

© 1992 г. ФЕДЬКИНА В. Р., БРОННИКОВА Т. В., АТАУЛЛАХАНОВ Ф. И.

СТРУКТУРА ФАЗОВОГО ПРОСТРАНСТВА МОДЕЛЕЙ ПЕРОКСИДАЗНО-ОКСИДАЗНОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрена модель седьмого порядка пероксидазно-оксидазной реакции, основанная на предложенной ранее схеме. Исследована структура фазового пространства этой системы. Показано, что все наблюдаемые колебательные режимы в данной реакции можно объяснить двумя основными типами колебаний и их взаимодействием: первый тип — близкие к синусоидальным колебания со сравнительно небольшой амплитудой (установление происходит мягко через суперкритическую бифуркацию Хопфа), второй тип — сильно релаксационные колебания с большой амплитудой (устанавливаются жестко через нестандартную бифуркацию).

Установлено, что релаксационные колебания появляются в системе при введении реакции распада фермент-субстратного комплекса III (CoIII) или других реакций, снимающих вырождение, имеющее место в отсутствие этих реакций. Показано, что наличие двух указанных типов колебаний является общим для всех моделей, рассмотренных нами ранее для этой реакции, и что все типы более сложных колебаний (колебания типа «один большой предельный цикл плюс несколько маленьких», хаос) объясняются в рамках предложенной модели седьмого порядка, в которой возможны оба указанных основных типа автоколебаний.

Пероксидаза катализирует окисление ряда субстратов перекисью водорода. Для некоторых субстратов реакция протекает без добавления перекиси, а ее источником служит кислород. Реакция с участием кислорода называется пероксидазно-оксидазной. В этой реакции с НАД·Н в качестве окисляемого субстрата наблюдаются сложные динамические режимы: автоколебательный [1—3], триггерный [1, 4, 5], режим сложных колебаний [1], хаос [1].

Моделированием автоколебаний в пероксидазно-оксидазной реакции занимались в разное время несколько групп авторов: Ямазаки с сотр. [6], мы [7—13], Дегн и Олсен [1, 14], Агуда и Лартер [15, 16]. При этом модель Ямазаки с сотр. и наши модели основаны на реальной схеме реакции и записаны в элементарных реакциях, модели же Дегна и Олсена основаны на абстрактных схемах, формально описывающих динамику, наблюдаемую в эксперименте. Агуда и Лартер рассматривали как нашу модель седьмого порядка [4, 15], послужившую для редукции до систем второго порядка в работах [8, 9], так и модель Олсена и соавт. [16].

В наших работах были получены все основные колебательные режимы, наблюдаемые в пероксидазно-оксидазной реакции: простые колебания [8, 9], сложные колебания на предельном цикле [10—12] и хаос [12], а также колебания под действием на систему света постоянной и переменной интенсивности [13].

Простейшая модель, описывающая автоколебания в пероксидазно-оксидазной реакции, основанная на реальных элементарных стадиях, — система седьмого порядка, рассмотренная в работах [4, 8, 9, 15]. В настоящей работе эта модель исследована подробно (модель (1)), в частности обсуждены те свойства, которые исчезают в моделях второго порядка, полученных ее редукцией [8, 9]. Будет также рассмотрена модель седьмого порядка (модель

(2)), в которую введена реакция мономолекулярного распада фермент-субстратного комплекса III (CoIII). Элементарные стадии, составляющие модели и наборы значений констант, приведены ниже:



где ПК^{3+} — окисленная форма пероксидазы; CoI, CoII и CoIII — фермент-субстратные комплексы I, II и III соответственно; YH, Y^\cdot и Y — окисляемый в пероксидазной реакции субстрат, его радикал и окисленная форма; O_2^- — супероксид-радикал; k_i' — константы скорости соответствующих реакций; G' — константа скорости втока кислорода; $[\text{O}_2]_0$ — насыщающая концентрация кислорода при заданном составе газовой смеси, с которой контактирует реакционная среда. Введем обозначения: $[\text{ПК}^{3+}] + [\text{CoI}] + [\text{CoII}] + [\text{CoIII}] = E_0$ — полная концентрация фермента, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ — начальная концентрация перекиси водорода, $[\text{YH}]_0$ — начальная концентрация окисляемого субстрата, $[\text{O}_2]_0 + [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \Sigma$ — полная концентрация всех форм окислителя и безразмерные переменные:

