

УДК 634.0.861.16

М. А. Зильбергейт, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

## МЕТОД ДИСКРИМИНАЦИИ ГИПОТЕЗ И ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Предположение о неоднородности лигнина *in vitro* возникло вместе с первыми представлениями о лигнине как компоненте растительной ткани. К этой гипотезе исследователи приходили на основании изучения анатомических и морфологических свойств древесины, гистохимических реакций древесной клетки, путем анализа продуктов деструкции древесной ткани, в результате исследования динамики и кинетики процессов делигнификации [1—12]. Однако анализ многочисленных работ показывает, что само понятие неоднородности со временем трансформировалось, и если первоначально речь шла о том, что сам по себе лигнин неоднороден по составу и представляет собой совокупность ряда веществ, то сегодня понятие «неоднородный лигнин» предполагает наличие в растительной ткани золь- и гель-фракций, фракций, различающихся строением, упаковкой и реакционной способностью в зависимости от их топографии.

О наличии подобных фракций, различающихся реакционной способностью, говорит общезвестный факт резкого снижения скорости делигнификации в конце любого варочного процесса. Подтверждением этого предположения можно считать и интерпретацию излома на кинетических кривых фенолирования древесины при математическом описании процесса в координатах топохимического уравнения Колмогорова—Ерофеева [13]. Аналогичный излом на топохимических кривых был обнаружен при сульфитной варке древесины, предварительно инактивированной кислотной обработкой [12]. Сопоставление данных работ [12] и [13] привело к предположению, что излом на топохимических кривых фенолирования древесины обусловлен изменением реакционной способности лигнина [11]. Хотя сегодняшние представления о химическом поведении лигнина подтверждают справедливость этого положения, тем не менее сведения, полученные в последние годы [1, 2, 4], показывают, что нельзя не считаться и с вероятностью неоднородности лигнина *in vitro*.

Вопрос о кинетической неоднородности лигнина *in vitro* и способах ее исследования представляет не только научный интерес, но и важен для теории и технологии делигнификации, так как позволяет создать более полную и достоверную картину процессов, протекающих в древесном веществе.

Учитывая это, мы предприняли попытку описать кинетику делигнификации исходя из двух конкурирующих гипотез о состоянии лигнина *in vitro*: «один лигнин» (Л-1) и «два лигнина» (Л-2).

Исходя из современных статистических методов исследования кинетики процесса, следует решить две задачи: во-первых, найти наилучшие оценки кинетических параметров, во-вторых, провести дискриминацию

двух гипотез. Первая задача включает нахождение наилучших приближенных значений кинетических констант и наилучших условий измерения, обеспечивающих минимальную ошибку определения констант.

Обобщенный критерий оптимальности эксперимента имеет вид [14]

$$C = \omega_1 D + \omega_2 L,$$

где  $D$  — мера дискриминации;

$L$  — мера точности оценки параметров;

$\omega_{1,2}$  — нормированные весовые множители, которые усиливают или ослабляют роль  $D$  или  $L$  в зависимости от оценки вероятности одной из гипотез.

Значения  $\omega_1$  и  $\omega_2$  предлагается выбирать исходя из уравнений

$$\omega_1 = \left[ \frac{m(1-p_j)}{m-1} \right]^\lambda; \quad \omega_2 = 1 - \omega_1,$$

где  $p_j$  — вероятность, связанная с наилучшей моделью;

$\lambda$  — константа, заключенная между 0 и  $\infty$ ;

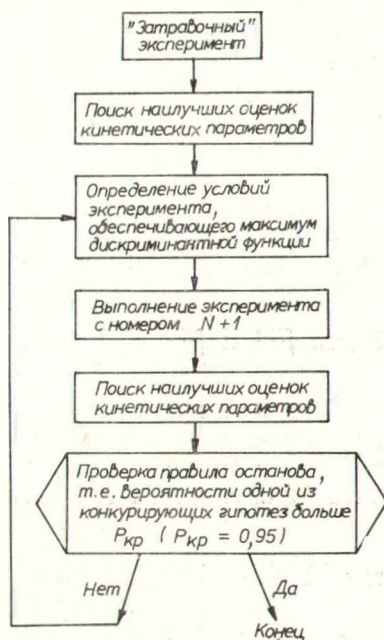
$m$  — число конкурирующих гипотез.

