

Національний університет харчових технологій  
Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад  
«Ужгородський національний університет»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КАЛІНІЧЕНКО АСЯ ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 543.27+543.068.8+543.061:637.06+637.057+664.34

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ІНТЕЛЕКТУАЛЬНА МУЛЬТИСЕНСОРНА СИСТЕМА ДЛЯ  
ІДЕНТИФІКАЦІЇ ТА ОЦІНКИ ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

02.00.02 – аналітична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А.О. Калініченко

Науковий керівник: Арсеньєва Лариса Юріївна, доктор технічних наук, професор

Ужгород – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Калініченко А.О.* Інтелектуальна мультисенсорна система для ідентифікації та оцінки якості харчових продуктів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Національний університет харчових технологій МОН України, Київ. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» МОН України, Ужгород, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробленню інтелектуальної мультисенсорної системи з методологією електронний ніс для аналітичного контролю харчових продуктів, що включає дослідження закономірностей одержання оптимальних за дискримінаційною здатністю масивів п'єзокварцових сенсорів з перехресною чутливістю та аналізу багатовимірного відгуку системи з використанням методів машинного навчання.

Запропоновані сенсори на основі універсальних та селективних сорбентів (поліетиленгліколю себацинату (PEG seb), поліетиленгліколю адипінату (PEG ad), дициклогексано-18-краун-6 (DCG18c6), Tween 80, тритону X-100 (TX-100), поліетиленгліколю 2000 (PEG-2000), поліетиленгліколю сукцинату (PEG suc), полідиетиленгліколю сукцинату (PDEG suc), полівінілпіролідону (PVP), триоктилфосфін оксиду (ТОРО), бджолиного воску (BW)) характеризуються рівномірними, мезопоруватими та шорсткими поверхнями плівок та відтворюваністю сорбційних властивостей.

Висока сорбційна ємність певних сенсорів та варіація селективностей в масивах щодо основних летких маркерів та класів сполук харчових продуктів (альдегідів, кетонів, спиртів, вуглеводнів, карбонових кислот, амінів тощо) дає змогу вилучити їх ідентифікаційні ознаки в багатокомпонентній пробі під час ідентифікації, оцінки якості та безпечності об'єктів. Сенсори з плівками BW та ТОРО проявляють високу масову чутливість та сорбційну ємність до парів гексану, плівки TX-100 та Tween 80 проявляють більшу спорідненість до гексаналу – маркеру окиснення харчових продуктів. Плівки PEG suc, PEG seb, TX-100 та ТОРО

проявляють перехресну чутливість до спиртів, карбонових кислот, азото- та сірковмісних летких сполук, отримані параметри масової чутливості та відносної селективності дають змогу оцінити внесок сенсора в хімічний образ багатокомпонентної проби.

Запропоновані сенсори характеризуються стабільністю експлуатаційних та метрологічних характеристик: зміна маси покриттів за 50 сорбційно-десорбційних циклів становить менше 1 %, що підтверджує оберненість сорбційно-десорбційних процесів та не впливає на відтворюваність відгуків сенсорів, дрейф базових ліній складає 5-50 Гц в залежності від масової чутливості та сорбційної ємності покриттів до парів аналітів та не більше 4 % за 6 місяців рекомендованого терміну експлуатації. Найбільш стабільними характеристиками володіють покриття на основі BW, PEG ad, PEG seb, TOPO, TX-100, які можна рекомендувати для використання у динамічному та фронтальному парофазному аналізі.

Масиви сенсорів формувались за принципом максимальної різноманітності газочутливих властивостей покриттів, що дозволило отримати відмінну дискримінуючу здатність системи для надійної ідентифікації структурно близьких речовин. Побудовано класифікаційні моделі з використанням алгоритмів SIMCA та SVM на основі аналітичних сигналів масиву сенсорів ( $\Delta F_i^{\max}$ ) з 100% точністю детектування 12 аналітів (летких маркерів харчових продуктів). Точність кількісного аналізу летких сполук збільшували введенням у масив декількох сенсорів з високою масовою чутливістю до аналітів-маркерів.

Розроблено методологічну схему аналізу газової фази різних груп харчових продуктів масивом п'єзосенсорів, що включає рекомендації з вибору методів пробопідготовки та пробовідбору в залежності від характеристик об'єкта та задач аналізу.

Досліджено процес формування багатовимірної сигналу системи, що відтворює перебіг адсорбційних процесів на покриттях п'єзокварцових сенсорів, що дало змогу розробити математичні моделі відгуків, підходи та алгоритми вилучення інформативних ознак для оцінювання сукупності характеристик об'єкта, новий

алгоритм формування та розпізнавання типових хімічних образів за геометричними параметрами для експрес-оцінки їх автентичності.

Запропоновано чотири підходи та алгоритми вилучення інформативних параметрів з: (I) вихідних статичних та динамічних відгуків одиничних сенсорів; (II) моделей сигналів, апроксимованих лог-нормальною та поліноміальною (III) функціями; (IV) візуального образу запаху, побудованого з використанням скорочених вихідних відгуків масиву сенсорів.

Алгоритм та розроблене програмне забезпечення «Odor pattern recognition» дає змогу візуалізувати та одночасно аналізувати структуру взаємодії даних всіх сенсорів масиву (дослідити інформативність перехресної чутливості сенсорів та визначити вибірккову селективність певних сенсорів до груп та класів летких сполук), оптимізувати структуру даних та поліпшити дискримінацію профілів запахів, вилучив малоінформативні дані та викиди. Даний підхід дає змогу суттєво знизити розмірність даних електронного носа з  $7-8 \times 60-300$  до  $1-3 \times 1$  та дискримінувати зразки за простими критеріями.

Запропоновано кількісно характеризувати візуальні образи запахів за допомогою нових геометричних параметрів: коефіцієнта зірчастості (G), що розраховується за полярними координатами графіка, коефіцієнта негладкості фігури ( $S_m$ ), а також периметра (P, у. о.) та площі візуального образу (A, кв. у. о.), які розраховуються після перетворення полярних координат в декартові координати зображення.

Показано, що алгоритми вилучення та стиснення змістовних даних дозволяють формувати матриці параметрів необхідної інформативності для загальної оцінки об'єкта та/або певних характеристик (кількісного визначення різних фракцій запаху), демонструють значне підвищення ефективності подальшого використання методів обробки багатовимірних даних.

Запропоновано методику інтелектуального аналізу хімічних образів мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного (класифікації та ідентифікації, виявлення фальсифікації зразків) та кількісного аналізу (прогнозування кількісних показників) харчових продуктів, що включає вилучення

параметрів різної інформативності з хімічного образу та використання оптимізованих алгоритмів машинного навчання для побудови класифікаційних та регресійних моделей.

Розроблено рекомендації з синтезу та навчання імовірнісної нейронної мережі (PNN), мережі векторного квантування з навчанням (LVQ) та прямого поширення (FFNN) для обробки параметрів електронного носа як вхідних векторів нейронних мереж під час вирішення задачі класифікації даних.

Запропоновано для розпізнавання хімічних образів п'єзoeлектронного носа та ідентифікації зразків використовувати PNN мережу як простий та робастний алгоритм, а в якості вхідних векторів – параметри максимальних сигналів масиву сенсорів ( $\Delta F_i^{\max}$ ), що містять інформативні дискримінаційні ознаки; для вирішення задач кількісного аналізу – метод PLSR в поєднанні з оптимізованими матрицями параметрів площ статичних відгуків масиву сенсорів ( $S_i$ ) та геометричних параметрів, вилучених з оптимізованих візуальних образів, побудованих з динамічних відгуків.

В результаті проведених досліджень розроблено нові масиви сенсорів, лабораторні установки та макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору, алгоритми та програми для аналізу даних мультисенсорних систем, методики аналізу харчових продуктів, серед них найбільш вагомі:

- Масиви п'єзокварцових сенсорів з перехресною чутливістю для вирішення задач якісного та кількісного аналізу м'ясних та ковбасних виробів (поліетиленгліколь себацинат, поліетиленгліколь адипінат, дициклогексано-18-краун-6, тритон X-100, поліетиленгліколь 2000, полідіетиленгліколь сукцинат, полівінілпіролідон), для детектування летких маркерів окиснення ліпідів олій та жирів (поліетиленгліколь сукцинат, поліетиленгліколь адипінат, поліетиленгліколь себацинат, Tween 80, тритон X-100, дициклогексано-18-краун-6, триоктилфосфін оксид, бджолиний віск).

- Методика експрес-оцінки автентичності ковбасних виробів з використанням алгоритму розпізнавання візуальних хімічних образів, запропоновані

критерії на основі геометричних параметрів  $G$  та  $P$ , що дають змогу статистично надійно ідентифікувати та дискримінувати зразки.

- Методика визначення вмісту соєвого замітника в ковбасних výroбах з використанням оптимізованої моделі імовірнісної нейронної мережі та параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  масиву сенсорів як входних векторів, що дозволяє з 100% надійністю оцінити вміст соєвого ізоляту (0, 10, 20, 30 мас.%).

- Альтернативна методика визначення кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів (показника КМАФАнМ) ковбасних виробів на основі регресійних моделей, побудованих з використанням матриць параметрів  $S_i$  масиву сенсорів та алгоритму PLSR з відносною похибкою прогнозування менше 12%.

- Альтернативний метод визначення пероксидного числа олій з використанням алгоритму розпізнавання візуальних хімічних образів в поєднанні з алгоритмом PLSR, регресійні моделі на базі нових параметрів  $S_m$ ,  $G$  та  $P$  дають змогу визначити показник з відносною похибкою вимірювання в межах 7–10% для гарбузової, кунжутної та соняшникової олій.

**Ключові слова:** полімерні плівки, п'єзокварцові сенсори, електронний ніс, вилучення ознак, попередня обробка даних, штучні нейронні мережі, розпізнавання образів, багатовимірне калібрування, леткі сполуки.

### Список опублікованих праць за темою дисертації

#### *Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Калиниченко А.А.** Способ экспрессного определения отдельных показателей качества масла грецкого ореха по сигналам анализатора электронный нос / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева, С.В. Иванов // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 1 (59). – С. 153–159. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

2. **Kalinichenko A.A.** Feature extraction methods for electronic nose responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // Methods and objects of chemical analysis. – 2017. – Vol. 12. – No. 3. – p. 112–122. *Особистий внесок здобувача:*

*розроблення масиву сенсорів, алгоритму розпізнавання хімічних образів та нових параметрів, підходу кількісного визначення різних фракцій газової фази, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації динамічного аналізу олій, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*

**3. Калініченко А.** Використання електронного носа та ймовірнісної нейронної мережі для ідентифікації ковбас / А. Калініченко, Л. Арсеньєва, В. Пасічний // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. – 2017. – № 2 (54). – С. 47–51. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації статичного аналізу ковбасних виробів, моделювання та оптимізація процедур навчання нейронної мережі, аналіз результатів, написання статті.*

**4. Калініченко А.О.** Мас-чутливий сенсорний масив та метод регресії на латентні структури для експрес-визначення загальної кількості мікроорганізмів ковбас // А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: «Хімія». – 2019. – Т. 41. – № 1. – С.68–75. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, побудова регресійних моделей визначення показника КМАФАнМ, написання статті.*

**5. Kalinichenko A. A.** Intelligent multisensor system for analytical control of sausages / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva // Methods and objects of chemical analysis. – 2019. – Vol. 14. – No. 2. – p. 57–72. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення методики інтелектуального аналізу хімічних образів мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*

**6. Kalinichenko A.** Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arseniyeva // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – No. 127250 – p. 1–10. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень, розроблення алгоритму розпізнавання хімічних образів та критеріїв оцінки автентичності ковбас, побудова нейромережевої моделі, аналіз результатів, написання статті.*

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

7. **Kalinichenko A.** Electronic nose – multisensory system for identification of juices and juice products, determination of safety and quality / A. Kalinichenko, E. Smirnova // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 79 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 15–16 квіт. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 430–431. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

8. Ivanov S. Express method of food products analysis using electronic nose / S. Ivanov, L. Arsenieva, T. Kuchmenko, R. Umarhanov, A. Nemyrych, **A. Kalinichenko** // The Second North and East European Congress on Food – NEEFood 2013, 26–29 May 2013: Book of Abstracts. – К.: NUFT, 2013. – P. 33. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

9. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка якості олій масивом п'єзосенсорів / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко**, С. В. Іванов // Якість і безпека харчових продуктів: міжнар. наук.-техн. конф., 14–15 листоп. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 86–87. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

10. **Калініченко А.О.** Новий метод ідентифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Товарознавство та ринок споживчих товарів: реалії та перспективи: II всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. студ., асп. та молодих вчен., 20–21 листоп. 2013 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського, 2013. – С. 189–192. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

11. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб визначення ступеня окиснення олій / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей: III міжнар. наук.-техн. конф., 25–26 берез. 2014 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2014. – С. 164–165. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*



12. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб комплексної оцінки якості та безпеки варених ковбасних виробів із використанням мультисенсорного аналізатора газів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємства: наукові пошуки молоді: всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. і студ., 26 берез. 2014 р.: тези доп. – Х.: ХДУХТ, 2014. – С. 186. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

13. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка стійкості олії волоського горіха до окиснення протягом зберігання із використанням «електронного носа» / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко** // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність: міжнар. наук.-практ. конф., 22 травня 2014 р.: тези доп. – Харків: ХДУХТ, 2014. – Ч. 1. – С. 204–205. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

14. **Калиниченко А.А.** Применение системы «электронный нос» на селективных пьезовесах для контроля хранимоспособности вареных колбас / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньєва, Е.Е. Костенко // Сучасні тенденції 2014: київська конф. з аналітичної хімії, 9–12 черв. 2014 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2014. – С. 115–116. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

15. Кучменко Т.А. Приемы извлечения аналитической информации о составе смесей при относительно селективной сорбции паров органических соединений в тонкие пленки полимеров / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова, М.А. Чернышев, **А.А. Калиниченко** // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент. – 04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 276. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

16. Кучменко Т.А. Влияние толщины и природы пленки сорбента на эффективность раздельного концентрирования паров органических соединений из воздуха / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Р.У. Умарханов, Е.В. Дроздова, **А.А. Калиниченко**, Л.Ю. Арсеньева // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент.–04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 55. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів.*

17. **Калиниченко А.А.** Обнаружение фальсификации вареных колбасных изделий соевыми продуктами по составу легколетучей фракции запаха / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева // Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства: междунар. науч.-практ. конф., 16–17 октября 2014 г.: тезисы докл. – Алматы, Республика Казахстан: АТУ, 2014. – С. 108–110. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

18. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу багатовимірних даних від «електронного носа» в задачах ідентифікації та виявлення фальсифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Проблеми формування асортименту, якості і екологічної безпечності товарів: III міжнар. наук.-практ. конф., 12 листоп. 2015 р.: тези доп. – Л.: ЛКА, 2015. – С. 209–212. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

19. **Калініченко А.О.** Експрес-аналіз ковбасних виробів за “візуальними відбитками” їх запаху / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Якість і безпека харчових продуктів: II міжнар. наук.-практ. конф., 12–13 листоп. 2015 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2015. – С. 256–258. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

20. **Калініченко А.О.** Методологічні особливості парофазного аналізу олій з використанням “електронного носа” на базі п’єзокварцових мікроваг / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 82 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і

студ., 13–14 квіт. 2016 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2016. – С. 123. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

21. **Kalinichenko A.** Comparison of classification algorithms for the multiclass discrimination of sausages using electronic nose data / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // The 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016), 23–26 May 2016: Book of Abstracts. – К., NUFT, 2016. – P. 28. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

22. **Калініченко А.О.** Вилучення інформативних параметрів з динамічного сигналу електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2016: київська конф. з аналітичної хімії, 18–22 жовт. 2016 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2016. – С. 111. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

23. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу відгуків електронного носа: нові параметри та моделі / А.О. Калініченко, Ю.П. Буценко, С.О. Калініченко // Математика в сучасному технічному університеті: п'ята міжнар. наук.-практ. конф., 29–30 груд. 2016 р.: тези доп. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – С. 64–67. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

24. **Калініченко А.О.** Алгоритм розпізнавання образів запахів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2017: київська конф. з аналітичної хімії, 18–21 жовт. 2017 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2017. – С. 128–129. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

25. **Калініченко А.О.** Оптимізація імовірнісної нейронної мережі для класифікації даних електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: міжнар. наук.-техн. конф., 7–8 лист. 2017 р.: тези доп. – К.: НУХТ,

2017. – С. 85–86. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

26. **Калініченко А.О.** Формування оптимальних масивів сенсорів на основі полімерних покриттів для аналізу харчових продуктів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Всеукраїнська наукова конференція «Аналітична хімія – методи та інструменти», 17 трав. 2019 р. – Ужгород: Ужгородський національний університет, хім. ф-т, 2019. – С. 48. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

27. **Калініченко А.О.** Чутливість та селективність масиву п'єзосенсорів до летких маркерів харчових продуктів / А.О. Калініченко // IV Міжнародна науково-практична конференція «Якість і безпека харчових продуктів», 20–21 лист. 2019 р. – К.: НУХТ, 2019. – С. 196–197.

28. **Kalinichenko A.** Morphology characterization of quartz-microbalance polymeric coatings for sorption of volatile compounds from food products / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 86 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 2–3 квіт. 2020 р.: тези доп. Ч.1. – К.: НУХТ, 2020. – С. 85. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

***Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

29. Пат. 111253 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/60. Спосіб виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами / Арсеньєва Л.Ю., **Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201407714; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення способу виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами, написання патенту.*

30. Пат. 111254 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/00. Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах / Арсеньєва Л.Ю., **Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201407716; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок*

здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення способу визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, написання патенту.

31. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 67555. Комп'ютерна програма «eNose Curve Parameters» / **Калініченко А.О.**, Муратов О.С., Арсеньєва Л.Ю. – № 67555 від 02.09.2016 р. *Особистий внесок здобувача: розроблення нових параметрів та оптимізація алгоритмів, участь в написанні вихідного коду комп'ютерної програми, підготовка матеріалів авторського свідоцтва.*

32. Пат. 116495 Україна, МПК G01N 35/10, G01N 33/02. Портативний «електронний ніс» з різними системами пробовідбору / **Калініченко А.О.**, Арсеньєва Л.Ю., Калініченко С.О.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201608242; заявл. 26.07.2016; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6. *Особистий внесок здобувача: створення приладу, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації пробопідготовки та пробовідбору харчових продуктів, написання патенту.*

33. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 72089. Комп'ютерна програма «Розпізнавання образів запахів» / **Калініченко А.О.** – № 72089 від 18.05.2017 р.

## SUMMARY

*Kalinichenko A.O.* Intelligent multi-sensor system for identification and quality assessment of food products. – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of chemical sciences by speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – National University of Food Technologies of the MES of Ukraine. – Uzhhorod National University of the MES of Ukraine, Uzhhorod, 2021.

Thesis is devoted to the development of an intelligent multisensor system with electronic nose methodology, including the study of obtaining optimal arrays of quartz crystal microbalance sensors with cross-sensitivity and good discriminating ability and analysis of the multivariate response of the system using machine learning methods.

Proposed coating materials of sensors based on polymeric sorbents with different polarity, stability and sensibility (poly(ethylene glycol sebacate), poly(ethylene glycol

adipate), dicyclohexano-18-crown-6, Triton X-100, poly(ethylene glycol) 2,000, poly(ethylene glycol succinate), poly(diethylene glycol succinate), polyvinylpyrrolidone, Tween 80, trioctylphosphine oxide, beeswax), which are characterized by uniform, mesoporous and rough coatings structure, the roughness is intrinsic not determined by the silver substrate roughness, and reproducibility of sorption properties.

The high sorption capacity of some sensors and the variation of selectivity in arrays to the main volatile markers and classes of food VOCs (aldehydes, ketones, alcohols, hydrocarbons, carboxylic acids, amines, etc.) allowed to extract their identification features in a multicomponent gas sample during the identification, assessment and safety of objects.

Sensors with BW and TOPO films show high mass sensitivity and sorption capacity to hexane vapors, TX-100 and Tween 80 films show greater affinity for hexanal – a marker of food oxidation. Films PEG suc, PEG seb, TX-100 and TOPO show cross-sensitivity to alcohols, carboxylic acids, nitrogen and sulfur-containing volatile compounds. The obtained parameters of mass sensitivity and relative selectivity allow to assess the contribution of the sensor to the chemical pattern of the multicomponent sample.

The proposed sensors are characterized by the stability of performance and metrological characteristics: the change in the mass of coatings of 50 sorption-desorption cycles is less than 1%, which confirms the reversibility of sorption-desorption processes and does not affect the reproducibility of sensor responses, baseline drift is 5–50 Hz depending on the mass sensitivity and sorption capacity of coatings to analyte vapors and not more than 4% for 6 months of the recommended service life.

The most stable characteristics are those based on BW, PEG ad, PEG seb, TOPO, TX-100 films, which can be recommended for use in dynamic and frontal headspace analysis.

The sensor arrays were formed on the principle of maximum variety of gas-sensitive properties of coatings, which allowed to obtain an excellent discriminant ability of the system for reliable identification of structurally similar substances.

Classification models were built using SIMCA and SVM algorithms based on analytical signals of the sensor array ( $\Delta F_i^{\max}$ ) with 100% detection accuracy of 12 analytes (volatile food markers). The accuracy of quantitative analysis of volatile compounds was increased by adding into the array the several sensors with high mass sensitivity to marker analytes.

Methodological scheme of gas phase analysis of different food products with the use of quartz crystal microbalance sensor array has been developed, which includes recommendations on the choice of sample handling technique, depending on the characteristics of the object and the tasks of analysis.

The process of a multidimensional signal of system formation, which reflects the course of adsorption processes on the coatings of quartz crystal microbalance sensors, is investigated and allowed to develop mathematical models of responses, approaches and algorithms for feature extraction to assess the set of characteristics of the object, a new simple algorithm for odor pattern recognition with the use of geometric parameters for assessment of the authenticity.

Four feature extraction approaches and methods were proposed, such as features extracted from (I) the original static and dynamic response curves; curve fitting models built using (II) log-normal and (III) polynomial functions; (IV) odor pattern built using reduced original response curves of sensor-array.

The algorithm for odor pattern recognition includes plotting the visual aroma fingerprint of sample and its recognition using geometric parameters. The algorithm makes it possible to visualize and in-parallel analyse the structure of hidden interaction of electronic nose data (to investigate the comparative informativeness of cross-sensitive sensors and to define the level of selectivity to groups or classes of VOCs), optimize the data structure and improve discrimination of odor profiles by correct or remove less informative data or outliers.

Odor pattern is a polar plot of responses curve, obtained with the use of selected times in the whole response curve as the angular variables ( $\tau_i$ ) and sensors responses of selected time as the radial variables ( $\Delta F_j(\tau_i)$ ). The informativeness of the polar plot can be changed during the construction of odor profile, and data can be pre-processing. This

approach allows to reduce the dimensionality of data from  $7-8 \times 60-300$  to  $1-3 \times 1$  and discriminate samples by simple criteria.

We proposed the quantitative evaluation of visual odor patterns with the use of new star coefficient (G), the coefficient of smoothness lack of the figure (Sm), which is calculated by polar coordinates of plot, and by perimeter of polygon (P, r. u.) and the area of the visual pattern (A, sq. r. u.), which is calculated after the transformation of the polar coordinates into the Cartesian coordinates of the image.

The results show that algorithms for feature extraction and dimensionality reduction of electronic nose data allow to form matrices of parameters with necessary information for complex assessment of the object and/or certain characteristics (quantification of different odor fractions), allow to significantly increase the effectiveness of further use of multidimensional data processing methods.

An intelligent chemical recognition system has been developed to solve the qualitative and quantitative analysis tasks of objects in one measurement, which includes recommendations for the construction of feature space, synthesis of probabilistic neural network (PNN), learning vector quantization neural network (LVQ) and feedforward neural network (FFNN) and optimization of learning procedures to build classification and regression models based on multidimensional electronic nose data. We have investigated the necessity of electronic nose data pretreatment to make the best model fit by the artificial neural networks and compared the performance of classification models with the use of different data pre-processing algorithms.

It is proposed to use PNN network as a simple and robust algorithm for recognition the odor patterns built by QCM electronic nose and aimed at samples identification, and as input vectors – parameters of maximum response values of sensor array ( $\Delta F_i^{\max}$ ), which contain informative discriminant features; to solve the tasks of quantitative analysis – PLSR method combined with optimized data matrices based on area values of static sensor response curves ( $S_i$ ) and geometric parameters extracted from the optimized visual aroma patterns constructed from dynamic responses.

As a result of the research, new sensor arrays, laboratory analytical instruments and portable electronic nose with various sampling systems, algorithms and programs for data



analysis of multisensor systems, methods of food analysis were developed, among them the most significant:

- New quartz crystal microbalance sensor arrays with cross-sensitivity for qualitative and quantitative analysis of meat and sausage products (poly(ethylene glycol sebacate), poly(ethylene glycol adipate), dicyclohexano-18-crown-6, Triton X-100, poly(ethylene glycol) 2000, poly(diethylene glycol succinate), polyvinylpyrrolidone), and for detecting volatile markers of lipid oxidation in oils and fats (poly(ethylene glycol succinate), poly(ethylene glycol adipate), poly(ethylene glycol sebacate), Tween 80, Triton X-100, dicyclohexano-18-crown-6, trioctylphosphine oxide, beeswax).
- Rapid analytical technique based on the new algorithm for odor pattern recognition with the use of geometric parameters (new star coefficient and perimeter), which allows assessing authenticity of sausage types with a high degree of reliability using identification criteria.
- Method of quantitative assessment of soy protein at the levels 0, 10, 20, 30% w/w in sausages for avoiding different type of frauds with 100% of reliability was based on electronic nose features ( $\Delta F_i^{\max}$ ) as input vectors for the optimized probabilistic neural network.
- Alternative method for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (QMAFAnM) in sausage products based on the algorithm of partial least squares regression and area values as features, which allows to predict of QMAFAnM with a relative error less than 12 %
- Alternative method for the determination of peroxide value in vegetable oils using the algorithm for odor pattern recognition combined with PLSR, regression models based on the new parameters  $S_m$ ,  $G$  and  $P$  allow to determine the indicator with a relative measurement error in the range of 7–10% for pumpkin, sesame and sunflower oils.