$$x_1 = [\text{CoI}]/E_0, \quad x_2 = [\text{CoII}]/E_0, \quad x_3 = [\text{CoIII}]/E_0, \quad z = [\text{ПК}^{3+}]/E_0,$$

$$x_4 = [\text{H}_2\text{O}_2]/\Sigma, \quad x_5 = [\text{O}_2]/\Sigma, \quad x_6 = [\text{Y}^\cdot]/\Sigma, \quad x_7 = [\text{O}_2^-]/\Sigma,$$

$$\tau = k_1 E_0 t, \quad \varepsilon_1 = E_0/[\text{YH}]_0, \quad \varepsilon_2 = k_9'/k_1', \quad \varepsilon_3 = \Sigma/[\text{YH}]_0,$$

$$S = [\text{O}_2]_0/\Sigma, \quad G = G'/(k_1' E_0), \quad k_i = k_i'/k_1', \quad \text{где } i = 1, 2, \dots, 8$$

Обозначим производную $dx_i/dt = \dot{x}_i$.

В новых обозначениях исследуемые системы дифференциальных уравнений, соответствующие моделям (1) и (2), имеют следующий вид:

Система (1)

Реакции, появляющиеся в системе (2)

$$\dot{x}_1 = (1/\varepsilon_1)(\varepsilon_3 z x_4 - k_2 x_1 + k_8 \varepsilon_3 x_3 x_6), \quad (11)$$

$$\dot{x}_2 = (1/\varepsilon_1)(k_2 x_1 - k_3 x_2) + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) x_3, \quad (12)$$

$$\dot{x}_3 = (\varepsilon_3/\varepsilon_1)(k_7 z x_7 - k_8 x_3 x_6) - (\varepsilon_2/\varepsilon_1) x_3, \quad (13)$$

$$\dot{x}_4 = (1/\varepsilon_1) k_5 x_7 - z x_4 + (\varepsilon_2/\varepsilon_3) x_3, \quad (14)$$

$$\dot{x}_5 = G(S - x_5) - (\varepsilon_3/\varepsilon_1) k_4 x_5 x_6, \quad (15)$$

$$\dot{x}_6 = (1/\varepsilon_3)(k_2 x_1 + k_3 x_2) - (1/\varepsilon_1)(\varepsilon_3 k_4 x_5 x_6 - k_5 x_7) - k_8 x_3 x_6 - 2k_6 x_6^2, \quad (16)$$

$$\dot{x}_7 = (1/\varepsilon_1)(\varepsilon_3 k_4 x_5 x_6 - k_5 x_7) - k_7 z x_7, \quad (17)$$

$$z = E_0 - x_1 - x_2 - x_3. \quad (18)$$

Предварительные исследования пространства параметров моделей позволили выбрать три набора констант, описывающих наиболее характерные режимы в изучаемых системах:

Набор	(1)	(2)	(3)
$k_1 \cdot 10^{-7}$	1	1	1
k_1	1	1	1,8
k_2	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$
$k_3 \cdot 10^5$	1	100	4
k_4	10^{-3}	10^{-3}	111
$k_5 \cdot 10^5$	1	1	30
k_6	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	3
k_7	2	2	0,1
k_8	10^{-3}	10^{-3}	7
$k_9 \cdot 10^8$	0	1	5
$G \cdot 10^5$	5	5	1
S	0,758	0,758	0,912
ε_1	0,01	0,01	0,05
$\varepsilon_2 \cdot 10^8$	0	1	5
ε_3	0,1	0,1	0,2

Стационарные точки системы (1). В системе (1) может быть от одного до трех нетривиальных стационарных состояний и линия тривиальных стационарных состояний, которая не рассматривалась ранее [4, 8, 9, 15]. Обозначим область фазового пространства, в которой наблюдаются нетривиальные стационарные состояния R , а линию тривиальных — Q (рис. 1).

Область R . В области R в зависимости от значений параметров существует либо одна стационарная точка (устойчивая или неустойчивая), либо три. Значения параметров, при которых в системе имеются три стационарные точки, были найдены в [15]. В работе [4] было показано, что может наблюдаться бистабильность между колебательным и устойчивым состояниями равновесия, т. е. вокруг одной из неустойчивых точек имеется устойчивый предельный цикл.