Очевидно, до постановки эксперимента, когда обычно ни одной из конкурирующих гипотез нельзя отдать предпочтения,  $p_j = 1/m$  и, следовательно,  $\omega_1 = 1$ , а  $\omega_2 = 0$ , задача сводится к дискриминации гипотез. Понятно, что при увеличении  $p_j$  соотношение между  $\omega_1$  и  $\omega_2$  будет изменяться, однако ввиду вычислительных трудностей нахождения точки  $X_{N+1}$ , обеспечивающей максимальную разницу

$$\max_{x \in X} [C(N) - C(N+1)],$$

мы ограничимся решением поставленной задачи в виде, требующем определения максимальной вероятности одной из гипотез ( $L-1$  или  $L-2$ ) при наилучших приближениях значений оцениваемых параметров. Общая схема последовательного планирования дискриминации гипотез и оценки нелинейных параметров кинетики делигнификации природного лигнина ели [14—16]:

Прежде чем приступить к описанию практической процедуры дискриминации, нам хотелось бы остановиться на описании блока «поиск наилучших оценок кинетических параметров». В руководствах и оригинальных работах по статистической обработке данных описаны различные критерии, по которым проводится уравнивание кривой регрессии. К ним следует отнести критерии, основанные на минимизации суммы квадратов отклонений (МНК), суммы модулей отклонений, суммы квадратов отклонений логарифмов, максимального отклонения. В своих расчетах мы воспользовались МНК, который является следствием фундаментального принципа максимума правдоподобия, обеспечивающего в пределе несмещенные, эффективные, достаточные и нормально распределенные оценки. Часто оценка нелинейных параметров методом



наименьших квадратов показывает, что решить систему уравнений

$$\begin{cases} \partial S / \partial \Theta_1 = 0 \\ \partial S / \partial \Theta_n = 0 \end{cases}$$

только аналитическими методами практически невозможно. Поэтому обычно для нахождения оценок нелинейных параметров используют итерационную процедуру [17, 18] вида

$$\Theta_i^{N+1} = \Theta_i^N + (Z^T Z)^{-1} Z^T [Y - f(\Theta_i^N, X_j)],$$

где  $\Theta_i^N$  — оценка параметра после  $N$  итераций;  
 $\Theta_i^{N+1}$  — оценка параметра после  $N+1$  итераций;  
 $Z$  — матрица с элементами  $\partial f(\Theta_i^N, X_j) / \partial \Theta_i$ ;  
 $Y$  — экспериментальное значение оцениваемой функции;  
 $f(\Theta_i^N, X_j)$  — вычисленное значение оцениваемой функции.

Мы оценивали кинетические параметры, используя эту итерационную процедуру в виде алгоритма Хартли [18]:

$$\Theta_i^{N+1} = \Theta_i^N + \lambda (Z^T Z)^{-1} Z^T [Y - f(\Theta_i^N, X_j)]. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  — коэффициент, лежащий в интервале от 0 до 1 и равный

$$\lambda = 0,5 + 0,25 \frac{S(0) - S(1)}{S(1) - 2S(0,5) + S(0)},$$

где  $S(\lambda)$  — сумма квадратов отклонений для коэффициента  $\lambda$  равного 0; 0,5; 1.

Конец итерации определяется из условия

$$|S(N) - S(N+1)| \leq \epsilon,$$

где  $S$  — сумма квадратов отклонений экспериментальных данных от вычислительных;

$\epsilon$  — любое наперед заданное малое число.