**Keywords:** polymeric films, quartz crystal microbalance sensors, electronic nose, feature extraction, data pre-processing, artificial neural network, pattern recognition, multivariate calibration, volatile organic compounds.

## List of publications

### Articles in which the principal results of the thesis were published:

1. **Калиниченко А.А.** Способ экспрессного определения отдельных показателей качества масла грецкого ореха по сигналам анализатора электронный нос / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева, С.В. Иванов // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 1 (59). – С. 153–159. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*
2. **Kalinichenko A.A.** Feature extraction methods for electronic nose responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // Methods and objects of chemical analysis. – 2017. – Vol. 12. – No. 3. – p. 112–122. *Особистий внесок здобувача: розроблення масиву сенсорів, алгоритму розпізнавання хімічних образів та нових параметрів, підходу кількісного визначення різних фракцій газової фази, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації динамічного аналізу олій, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*
3. **Калініченко А.** Використання електронного носа та ймовірнісної нейронної мережі для ідентифікації ковбас / А. Калініченко, Л. Арсеньева, В. Пасічний // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. – 2017. – № 2 (54). – С. 47–51. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації статичного аналізу ковбасних виробів, моделювання та оптимізація процедур навчання нейронної мережі, аналіз результатів, написання статті.*
4. **Калініченко А.О.** Мас-чутливий сенсорний масив та метод регресії на латентні структури для експрес-визначення загальної кількості мікроорганізмів ковбас // А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньева. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: «Хімія». – 2019. – Т. 41. – № 1. – С.68–75. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, побудова регресійних моделей визначення показника КМАФАнМ, написання статті.*
5. **Kalinichenko A. A.** Intelligent multisensor system for analytical control of sausages / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva // Methods and objects of chemical analysis. – 2019. – Vol. 14. – No. 2. – p. 57–72. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення методики інтелектуального аналізу хімічних*

*образів мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*

6. **Kalinichenko A.** Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – No. 127250 – p. 1–10. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень, розроблення алгоритму розпізнавання хімічних образів та критеріїв оцінки автентичності ковбас, побудова нейромережевої моделі, аналіз результатів, написання статті.*

***Abstracts that confirm the approbation of the thesis materials:***

7. **Kalinichenko A.** Electronic nose – multisensory system for identification of juices and juice products, determination of safety and quality / A. Kalinichenko, E. Smirnova // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 79 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 15–16 квіт. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 430–431. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

8. Ivanov S. Express method of food products analysis using electronic nose / S. Ivanov, L. Arsenieva, T. Kuchmenko, R. Umarhanov, A. Nemyrych, **A. Kalinichenko** // The Second North and East European Congress on Food – NEEFood 2013, 26–29 May 2013: Book of Abstracts. – К.: NUFT, 2013. – P. 33. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

9. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка якості олій масивом п'єзосенсорів / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко**, С. В. Іванов // Якість і безпека харчових продуктів: міжнар. наук.-техн. конф., 14–15 листоп. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 86–87. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

10. **Калініченко А.О.** Новий метод ідентифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Товарознавство та ринок споживчих товарів: реалії та перспективи: II всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. студ., асп. та молодих вчен., 20–21 листоп. 2013 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУЕТ ім. М. Туган-

Барановського, 2013. – С. 189–192. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

11. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб визначення ступеня окиснення олій / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей: III міжнар. наук.-техн. конф., 25–26 берез. 2014 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2014. – С. 164–165. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

12. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб комплексної оцінки якості та безпеки варених ковбасних виробів із використанням мультисенсорного аналізатора газів / А.О. Калініченко, Л. Ю. Арсеньєва // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємства: наукові пошуки молоді: всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. і студ., 26 берез. 2014 р.: тези доп. – Х.: ХДУХТ, 2014. – С. 186. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

13. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка стійкості олії волоського горіха до окиснення протягом зберігання із використанням «електронного носа» / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко** // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність: міжнар. наук.-практ. конф., 22 травня 2014 р.: тези доп. – Харків: ХДУХТ, 2014. – Ч. 1. – С. 204–205. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

14. **Калиниченко А.А.** Применение системы «электронный нос» на селективных пьезовесах для контроля хранимоспособности вареных колбас / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньєва, Е.Е. Костенко // Сучасні тенденції 2014: київська конф. з аналітичної хімії, 9–12 черв. 2014 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2014. – С. 115–116. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

15. Кучменко Т.А. Приемы извлечения аналитической информации о составе смесей при относительно селективной сорбции паров органических соединений в тонкие пленки полимеров / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова, М.А. Чернышев, **А.А. Калиниченко** // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент. – 04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 276. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

16. Кучменко Т.А. Влияние толщины и природы пленки сорбента на эффективность раздельного концентрирования паров органических соединений из воздуха / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Р.У. Умарханов, Е.В. Дроздова, **А.А. Калиниченко**, Л.Ю. Арсеньева // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент. – 04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 55. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів.*

17. **Калиниченко А.А.** Обнаружение фальсификации вареных колбасных изделий соевыми продуктами по составу легколетучей фракции запаха / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева // Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства: междунар. науч.-практ. конф., 16–17 октября 2014 г.: тезисы докл. – Алматы, Республика Казахстан: АТУ, 2014. – С. 108–110. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

18. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу багатовимірних даних від «електронного носа» в задачах ідентифікації та виявлення фальсифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньева // Проблеми формування асортименту, якості і екологічної безпечності товарів: III міжнар. наук.-практ. конф., 12 листоп. 2015 р.: тези доп. – Л.: ЛКА, 2015. – С. 209–212. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

19. **Калініченко А.О.** Експрес-аналіз ковбасних виробів за “візуальними відбитками” їх запаху / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньева // Якість і безпека харчових

продуктів: II міжнар. наук.-практ. конф., 12–13 листоп. 2015 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2015. – С. 256–258. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

20. **Калініченко А.О.** Методологічні особливості парофазного аналізу олій з використанням “електронного носа” на базі п’єзокварцових мікроваг / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 82 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 13–14 квіт. 2016 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2016. – С. 123. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

21. **Kalinichenko A.** Comparison of classification algorithms for the multiclass discrimination of sausages using electronic nose data / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // The 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016), 23–26 May 2016: Book of Abstracts. – К., NUFT, 2016. – P. 28. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

22. **Калініченко А.О.** Вилучення інформативних параметрів з динамічного сигналу електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2016: київська конф. з аналітичної хімії, 18–22 жовт. 2016 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2016. – С. 111. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

23. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу відгуків електронного носа: нові параметри та моделі / А.О. Калініченко, Ю.П. Буценко, С.О. Калініченко // Математика в сучасному технічному університеті: п’ята міжнар. наук.-практ. конф., 29–30 груд. 2016 р.: тези доп. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – С. 64–67. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

24. **Калініченко А.О.** Алгоритм розпізнавання образів запахів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2017: київська конф. з аналітичної хімії, 18–21 жовт. 2017 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т,

2017. – С. 128–129. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

25. **Калініченко А.О.** Оптимізація імовірнісної нейронної мережі для класифікації даних електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: міжнар. наук.-техн. конф., 7–8 лист. 2017 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2017. – С. 85–86. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

26. **Калініченко А.О.** Формування оптимальних масивів сенсорів на основі полімерних покриттів для аналізу харчових продуктів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Всеукраїнська наукова конференція «Аналітична хімія – методи та інструменти», 17 трав. 2019 р. – Ужгород: Ужгородський національний університет, хім. ф-т, 2019. – С. 48. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

27. **Калініченко А.О.** Чутливість та селективність масиву п'єзосенсорів до летких маркерів харчових продуктів / А.О. Калініченко // IV Міжнародна науково-практична конференція «Якість і безпека харчових продуктів», 20–21 лист. 2019 р. – К.: НУХТ, 2019. – С. 196–197.

28. **Kalinichenko A.** Morphology characterization of quartz-microbalance polymeric coatings for sorption of volatile compounds from food products / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 86 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 2–3 квіт. 2020 р.: тези доп. Ч.1. – К.: НУХТ, 2020. – С. 85. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді.*

***Scientific works that additionally confirm the results of the thesis:***

29. Пат. 111253 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/60. Спосіб виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами / Арсеньєва Л.Ю., **Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № a201407714; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень,*

*розроблення способу виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами, написання патенту.*

30. Пат. 111254 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/00. Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах / Арсеньєва Л.Ю., **Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201407716; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення способу визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, написання патенту.*

31. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 67555. Комп'ютерна програма «eNose Curve Parameters» / **Калініченко А.О.**, Муратов О.С., Арсеньєва Л.Ю. – № 67555 від 02.09.2016 р. *Особистий внесок здобувача: розроблення нових параметрів та оптимізація алгоритмів, участь в написанні вихідного коду комп'ютерної програми, підготовка матеріалів авторського свідоцтва.*

32. Пат. 116495 Україна, МПК G01N 35/10, G01N 33/02. Портативний «електронний ніс» з різними системами пробовідбору / **Калініченко А.О.**, Арсеньєва Л.Ю., Калініченко С.О.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201608242; заявл. 26.07.2016; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6. *Особистий внесок здобувача: створення приладу, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації пробопідготовки та пробовідбору харчових продуктів, написання патенту.*

33. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 72089. Комп'ютерна програма «Розпізнавання образів запахів» / **Калініченко А.О.** – № 72089 від 18.05.2017 р.



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ .....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. РОБАСТНІ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНІ МУЛЬТИСЕНСОРНІ СИСТЕМИ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ .....	15
1.1. Хімічні образи харчових продуктів для оцінки їх автентичності, якості та безпечності .....	16
1.2. Мультисенсорні системи в аналізі харчової продукції .....	21
1.3. Підходи та методи розпізнавання хімічних образів для вирішення задач якісного та кількісного аналізу .....	31
1.3.1. Вилучення інформативних ознак з відгуків багатоканальних сенсорних систем .....	33
1.3.2. Методи машинного навчання для аналізу багатовимірних даних електронного носа .....	38
1.4. Розробка приладів типу електронний ніс для використання в інтелектуалізованих робототехнічних системах .....	42
1.5. Висновки до розділу 1 .....	46
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	47
2.1. Матеріали та об'єкти дослідження.....	47
2.1.1. Індивідуальні леткі речовини .....	47
2.1.2. Харчові об'єкти .....	49
2.1.3. Виготовлення п'єзокварцових сенсорів.....	50
2.2. Методики та методи дослідження.....	51
2.2.1. Методика дослідження сорбційних характеристик плівок п'єзокварцових сенсорів мультисенсорної системи .....	51
2.2.2. Скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.2.3. Методика п'єзокварцового мікрозважування летких сполук .....	53
2.2.4. Газохроматографічний аналіз харчових продуктів .....	55
2.2.4.1. Статичний парофазний аналіз .....	55
2.2.4.2. Динамічний парофазний аналіз .....	56

2.2.4.3. Визначення жирнокислотного складу олій.....	57
2.2.5. Стандартні методи аналізу харчових продуктів.....	58
2.3. Обробка результатів експерименту.....	59
2.3.1. Обробка результатів експерименту з використанням розроблених програм «eNose Curve Parameters» та «Odor pattern recognition».....	59
2.3.2. Обробка багатовимірних масивів даних хемометричними методами .....	62
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ МАСИВІВ СЕНСОРІВ ТА РОЗРОБКА ПОРТАТИВНОГО ЕЛЕКТРОННОГО НОСА ДЛЯ АНАЛІЗУ РІЗНИХ ГРУП ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ .....	63
3.1. Розробка оптимальних сенсорних масивів для аналізу харчових продуктів.....	63
3.1.1. Обґрунтування вибору покриттів сенсорів.....	65
3.1.2. Аналіз морфології поверхні сенсорів.....	69
3.1.3. Дослідження сорбції парів аналітів на запропонованих покриттях сенсорів..	72
3.1.4. Аналіз дискримінантної здатності сенсорного масиву .....	76
3.1.5. Оцінка експлуатаційних характеристик сенсорів .....	78
3.2. Розробка комірки детектування, конструкції та макету портативного електронного носа з різними системами пробовідбору.....	81
3.2.1. Комірка детектування та лабораторні установки для аналізу різних груп харчових продуктів.....	83
3.2.2. Конструкція та макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору .....	90
3.3. Висновки до розділу 3 .....	94
РОЗДІЛ 4. ІНТЕЛЕКТУАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ НІС ДЛЯ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ РОЗПІЗНАВАННЯ ХІМІЧНИХ ОБРАЗІВ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ КОВБАСНИХ ВИРОБІВ .....	96
4.1. Спосіб розпізнання візуальних образів запахів для оцінки автентичності ковбасних виробів.....	98
4.1.1. Алгоритм побудови та розпізнавання візуальних образів запахів .....	100
4.1.2. Дискримінаційна здатність аналітичної системи та критерії ідентифікації ковбасних виробів.....	102

