

УДК 665:664.3:577.152.311

Некрасов П.О.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЕТАНОЛОМ

Вступ. Однією із актуальних соціальних проблем нашого часу є розроблення нових вітчизняних технологій харчових продуктів функціонального призначення, спрямованих на захист та збереження здоров'я людини. Сучасний науковий досвід у сфері функціонального харчування свідчить про те, що регулярне вживання людиною у їжу сполук, які знижують рівень нейтрального жиру в крові, запобігає виникненню хвороб, пов'язаних з атеросклерозом: ішемічної хвороби серця, інфаркту міокарда, гіперліпідемії та ожирінню [1–3]. У зв'язку з цим актуальним напрямком розвитку харчовій галузі є виробництво структурованих ліпідів, що мають у своєму складі ацили середньоланцюгових насичених та ω -3 і ω -6 поліненасичених кислот [4–9].

Раніше проведеними нами дослідженнями доведено, що інноваційною, енергозберігаючою та екологічнобезпечною технологією виробництва структурованих ліпідів є ферментативна трансетерифікація жирів з підвищеним вмістом довголанцюгових поліненасичених жирних кислот та етилових ефірів середньоланцюгових жирних кислот [10].

В свою чергу, встановлено, що одержання етилових ефірів середньоланцюгових жирних кислот раціонально здійснювати шляхом біокаталітичної етерифікації етилового спирту та відповідних кислот. Перебіг вказаного процесу визначається чотирма основними факторами: співвідношенням вихідних субстратів, кількістю ферменту, температурою та часом. При цьому знижений вміст етанолу призводить до низького ступеня перетворення вихідних субстратів, а надлишок – до сповільнення процесу, обумовлене інгібуванням біокаталізатора етиловим спиртом. Крім того, враховуючи відносно високу вартість ферментного препарату, бажано мінімізувати його кількість у реакційній суміші, забезпечуючи при цьому протікання ферментативного процесу з максимальним виходом продуктів реакцій. Вказаний процес є ендотермічним, тобто вимагає підведення тепла. У той же час значне підвищення температури спричиняє інактивацію фермента внаслідок його теплової денатурації. Слід зазначити, що оптимум часу протікання ферментативної етерифікації обумовлюється з однієї сторони забезпеченням максимально можливого в заданих умовах ступеня перетворення вихідних субстратів, з іншого боку – мінімізацією утворення побічних речовин та економічною доцільністю.

Мета досліджень. Мета даної роботи полягала у встановленні оптимальних параметрів ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом з використанням як критерію оптимізації максимального виходу цільового продукту. Оцінку вказаного критерію здійснювали за ступенем перетворення вихідної жирної кислоти (ЖК) в етиловий ефір (Еф).

Експериментальна частина. Модельні суміші складалися із середньоланцюгової (каприлової) жирної кислоти та етанолу (Ет) у мольних співвідношеннях від 1 : 1 до 1 : 5. Реакції каталізували за допомогою ферментного препарату Novozym 435 («Novozymes», Данія). Кількість біокаталізатора становила від 2 % до 20 % мас. по відношенню до маси реакційної суміші. Етерифікацію здійснювали при температурах від 30 °С до 70 °С при постійному перемішуванні. Час процесу варіювали від 60 до 360 хвилин. У визначені проміжки часу відбирались проби, в яких титруванням розчи-

ном луку з наступним розрахунком встановлювався ступінь перетворення каприлової кислоти у відповідний етиловий ефір (Еф). Дослідження виконували у 2-х паралелях.

Отримані експериментальні дані використовувалися в якості вихідних для моделювання та оптимізації параметрів процесу ферментативної етерифікації середньооланцюгових жирних кислот етанолом шляхом комбінування апаратів нейронних мереж і генетичних алгоритмів [11, 12]. Вказаний метод є одним з найбільш сучасних і найкращих математичних апаратів оптимізації складних багатопараметричних функціональних залежностей [13 – 15]. Програмну реалізацію математичного апарату було виконано у середовищі MATLAB 7 (The Mathworks, Inc.).

Попереднє моделювання процесу ферментативної етерифікації полягало у визначення структури нейронної мережі, яке виконувалося шляхом проведення ряду обчислювальних експериментів з різними параметрами топології – кількість шарів, кількість нейронів у шарі, активаційна функція та інші. У результаті для апроксимації експериментальних даних нами була побудована тришарова мережа прямої передачі сигналу з 5 і 7 нейронами в першому та другому (схованих) шарах відповідно, і 1 нейроном у третьому (вихідному) шарі. Структуру розробленої мережі представлено на рис. 1.

