

**І.В. АЛЕКСЄЄВА, О.П. ЗІНЬКЕВИЧ, Р.К. КЛИМЕНКО, Т.Т. МИХАЙЛЕНКО, О.Д. НЕДАШКІВСЬКА**  
**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГІДРОЛІЗУ**

**Вступ**

Хімічні процеси в харчовій промисловості відбуваються при очищенні соків; освітленні цукрових сиропів, вина, соків; гідрогенізації жирів; рафінуванні рослинної олії; гідролізі крохмалів; очищенні стічних вод тощо. Хімічна кінетика вивчає закономірності протікання хімічних процесів з часом та вплив різних умов на хімічні перетворення. Застосування методів математичного моделювання та їх аналіз значно полегшує і прискорює вивчення кінетики хімічних процесів. Математичне моделювання та оптимізація технологічних процесів досить розвинена в хімічній технології. Про це свідчать численні публікації, наприклад, [1–5].

Механізм же ферментативних реакцій набагато складніший, а тому складання ефективних математичних моделей цих процесів та їх дослідження є актуальним, хоча і пов'язано з певними труднощами. Вірно вибрана і достатньо точна математична модель є надійним інструментом для оптимізації технологічних процесів. Для постановки і розв'язання задачі оптимізації у кожному конкретному випадку, крім математичної моделі об'єкту та критерію оптимальності, важливе значення має розробка алгоритму розв'язання та аналізу математичної моделі.

В даній роботі розглядаються математичні моделі процесів хімічного та ферментативного гідролізу, алгоритми їх розв'язання і досліджуються розв'язки з точки зору їх оптимальності.

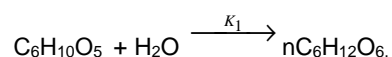
**1. Математична модель процесу гідролізу целюлози**

В [7] наводиться математична модель кінетики процесу гідролізу целюлози. Основною метою дослідження вказаного процесу є визначення його тривалості для встановлення максимально можливої концентрації глюкози, тобто моменту отримання біологічно доброякісного розчину, який містить цукор для утворення з нього біомаси. У процесі гідролізу целюлози утворюються також інгібітори – речовини, що сповільнюють процес утворення продукту – глюкози. Тому дуже важливо встановити час, коли в розчині накопичиться максимальна кількість простих цукрів.

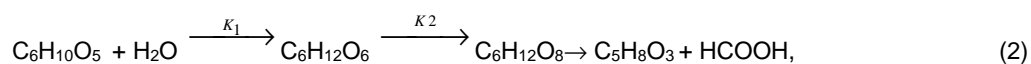
Для складання математичної моделі процесу скористаємося законом формальної хімічної кінетики, розглянувши рівняння [7]



Оскільки степінь полімеризації дуже велика і для целюлози складає 1500–10000 одиниць, то будемо вважати, що  $(n-1) \approx n$ . У цьому випадку рівняння (1) можна записати у вигляді



Одночасно з перетворенням целюлози відбувається реакція розпаду моносахаридів, що приводить до утворення інгібітора – оксиметилфурфуролу. Таким чином, у загальному випадку процес утворення глюкози у процесі гідролізу целюлози проходить за такою схемою:



де  $k_1, k_2$  – сталі швидкості гідролізу целюлози та розпаду глюкози відповідно.

Отже, у даному випадку маємо послідовну реакцію першого порядку, хоча і біомолекулярну (концентрація води дорівнює нулю), за типом:

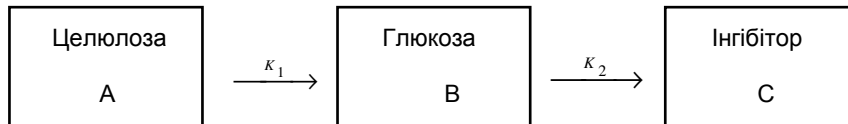


Рис. 1. Схема процесу гідролізу целюлози

В диференціальній формі кінетичні рівняння цього процесу мають вигляд

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \end{array} \right. \text{ або } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dG_A}{dt} = -k_1 G_A \\ \frac{dG_B}{dt} = k_1 G_A - k_2 G_B, \\ \frac{dG_C}{dt} = k_2 G_B \end{array} \right. \quad (3)$$

де  $C_A, C_B, C_C$  – концентрації субстрату, продукту та інгібітора (в молекулярних долях або %);  $G_A, G_B, G_C$  – маса компонентів А, В, С (кг).