Если в системе имеется одна стационарная точка, она может быть устойчивой и неустойчивой. Когда единственная стационарная точка неустойчива, в системе может быть предельный цикл. На рис. 1 приведен пример такого цикла. В проекции $\{x_3, x_4, x_5\}$ он практически лежит в плоскости, образующей с плоскостью $\{x_3, x_5\}$ небольшой угол (3—5°).

Область Q . Линия стационарных состояний. В системе (1) имеется линия стационарных состояний ($x_4 z = 0, x_3 = 1 - z, x_1 = x_2 = x_6 = x_7 = 0, x_5 =$

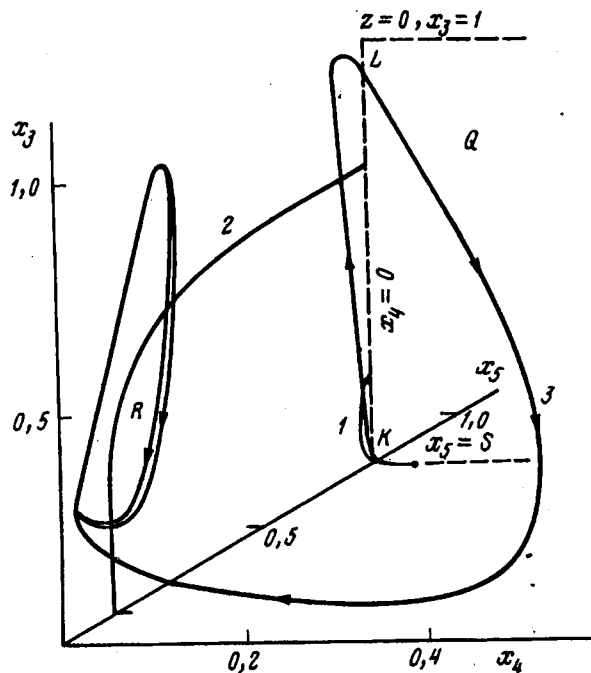


Рис. 1. Основные типы поведения в системе (1) для случая, когда обе области R и Q содержат притягивающие множества (устойчивый предельный цикл и отрезок KL соответственно). Изображена проекция семимерного фазового пространства на трехмерное пространство переменных $\{x_3, x_4, x_5\}$. Пунктиром обозначена линия стационарных состояний. Показаны траектории (1—3), выходящие из разных точек фазового пространства. Набор констант (1). Начальные условия: $x_3 = 10^{-3}$ (1, 3) и 10^{-2} (2); $x_4 = 10^{-2}$ (1, 2) и 10^{-1} (3); $x_5 = 0,758$ (1, 3) и $0,1$ (2); $x_1 = x_2 = x_6 = x_7 = 10^{-5}$

$= S$), на которой один из корней характеристического уравнения обращается в нуль. На ней имеются две ветви: устойчивая ($x_1 = x_2 = x_6 = x_7 = 0$, $x_5 = S$, $0 \leq x_3 < 1$, $x_4 = 0$) и неустойчивая ($x_1 = x_2 = x_6 = x_7 = 0$, $x_5 = S$, $x_3 = 1$, x_4 — любое > 0). Стационарные состояния на этой линии являются тривиальными: скорость всех элементарных реакций на ней равна нулю вследствие равенства нулю всех концентраций, кроме концентраций кислорода, CoIII и H_2O_2 . На устойчивом участке линии стационарных состояний (KL на рис. 1) концентрация CoIII равна достигнутой к окончанию реакции и не меняется, так как распад CoIII возможен лишь в реакции с Y , концентрация которого на этой линии равна нулю.

На неустойчивой ветви запас активных частиц не равен нулю, поскольку $[\text{H}_2\text{O}_2] \neq 0$, кислорода много и достаточно ничтожной доли свободной пероксидазы PK^{3+} (малейшего отклонения от нуля значения z), чтобы пошла реакция и система покинула стационарную точку. Только при $z = 0$ ($x_3 = 1$) скорость равна нулю.

Итак, в системе (1) имеются два притягивающих множества: область R и устойчивая ветвь области Q (отрезок KL , рис. 1). Они сильно разнесены в фазовом пространстве. Множеству R соответствуют низкая концентрация кислорода и ненулевые концентрации активных частиц (H_2O_2 , Y , O_2^-), скорость реакции велика. Отрезку KL соответствуют предельная концентрация кислорода ($x_5 = S$), нулевая концентрация активных частиц и произвольная концентрация CoIII , скорость реакции равна нулю (комплекс CoIII остается в том состоянии, в котором его застал конец реакции).