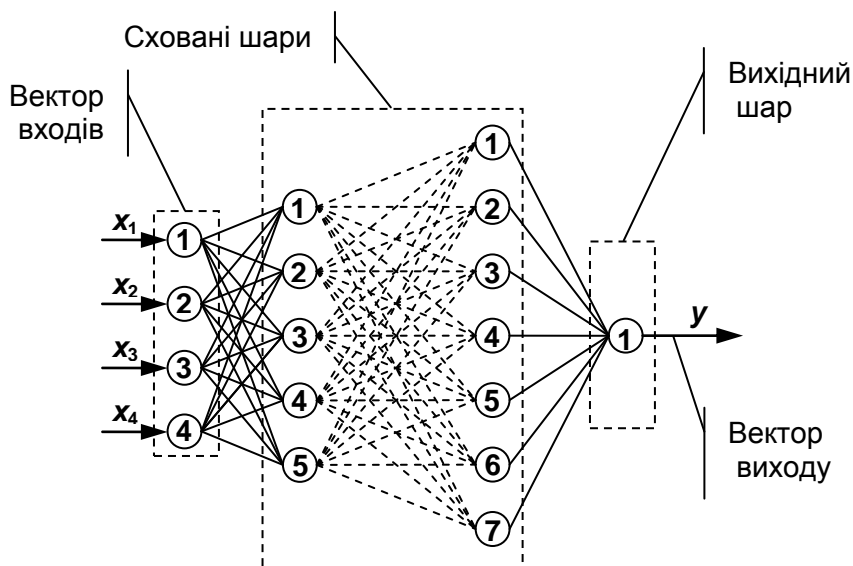


Рисунок 1 – Схема тришарової мережі прямої передачі сигналу, що використано для апроксимації експериментальних даних процесу ферментативної етерифікації

У якості функції активації схованих шарів і вихідного шару була обрана гіперболічна тангенціальна функція. Як функцію оцінки якості навчання був використаний комбінований критерій якості. У якості алгоритму адаптації та навчання – алгоритм Левенберга-Макркардта. Кількість епох навчання – 100. Точність – 0,0001.

Дані експериментів з ферментативної етерифікації використовувалися для тренування та верифікації штучної нейронної мережі. Обсяг навчальної та верифікаційної вибірок дорівнював відповідно 85 та 20 вимірювань. Їх структура та значення представлені відповідно в таблицях 1 і 2.

Дані, наведені в табл. 1 і 2, свідчать про адекватність нейронної мережі експериментальним даним. Середнє значення абсолютного відхилення модельних даних від експериментальних у навчальній вибірці склало 1,6 %, а у верифікаційній – 1,9 %.

Розроблена в результаті конструювання, навчання і верифікації багатопараметрична штучна нейронна мережа далі використовувалася для обчислення функції пристосова-

ності при оптимізації ферментативної етерифікації методом генетичних алгоритмів. Були задані наступні значення параметрів апарата генетичних алгоритмів: обсяг вибірки – 200, кількість елітних нащадків – 20, кількість поколінь – 50. У якості функцій мутації та схрещування використовувалися відповідно адаптивна і евристична функції.

Таблиця 1 – Фрагмент навчальної вибірки

ЖК:Ет	Кількість ферменту, % мас.	Температура, °С	Час, хв.	Ступінь перетворення ЖК в Еф, %		Абсолютне відхилення, %
				Експеримент	Модель	
x_1	x_2	x_3	x_4	y		
0,2	2	30	360	18,4	18,5	0,6
0,2	20	30	360	34,0	34,2	0,6
0,2	2	70	240	23,8	23,8	0,0
0,2	20	50	60	32,0	32,5	1,5
0,2	20	50	240	47,0	47,7	1,4
0,4	2	60	180	27,8	27,1	2,4
0,4	15	60	180	50,0	50,9	1,9
0,4	15	40	180	36,5	35,8	2,0
0,4	15	40	360	58,2	58,1	0,2
0,4	10	40	360	42,6	42,3	0,6
0,6	10	50	240	51,8	53,5	3,2
0,6	20	50	240	72,0	72,5	0,8
0,6	5	50	300	46,0	43,8	4,7
0,6	5	70	300	44,0	43,3	1,6
0,6	10	40	300	48,3	47,1	2,4
0,8	2	60	120	26,1	26,6	2,0
0,8	10	60	120	53,6	52,1	2,7
0,8	20	60	120	77,2	78,6	1,8
0,8	2	70	60	10,4	10,7	2,7
0,8	2	70	180	30,0	29,9	0,2
0,8	2	70	300	38,1	38,4	0,9
0,8	2	70	360	42,0	41,2	1,8
1	5	50	180	61,2	61,6	0,7
1	10	50	180	75,0	76,0	1,3
1	15	50	180	83,2	81,9	1,6
1	20	50	180	83,8	83,8	0,0
1	10	40	300	76,5	75,1	1,8
1	10	60	300	92,0	94,5	2,7
1	15	60	120	78,5	78,5	0,0
1	15	60	360	98,0	98,1	0,1