4.2. Порівняння результатів оцінки автентичності образів запахів ковбасних виробів з використанням статичного парофазного газохроматографічного аналізу та п'єзоелектронного носа .....	105
4.3. Розроблення способу визначення вмісту соєвих продуктів в ковбасних виробках .....	118
4.3.1. Попередня обробка та візуалізація багатовимірних даних електронного носа...	120
4.3.2. Параметрична оптимізація імовірнісної нейронної мережі.....	122
4.3.3. Моделювання нейронної мережі векторного квантування з навчанням ....	127
4.3.4. Оптимізація та навчання нейронної мережі прямого поширення .....	133
4.3.5. Порівняльний аналіз ефективності алгоритмів нейронних мереж для багатокласової класифікації даних п'єзоелектронного носа та виявлення фальсифікації ковбас .....	137
4.4. Моделювання регресійних моделей для прогнозування загального мікробного числа ковбасних виробів .....	140
4.5. Розроблення схеми інтелектуального аналізу хімічних образів електронного носа для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу .....	152
4.6. Висновки до розділу 4 .....	154
<b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА СПОСОБІВ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ОЛІЙ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ МАСИВУ П'ЄЗОСЕНСОРІВ ТА АЛГОРИТМІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ.</b>	<b>155</b>
5.1. Математичні моделі для відтворення відгуків сенсорів та підходи до вилучення інформативних параметрів .....	155
5.2. Розробка способу визначення пероксидного числа олій .....	163
5.3. Порівняння результатів оцінки ступеня окиснення олій з використанням динамічного парофазного газохроматографічного аналізу та електронного носа .....	170
5.4. Висновки до розділу 5 .....	175
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	<b>177</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	<b>179</b>
<b>ДОДАТКИ</b> .....	<b>218</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ПКР – п'єзокварцовий резонатор;

НРФ – нерухома рідка фаза;

РГФ – рівноважна газова фаза;

ЛОС – леткі органічні сполуки;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

МГК (principal component analysis, PCA) – метод головних компонент;

SIMCA (soft independent modeling of class analogy) – методу формального незалежного моделювання аналогій класів;

SVM (singular value decomposition) – метод опорних векторів;

ANN (artificial neural network ) –нейронні мережі;

PNN (Probabilistic neural network) – імовірнісна нейронна мережа;

LVQ (learning vector quantization neural network) – мережа векторного квантування з навчанням;

FFNN (Feedforward neural network) – нейронна мережа прямого поширення;

PLS або PLSR (partial least squares regression) – метод проекції на латентні структури;

G – коефіцієнт зірчастості;

P – периметр візуального хімічного образу;

A – площа візуального хімічного образу;

Sm – коефіцієнта негладкості фігури;

$\Delta F_i^{\max}$  – максимальна зміна частоти коливання і-го сенсора за час вимірювання, Гц;

$S_i$  – площа під кривою відгуку і-го сенсора, Гц·с;

КМАФАНМ – кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів;

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Аналітичний контроль складних багатопараметричних об'єктів, таких як харчові продукти, передбачає визначення сукупності показників відповідно до нормативних документів, що пов'язано з багатофакторністю ініціації різних механізмів псування з утворенням домінуючих продуктів реакцій в матриці зразка. Ідея того, що за складом газової фази можна робити висновок про стан матриці живої системи підтверджена дослідженнями в області метаболоміки, що призвели до появи нової дисципліни foodomics. Новий підхід комплексного аналізу харчового продукту для створення його метаболу, або профілю з метою одночасної ідентифікації, оцінки якості та безпечності продемонстровано в численних роботах, в тому числі Американського хімічного товариства, здебільшого з використанням хроматографії та хромато-мас-спектрометрії. Однак, незважаючи на високу чутливість та селективність, зазначені методи не вирішують існуючу потребу в здійсненні швидкого та ефективного моніторингу. Вищезазначена задача тривалий час знаходилась поза межами можливостей лабораторних експериментів, які зазвичай обмежуються розмірністю вхідного простору, що дорівнює трьом.

Великого значення набуває використання мультисенсорних систем, що дають змогу отримати багатовимірний хімічний образ об'єкта для ідентифікації, визначення географічного походження, виявлення фальсифікації, оцінки якості та безпечності харчової та сільськогосподарської продукції, для експресного визначення метаболітів людини та здійснення екологічного моніторингу. Мультисенсорні прилади характеризуються високою чутливістю, швидкодією, невисокою вартістю, простотою в користуванні та дозволяють проводити неруйнівний, дистанційний аналіз об'єктів. Перевагою аналізаторів є також можливість дизайну приладу під розв'язання певної аналітичної задачі для однотипних об'єктів аналізу способом формування багатоелементних масивів з необхідними сенсорними характеристиками. Селективність аналізу забезпечується багатоканальністю надходження інформації та застосуванням інтелектуальних систем розпізнавання образів, що зазвичай складаються з алгоритмів вилучення ознак та методів машинного навчання.

Електронний ніс та штучні нейронні мережі мають схожі методології, що відтворюють інформаційні моделі біологічних систем людини. Перевагою інтелектуальних систем розпізнавання образів на основі штучних нейронних мереж є адаптивність обробки різних структур даних багатопараметричних об'єктів під час розв'язання різноманітних задач, а також робастність алгоритмів, що особливо важливо під час аналізу харчових продуктів як об'єктів з мінливою газовою фазою внаслідок постійного перебігу фізико-хімічних та мікробіологічних процесів в матриці зразка, можливих змін якості сировини та параметрів технологічного процесу. Методи машинного навчання характеризуються суттєвою відмінністю в точності результатів прогнозування за різних алгоритмів навчання, значень вхідних параметрів, структури даних вхідних векторів та способів їх попередньої обробки. Отже, існує потреба в розробленні рекомендацій з вибору методів машинного навчання для обробки даних електронного носа, їх оптимізації, синтезу нейронних мереж, побудови класифікаційних та регресійних моделей.

На сьогоднішній день, незважаючи на нагальну потребу у вирішенні описаних задач, в літературі відсутні дослідження з розроблення методик комплексної оцінки багатопараметричних об'єктів з використанням мультисенсорних систем, методологія яких передбачає можливість аналізу сукупності показників об'єктів.

Основною фундаментальною проблемою є відсутність системних досліджень щодо розроблення інтелектуального електронного носа. Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю встановлення сорбційних властивостей універсальних та специфічних плівок з метою формування оптимальних сенсорних масивів з перехресною чутливістю для аналізу різних груп харчових продуктів, дослідження впливу адсорбційних процесів на покриттях п'єзокварцових сенсорів на процес формування багатовимірного сигналу системи для розроблення математичних моделей відгуків, алгоритмів вилучення інформативних ознак, алгоритму формування та розпізнавання типових хімічних образів, розроблення інтелектуальної системи розпізнавання образів електронного носа для одночасного розв'язання задач якісного характеристичного та кількісного аналізу харчових продуктів.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі експертизи харчових продуктів Національного університету харчових технологій в рамках держбюджетних тем: «Проведення ідентифікації та виявлення фальсифікації харчових продуктів з використанням сенсорних аналізаторів» (2015-2018 рр., № держреєстрації 0113U001430) та «Розроблення критеріїв ідентифікації та методів виявлення фальсифікації харчових продуктів» (2019-2022 рр., № держреєстрації 0119U001879). Здобувач був виконавцем науково-дослідної роботи: «Ідентифікація, оцінка якості та безпечності харчової продукції сенсорними системами із штучним інтелектом», що фінансувалась із коштів державного бюджету (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U000378).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є дослідження сорбції летких сполук харчових продуктів універсальними та селективними плівками п'єзокварцових сенсорів та розробка принципів побудови інтелектуальної мультисенсорної системи розпізнавання хімічних образів, методик її використання для аналізу харчових продуктів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні задачі:

- дослідити морфологію поверхонь та сорбційні властивості полімерних та специфічних плівкових покриттів сенсорів стосовно летких маркерів харчових продуктів (альдегідів, кетонів, вуглеводнів, спиртів, карбонових кислот, амінів тощо), відтворюваність та експлуатаційні характеристики сенсорів;
- запропонувати оптимальні за дискримінаційною здатністю масиви сенсорів з перехресною чутливістю до досліджуваних аналітів;
- встановити оптимальні умови аналізу харчових продуктів, що володіють різними характеристиками матриць та летких сполук під час розв'язання аналітичних задач;
- дослідити процес формування багатовимірною відгуку системи, що відтворює кінетику сорбції парів аналітів на поверхнях сенсорів, розробити алгоритм побудови та розпізнавання інформативного фізико-хімічного образу для експрес-оцінки автентичності досліджуваного об'єкта;

- дослідити можливість визначення різних фракцій запаху в багатокомпонентній пробі завдяки оптимізації обробки багатовимірної інформації, що передбачає аналіз існуючих підходів вилучення інформативних ознак та дослідження задачі апроксимації багатовимірних функцій, розроблення математичних моделей та нових параметрів, надання рекомендації з формування оптимальних матриць параметрів для прогнозування характеристик харчових об'єктів;
- розробити спосіб інтелектуального аналізу відгуків мультисенсорної системи на основі методів машинного навчання: моделювання нейронних мереж різної архітектури та оптимізація процедур навчання (алгоритмів, параметрів, кількості прихованих нейронів) для класифікації даних масиву п'єзосенсорів, надання рекомендацій з вибору попередньої обробки, побудови регресійних моделей;
- розробити методики ідентифікації, виявлення фальсифікації, альтернативної оцінки якості та безпечності різних груп харчових продуктів з використанням запропонованих масивів сенсорів та схеми інтелектуального аналізу багатовимірних даних мультисенсорної системи;
- розробити портативну інтелектуальну мультисенсорну систему для аналізу різних груп харчових продуктів у широкому діапазоні леткості сполук, провести випробування приладу.

**Об'єкт дослідження:** фізико-хімічні процеси взаємодії летких сполук харчових продуктів з плівками масивів п'єзокварцових сенсорів та їх вплив на формування багатовимірного сигналу системи, процеси формування інтелектуальної мультисенсорної системи.

**Предмет дослідження:** сорбційні характеристики полімерних та специфічних плівок сенсорів, процес вилучення інформативних ознак з багатовимірного відгуку мультисенсорної системи, ідентифікація та дискримінація харчових продуктів, параметри алгоритмів обробки багатовимірних даних, штучні нейронні мережі із навчанням.

**Методи дослідження:** п'єзокварцове мікрозважування, скануюча електронна мікроскопія та елементний аналіз, газова хроматографія, титриметрія, потенціометрія, мікробіологічні методи, комп'ютерні алгоритми обробки



зображень, методи розпізнавання образів, чисельні методи, штучні нейронні мережі, статистичні та хеометричні методи.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Встановлено сорбційні властивості запропонованих полімерних та специфічних плівок сенсорів відносно летких маркерів харчових продуктів, що дозволило запропонувати оптимальні за дискримінаційною здатністю сенсорні масиви. Показано, що сенсори з плівками бджолиний віск та триоктилфосфін оксид проявляють високу масову чутливість та сорбційну ємність до парів гексану, плівки тритону X-100 та Tween 80 проявляють більшу спорідненість до гексаналу – маркеру окиснення харчових продуктів. Плівки поліетиленгліколь сукцинат, поліетиленгліколь себацинат, тритону X-100 та триоктилфосфін оксид проявляють перехресну чутливість до спиртів, карбонових кислот, азото- та сірковмісних летких сполук, отримані параметри масової чутливості та відносної селективності дають змогу оцінити внесок сенсора в хімічний образ багатокomпонентної проби.

2. Розроблено алгоритм формування та розпізнавання візуальних хімічних образів за новими геометричними параметрами, що дає змогу одночасно аналізувати структуру взаємодії багатовимірних даних та вилучити інформативні ознаки перехресної чутливості сенсорів. Показано, що під час вирішення задач характеру якісного аналізу алгоритм дає змогу статистично надійно ідентифікувати та дискримінувати зразки за простими критеріями, а з точки зору кількісного аналізу – суттєво поліпшити точність прогностичних моделей за рахунок зниження модальності даних та вирішення проблеми мультиколінеарності.

3. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість кількісного опису різних фракцій газової фази харчових об'єктів для оцінювання сукупності показників за багатовимірним аналітичним сигналом мультисенсорної системи. Запропоновано ряд похідних параметрів, які враховують експериментальні залежності та характеризують властивості об'єктів, математичних моделей, що відтворюють статичні та динамічні відгуки п'єзокварцових сенсорів. Ефективність підходів підтверджено розробленою методикою визначення летких продуктів

окиснення ліпідів олій, способом одночасної ідентифікації, виявлення фальсифікації та альтернативної оцінки безпечності ковбасних виробів.

4. Розроблено рекомендації з побудови моделей нейронних мереж для вирішення задач класифікації багатовимірних даних п'єзоелектронного носія: формування оптимального навчального набору параметрів та вибору методу їх попередньої обробки, синтезу та навчання імовірнісної нейронної мережі, мережі векторного квантування з навчанням та прямого поширення (вибору алгоритмів, кількості нейронів, параметричної оптимізації). Ефективність рекомендацій підтверджено робастними методиками визначення масового вмісту соєвого ізоляту в ковбасних виробках, що враховують зміни складу газової фази протягом зберігання.

5. Розроблено інтелектуальну мультисенсорну систему, що складається з портативного газоаналізатора з різними системами пробовідбору на базі масивів запропонованих сенсорів та інтелектуальної системи розпізнавання багатовимірного відгуку, що включає нові алгоритми вилучення інформативних ознак в поєднанні з оптимізованою імовірнісною нейронною мережею для класифікації зразків та методом регресії на латентні структури для прогнозування кількісних параметрів. Результативність доведена новими методиками аналізу харчових продуктів.

