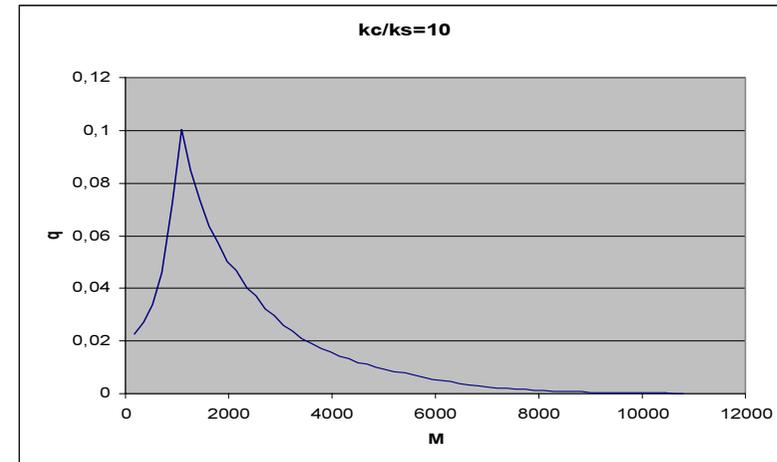
Последовательное сокращение или случайный распад?

- Повышение вклада процессов последовательного сокращения цепи и затруднение случайного распада приводит к более равномерному ММР.



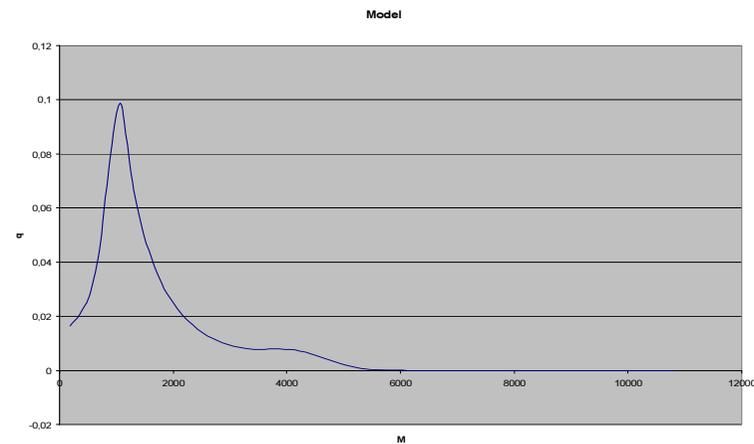
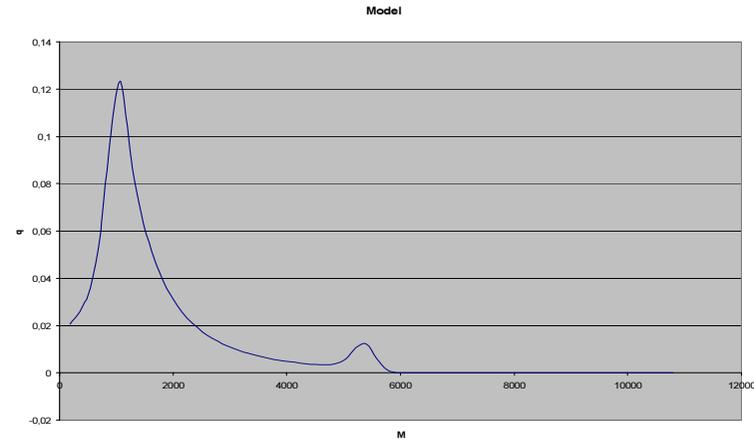
Учет случайного синтеза

Процессы случайного синтеза приводят к снижению крутизны падения кривой ММР при движении в область высоких значений ММ. Рост вклада этих процессов может привести к появлению новых пиков.