Таблиця 2 – Верифікаційна вибірка

ЖК:Ет	Кількість ферменту, % мас.	Температура, °С	Час, хв.	Ступінь перетворення ЖК в Еф, %		Абсолютне відхилення, %
				Експеримент	Модель	
x_1	x_2	x_3	x_4	у		
0,2	10	30	360	25,5	25,6	0,2
0,2	2	70	120	19,5	18,8	3,6
0,2	2	70	360	26,9	27,0	0,2
0,2	20	50	300	52,3	52,2	0,2
0,4	10	60	180	38,3	39,1	2,2
0,4	20	60	180	61,4	60,4	1,6
0,4	15	40	60	24,0	25,4	5,8
0,4	15	40	300	48,4	48,0	0,8
0,6	5	50	240	40,0	39,2	2,0
0,6	15	50	240	69,2	69,8	0,9
0,6	5	40	300	43,4	42,8	1,3
0,6	5	60	300	48,1	48,1	0,0
0,6	10	60	300	58,0	60,3	4,0
0,6	10	70	300	56,2	52,3	7,0
0,8	5	60	120	38,0	37,8	0,4
0,8	15	60	120	76,0	75,6	0,5
0,8	2	70	120	24,1	23,1	4,2
1	10	50	300	84,0	85,1	1,3
1	10	70	300	90,3	90,7	0,4
1	15	60	300	98,2	97,0	1,2

На рис. 2 представлені найкращі (максимальні) значення функції пристосованості на відповідному поколінні функціонування генетичних алгоритмів.

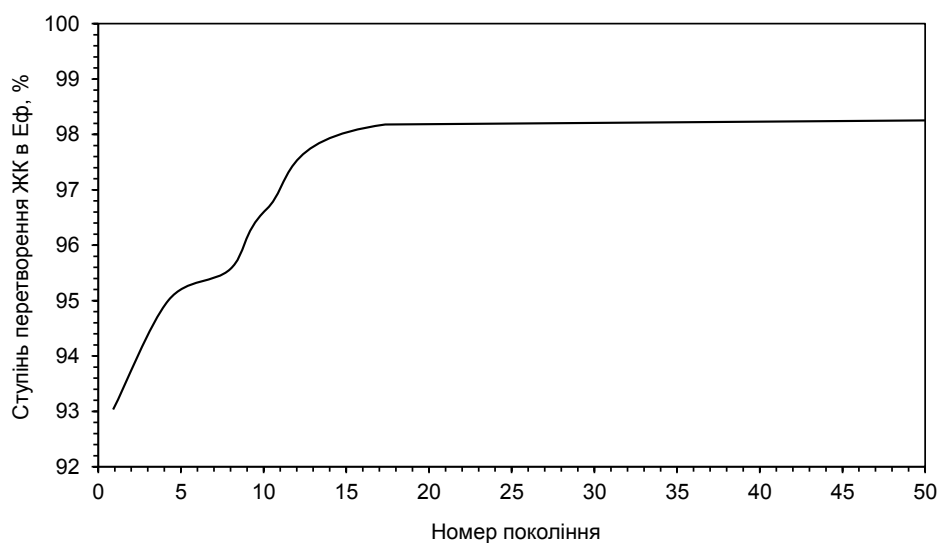


Рисунок 2 – Процес оптимізації ферментативної етерифікації середньоланцюгових жирних кислот етанолом комбінуванням методів генетичних алгоритмів і нейронних мереж

Як можна спостерігати (рис. 2), починаючи з 17 покоління відзначається наявність сталого значення функції відклику, що відповідає встановленню її оптимуму – 98,2 % ступеня перетворення жирних кислот у відповідні етилові ефіри. Цей результат досягається при наступних розрахункових значеннях вихідних параметрів: мольне співвідношення жирної кислоти і етанолу – 1:1, кількість ферменту – 15 % по відношенню до маси реакційної суміші, температура – 60 °С, час реакції – 240 хвилин.

Встановлені оптимальні параметри ферментативної етерифікації були апробовані в умовах дослідно-промислового виробництва етилових ефірів. Згідно результатів випробовувань ступінь перетворення вихідних жирних кислот в етилові ефіри складав $98 \pm 0,5$ % мас., що добре корелюється із даними моделювання.