Для решения вопроса, какой из выбранных моделей следует отдать предпочтение, необходимо поставить так называемый дискриминирующий эксперимент [14—16]. Планирование такого эксперимента заключается в выборе точек плана, обеспечивающих максимальную разницу между взвешенными откликами предполагаемых гипотез. Известны три критерия дискриминации: первый из них основан на максимизации разности сумм взвешенных квадратичных отклонений, второй — на максимизации модуля логарифма обобщенного отношения правдоподобия, третий — на максимизации меры расхождения Кульбака. К сожалению, вычисление любого из этих трех критериев наталкивается на трудности вычислительного характера. Однако, если предположить, что коридоры ошибок не сильно зависят от изменения независимых факторов, то критерий дискриминации примет вид

$$\max |f^{L-1} - f^{L-2}|.$$

Здесь  $f^{L-1}$  и  $f^{L-2}$  — вычисленные значения функции отклика для гипотез  $L-1$  и  $L-2$ .

На рис. 1 приведена кинетическая анаморфоза для реакции окисления опилок ели 10%-ной надуксусной кислотой. Расчет показывает, что порядок реакции окислительной деструкции по лигнину *in vitro* равен 1. Тогда для гипотезы  $L-1$  имеем

$$Y^{L-1} = e^{-kt}, \quad (2)$$

где  $Y^{L-1}$  — доля лигнина, оставшегося в древесине после окисления, длившегося в течение времени  $t$ ;

$k$  — константа скорости.

Если исходить из того что возможные «фракции» лигнина различаются только по реакционной способности и механизм их взаимодействия с надуксусной кислотой один и тот же, то, принимая за  $\alpha$  долю «фракции» с константой скорости  $k_1$  и за  $(1-\alpha)$  долю «фракции» с константой скорости  $k_2$ , получим

$$Y^{1-\alpha} = \alpha e^{-k_1 t} + (1-\alpha) e^{-k_2 t}. \quad (3)$$

Кинетические константы для моделей (2) и (3) определяли, используя итерационное уравнение (1).

Известно, что величина апостериорной вероятности для гипотез определяется из формулы Байеса

$$p_1^{(n)} = \frac{P_0^{(n)} P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(1)}, X_j)]}{\sum_n P_0^{(n)} P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(1)} X_j)]},$$

где  $P_0^{(n)}$  — априорная вероятность  $n$ -й гипотезы;  
 $P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(1)} X_j)]$  — апостериорное распределение результата наблюдения после проведения 1-го опыта в предположении верности  $n$ -й гипотезы.

Тогда после проведения  $N$  опытов вероятность  $n$ -й гипотезы

$$p_N^{(n)} = \frac{P_0^{(n)} \prod_{j=1}^N P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(n)} X_j)]}{\sum_n P_0^{(n)} \prod_{j=1}^N P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(n)} X_j)]}. \quad (4)$$

Если учесть, что величина  $\prod_{j=1}^N P^{(n)} [Y/f(\Theta_i^{(n)} X_j)]$  по определению является функцией правдоподобия величины  $L$ , которая вычисляется по формуле

$$L = (2\pi)^{-N/2} \sigma^{-N} \exp \left\{ \left( -\frac{1}{2\sigma^2} \right) \sum [Y - f(\Theta_i^{(n)} X_j)]^2 \right\},$$

то формула (4) примет вид

$$p_N^{(n)} = \frac{P_0^{(n)} L_N^{(n)}}{\sum_n P_0^{(n)} L_N^{(n)}}. \quad (5)$$

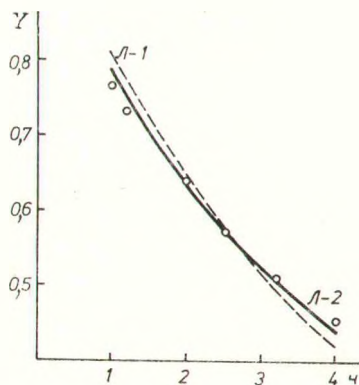
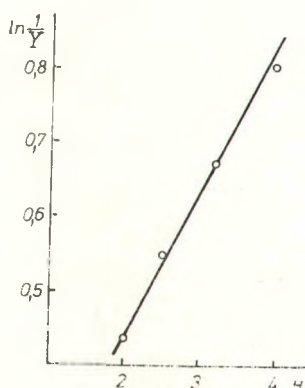


Рис. 1. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой окисления природного лигнина ели надуксусной кислотой.