Таким чином, загальний процес гідролізу целюлози описується системою трьох звичайних диференціальних рівнянь першого порядку.

Цю систему за відомих початкових умов можна розв'язати в загальному вигляді.

Нехай в початковий момент, тобто при  $t = 0$ , кількість целюлози дорівнює  $G_{A_0}$ , глюкози  $G_{B_0} = 0$ , а оксиметилфурфуролу –  $G_{C_0} = 0$ .

Враховуючи, що перше рівняння можна розв'язати окремо, відокремивши змінні, знаходимо його загальний розв'язок  $G_A(t) = C e^{-k_1 t}$ , який вказує на те, як зменшується кількість целюлози в залежності від часу.

Використаємо початкову умову  $G_A(t) = G_{A_0}$ , знаходимо частинний розв'язок:

$$G_A(t) = G_{A_0} e^{-k_1 t}. \quad (4)$$

Підставимо (4) у друге рівняння:

$$\frac{dG_B}{dt} = k_1 G_{A_0} e^{-k_1 t} - k_2 G_B.$$

Привівши його до вигляду

$$\frac{dG_B}{dt} + k_2 G_B = k_1 G_{A_0} e^{-k_1 t},$$

переконуємося, що це лінійне диференціальне рівняння першого порядку.

Розв'язавши це рівняння, знаходимо його загальний розв'язок:

$$G_B(t) = \frac{k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C e^{-k_2 t},$$

а далі, з урахуванням початкової умови  $G_{B_0} = 0$ , частинний розв'язок:

$$G_B(t) = \frac{k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (5)$$

який характеризує закон утворення глюкози в залежності від часу.

Закон утворення з глюкози інгібітора-оксиметилфурфуролу отримаємо, розв'язавши третє рівняння системи (3) і підставивши у нього  $G_{B_0}(t)$  з рівності (5).

Загальний розв'язок отриманого рівняння має вигляд

$$G_C(t) = \frac{k_2 k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} \left( \frac{1}{k_2} e^{-k_1 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_2 t} \right) + C,$$

а підставивши початкову умову  $G_{C_0}(0) = 0$ , знайдемо частинний розв'язок:

$$G_C(t) = \frac{k_2 k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} \left( \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right) + G_{A_0}. \quad (6)$$

Дослідимо розв'язки  $G_A(t)$ ,  $G_B(t)$  та  $G_C(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_A(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} A_0 e^{-k_1 t} = 0;$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_B(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 0;$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} G_C(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{k_2 k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} \left( \frac{1}{k_2} e^{-k_2 t} - \frac{1}{k_1} e^{-k_1 t} \right) + G_{A_0} \right) = G_{A_0}.$$

Отже, ці дослідження показують, що асимптотично у процесі гідролізу целюлози концентрація інгібітора з часом збільшується, а тому дуже важливо в реальному процесі встановити час, коли в розчині буде максимальна концентрація глюкози. Дослідимо  $G_B(t)$  з рівності (5) на екстремум. Покладемо  $\frac{dG_B}{dt} = 0$ . З рівності

$$k_1 G_{A_0} e^{-k_1 t} - \frac{k_2 k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 0$$

знайдемо  $t = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}$ , а далі, підставивши його в (5), знайдемо

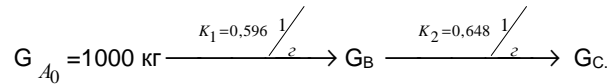
$$G_{B \max} = \frac{k_1 G_{A_0}}{k_2 - k_1} \left( \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} - \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \right).$$

Розглянемо приклад розрахунку оптимального часу реакції і обчислимо максимальну кількість глюкози.