Таким образом, изображающая точка в системе (1) в зависимости от

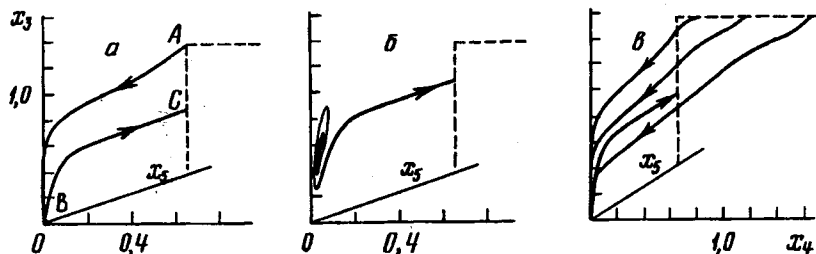


Рис. 2. Фазовые траектории системы (1) при разных начальных условиях. Набор констант (2), соответствующий случаю, когда единственная стационарная точка из области R является неустойчивой. Траектории, выходящие: a — из точки, близкой к седловой ($x_1 = x_2 = x_4 = x_6 = x_7 = 0$, $x_5 = S$, $x_3 = 1$), — реально из точки ($x_1 = x_2 = x_4 = x_6 = x_7 = 10^{-5}$, $x_5 = S$, $x_3 = 1$); $б$ — из точки, соответствующей неустойчивому состоянию равновесия из области R ($x_1 = 3,54 \cdot 10^{-3}$, $x_2 = 3,54 \cdot 10^{-3}$, $x_4 = 7,16063 \cdot 10^{-8}$, $x_6 = 0,0708$, $x_7 = 3,55831 \cdot 10^{-5}$, $x_5 = 0,05$, $x_3 = 0,499497$); $в$ — фазовые траектории, начинающиеся на неустойчивой ветви линии стационарных состояний. Видно, что все они приходят на общую кривую

начальных условий может выйти либо на устойчивую ветвь линии стационаров (отрезок KL), либо на область R , если в ней есть притягивающее множество. Это можно назвать «большой» бистабильностью в отличие от «малой», рассмотренной в работах [4, 15], где стационарные точки все лежат в области R и практически неразрешимы. Если единственная стационарная точка в области R неустойчива и нет предельного цикла (или он неустойчивый), то траектория, выходящая из нее, заканчивается на устойчивой ветви линии стационарных состояний (отрезке KL), которая в данном случае является единственным притягивающим множеством (рис. 2).

На рис. 1 показано несколько траекторий, которые в зависимости от начальных условий приходят в область R или Q (набор констант соответствует случаю, когда предельный цикл устойчив). На рис. 2 изображены траектории, соответствующие набору констант, когда в области R неустойчивы и особая точка и предельный цикл. Очевидно, имеется поверхность раздела областей притяжения множеств R и Q . Она не найдена. Показано лишь, что при начальных условиях, с которых обычно запускается реакция в эксперименте ($x_1 = x_2 = x_3 = x_6 = x_7 = 0$, $x_4 = x_{40}$, $x_5 = S$), система приходит на отрезок KL , если $x_{40} < x_{40 \min}$ (кривые 1, 2 на рис. 1), и на предельный цикл, если $x_{40} \geq x_{40 \min}$ (кривая 3 на рис. 1), т. е. не при всех начальных условиях можно получить автоколебания в этой модели, даже когда они существуют в системе. При естественном для эксперимента запуске реакции перекись водорода не добавляется, и концентрация ее в системе может оказаться ниже порогового значения, за которым начинаются автоколебания.

Линия стационарных состояний существует во всех рассмотренных нами ранее моделях [7—13] при $\epsilon_2 = 0$, т. е. их поведение при $\epsilon_2 = 0$ в основном также определяется двумя указанными притягивающими множествами.

Таким образом, в моделях, не содержащих реакции мономолекулярного распада $CoIII$, возможны следующие основные типы поведения: «большая бистабильность» между двумя притягивающими множествами R и Q , причем один из возможных типов поведения в области R — автоколебания. Эти автоколебания возникают мягко через суперкритическую бифуркацию Хопфа, их форма квазисинусоидальна.

Модель (2) (снятие вырождения). Рассмотрим, к чему приводит снятие вырождения ($\lambda = 0$), заключающегося в существовании линии стационарных состояний. Это происходит, например, при введении реакции мономолекулярного распада $CoIII$ (система (2)) или фотореакций в системе восьмого порядка [13].