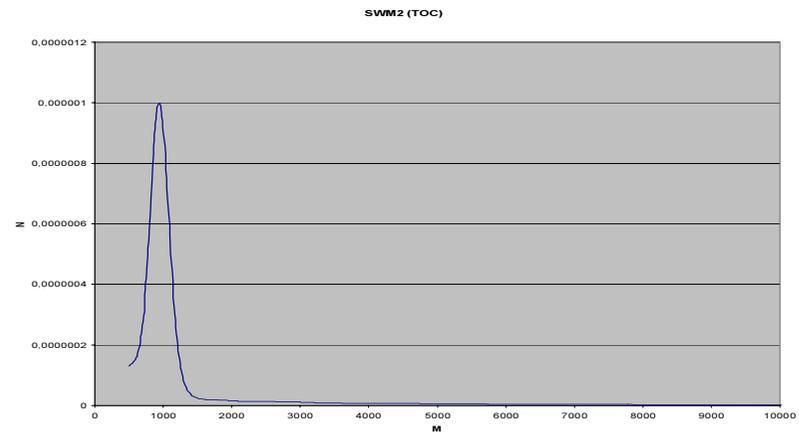
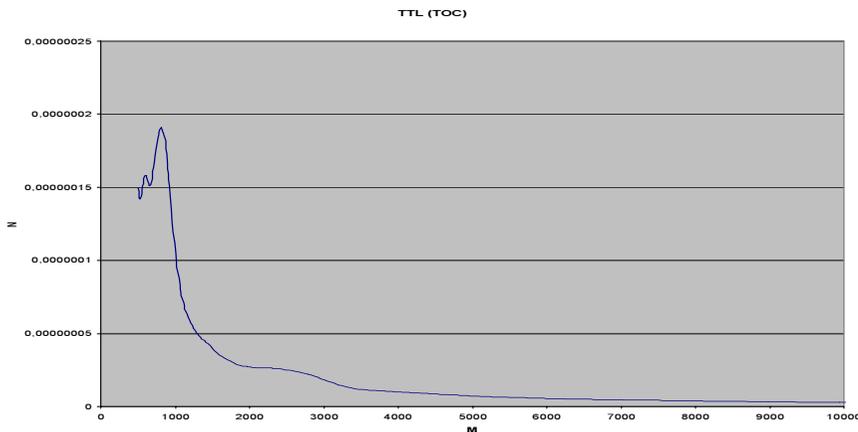
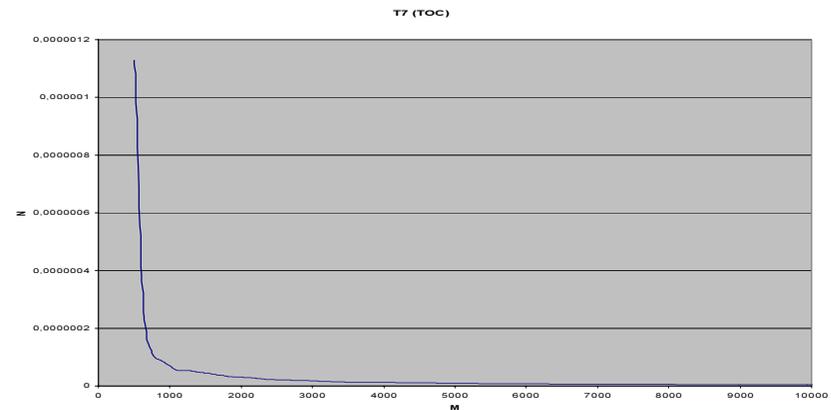
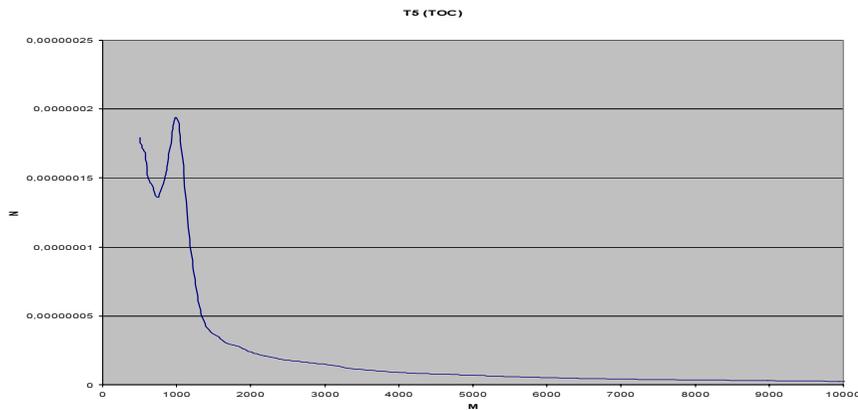
Влияние входного ММР

- Параметры ММР входных веществ влияют на форму выходного ММР и могут приводить к появлению дополнительных пиков или точек перегиба.