**Приклад.** При густині загрузки  $135 \text{ кг/м}^3$  абсолютно сухих речовин в апараті об'ємом  $18 \text{ м}^3$  процес гідролізу ведуть при температурі  $168^\circ\text{C}$  і концентрації кисню  $1\%$ .

**Розв'язання.** Кількість речовини, що вміщається в апарат, складає  $18 \cdot 135 = 2430$  (кг), а кількість целюлози ( $40\%$  маси)  $-2430 \cdot 0,4 \approx 1000$  (кг). В початковий момент (при  $(t = 0)$ ) кількість целюлози дорівнює  $1000$  кг ( $G_{A_0} = 1000$ ), глюкози  $G_{B_0} = 0$ , а оксиметилфурфуролу  $- G_{C_0} = 0$ . З відповідних таблиць [7] при заданому режимі гідролізу целюлози сталі швидкості гідролізу і розкладу моносахаридів дорівнюють відповідно  $k_1 = 0,596 \frac{1}{\text{год}}$ ,  $k_2 = 0,648 \frac{1}{\text{год}}$ .

Тобто, реакція відбувається за схемою



Тоді даний процес, згідно з рівностями (3), описується системою диференціальних рівнянь першого порядку з заданими початковими умовами (задачею Коші):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dG_A}{dt} = -0,596G_A \\ \frac{dG_B}{dt} = 0,596G_A - 0,648G_B \\ \frac{dG_C}{dt} = 0,648G_B \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} G_A /_{t=0} = G_{A_0} = 1000 \\ G_B /_{t=0} = G_{B_0} = 0 \\ G_C /_{t=0} = G_{C_0} = 0. \end{array} \quad (7)$$

Розв'язавши задачу Коші (7), знаходимо її розв'язок за формулами (4) – (6).

$$\left\{ \begin{array}{l} G_A(t) = 1000 e^{-k_1 t}, \\ G_B(t) = 11461,538(e^{-0,596t} - e^{-0,648t}), \\ G_C(t) = 1000 + 11437,69 e^{-0,648t} - 12477,48 e^{-0,596t}. \end{array} \right. \quad (8)$$

Тепер знайдемо  $G_{B \max}$  з умови  $\frac{dG_B}{dt} = 0$ . Розв'язавши відповідне рівняння  $596e^{-0,596t} - 0,648(11461,5398e^{-0,596t} - 11461,5398e^{-0,648t}) = 0$ , знайдемо  $t \approx 1,6$  год.

Отже, після 1,6 год. (1 год. 36 хв.) від початку гідролізу концентрація глюкози буде максимальною. Знайдемо її.

$$G_{B \max} = G_B(1,6) \approx 352,6 \text{ (кг)}.$$

В [7] при наближеному розв'язанні задачі знайдено  $t=2$  год, а  $G_B=340$  (кг).

Побудуємо графіки розв'язків  $G_A(t)$ ,  $G_B(t)$ ,  $G_C(t)$  з урахуванням їх асимптотичних наближень. Для цього складемо таблицю значень цих розв'язків.

Таблиця 1. Результати обчислень значень розв'язків

t \ Ф-ція	0	1	1,6	2	3	4	5	10
$G_A(t)$	1000	551	385,3	303,6	167,3	92,18	50,8	2,58
$G_B(t)$	0	321	352,6	343,7	277	198,4	133,3	12
$G_C(t)$	0	129	262	352,7	555,7	709,4	815,9	985,54

Представимо графік зміни концентрації речовин в залежності від часу (рис. 2).