**Практичне значення одержаних результатів.** В результаті проведених досліджень розроблено нові масиви сенсорів, лабораторні установки та макет приладу, алгоритми та програми для аналізу даних мультисенсорних систем, методики аналізу харчових продуктів, серед них найбільш вагомі:

- Масиви п'єзокварцових сенсорів з перехресною чутливістю для вирішення задач якісного та кількісного аналізу м'ясних та ковбасних виробів (поліетиленгліколь себацинат, поліетиленгліколь адипінат, дициклогексано-18-краун-6, тритон X-100, поліетиленгліколь 2000, полідиетиленгліколь сукцинат, полівінілпіролідон), для детектування летких маркерів окиснення ліпідів олій та жирів (поліетиленгліколь сукцинат, поліетиленгліколь адипінат, поліетиленгліколь себацинат, Tween 80, тритон X-100, дициклогексано-18-краун-6, триоктилфосфін оксид, бджолиний віск). Доведено, що запропоновані масиви характеризуються

відтворюваністю сорбційних характеристик протягом 6 місяців експлуатації в статичних та динамічних умовах.

- Методика експрес-оцінки автентичності ковбасних виробів з використанням алгоритму розпізнавання візуальних хімічних образів, запропоновані критерії на основі геометричних параметрів  $G$  та  $P$ , що дають змогу статистично надійно ідентифікувати та дискримінувати зразки.

- Методика визначення вмісту соєвого замітника в ковбасних виробах з використанням оптимізованої моделі імовірнісної нейронної мережі та параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  масиву сенсорів як входних векторів, що дозволяє з високою надійністю оцінити вміст соєвого ізоляту (0, 10, 20, 30 мас.%).

- Альтернативна методика визначення кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів (показника КМАФАнМ) ковбасних виробів на основі регресійних моделей, побудованих з використанням матриць параметрів  $S_i$  масиву сенсорів та методу проєкції на латентні структури (PLSR) з відносною похибкою прогнозування менше 12%.

- Альтернативний метод визначення пероксидного числа олій з використанням алгоритму розпізнавання візуальних хімічних образів в поєднанні з алгоритмом PLSR, регресійні моделі на базі нових параметрів  $S_m$ ,  $G$  та  $P$  дають змогу визначити показник з відносною похибкою вимірювання в межах 7–10% для гарбузової, кунжутної та соняшникової олій.

Науково-практична новизна розроблених алгоритмів розпізнавання хімічних образів, портативного електронного носія з різними системами пробовідбору, методик аналізу харчових продуктів підтверджена 3 патентами на винахід та 2 авторськими свідоцтвами. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри експертизи харчових продуктів Національного університету харчових технологій.

**Особистий внесок здобувача.** Головна ідея та напрямки досліджень дисертаційної роботи були запропоновані автором спільно з науковим керівником д.т.н., професором Л.Ю. Арсеньєвою. Постановка завдань, вибір об'єктів та методів досліджень, аналіз, інтерпретація та узагальнення результатів складають особистий внесок здобувача. Автором виготовлені масиви п'єзокварцових сенсорів,

запропоновані підходи до вилучення похідних параметрів з відгуків масиву сенсорів та математичні моделі сигналів, розроблено алгоритм побудови та розпізнавання візуальних хімічних образів, запропоновано методику інтелектуального аналізу даних мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу, методологічну схему аналізу газової фази різних груп харчових продуктів, нові альтернативні до класичних способи та методики ідентифікації, оцінки якості та безпечності харчових продуктів, а також конструкцію та макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору. Здобувачем написано всі наукові статті та тези доповідей.

Дослідження морфології поверхні виготовлених сенсорів методом скануючої електронної мікроскопії проводились спільно з ст.н.с., д.ф.-м.н. Ткачем В.М. в Центрі колективного користування науковими приладами (ЦККП) «Скануючої електронної мікроскопії і мікроаналізу (СЕММА)» на базі Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. Дослідження харчових об'єктів методом газової хроматографії проводились в співпраці з м.н.с. Є.Р. Заєць в лабораторії аналітичної хімії та моніторингу токсичних речовин ДУ «Інституту медицини праці ім. Ю.І. Кундієва Національної академії медичних наук України». Автор висловлює щиру вдячність к.ф.-м.н. Ю.П. Буценко за цінні поради та зауваження під час написання комп'ютерної програми «eNose Curve Parameters».

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались та обговорювались на 79, 82 та 86 Міжнародній науковій конференції молодих вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, Україна, 2013, 2016, 2020 pp.), Європейських конгресах «The Second North and East European Congress on Food – NEEFood 2013» та «The 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016)» (Київ, Україна, 2013, 2016 pp.), I, II та IV Міжнародній науково-практичній конференції «Якість і безпека харчових продуктів» (Київ, Україна, 2013, 2015, 2019 pp.), II Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Товарознавство та ринок споживчих товарів: реалії та перспективи» (Донецьк, Україна, 2013), III Міжнародній науково-технічній конференції «Технічні

науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей» (Київ, Україна, 2014), Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємства: наукові пошуки молоді» (Харків, Україна, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність» (Харків, Україна, 2014), Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2014», «Сучасні тенденції 2016», «Сучасні тенденції 2017» (Київ, Україна, 2014, 2016, 2017 рр.), IV Всеросійському симпозіумі з міжнародною участю «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, Росія, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства» (Алмати, Республіка Казахстан, 2014), III Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми формування асортименту, якості і екологічної безпечності товарів» (Львів, Україна, 2015), V Міжнародній науково-практичній конференції «Математика в сучасному технічному університеті» (Київ, Україна, 2016), Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції» (Київ, Україна, 2017), Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти» (Ужгород, Україна, 2019).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладені у 33 наукових працях, серед яких 6 статей у наукових фахових виданнях України та закордонних виданнях, з них 3 статті входять до міжнародної наукометричної бази даних Scopus та Web of Science, 1 наукова публікація у виданні, віднесеному до першого квартилю Q1, 3 патенти України на винахід, 2 свідоцтва на реєстрацію авторського права на комп'ютерну програму та 22 тези доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (405 посилань на 39 сторінках) і 10 додатків. Дисертація містить 37 рисунків та 27 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 262 сторінки, з них основного друкованого тесту – 168 сторінок.

## РОЗДІЛ 1. РОБАСТНІ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНІ МУЛЬТИСЕНСОРНІ СИСТЕМИ В АНАЛІЗІ ХАРЧОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Мультисенсорні системи типу електронний ніс вже давно широко використовуються в аналітичній практиці для аналізу багатокомпонентних газових проб [1–9]. Методологія системи – інтегральна оцінка складу об'єкта аналізу без попереднього розділення суміші з використанням масиву сенсорів з перехресною чутливістю до окремих сполук або класів речовин. Електронний ніс, за аналогією з людською сенсорною системою, умовно поділяють на три рівня (рис. 1.1): I – рецепторний (масив сенсорів), II – обмінний (реєстрація відгуків сенсорів), III – інтерпретаційний (розпізнавання хімічних образів та прийняття рішень, штучний інтелект).

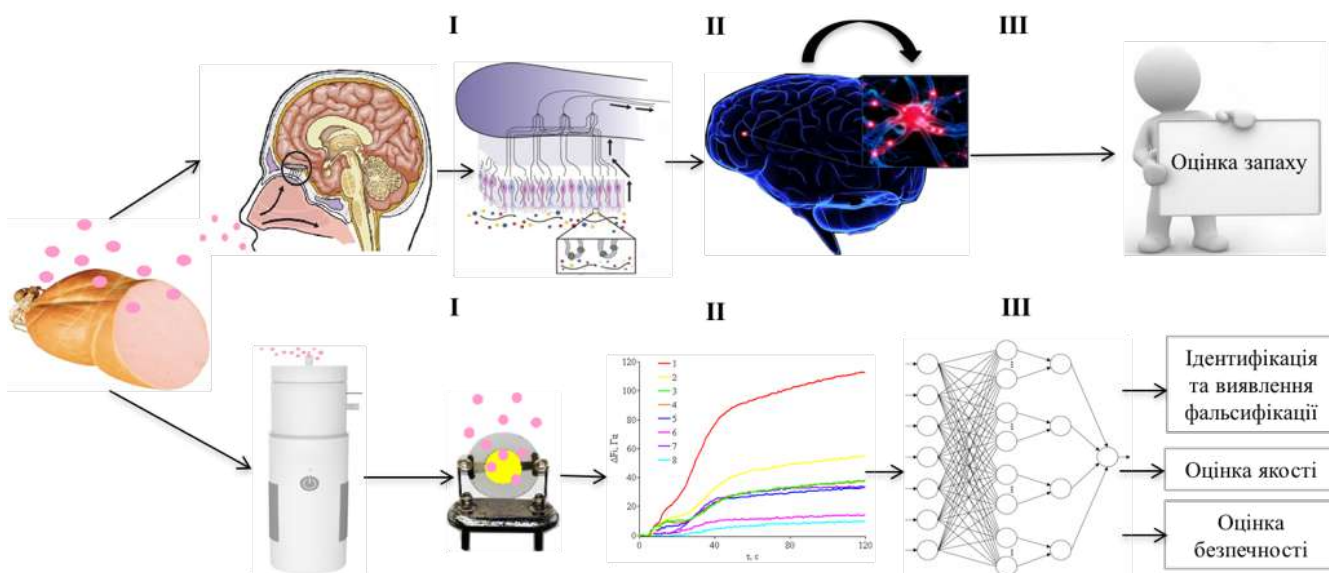


Рис. 1.1. Порівняння етапів аналізу газових проб людською та штучною сенсорними системами

Підхід штучного інформаційного відтворення біологічної системи людини дозволяє вилучити великий об'єм даних про властивості об'єкта та особливості вимірювальної системи. Багатовимірний відгук системи представляє собою хімічний образ зразка або математичний портрет будь-якого стану сенсорної системи в момент або на кінець експозиції молекул-аналітів [10]. Хімічні образи харчових об'єктів, побудованих з використанням електронного носа, ототожнюються з їх запахом на відміну від хроматографічних профілів, що надають інформацію тільки про конкретний склад суміші.

Методологія електронного носа передбачає комплексну оцінку зразка, що дає змогу проводити швидкий та ефективний моніторинг багатопараметричних об'єктів. Харчові продукти є складними об'єктами аналізу у зв'язку з мінливістю газової фази, що пов'язано з можливими відхиленнями складу сировини та постійним перебігом фізико-хімічних, мікробіологічних та біохімічних перетворень в матриці зразка під час виробництва та зберігання, що створюють складності для надійної ідентифікації, оцінки якості та безпечності. Робота, що пропонується, направлена на вирішення вищевказаної проблеми й присвячена розробленню мультисенсорної системи з оптимальною дискримінаційною здатністю масивів для побудови типових хімічних образів харчових продуктів, формуванню бази даних зразків з урахуванням можливих змін та відхилень їх багатокomпонентних газових проб, розробленню інтелектуальної системи розпізнавання образів з використанням робастних алгоритмів, оптимізованих для обробки багатовимірних даних електронного носа.

В літературному огляді проведено аналіз сучасного стану розвитку мультисенсорних систем та досвіду їх використання в аналізі харчових продуктів, досліджено проблеми розроблення інтелектуальних систем розпізнавання образів.

### **1.1. Хімічні образи харчових продуктів для оцінки їх автентичності, якості та безпечності**

Методи отримання інформації щодо походження, складу та стану рідких чи твердих матриць зразків способом аналізу контактуючої з ними газової фази в англomовній літературі об'єднані терміном «headspace analysis» або «парофазний аналіз» як для різних режимів (статичного та динамічного), так і для умов аналізу (рівноважних, нерівноважних) з використанням будь-яких детекторів під час вирішення задач ідентифікації або визначення концентрації летких сполук в газовій фазі [11]. На відміну від екстракційних методів зазначена пробопідготовка летких сполук дозволяє проводити простий та ефективний, автоматизований експрес-аналіз об'єктів під час вирішення практичних аналітичних задач, знизити витрати, визначити леткі компоненти в зразках, пряме введення проб яких в газовий хроматограф неможливе або недоцільне, об'єктивізувати органолептичний аналіз

запаху харчових об'єктів з використанням мультисенсорних систем, а також використовувати «запах» як фізико-хімічний показник якості продуктів.