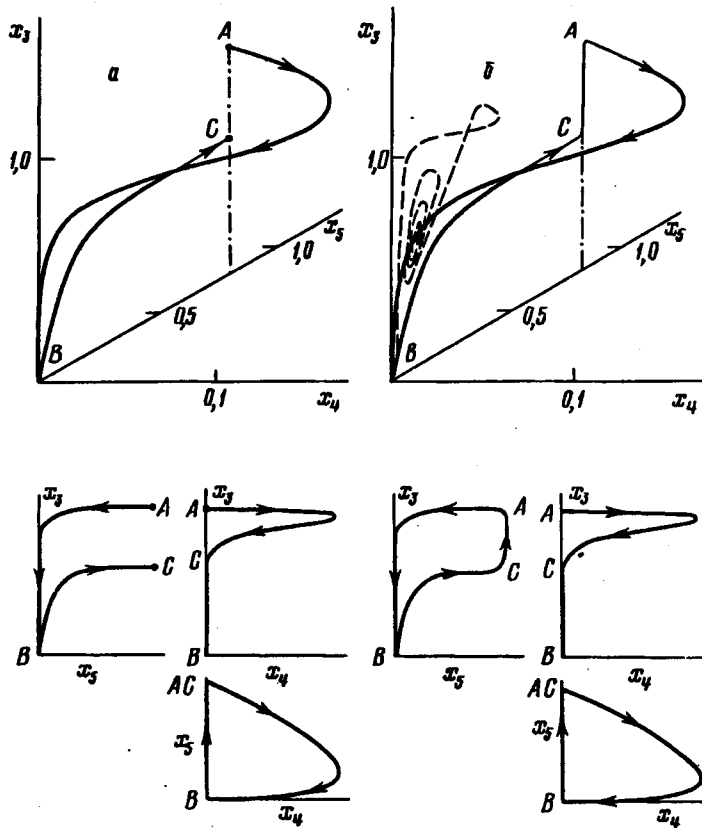


Рис. 3. Проекция: а — «сепаратрисы» системы (1), б — предельного цикла в системе (2) в пространстве $\{x_3, x_4, x_5\}$. Видно, что они совпадают с точностью до отрезка СА. Набор констант (2). Пунктиром на рис. б изображен выход на предельный цикл из точки, близкой к седлофокусу из области R. Траектория «большого» цикла проходит вдали от седлофокуса из области R

При $\varepsilon_2 \neq 0$ линия стационарных состояний исчезает, она стягивается в точку $(x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_6 = x_7 = 0, x_5 = S)$, которая всегда неустойчива — седло. В системе остается единственное притягивающее множество R. Бывший устойчивый отрезок KL линии стационарных состояний (рис. 1) превращается в медленное многообразие (при малых ε_2). В системе (2) появляется предельный цикл нового типа, которого не было в системе (1). Это происходит при тех значениях констант, когда единственным притягивающим множеством при $\varepsilon_2 = 0$ является отрезок KL, т. е. единственная стационарная точка из R неустойчива и нет малого предельного цикла или он неустойчив (рис. 2).

На рис. 2, а, б для случая $\varepsilon_2 = 0$ приведены две траектории, выходящие из ближайшей окрестности двух седловых точек: седлофокуса из области R (рис. 2, б) и точки $(x_1 = x_2 = x_4 = x_6 = x_7 = 0, x_5 = S, x_3 = 1)$ неустойчивой ветви линии стационарных (рис. 2, а, точка A). Обе они заканчиваются на единственном для данного случая притягивающем множестве — отрезке KL. При $\varepsilon_2 \neq 0$ в этой же системе появляется возможность двигаться, хотя и медленно (при $\varepsilon_2 \rightarrow 0$) вдоль отрезка KL. «Разрыв» траектории, существовавший при $\varepsilon_2 = 0$, устраняется, траектория замыкается (по отрезку СА, рис. 2, а), образуя предельный цикл, который в дальнейшем будем называть «большим». Траектория большого цикла — это «бывшая» сепаратриса ABC, выходящая из седла A, плюс отрезок СА (рис. 2, а, рис. 3). Через «новое»