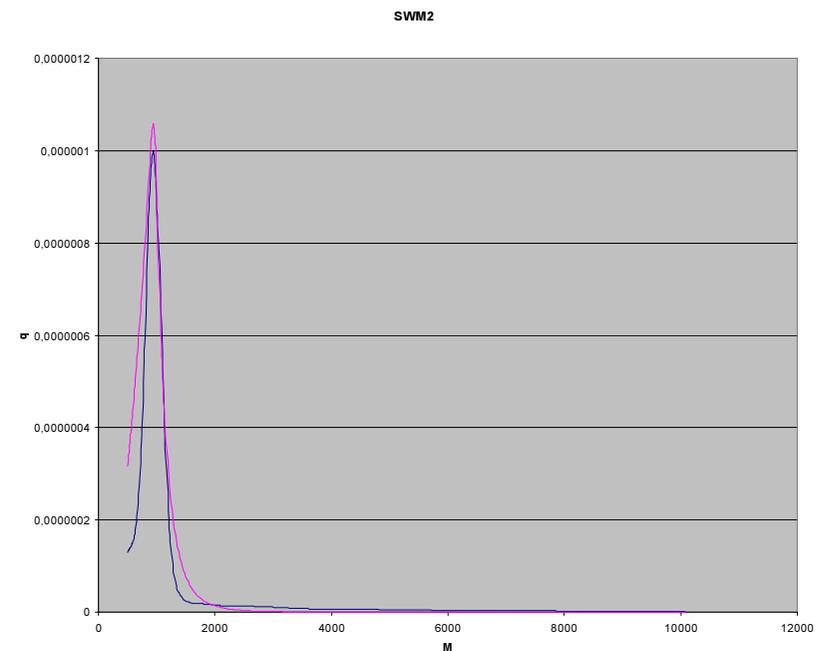
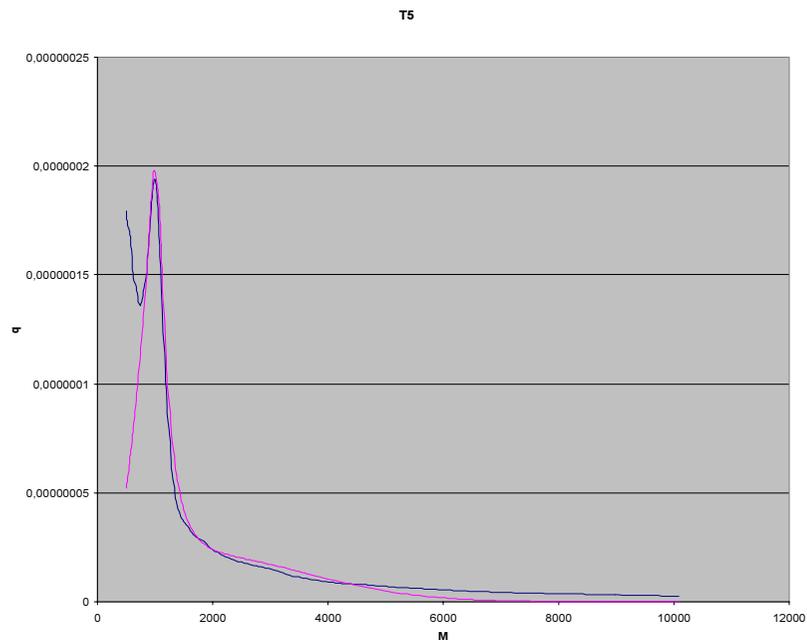
Гель-хроматограммы

- По данным гель-хроматографии, MMP гумусовых веществ часто имеет сложную структуру в области низких значений молекулярных масс.
- На диаграммах приведены рассчитанные с помощью GelTreat MMP препаратов T5, T7, TTL, SWM2 в диапазоне 0,500-10 кДа, детектирование по ТОС.



Сравнение модельного и экспериментального ММР

- На диаграммах вместе с ММР препаратов Т5 и SWM2 (синим) представлены соответствующие модельные ММР (сиреневым), полученные путем подбора параметров модели.



Выводы

- Кривые ММР, рассчитываемые по данным гель-хроматографии, могут быть описаны в рамках предложенной модели в диапазоне ММ 1-5 кДа.
- Расширение диапазона в область низких ММ затруднительно из-за отсутствия адекватной модели процессов биоразложения и возможного присутствия посторонних низкомолекулярных соединений.

Что дальше?

- Создание ПО, позволяющего устойчиво описывать получаемые по результатам гель-хроматографии ММР набором параметров модели.
- Классификация ГВ по этим параметрам.
 - может быть информативнее классификации по дескрипторам, непосредственно рассчитываемым из гель-хроматограмм, поскольку параметры модели имеют конкретный физический смысл
- Поиск другой полезной информации, которая может быть извлечена из модели.
- Сопоставление с результатами гель-хроматографии с детектированием по УФ