Існують декілька підходів аналізу газової фази харчових об'єктів, перший – маркер підхід з використанням хроматографів, хромато-мас-спектрометрів та газоаналізаторів на основі селективних хімічних сенсорів, що дає змогу за індивідуальними аналітами або домінуючими класами летких сполук дослідити та оцінити:

- якість м'яса, сала, масл, картопляних пластівців, рисових висівок під час аналізу процесів окиснення ліпідів за вмістом гексаналю, пентаналю, октаналю, нонаналю та інших летких альдегідів, 1-октанолу, 2-пентилфурану [9; 12–14]; олій – за вмістом летких маркерів: гексаналю, транс-2-гексаналю, пентану, пентаналю, нонаналю, 1-октен-3-олу, що є продуктами деструкції основних ненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової та олеїнової) [15–17];

- мікробіологічну безпечність фруктових соків, кукурудзяних та кавових зерен, оброблених томатів за вмістом етанолу, діоксиду вуглецю, етилацетату, 3-метилбутанолу, 3,5-диетилфенолу, анізолу [9; 18] та інших харчових продуктів [19];

- свіжість (якість) риби за вмістом триметиламіну та амоніаку [20];

- ступінь дозрівання фруктів за вмістом етилену [9];

- оптимальні технологічні параметри за складом та вмістом летких сполук під час термічної деградації складових матриць (продуктів реакції Майяра), а саме визначення необхідного часу обробки харчових продуктів за вмістом тіазолу, піразину, піридину, акролеїну, метилгліоксалу, гліоксалу, диацетила, карамелізації за вмістом мальтолу, ізомальтолу [9]; етилацетату, гептану, гексану, пентану [21]; гептаналю, нонаналю, гексаналю [22; 23];

- оптимальне пакування та умови зберігання кави за вмістом метантиолу, бутаналю, 2,3-метилбутаналю, 2,3-бутандіону, ацетальдегіду, метилпропаналю [24] тощо;

- вади органолептичних характеристик харчових продуктів за вмістом летких сполук (off-odors) [25], що впливають на погіршення запаху у зв'язку з фотоокисненням метіоніну до метіоналу, деградацією триптофану до о-аміноацетофенону в молоці, неправильним перебігом процесів ферментації за допомогою мікроорганізмів *Streptococcus lactis*, var. *maltigenes* із утворенням



фенілацетальдегіду та 2-фенілетанолу з фенілаланіну в молочних продуктах [26]; виникнення прогірклого запаху олій із збільшенням вмісту гексаналю, нонаналю та інших альдегідів, кетонів, спиртів, низькомолекулярних кислот [27–29], в м'ясних та рибних продуктах за вмістом 1-пентен-3-олу, 2,3-пентандіону, нонанону, 3-гідрокси-2-бутанону, гексаналю [30; 31];

- типовий запах фруктів та ягід, овочів, м'ясних виробів, молочної, кондитерської та алкогольної продукції, прянощів для виробництва ароматизаторів чи повернення аромату в готовий виріб після технологічної обробки [32], враховуючи сприйняття запаху, що залежить як від складу харчової матриці, так і від комбінації летких маркерів; походження ароматизаторів в харчових об'єктах.

На підставі вище викладеного можна зробити висновок, що харчові продукти не містять специфічних індивідуальних летких сполук для оцінки їх стану, а під маркер підходом розуміється визначення домінуючої групи сполук з метою оцінки якості та безпечності харчових об'єктів. Маркер підхід частіше застосовується для аналізу газових проб простих однокомпонентних харчових матриць, ідентифікації ароматизаторів або індивідуальних сполук (off-odors), накопичення яких погіршує запах та знижує якість (гатунок) виробів. Вплив супутніх компонентів газових проб харчових матриць спричиняє складності під час розроблення селективних сенсорів [9], на точність результатів також впливає специфічність пробопідготовки певних груп харчових продуктів (рибних, м'ясних) та мінливість їх складу, вибір оптимального методу парофазного аналізу [15].

В багатьох випадках для оцінки автентичності та виявлення фальсифікації харчових продуктів як складних багатокомпонентних об'єктів зазначений підхід є трудомістким та ненадійним у зв'язку з постійними змінами складу газової фази в процесі їх виробництва та зберігання. Ідентифікація летких сполук не завжди є виправданою, так як газова фаза харчових продуктів складається з сотень летких сполук [32].

На склад багатокомпонентних газових проб харчових об'єктів впливають сукупність факторів: для сировини рослинного походження – тип, сорт, географічне походження, сезонність [33–35], тваринного походження – вгодованість тварин, вид, сорт, походження, гатунок напівфабрикату тощо [25], для харчових продуктів –

технологічна обробка, що пов'язана з дією високих температур на цукри та амінокислоти (реакцією Майяра) [36], реакцією Штрекера, полімеризацією, гідролізом основних складових матриці продукту, іншими реакціями між складовими компонентами продукту [37], процесами ферментації та бродіння [30; 32]; процеси окиснення жирних кислот та жирів під час технологічної обробки та зберігання, що в залежності від факторів ініціації радикального окиснення та складу сировини можуть перебігати з накопиченням різних груп домінуючих летких сполук [14; 18; 23; 25; 30; 35; 37; 38]. З вище викладеного зрозуміло, що під час аналізу харчових об'єктів потрібно оцінювати та враховувати зміни складу газової фази протягом життєвого циклу продукту для надійної оцінки автентичності, якості та безпечності.

Розв'язання задачі можливе з використанням підходу формування та розпізнавання типових хімічних образів харчових продуктів, що дає змогу розробляти робастні методики швидкого аналізу багатокомпонентних газових проб, в тому числі без ідентифікації летких сполук [39–45].

Поняття «хімічний образ» часто зустрічається в роботах з парофазного аналізу об'єктів як з використанням хроматографу, так і електронного носа (табл. 1.1А, додаток 1). Термін «хімічний образ» входить до синонімічного ряду з поняттям «відбиток пальців» (fingerprinting), що характеризує загальний компонентний склад харчових об'єктів з метою оцінки їх відтворюваності та автентичності з використанням неселективних методів без ідентифікації компонентів, а також поняттям «профіль», що походить від метаболомічної термінології та відтворює склад метаболітів об'єкта, які в більшості випадків ідентифіковані та кількісно оцінені [41]. Профіль називається композиційний, якщо відбиває кількісну характеристику зразка за характерними компонентами, кожна складова якого розрахована за методом внутрішньої нормалізації [46]. Інструментальні відбитки пальців об'єктів являють собою багатовимірний цифровий сигнал системи.

Хімічні образи можуть бути оброблені у вигляді масиву даних (значень концентрацій, фізичних або хімічних властивостей) та як типові інструментальні контури фігури. Отримана аналітична інформація потребує застосування та оптимізації методів обробки багатовимірних даних (вилучення ознак, машинного навчання) для формування типових цифрових хімічних образів досліджуваних

об'єктів, їх візуалізації, розпізнавання (ідентифікації), класифікації багатопараметричних об'єктів або окремих хімічних та біологічних речовин, їх сумішей, прогнозування ознак (властивостей).

Більшість робіт з аналізу хроматографічних хімічних образів (табл. 1.1А, додаток 1) направлені на вирішення однієї практичної задачі: характеристики газової фази харчових продуктів, оцінки їх якості або безпечності, в меншій кількості – з класифікації зразків з метою їх ідентифікації чи виявлення фальсифікації [17; 22; 34; 35; 47–90]. Найчастіше хроматографічні профілі (табл. 1.1А, додаток 1) представлені як набір значень концентрацій компонентів або матриці хроматографічних параметрів, аналіз яких здійснюється одним алгоритмом обробки багатовимірних даних для класифікації або калібрування об'єктів. На відміну від хроматографічного профілю, сенсорний хімічний образ газової проби, побудований за відгуками електронного носа, описує складну фізико-хімічну структуру аналізованої суміші, взаємодію її компонент, розташування частинок в просторі тощо. У цьому контексті термін «хімічний образ» не завжди еквівалентний «хімічному складу», а відображає відчуття запаху об'єкта [10; 45]. Тому під «сенсорним хімічним образом» слід розуміти фізико-хімічну структуру проби, що визначає її ідентичність в контексті даної задачі [10].

Сенсорний хімічний образ, як багатовимірний відгук електронного носа на частинки аналіту, дає змогу проводити комплексний аналіз стану харчових об'єктів, зазвичай без ідентифікації компонентів. Методологія електронного носа передбачає вилучення надмірної кількості даних про об'єкт аналізу, а застосування математичних алгоритмів обробки багатовимірних даних дає змогу вилучити потрібну інформацію про склад або характеристику об'єкта, розпізнати та ідентифікувати образ [43]. Однак в більшості робіт з використанням електронного носа дослідження базуються на статистичному зв'язку між цифровим хімічним образом та певною характеристикою об'єкта або складом аналіту.

Отже, причинами відсутності робіт з комплексного аналізу об'єктів з використання електронного носа є:

1. Відсутність фізико-хімічних та математичних моделей взаємодії аналіту з чутливими елементами масиву, що можуть дозволити обґрунтувати та вилучити

необхідну інформацію про певну властивість об'єкта з хімічного образу або одночасно провести його багатопараметричний аналіз.

2. Необхідність одночасної оптимізації різних методів обробки багатовимірних даних під структуру матриць даних електронного носа та вирішення групи прикладних аналітичних задач. На сьогодні алгоритми feature extraction, методи machine learning та artificial intelligence достатньо слабо вивчені, а відповідна інформація про чіткі методики їх побудови та оптимізації відсутня [48; 91–94].

## **1.2. Мультисенсорні системи в аналізі харчової продукції**

Мультисенсорні системи типу електронний ніс, електронний рот та око (комп'ютерна кольорометрія) широко використовуються в аналізі харчової продукції, що пов'язано з низькою вартістю хімічних сенсорів, невеликими розмірами приладів, з можливістю зручного та надійного визначення хімічного складу речовин як в лабораторії, так і дистанційно [8; 38; 95–101; 103].

Основними складовими багатоканальних аналізаторів типу електронний ніс є: (1) система пробопідготовки та пробовідбору, (2) система детектування, що являє собою багатоканальний сенсорний масив, (3) системи реєстрації відгуків сенсорів та (4) розпізнавання хімічних образів на основі методів якісного та кількісного аналізу багатовимірних даних [5; 7; 102; 104].

Важливість оптимізації системи пробопідготовки та пробовідбору під час розроблення методик парофазного аналізу харчових продуктів часто ігнорується з використанням комерційних електронних носів. Як показано в табл. 1.1, в більшості дослідженнях вибір методу пробопідготовки та пробовідбору в першу чергу обумовлено технічними характеристиками моделі електронного носа, ніж газовими аналітами, матрицею харчового зразка та розв'язуваною задачею аналізу [105; 106]. Однак склад та вміст домінуючих летких сполук газової проби буде суттєво залежати від обраного методу парофазного аналізу [15]. Використання оптимального методу дає змогу вилучити необхідні фракції запаху або групи летких сполук під час вирішення прикладних задач (аналізу запаху, ідентифікації, виявлення фальсифікації та визначення вмісту замінильника, оцінки певних показників якості або безпечності), що

може вимагати збільшення чутливості аналізу харчових продуктів з невеликим вмістом вологи та летких сполук (олій та жирів, цукру, зерна та круп, борошняних та кондитерських виробів), зниження коефіцієнтів розподілення летких сполук в алкогольних та безалкогольних напоях, воді, молоці, оліях тощо.

На сьогодні ефективне вилучення газової фази в простір над матрицею зразка (headspace, HS) та введення газової проби в систему детектування електронного носа здійснюється з використанням наступних методів пробопідготовки [7; 27; 102]:

1. Статичний парофазний аналіз (static headspace, SHS) є найбільш простим методом як пробопідготовки, так і пробовідбору, що полягає у розміщенні зразка харчового продукту в герметичному пробовідбірнику (віалі) протягом часу, потрібного для вивільнення летких сполук з матриці зразка в газовий простір над продуктом та встановлення рівноважного стану, наступним відбором та інжекцією рівноважної газової фази (РГФ або headspace, HS), зазвичай 1-5 см<sup>3</sup>, в комірку детектування електронного носа з використанням герметичного шприца або автосемплера [11; 15; 107]. Пробовідбір, заснований на дифузії, з проміжним накопиченням летких сполук перед введенням в біля сенсорний простір (спеціальна відкрита комірка детектування) застосовується у випадках, коли необхідний великий об'єм газової фази для збільшення чутливості статичного парофазного аналізу, зазвичай використовується в портативних електронних носах за межами лабораторій.

Температура зразка, час встановлення рівноваги, розміри пробовідбірника та маса зразка – це основні параметри, які необхідно оптимізувати. Недоліками методу SHS є низька чутливість та можливість визначення летких сполук високої концентрації, погана відтворюваність ручного введення проби, можливий перебіг процесу оберненої дифузії за збільшенням часу пробопідготовки [11]. Зазначений метод відтворює органолептичне відчуття запаху, отже рекомендовано використовувати для об'єктивізації органолептичної оцінки та експрес-оцінки автентичності харчових продуктів.

2. Динамічний аналіз (dynamic headspace, DHS) дає змогу підвищити чутливість аналізу за рахунок збільшення концентрації летких сполук в пробі, може бути реалізовано декількома способами:

- леткі сполуки вилучаються потоком інертного газу-носія, що спрямовується на поверхню зразка або пропускається через рідкий зразок з наступною дискретною інжекцією проби або безперервною подачею потоку газу в комірку детектування електронного носа;

- леткі сполуки вилучаються продуванням (барботуванням) зразка потоком інертного газу та уловлюються на адсорбент (purge and trap, P&T), що забезпечує попереднє концентрування летких сполук, з наступною термодесорбцією летких сполук та введенням в систему детектування. Окрім вибору уловлювача з адсорбентом, основними параметрами для оптимізації є температура та маса (об'єм) зразка, швидкість потоку газу-носія та час продувки проби [108]. Динамічний аналіз дозволяє вилучити леткі сполуки в широкому діапазоні леткості, що особливо важливо для детектування ліпофільних летких продуктів окиснення ліпідів [27], суттєво збільшити чутливість аналізу борошна, сухих концентратів з невеликим вмістом вологи та летких сполук [109], а також рекомендовано для аналізу рідких харчових продуктів з метою зниження коефіцієнтів розподілення летких сполук.