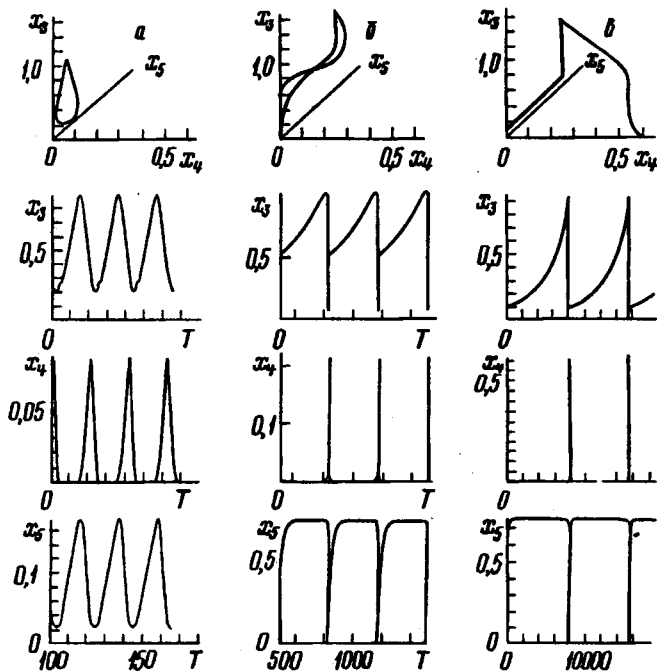


Рис. 4. Трехмерные проекции предельных циклов и форма колебаний; а — «малый» цикл, система (1), набор констант (1); б и в — «большой» цикл, система (2) с наборами констант (2) и (3) соответственно

седло ($x_1 = x_2 = x_4 = x_6 = x_7 = 0$, $x_3 = S$, $x_5 = 0$) она не проходит. При изменении ϵ_2 от нуля до бесконечно малой величины жестко появляются сильно релаксационные колебания с большой амплитудой. Период этих колебаний определяется в основном движением по отрезку CA . На границе области ($\epsilon_2 \rightarrow 0$) он растет обратно пропорционально ϵ_2 . Таким образом, при возмущении системы ($\epsilon_2 \neq 0$) от инвариантного многообразия, образуемого сепаратрисой седлофокуса и отрезком неподвижных точек, отделяется предельный цикл. Эта бифуркация является нестандартной.

Для возникновения колебаний с большой амплитудой необходимо (помимо того, что $\epsilon_2 \neq 0$), чтобы единственная стационарная точка из области R была неустойчивой и малый предельный цикл вокруг этой точки также был неустойчив (рис. 3, б).

Проведенное рассмотрение показало, что в моделях седьмого порядка в том виде, в каком они рассмотрены в работах [4, 8, 9, 15], т. е. без мономолекулярного распада $CoIII$ возможен только «малый» предельный цикл. Такие режимы приведены в работах [4, 15]. Добавление реакции мономолекулярного распада $CoIII$, не меняя порядка системы дифференциальных уравнений, делает возможным появление «большого» цикла наряду с «малым». При этом описание всех режимов, наблюдавшихся в отсутствие указанной реакции, сохраняется, но появляется новый колебательный режим, взаимодействующий со старыми. «Большая» бистабильность исчезает, а «малая» — остается.

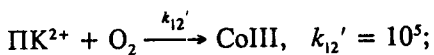
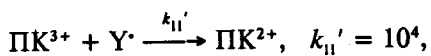
Сравнение с моделями второго порядка. В работах [8, 9] система седьмого порядка редуцировалась до системы второго порядка, в которой были получены колебания, но колебания в исходной модели не рассматривались. Поэтому в данной работе мы приводим примеры колебательных режимов в исходной модели седьмого порядка (с линейным стоком радикалов Y) при тех же наборах констант, что и в работах [8, 9] (рис. 3).

В работе [9] в качестве медленных переменных были выбраны x_5 и x_6 . Набор констант, при которых наблюдаются колебания в этой системе, соответствует случаю, когда в исходной системе седьмого порядка имеется малый предельный цикл в области R (набор констант (1), рис. 4, а), но не все начальные условия приводят на этот цикл (см. рис. 1).