Висновки. Методом комбінованого використання апаратів генетичних алгоритмів і нейронних мереж встановлено оптимальні параметри ферментативної етерифікації жирних кислот етанолом. Результати дослідно-промислових випробовувань підтвердили адекватність математичного моделювання.

Література

1. Katsilambros N. Clinical nutrition in practice / N. Katsilambros. – Chichester, West Sussex, U.K.: Wiley-Blackwell, 2010. – 232 pp.
2. Moffatt R. J. Lipid metabolism and health / R. J. Moffatt, B. A. Stamford. – Boca Raton, FL, USA: CRC/Taylor & Francis, 2006. – 366 pp.
3. Shibamoto T. Functional food and health / T. Shibamoto. – American Chemical Society, Division of Agricultural and Food Chemistry, Washington, USA, 2008. – 514 pp.
4. Marten B. Medium-chain triglycerides / B. Marten, M. Pfeuffer, J. Schrezenmeir // International Dairy Journal. – 2006. – Vol. 16. – №11. – P. 1374–1382.
5. Labarthe F. Medium-chain fatty acids as metabolic therapy in cardiac disease / F. Labarthe, R. Gélinas, C. Des Rosiers // Cardiovascular Drugs and Therapy. – 2008. – Vol. 22. – №2. – P. 97–106.
6. Caterina R. D. n-3 fatty acids: Antiatherosclerotic effects / R. D. Caterina, A. Zampolli // Lipids. – 2001. – Vol. 36. – Suppl. 1. – P. 69–78.
7. Balk E. M. Effects of omega-3 fatty acids on serum markers of cardiovascular disease risk: A systematic review / E. M. Balk, A. H. Lichtenstein, M. Chung // Atherosclerosis. – 2006. – Vol. 189. – №1. – P. 19–30.
8. Harris W. S. Omega-3 fatty acids and coronary heart disease risk: Clinical and mechanistic perspectives / W. S. Harris, M. Miller, A. P. Tighe // Atherosclerosis. – 2008. – Vol. 197. – №1. – P. 12–24.
9. Meyer B. Dietary intakes and food sources of omega-6 and omega-3 polyunsaturated fatty acids / B. Meyer, N. Mann, J. Lewis // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – №4. – P. 391–398.
10. Некрасов П.О. Ферментативний метод отримання дієтичних структурованих ліпідів / П.О. Некрасов, О.В.Подлісна, Ю.М. Плахотна, Г.Є. Поліщук // Наукові праці НУХТ. – Київ: НУХТ, 2009.– №29. – С. 26–29.
11. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс, 2-е издание / С. Хайкин. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2006. – 1104 с.
12. Рутковская Д. Нейронные сети, генетические алгоритмы и нечеткие системы / Д. Рутковская, М. Пилиньский, Л. Рутковский; пер. с польск. И.Д. Рудинского. – М.: Горячая линия-Телеком, 2006. – 452 с.

13. Baishan F. Using genetic algorithms coupling neural networks in a study of xylitol production: medium optimisation / F. Baishan, C. Hongwen, X. Xiaolan, W. Ning, H. Zongding // *Process Biochemistry*. – 2003. – Vol. 38, №7. – P. 979–985.

14. Wang S. Predicting saturates of sour vacuum gas oil using artificial neural networks and genetic algorithms / S. Wang, X. Dong, R. Sun // *Expert Systems with Applications*. – 2010. – Vol. 37, №7. – P. 4768–4771.

15. Rezende M. Optimization of a large scale industrial reactor by genetic algorithms / M. Rezende, C. Costa, A. Costa, M. Maciel, R. Filho // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – Vol. 63, №2. – P. 330–341.

УДК 665:664.3:577.152.311

Некрасов П.А.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ЭТАНОЛОМ

Использование методов генетических алгоритмов и нейронных сетей позволило установить оптимальные режимы ферментативной этерификации жирных кислот этанолом. Результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний подтвердили адекватность моделирования оптимума для основных четырех параметров процесса: соотношения субстратов, содержания фермента, температуры и времени.

Nekrasov P.O.

PROCESS PARAMETERS OPTIMIZATION OF ENZYMATIC ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS WITH ETHANOL

Use of artificial neural network-genetic algorithm technique made it possible to determine optimal process parameters of enzymatic esterification fatty acids with ethanol. The results of laboratory and experimental-industrial tests corroborated optimum modelling adequacy for four primary process parameters: substrates ratio, enzyme amount, temperature and time.