Як статичний, так і динамічний метод пробопідготовки та пробовідбору може здійснюватися в ручному та автоматизованому режимі (наприклад, Alpha MOS Fox 4000 та 3000, HERACLES Neo тощо). Більш детальну інформацію про комерційні системи пробопідготовки та пробовідбору, придатні для електронних носів можна знайти в роботах [7; 110–112].

3. Твердофазна мікроекстракція (solid-phase microextraction, SPME) є одним із методів попередньої концентрації летких сполук, що ґрунтується на сорбції компонентів на волокні з кварцового скла, вкритого тонким шаром адсорбенту та поміщеного в голку ручного шприцу або шприцу автосамплера. Найчастіше використовуються фази на основі поліметилдсилоксану, карбоваксу, дивинілбензолу або полідиметилсилоксану (PDMS), які селективно утримують компоненти досліджуваної проби [12]. Пробовідбір летких речовин здійснюється наступним чином: мембрана віали зі зразком проколюється шприцем в ручному або автоматизованому режимі, волокно висовується та витримується для досягнення термодинамічної рівноваги між концентрацією аналіту в середовищі та на поверхні нитки з наступною термодесорбцією компонентів з волокна та введенням в

комірку детектування електронного носа. Окрім вибору адсорбенту, основними параметрами для оптимізації є температура, час досягнення рівноваги, об'єм проби та вільного простору над продуктом, тривалість вилучення. Зазначений метод є більш чутливим порівняно з SHS, простим в реалізації та не потребує спеціального обладнання як DHS [30; 102; 113–115].

4. Сорбційна екстракція на магнітній мішалці (stir bar sorptive extraction SBSE) – це дифузійний пробовідбір з використанням перемішуючого магніту, покритого певним адсорбентом (PDMS), що розміщується в HS для відбору проби з наступною термодесорбцією компонентів. SBSE є перспективною технікою вилучення летких сполук, що дає змогу суттєво збільшити чутливість аналізу порівняно з SPME.

5. Динамічна екстракція всередині голки (inside-needle dynamic extraction, INDEX) є також методом попереднього концентрування летких сполук [10]. Голки INDEX містять полімерний адсорбент як нерухомий шар. Леткі сполуки проходять через голку способом повторних рухів поршня шприца. Перевагою INDEX системи порівняно з SPME є її механічна міцність та можливість збільшення кількості полімерного адсорбенту та, відповідно, площі поверхні, доступної для адсорбції летких сполук.

6. Мембранна мас-спектрометрія (membrane introduction mass spectrometry, MIMS) – це система пробопідготовки, що використовується в електронних носах на основі мас-спектрометрії, дає змогу безпосередньо вводити аналіт у вакуумну камеру мас-спектрометра через напівпроникну мембрану. Леткі сполуки дифундують крізь тонку газопроникну гідрофобну мембрану, що встановлюється між зразком та джерелом іонів мас-спектрометра [116].

З вище викладеного зрозуміло, що сучасні електронні носи повинні бути універсальними та містити гнучку систему пробопідготовки та пробовідбору для розв'язання задачі багатопараметричного аналізу харчових продуктів різного агрегатного стану з можливістю детектування летких маркерів в широкому діапазоні леткості як в лабораторії, так і за її межами.

Система детектування електронного носа являє собою масив низько селективних газових сенсорів, що характеризуються перехресною чутливістю до основних летких маркерів або груп сполук. Саме варіація селективностей сенсорів дає змогу отримати відмінну дискримінуючу (роздільну) здатність масиву для

проведення ідентифікації структурно близьких сполук або багатопараметричних об'єктів, для покращення точності кількісного аналізу необхідна наявність декількох високоселективних сенсорів в масиві [10].

Найчастіше в електронних носях використовують наступні типи хімічних сенсорів [8; 102; 117–120]:

- електрохімічні, що включають вольт- та амперометричні, потенціометричні та хеморезистивні або кондуктометричні. Найчастіше в комерційних приладах використовують хеморезистивні сенсори на базі метал-оксидних напівпровідників (metal oxide semiconductors, MOS також відомі як сенсори Taguchi) та електропровідних полімерів (conducting polymer, CP), а також газові сенсори на базі метал-оксид-кремнієвих польових транзисторів (metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, MOSFET);

- п'єзоелектричні (також називаються акустичні або мас-чутливі), де використовується як відклик на леткі сполуки поверхневі акустичні хвилі, що утворюють п'єзоелектричні матеріали (тобто кварц або  $\text{LiNbO}_3$ ) в багат шаровій структурі. Поверхнева акустична хвиля (SAW) та об'ємна акустична хвиля (BAW) – найбільш поширені в акустичних сенсорах. До BAW сенсорів відносять датчики режиму зсуву за товщиною (thickness shear mode, TSM) або кварцові кристалічні мікроваги (quartz crystal microbalances, QMB або QCM);

- оптичні, де відклик системи – оптичні спектри з використанням методів колориметрії, локалізованого плазмону (surface plasmon resonance, SPR), флуоресценції, показника поглинання, заломлення, коефіцієнта відбиття;

- калориметричні або термічні сенсори, в яких теплота хімічної реакції за участю аналіту оцінюється з використанням терморезистора, пеллістора.

Специфічні до цільового аналіту біосенсори рідше використовуються в електронних носях. Біологічний чутливий елемент розташовується поблизу перетворювача сенсора, де реалізується реакції: антитіло – антиген, фермент – субстрат, рецептор – гормон [96; 121; 122].

Зазвичай мультисенсорні системи складаються з одного типу сенсорів, але спостерігається тенденція поєднання різних типів газових сенсорів та конструювання гібридних електронних носів, що покращує ефективність аналізу,



однак, ускладнює електроніку системи, потребує нормалізації або стандартизації різних відкликів сенсорів [102; 123]. Розробляються також електронні носи на базі мас-спектрометра (mass spectrometry, MS, а також GC-MS), де леткі сполуки вводяться в іонізаційну камеру приладу MS (як правило, квадрупольного мас-спектрометра,  $m/z$ ) без попереднього хроматографічного розділення [8; 124]. MS-електронні носи є більш стабільними, універсальними та чутливими, ніж аналоги на базі сенсорів, однак, суттєво дорожчими та більшими за розмірами, що обмежує можливості їх використання як портативних пристроїв [104]. Огляд переваг та недоліків різних систем детектування електронних носів розглянуто в п. 1.4.

Використання масивів низько селективних сенсорів з перехресною чутливістю дає змогу вилучити великий об'єм інформації щодо різних властивостей об'єкта та особливостей вимірювальної системи з метою інтегральної оцінки харчового продукту. Селективність аналізу складних об'єктів забезпечується застосуванням математичних методів обробки багатовимірних даних. Сучасні робастні алгоритми дають змогу дослідити інформативність ознак, встановити взаємозв'язок між параметрами електронного носа та прогнозованими властивостями об'єктів для розпізнавання цифрових хімічних образів.

Оптимізація системи розпізнавання хімічних образів: вибір матриці значущих ознак (параметрів сенсорів) та методів обробки багатовимірних даних електронного носа є не менш важливим етапом, ніж формування масиву перехресно-чутливих сенсорів. Однак на сьогодні відсутня методологія обробки даних електронного носа. Комерційні електронні носи містять програмні забезпечення з найпростішими математичними алгоритмами (табл. 1.1), що не дають змогу провести ефективний аналіз даних різної структури, надійно та одночасно розв'язати задачі якісного та кількісного аналізу.

Аналіз кількості публікацій за останні 25 років вказує на те, що найбільшого поширення для обробки даних мультисенсорних систем набули методи PCA (principal component analysis або метод головних компонент, МГК), ANN (artificial neural network, штучні нейронні мережі різної архітектури) та PLSR (partial least

squares regression або метод проєкції на латентні структури, ПЛС) [5; 104; 125–127], що детально розглядаються в розділах 4 та 5.

МГК є найбільш популярним методом кластеризації, попередньої обробки та зниження розмірності даних, а також основою для побудови багатьох методів класифікації, таких як SIMCA (soft independent modelling by class analogy, метод формального незалежного моделювання аналогій класів), LDA та QDA (linear and quadratic discriminant analysis, лінійний та квадратичний дискримінантний аналіз), PLS-DA (partial least squares – discriminant analysis, дискримінантний аналіз за допомогою регресії на латентні структури) тощо [128]. Також проєкційний підхід лежить в основі регресійного методу проєкції на латентні структури (PLSR), що використовується для побудови калібрувальних моделей [128; 129]. В багатьох випадках, коли неможливо побудувати лінійну калібрувальну модель у зв'язку з відсутністю великого масиву експериментальних даних або їх суттєвою нелінійністю, використовуються нелінійні удосконалення PLS (INLR, GIF-PLS, QPLS [129]) та ANN.

Штучні нейронні мережі різної архітектури також активно використовується для розв'язання задач розпізнавання образів та класифікації об'єктів, що дозволяють ефективно апроксимувати багатовимірні нелінійні залежності та мають такі властивості, як здатність до навчання, адаптивність, узагальнення, масований паралелізм і надійність обчислень. ANN є альтернативою методів з параметричними підходам та втілюють ідею робастного оцінювання, вільного від апріорних припущень. Побудова нейромережових моделей пов'язана з необхідністю визначення найбільш значущої комбінації ознак, пошуком оптимальної структури нейронної мережі та налаштуванням її параметрів відповідно до заданого критерію оптимальності [130; 131].

Незважаючи на зростаючу кількість досліджень в області мультисенсорних систем, потреба в інтегральних (багатопараметричних) способах та методиках аналізу харчових продуктів залишається невирішеною (табл. 1.1). Існуючі мультисенсорні системи потребують оптимізації для надійного аналізу різних груп харчових продуктів.

Таблиця 1.1

## Електронні носи в аналізі харчових продуктів

Харчовий об'єкт	Задача аналізу	Мультисенсорна система		Алгоритм аналізу даних	Пос.
		Система пробовідбору	Система детектування*		
1	2	3	4	5	6
М'ясні та ковбасні вироби					
М'ясо	Ідентифікація видів м'яса (яловичини, козлятини, баранини) та оцінка безпечності	DHS	6 MOS	PCA, SVM	[132]
	Дискримінація м'ясних напівфабрикатів з неприємним запахом кабана під час оброблення туші	SHS	18 MOS/ Fox 4000, Alpha MOS France	MGLH, DA	[133]
	Визначення терміну придатності м'яса	SHS	6 MOS/ Figaro Engineering Inc.	PCA	[134]
	Детектування летких маркерів псування	SHS	3 MOS (ZnO)/ Lab Made	PCA, SVM, DBN	[135]
Яловичина, баранина	Оцінка мікробіологічного псування яловичини, баранини	DHS	6 MOS/ Figaro Engineering Inc.	PCA, PLS, SVM	[136]
Яловичина	Визначення мікробного забруднення	SHS	32 CP/ Cyranose-320	PCA, RBFN	[137]
	Визначення Salmonella typhimurium	SHS	8 MOS	PCA, IC, SLR	[138]
Яловичина	Оцінка безпечності продукції: класифікація яловичини за мікробіологічними показниками	DHS	7 MOS, 1 сенсор для визначення температури, 1 – вологості/ M-Module	LDA, QDA,	[139]
	Оцінка якості яловичої вирізки	DHS	8 MOS	PCA, лінійна регресія	[140]
Фарш з баранини	Виявлення фальсифікації фаршу з баранини свининою, визначення вмісту заміника	DHS	10 MOS/ PEN2	PCA, step-LDA, CDA, PLS, MLR, BPNN	[141]
Свинина	Визначення мікробного забруднення	SHS	18 MOS/ FOX 4000, Alpha M.O.S.	PCA, PLS-SVM	[142]

Продовження табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
Свинина	Ідентифікація свинини, дискримінація ковбас із свинини, яловичини, баранини, курятини	SHS, Tenax	SAW/ zNose™ (масив сенсорів, поєднаний з GC-MS)	PCA, vaporprint	[143]
	Оцінювання впливу антиоксидантів, доданих до кормів, на запах м'яса та швидкість окиснення ліпідів	SHS	Alpha MOS електронний ніс, поєднаний з 2 GC колонками	PCA	[105]
Козине м'ясо	Дослідження впливу оброблення м'яса високим тиском на склад жирних кислот та летких сполук	SHS	Smart Nose300/ MS-електронний ніс на MOS сенсорах	ANOVA, DFA	[144]
М'ясо птиці	Оцінка якості упакованих тушок курчат-бройлерів	DHS	24 сенсори/ NST 3320: 10 MOSFET, 12 MOS та 1 ІЧ-сенсор, 1 сенсор для вимірювання вологості	PCA, PLS	[145]
М'ясо індички	Оцінка ступеня окиснення ліпідів замороженого м'яса індички під час зберігання	DHS	12 MOS, 10 MOSFET, 1 ІЧ-сенсор на CO <sub>2</sub> / AppliedSensor AB, модель 3320	PCA, PLSR	[146]
Іберійський хамон «Montanera»	Дискримінація продукції з іберійських свиней від інших порід	DHS	6 MOS, 1 сенсор для вимірювання температури та 1 – вологості/ FOX 2000 Alpha MOS	LDA, SIMCA	[147]
	Дослідження процесів псування під час сушіння та дозрівання	SHS	16 MOS (SnO <sub>2</sub> )	PCA, PNN	[148]
Хамон	Дискримінація різних видів хамону	DHS	16 MOS (SnO <sub>2</sub> )	PCA, PNN	[149]
Ковбасні вироби	Дискримінація ковбас «Салямі» з Середземномор'я	SHS	5 MOS (SnO <sub>2</sub> )	PCA	[150]
	Моніторинг процесу ферментації ковбас	DHS	4 MOS, 10 MOSFET	PCA, PCR, ANN	[151]
Ковбасні вироби	Оцінка якості ковбасних виробів із свинини	DHS	6 MOS/ Danish Odour Sensor System	APLSR	[152]
Олії та жири					
Курячий жир	Оцінка якості та процесів окиснення	SHS	18 MOS/ FOX 4000, Alpha-MOS	PLSR	[153]
Оливкова олія	Кваліметрична ідентифікація	DHS	8 CP	SOM	[154]