В системе второго порядка, рассмотренной в работе [8], медленными переменными являются x_4 , x_6 . Оба набора констант, при которых происходят колебания, соответствуют большому циклу. Но в исходной системе седьмого порядка при этих значениях констант колебаний нет при $\varepsilon_2 = 0$. Они появляются, как уже указывалось, только при $\varepsilon_2 \neq 0$, т. е. в процессе редукции произошло снятие вырождения: цикл «разомкнутый» в исходной системе «замкнулся» в системе второго порядка. Последовательная редукция и интегрирование полученных систем показали, что при $\varepsilon_2 = 0$ цикл «закрывается» в системе четвертого порядка при $\dot{x}_1 = \dot{x}_2 = \dot{x}_3 = 0$. В системе шестого ($\dot{x}_1 = 0$) и пятого порядка ($\dot{x}_1 = \dot{x}_2 = 0$) колебаний при $\varepsilon_2 = 0$ нет, т. е. цикл не замкнут.

Другие системы. Кроме модели седьмого порядка ранее нами были рассмотрены и несколько моделей восьмого порядка, где к реакциям модели (1) добавлены реакции:

1) с участием восстановленной формы пероксидазы (ПК²⁺) [10—13]



2) модель, включающая фотореакции [13];

3) модель восьмого порядка, отличающаяся от минимальной лишь тем, что в ней концентрация окисляемого субстрата не является постоянной и представляет собой восьмую переменную системы [10, 11].

В моделях работ [10—13] наблюдались сложные колебательные режимы и хаос [12, 13]. Модель, содержащая фотореакции [13], интересна тем, что в ней нет реакции мономолекулярного распада CoIII и роль фактора, снимающего вырождение, играет действие света постоянной интенсивности. При очень малой, отличной от нуля, интенсивности света жестко возникают автоколебания, форма которых проактически совпадает при одинаковых значениях параметров с формой колебаний в системе седьмого порядка при $\varepsilon_2 \neq 0$ (рис. 3, б).

Общим для всех рассмотренных моделей является то, что в зависимости от параметров наблюдаются колебания на «малом» или на «большом» цикле. Имеются также значения параметров, при которых траектория «большого» цикла близко подходит к седлофокусу из области R , и мы видим сложные колебания типа «один большой предельный цикл плюс несколько малых» (рис. 5).

Таким образом, качественно тип поведения не изменяется в рассмотренных системах (в том смысле, что имеются два основных вида колебаний и их взаимодействие). Изменяются лишь количественные характеристики: область существования колебаний, период колебаний и т. п.

Заключение. Проведенные исследования структуры фазового пространства для модели пероксидазно-оксидазной реакции седьмого порядка показали, что имеется малый параметр, при нулевом значении которого для системы характерна линия вырожденных стационарных состояний ($\lambda = 0$), состоящая из двух ветвей устойчивой и неустойчивой. В невозмущенной системе существуют два инвариантных многообразия — особая точка, которая может быть устойчивой и неустойчивой, и линия стационаров. Вокруг особой точки может возникать предельный цикл через суперкритическую бифур-

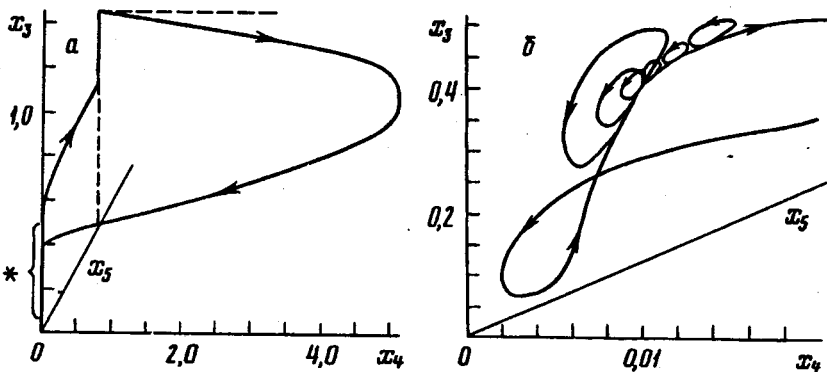


Рис. 5. Трехмерная проекция предельного цикла, соответствующего сложным колебаниям в системе восьмого порядка, содержащей реакции (1)–(10), (19), (20) (табл. 1), набор констант (2); а — общий вид; б — увеличение области, отмеченной звездочкой, видны спиральное вкручивание и раскручивание траектории вблизи седлофокуса из области R

кацию Хопфа. Колебания на этом цикле квазисинусоидальные со сравнительно небольшой амплитудой. Такое поведение рассматривалось в работах [4, 5, 8, 9].