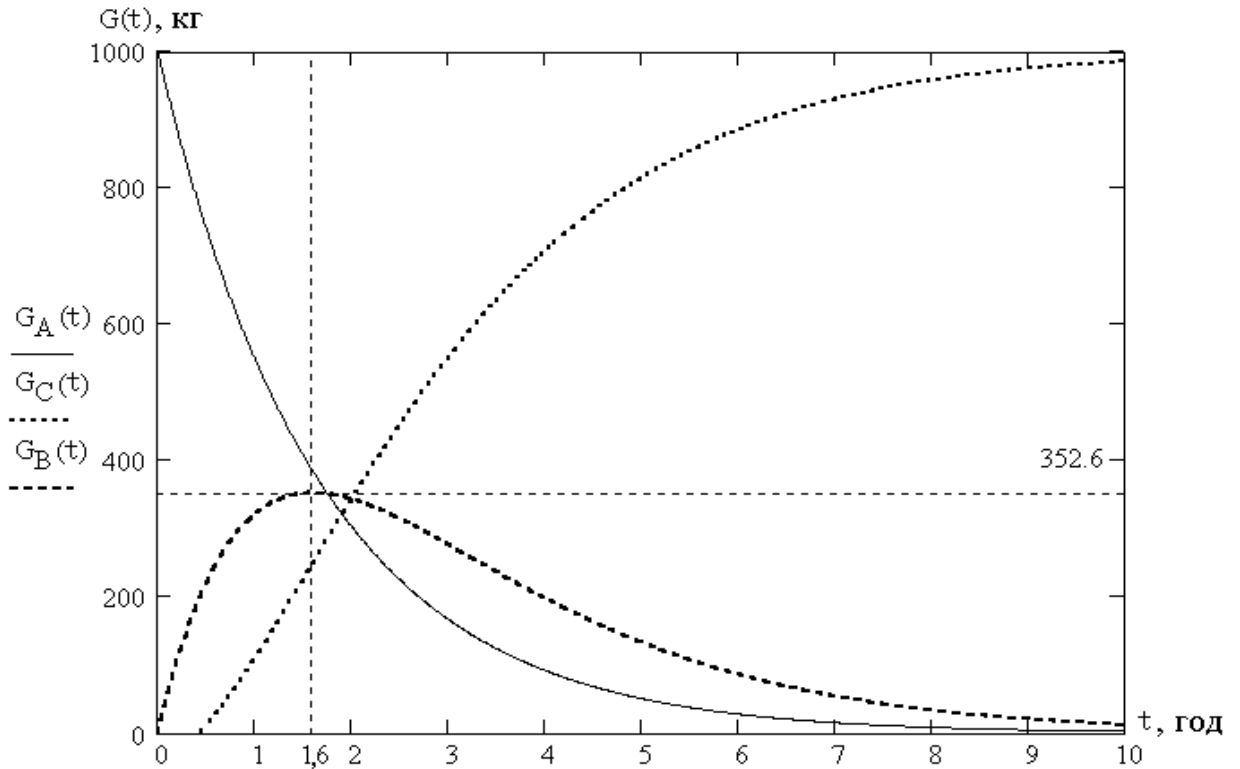


Рис. 2. Зміна концентрацій речовин у процесі гідролізу

## 2. Гідроліз крохмалю при зацукрюванні

При зацукрюванні крохмального середовища не можна розглядати процес як реакцію одного фермента з одним субстратом. В [6] розглядається процес перетворення деякого полісубстрату в цукор-глюкозу під дією двох ферментів:  $\alpha$ - та глюкоамілази.

Нехай вихідний полісубстрат складається з молекул крохмалю (амілази і амілопектину) і високомолекулярних декстринів з загальною концентрацією  $z$ . В цих молекулах існує певна кількість  $\alpha$ -зв'язків, число яких в одиниці об'єму реагентів позначимо  $z_1$ . Під дією ферменту  $\alpha$ -амілази утворюються молекули глюкози (її концентрація  $S$ ) і граничних декстринів (їх концентрація  $z_D$ ). Крім того, у процесі гідролізу утворюється інгібітор, який уповільнює процес утворення кінцевого продукту – глюкози.