Рис. 2. Сопоставление опытных данных кинетики делигнификации природного лигнина с предсказанными по теории одного и двух лигнинов.

Обычно до постановки эксперимента принято считать априорные вероятности гипотез равными, тогда формула (5) упростится и для нашего случая примет вид

$$p_{N^{Л-1}} = \frac{L_N^{Л-1}}{L_N^{Л-1} + L_N^{Л-2}}; \quad (6)$$

$$p_{N^{Л-2}} = \frac{L_N^{Л-2}}{L_N^{Л-1} + L_N^{Л-2}}, \quad (7)$$

где  $p_{N^{Л-1}}$  и  $p_{N^{Л-2}}$  — вероятность гипотез Л-1 и Л-2 соответственно.

Следовательно, эксперимент можно будет считать законченным, если доверительная вероятность, вычисленная для первой модели по формуле (6) или для второй модели по формуле (7), превысит значение  $p_{кр} = 0,95$ .

Исследовался процесс делигнификации древесины надуксусной кислотой (НУК). В качестве сырья использовались словые опилки (фракция 0,16—0,25 мм), обессмоленные спиртобензольной смесью. 10%-ный раствор НУК, приготовленный согласно [19], содержал 3% свободной перекиси водорода. Серную кислоту, содержащуюся в реакционной смеси, предварительно нейтрализовали добавлением ацетата натрия.

Опилки пропитывали охлажденной до 5°С реакционной смесью и выдерживали при этой температуре 1 ч. Гидро модуль 1:40. Реакцию окисления проводили в колбе, снабженной обратным холодильником, при температуре  $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Время начала окисления отсчитывали по достижении реакционной смесью температуры 60°С. По истечении заданного времени колбу охлаждали в ледяной воде. В древесном остатке анализировали содержание лигнина, которое определяли как сумму лигнина Класона и кислоторастворимого лигнина [20].

Ввиду того что при окислении лигнина нами наблюдались некоторые потери углеводов, при дискриминации моделей Л-1 и Л-2 по формулам (2) и (3) приходится постулировать, что растворимость углеводов связана с растворением лигнина.

В таблице и на рис. 2 приведены результаты оценки параметров гипотез Л-1 и Л-2. Как следует из таблицы, после проведения семи опытов гипотеза Л-2 обладает наибольшей вероятностью ( $p_{кр} = 0,96$ ). Согласно этой гипотезе, полученные экспериментальные данные описывают окисление лигнина как кинетически неоднородного полимера, состоящего из двух «фракций» (3:1), причем реакционная способность первой «фракции» в 3,5 раза ниже, чем второй. Расчет показывает, что, если задается время, за которое прореагирует 95% более реакционно-

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ И ДИСКРИМИНАЦИИ МОДЕЛЕЙ Л-1 И Л-2

Номер опыта	Время окисления, ч	Доля лигнина, оставшегося в древесине	Гипотезы				Вероятность	
			Л-1	Л-2		Л-2	Л-1	
				$k$ , ч <sup>-1</sup>	$\alpha$			$k_1$ , ч <sup>-1</sup>
«Затравочный эксперимент»								
1	2,0	0,638						
2	2,5	0,570						
3	3,2	0,509						
4	4,0	0,455	0,213	0,77	0,16	0,51	0,75	0,25
Дискриминирующий эксперимент								
5	1,0	0,760	0,217	0,76	0,16	0,51	0,87	0,13
6	1,2	0,731	0,220	0,75	0,16	0,51	0,91	0,09
7*	1,0	0,770	0,222	0,745	0,152	0,528	0,96	0,04

\* При приближении к окончанию задачи увеличена точность расчета при вычислении параметров для гипотезы Л-2.