Вместе с тем в системе могут наблюдаться колебания существенно иного типа [10–13], релаксационные с большой амплитудой. В данной работе показано, что предельный цикл, соответствующий этим колебаниям, образуется при нестандартной бифуркации. В этом случае при возмущении системы от инвариантного многообразия, образуемого сепаратрисой седлофокуса и отрезком неподвижных точек, отделяется предельный цикл, движение по которому представляет собой релаксационные колебания с большой амплитудой.

Возмущающим воздействием может быть реакция мономолекулярного распада CoIII [10–12] или действие света постоянной интенсивности [13]. Ранее эти два основных вида колебательных движений рассматривались в разных моделях: в работах [4, 5, 8, 9] — только поведение системы, определяемое особой точкой, и «малый» предельный цикл, а в работах [10–13] — только «большой» цикл. В данной работе представлена цельная картина того, как и когда возникает то или иное колебательное движение и осуществляется их взаимодействие.

Неучет второго притягивающего множества и его возмущения приводит к потере целого класса колебательных движений в рассматриваемой системе: «большой» бистабильности в невозмущенной системе и релаксационных колебаний с большой амплитудой в возмущенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degn H., Olsen L. F., Perram J. // *Annals N. Y. Acad. Sci.* 1979. V. 316. P. 623.
2. Fed'kina V. R., Bronnikova T. V., Ataullakhanov F. I. // *Stud. Biophys.* 1981. B. 82. S. 159.
3. Yamazaki I., Yokota K., Nakajima R. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1965. V. 21. P. 582.
4. Aguda B. D., Larter R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 2167.
5. Degn H. // *Nature*. 1968. V. 217. P. 1047.
6. Yokota K., Yamazaki I. // *Biochem.* 1977. V. 16. P. 1913.
7. Fed'kina V. R., Ataullakhanov F. I., Bronnikova T. V., Balabaev N. K. // *Stud. Biophys.* 1978. B. 72. S. 195.
8. Fed'kina V. R., Ataullakhanov F. I., Bronnikova T. V. // *Biophys. Chem.* 1984. V. 19. P. 259.
9. Bronnikova T. V., Федькина В. Р. // *Биофизика*. 1989. Т. 34. С. 220.
10. Федькина В. Р., Bronnikova T. V. // *Тез. докл. Всесоюз. совещ. по самоорганизации в физических, химических и биологических системах, «Синергетика-86»*. Кишинев: Штиинца, 1986. С. 126.

11. Федькина В. Р., Бронникова Т. В.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. Новосибирск, 1986. Ч. 2. С. 165.
12. Fed'kina V. R., Bronnikova T. V.//Intern. conf. on dynamics of exotic phenomena in chemistry (22—25 August, Hajduszoboszló, Hungary), 1989. P. 229.
13. Федькина В. Р., Атауллаханов Ф. И., Бронникова Т. В.//Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. С. 172.
14. Olsen L. F., Degn H.//Biochim. Biophys. Acta. 1978. V. 523. P. 321.
15. Aguda B. D., Clarke B. L.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3461.
16. Aguda B. D., Larter R., Clarke B. L.//Ibid. 1989. V. 90. P. 4168.

Институт теоретической и экспериментальной
биофизики РАН,
Пушино (Московская область);
Всесоюзный гематологический научный центр
МЗ России, Москва

Поступила в редакцию
14.05.1991

PHASE SPACE STRUCTURE FOR THE MODELS OF PEROXIDASE-OXIDASE REACTION

FED'KINA V. R., BRONNIKOVA T. V., ATAULLAKHANOV F. I.

*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics,
Russian Ac. Sci. Pushchino (Moscow region)*

Seven variable models of peroxidase-oxidase reaction based on an earlier proposed scheme of the reaction (1, 2, 3) were considered. It has been shown that phase space structure for the system is defined by two main characteristic features, i. e. autocatalysis and pseudobistability. The former determined local behavior of the system at particular quasisinusoidal oscillations confined in a small region of the phase space. The global behavior is determined by the slow manifold which bifurcates from a stable manifold of the system as a result of its perturbation. The motion on this slow manifold is a necessary condition for the relaxation oscillations. Hence there are two basic types of oscillations in the system — «local» quasisinusoidal oscillations with a relatively small amplitude and period and «global» relaxation oscillations with a large amplitude and period. To exhibit relaxation oscillations the system should contain the reaction of monomolecular decay of CoIII or other type of perturbation which removes degeneracy from stable manifold. The considered properties of the system are characteristic of a certain class of peroxidase reaction models.