Нехай  $k_1$  – стала швидкості реакції перетворення  $z_1 \rightarrow z$ ;  $k_2$  – стала швидкості реакції під дією  $\gamma$ -амілази;  $k_3$  – стала швидкості накопичення інгібітора.

Тоді процес утворення  $z_1 \rightarrow z$  відбувається за законом кінетики без врахування інгібування, який можна задати рівнянням

$$\frac{dz_1}{dt} = -k_1 z_1. \quad (9)$$

Концентрація субстрату  $z$  змінюється під впливом двох процесів: збільшення його за рахунок перетворення  $z_1 \rightarrow z$  і зменшення за рахунок перетворення  $z \rightarrow z_D, S$ .

Диференціальні рівняння матеріального балансу для субстратів  $z$  та  $z_D$  запишемо у вигляді [6]

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{dz_1}{dt} - m_1 \int_0^t z_1 dt - n_1 \int_0^t s dt ; \quad (10)$$

$$\frac{dz_D}{dt} = m_2 \int_0^t z_1 dt - n_2 \int_0^t s dt - k_2 z_D , \quad (11)$$

де  $m_i (i = \overline{1,2})$  – середнє число  $\alpha$ -зв'язків у молекулах субстратів  $z_1$  та  $z$  відповідно, а  $n_i (i = \overline{1,2})$  – середнє число глюкозних одиниць у молекулах  $z_1$  та  $z$ .

Нарешті, для кінцевого продукту реакції – глюкози рівняння має вигляд

$$\frac{ds}{dt} = k_2(z + z_D) - k_3 s . \quad (12)$$

Рівняння (9)–(12) утворюють систему інтегродиференціальних рівнянь, які є математичною моделлю процесу гідролізу крохмалю під дією ферментів.

Для розв'язання даної системи необхідно задати початкові умови при  $t=0$ . Нехай  $z_1(0)=z_{10}$ . Тоді, розв'язавши рівняння (9), запишемо його розв'язок у вигляді рівності

$$z_1(t) = z_{10} e^{-k_1 t} . \quad (13)$$

З урахуванням цієї рівності система (10) – (12) матиме вигляд

$$\begin{cases} \frac{dz}{dt} = k_1 z_{10} e^{-k_1 t} + \frac{m_1}{k_1} z_{10} (e^{-k_1 t} - 1) - n_1 \int_0^t s dt \\ \frac{dz_D}{dt} = -\frac{m_2}{k_1} z_{10} (e^{-k_1 t} - 1) - n_2 \int_0^t s dt - k_2 z_D . \\ \frac{ds}{dt} = k_2 z + k_2 z_D - k_3 s \end{cases} \quad (14)$$

Шляхом диференціювання останнього рівняння чотири рази, зводимо систему рівнянь (14) до одного лінійного диференціального рівняння четвертого порядку зі сталими коефіцієнтами:

$$\frac{d^4 s}{dt^4} + a_3 \frac{d^3 s}{dt^3} + a_2 \frac{d^2 s}{dt^2} + a_1 \frac{ds}{dt} + a_0 s = b e^{-k_1 t} , \quad (15)$$

де  $a_0 = k_2^2 n_1$ ,  $a_1 = k_2(n_1 + n_2)$ ,  $a_2 = k_1 k_3$ ,  $a_3 = k_2 + k_3$ ,  $b = \left( k_2 k_1 + \frac{k_2}{k_1} m_1 + m_2 - m_1 - k_1 \right)$ , яке, з

урахуванням початкових умов, можна розв'язати наближено, наприклад, методом степеневих рядів.