способной «фракции», то замедление процесса окисления наступает при содержании лигнина в древесине около 9%. Это значение близко к получаемому на практике, что подтверждает достоверность гипотезы о двух лигнинах в древесине ели. Кроме того, хотелось бы отметить, что содержание более реакционноспособного лигнина равное 25% соответствует его доле, содержащейся в срединной пластинке [21]. Вряд ли это случайное совпадение.

Высокая вероятность гипотезы о двух лигнинах, различающихся реакционной способностью, не исключает других подходов. Однако эта гипотеза носит достаточно общий характер и может быть полезна при описании любых процессов делигнификации.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что использованная методика исследования не дает ответа о причинах кинетической неоднородности лигнина *in vitro*. В равной мере последняя может быть обусловлена структурными различиями «фракций», различной природой лигноуглеводных связей, доступностью для атаки реагента и т. д.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карманов А. П., Давыдов В. Д., Богомолов Б. Д. Исследование неоднородности природного лигнина сосны. — Химия древесины, 1980, № 1, с. 78—83.
2. Matsuura M., Sakakibara A. On the heterogenous to delignification of spruce wood. — J. Japan Wood Res. Soc., 1969, vol. 15, N 1, p. 35—39.
3. Эриньш П. П. Строение и свойства древесины как многокомпонентной полимерной системы. — Химия древесины, 1977, № 1, с. 8—25.
4. Берензон М. Ф., Богомолов Б. Д. О надмолекулярных структурах лигнина в клеточной стенке. — Химия древесины, 1977, № 1, с. 26—33.
5. Грушников О. П., Шорыгина Н. Н. О неоднородности природного лигнина. — Успехи химии, 1971, т. 11, вып. 8, с. 1394—1415.
6. Forss K., Fremer K., Stenlund B. Spruce lignin and its reactions in sulfite cooking. The reactions in sulfite cooking. — Papperi ja Puu, 1966, t. 48, N 11, s. 669—676.
7. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвига. Пер. с англ. М., 1975. 632 с.
8. Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г. Строение лигнина как полимера. II. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов. — Химия древесины, 1977, № 3, с. 24—30.
9. Лебедев К. К. Неоднородность лигнина. — В кн.: Исследования по химии лигнина. М., 1965, с. 36—52. (Сб. трудов ЦНИЛХИ, вып. 16).
10. Лебедев К. К. Цветные реакции и гетерогенность одревеснения. — В кн.: Исследования по химии лигнина. М., 1965, с. 36—52. (Сб. трудов ЦНИЛХИ, вып. 16).
11. Резников В. М. Полимолекула протолигнина и ее превращения в нуклеофильных реакциях. — Химия древесины, 1965, вып. 4, с. 5—35 (Рига).
12. Резников В. М., Сухая Т. В. Кинетика реакций элиминирования процесса кислотной инактивации лигнина. — Химия древесины, 1969, вып. 3, с. 81—90 (Рига).
13. Матусевич Л. Г., Резников В. М. Кинетика взаимодействия елового протолигнина с фенолом. — В кн.: Общая и прикладная химия. Вып. 1. Минск, 1969, с. 219—223.
14. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента. М., 1971. 312 с.
15. Федоров В. В. Последовательные методы планирования эксперимента при изучении механизма явлений. — В кн.: Новые идеи планирования эксперимента. М., 1969, с. 209—263.
16. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. Пер. с англ. М., 1979. 350 с.
17. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л., 1973. 256 с.
18. Четыркин Е. М. Статистические методы прогнозирования. М., 1977. 200 с.
19. Зильбергейт М. А. Изучение реакции получения надуксусной кислоты на диаграмме состав—свойство. — Изв. АН БССР, сер. хим., 1979, № 5, с. 125—128.
20. Зильбергейт М. А., Резников В. М., Черная Н. В. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины надуксусной кислотой. — Химия древесины, 1981, № 2, с. 40—45.
21. Блажей А., Шугый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. Пер. с чеш. М., 1977. 240 с.