З іншого боку, позначивши  $\int_0^t s dt = y$ , приходимо до системи диференціальних рівнянь першого порядку:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dz}{dt} = \left( k_1 + \frac{m_1}{k_1} \right) z_{10} e^{-k_1 t} - n_1 y - \frac{m_1}{k_1} z_{10} \\ \frac{dz_D}{dt} = -\frac{m_2}{k_1} z_{10} e^{-k_1 t} - n_2 y - k_2 z_D + \frac{m_2}{k_1} z_{10} \\ \frac{ds}{dt} = k_2 z + k_2 z_D - k_3 s \\ \frac{dy}{dt} = s \end{array} \right. , \quad (15)$$

яку за відомих початкових умов можна розв'язати, наприклад, методом Рунге-Кутта [9]. Ця система за початкових умов  $z(0) = z_0$ ,  $z_D(0) = S(0) = y(0) = 0$  розв'язана методом Рунге-Кутта на відрізку  $t \in [0, 36]$  з кроком  $h = 4$ . Результати обчислень близькі до експериментальних даних, наведених в [10]. Складена таблиця методу Рунге-Кутта для розв'язку даної задачі з параметрами  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $z_0$ ,  $z_{10}$  може бути використана для розв'язання аналогічних задач з іншими параметрами.

Очевидно, час, за який можна отримати найбільшу концентрацію глюкози при гідролізі крохмалю, можна знайти з рівності  $k_2 z + k_2 z_D = k_3 S$ .

Зауважимо, що для розв'язання системи (16) можна застосувати двосторонні методи Рунге-Кутта, якщо малий проміжок інтегрування. В інших випадках варто використовувати двосторонні методи інтегрування [11]. Це дозволить отримати чисельний розв'язок системи з гарантованою точністю і вказати відповідну оцінку похибки розв'язку.

## Висновки

У роботі розглянуто дві математичні моделі гідролізу крохмалю, приведено методи їх розв'язання (точні і наближені), рівності, з яких визначається час максимального накопичення продукту гідролізу – глюкози. Розв'язання ілюструється прикладами, що узгоджуються з відповідними даними експериментів у [6], [10].

1. Запропоновані алгоритми дозволяють отримати розв'язки математичних моделей у вигляді аналітичних виразів, до яких можна застосувати методи математичного аналізу для оптимізації отриманих розв'язків.
2. Застосування наближених методів дозволяє знаходити розв'язки з використанням ЕОМ і допускає варіації різних параметрів моделей практично без додаткових затрат.
3. Запропоновані алгоритми можна застосовувати для аналізу більш складних математичних моделей нестационарних процесів культивування популяцій мікроорганізмів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Безденежных А.А. Инженерные методы составления скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
2. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. – М.: Химия, 1975. – 575 с.
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 496 с.
4. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации сложных химико-технологических схем. – М.: Химия, 1970. – 328 с.
5. Ровинский Л.А., Яровенко В.Л. Математическое описание кинетики ферментативного гидролиза и непрерывного культивирования микроорганизмов // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1974. – № 3. – С. 20 – 22.
6. Яровенко В.Л., Ровинский Л.А. Моделирование и оптимизация микробиологических процессов спиртового производства. – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 247 с.
7. Остапчук Н.В. Основи математичного моделювання харчових виробництв: Навчальний посібник для вузів. – К.: Вища школа, 1981. – 304 с.
8. Дубовик В.П., Юрик І.І. Вища математика: Навчальний посібник. – К.: Вища школа, 1993. – 648 с.
9. Копченова Н.В., Марон И.А. Вычислительная математика в примерах и задачах. – М.: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1972. – 368 с.
10. Нахманович Б.М., Яровенко В.Л., Левчик А.П. Кинетика осахаривания и непрерывного спиртового брожения крахмалистых сред // Ферментативная и спиртовая промышленность. – 1972. – № 2. – С. 9 – 12.
11. Калайда А.Ф., Клименко Р.К., Алексеева И.В. Двусторонние формулы численного дифференцирования для производных первого и второго порядков // Математичні машини і системи. – 2000. – № 2, 3. – С. 120 – 124.