Продовження табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
Оливкова олія	Кваліметрична ідентифікація	SHS	12 MOS/ FOX 3000 Alpha MOS	PCA	[155]
		DHS	(1) 7 QMB/ LibraNose; (2) 6 MOS	PCA	[69]
		SHS	8 QMB	PCA	[106]
	Виявлення фальсифікації	DHS	12 MOS/ FOX 3000 Alpha MOS	LDA, QDA, ANN	[64]
	Оцінка якості, процесів окиснення ліпідів	DHS	32 CP/ AromaScan A32S/8S Labstation System	PCA, SLDA, MDS, RPCA, RR	[29]
Extra-virgin оливкова олія	Класифікація зразків різної якості	SHS	5 QMB/ QCM100 system	PCA	[156]
	Оцінка процесів окиснення під час зберігання	SHS	22 сенсора: 10 MOSFET, 12 MOS/ model 3320 Applied Sensor	PCA, LDA	[95]
	Дискримінація географічного походження	SHS		PCA, CP-ANN	[157]
Ріпакова, соєва та кукурудзяна олії	Моніторинг неприємних запахів (off-flavors) під час окиснення ліпідів, порівняння інструментальної та органолептичної оцінки запаху	DHS	32 CP/ AromaScan A32S	SAS	[158]
Extra-virgin оливкова, соняшников а та оливкова олії	Класифікація та дискримінація олій	DHS	6 QCM	PCA, RBFNN, fuzzy c-means	[159]
Кунжутна олія	Виявлення фальсифікації кунжутної олії кукурудзяною	DHS	10 MOS/ PEN2	PCA, LDA, PNN, BPNN, GRNN	[160]

\* кількість сенсорів та сенсорна технологія, модель та виробник приладу

Розроблення універсальної мультисенсорної системи передбачає нові підходи як на хімічному, так і на хеометричному рівні під час розв'язання задач аналізу різних груп харчових продуктів. Отже, для дослідження особливостей вилучення та детектування летких сполук в широкому діапазоні леткості з метою оцінки стану

об'єктів аналізу та врахування можливих критичних точок розглянуто дві суттєво різні категорії харчових об'єктів (табл. 1.1), що відрізняються за рядом характеристик, а саме: а) рослинного та тваринного походження, б) однокомпонентні та багатокомпонентні харчові продукти; в) тверді та рідкі харчові матриці, г) вмістом води та летких сполук в харчових матрицях, д) характеристикою газових аналітів та їх концентрацією (коефіцієнтами розподілення, константами адсорбції тощо). В подальшій роботі досліджується перша група харчових об'єктів – це ковбасні вироби (багатокомпонентні тверді матриці з вмістом води 60–75 мас.%) з низькими коефіцієнтами розподілення більшості летких маркерів, що мають тенденцію до швидшого вилучення в HS та низьку межу виявлення. Друга група – олії як однокомпонентні рідкі матриці з вмістом води 0,1–0,2 мас.%, що характеризуються низьким вмістом летких сполук в газовій фазі, в тому числі у зв'язку з ліпофільністю летких маркерів.

Запропоновані методики, що наведені в табл. 1.1, не дають змогу одночасно аналізувати сукупність нормованих показників та ефективно оцінювати автентичність, якість та безпечність під час експертизи або моніторингу харчових об'єктів. В більшості випадків досліджують та ідентифікують прості об'єкти (м'ясо та фарші, олії, сиров'ялені ковбаси, такі як хамон), відсутні методики виявлення фальсифікації складних багатокомпонентних продуктів структурно близькими заміниками. Отже, для розв'язання задачі потрібно розробити методологію аналізу даних мультисенсорних систем, а саме програмно-апаратний комплекс для комп'ютерного синтезу та розпізнавання хімічних образів, надання рекомендацій з вибору алгоритмів обробки багатовимірних даних та їх оптимізації під час якісного та кількісного аналізу харчових об'єктів, в тому числі з елементами штучного інтелекту.

### **1.3. Підходи та методи розпізнавання хімічних образів для вирішення задач якісного та кількісного аналізу**

Основне завдання, що розв'язується з використанням електронного носа, є інтегральна оцінка запаху зразка та у разі потреби встановлення концентрації летких сполук (кількісний аналіз показників об'єкта), що досягається обробкою даних та розпізнаванням багатовимірної картини сенсорних сигналів в зрозумілому для

людини, загальноприйнятому вигляді. Як правило, завдання вирішується в декілька стадій: аналіз структури даних та їх попередня обробка, виділення характерних ознак та формування матриці даних хімічних образів, розпізнавання та класифікація образів або калібрування даних, прийняття рішення.

Дані електронного носа мають свою специфіку, що пов'язано з особливістю методології системи та роботи сенсорів. Через те, що сенсори характеризуються перехресною чутливістю, в більшості випадків їх численна кількість є завідомо надлишковою, тому процедура зниження розмірності зазвичай є виправданою. Аналіз реальних об'єктів часто характеризується нелінійним розподілом даних, наявністю шумів та похибок, пропусків в даних, мультиколінеарністю змінних електронного носа під час побудови регресійних моделей.

Систему розпізнавання цифрових хімічних образів об'єктів, побудованих за відгуками електронного носа, умовно можна поділити на два рівні:

1. Алгоритми цифрової фільтрації для усунення дрейфу сенсорів та шумів [161; 162], попередньої обробки відгуків для переведення даних в необхідний формат, редукції розмірності та вилучення ознак (feature extraction) з метою формування матриці параметрів якісної та кількісної інформації про об'єкт аналізу [163; 164].

2. Методи обробки багатовимірних даних, що класифікують на групи за рядом характеристик [5; 92; 117; 126; 128; 129]:

- типом розв'язуваної аналітичної задачі (рис. 1.2);
- підходами до аналізу даних, а саме методи математичної статистики та обчислювальні алгоритми, що відтворюють інформаційні біологічні системи (методи нечіткої логіки, нейронні мережі тощо);
- функціями алгоритмів, що застосовуються під час обробки даних різної структури (лінійні та нелінійні методи, їх поєднання);
- алгоритмами навчання: з учителем або контрольоване навчання (supervised learning), навчання без учителя (unsupervised learning), напівавтоматичне або часткове навчання (semi-supervised learning).

Для побудови хеометричних моделей під час розв'язання практичних задач необхідне розуміння хімічної проблеми, структури даних та алгоритмів багатовимірних даних. Достовірність знайдених причинно-наслідкових зв'язків та

кореляцій змінних, працездатність побудованих хеометричних моделей для роботи з новими зразками повинна бути підтверджена надійною перевіркою (валідацією).

Подальший огляд літератури направлено на дослідження сучасних методів, що використовуються в аналізі багатовимірних даних, для розроблення рекомендацій їх вибору, синтезу, оптимізації та навчання під час обробки даних електронного носа з метою вирішення різних типів аналітичних задач.

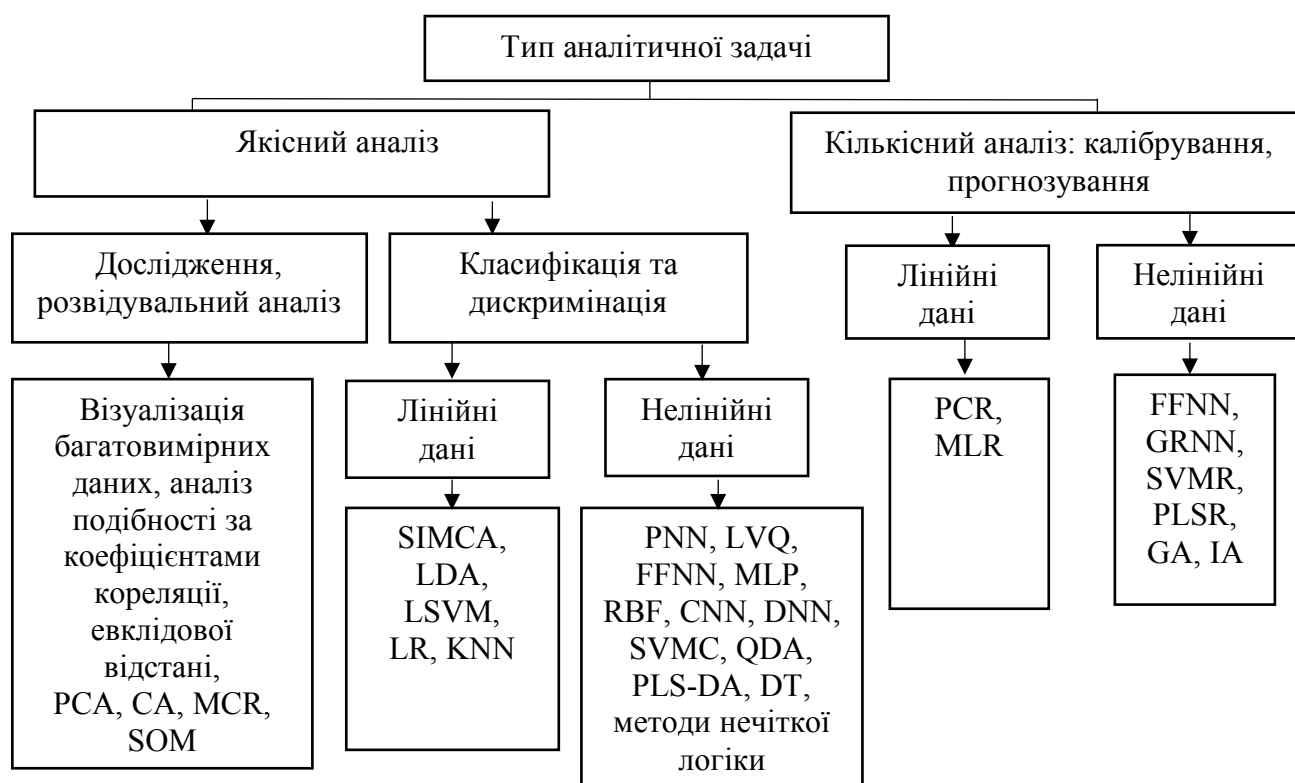


Рис.1.2. – Схема вибору методів обробки багатовимірних даних мультисенсорних систем

### 1.3.1. Вилучення інформативних ознак з відгуків багатоканальних сенсорних систем

Основне завдання хеометрики полягає у вилученні потрібної хімічної інформації з даних. Поняття «інформативних ознак» або «інформації» залежить від мети розв’язуваної задачі. В деяких випадках достатньо розуміти причинно-наслідкові та кореляційні зв’язки між змінними для оцінки показників об’єкта, а в інших – виявити необхідну речовину (групи сполук) або отримати кількісне значення. Експериментальні данні можуть містити потрібну інформацію, або навіть надмірну, але інколи інформації в даних може не бути зовсім.



Вихідний відгук кожного сенсора багатоканальної системи являє собою десятки або сотні значень за час вимірювання ( $F_i^j$  – значення відгуку  $j$ -го сенсора в певний момент реакції в часі  $\tau_i$ ). Вихідна матриця даних, що являє собою сотні стовпців для характеристики зразків за рядками, є малоінформативною (наприклад, 480 стовпців для системи з 8 сенсорів за 60 с вимірювання проби). Експериментальні дані майже завжди містять небажану складову, яку називають шумом, що може приховувати потрібну інформацію. Найчастіше під шумом розуміють випадкові похибки експерименту (зсув базової лінії, неточності пробовідбору тощо). Однак в багатьох випадках шум – це частина даних, що не містить необхідної інформації. Шум та надмірність в даних обов’язково проявляється через кореляційні зв’язки між змінними [129]. У зв’язку з перехресною чутливістю сенсорів, дані електронного носа містять дублююча інформацію, внутрішні приховані зв’язки між змінними, що призводить до множинних кореляцій – мультиколінеарності. Надмірність даних може покращити якість оцінювання, однак у випадку неправильного вибору методу обробки даних знизити точність аналізу. Наприклад, метод множинної лінійної регресії у випадку мультиколінеарності буде зовсім неефективний для регресійного аналізу на відміну від рідж-регресії [165] або проекційних підходів [166], нейронних мереж [48; 126]. Нейронні мережі є також алгоритмами стійкими до «промахів» та пропусків в даних, що можуть виникати під час збою у роботі масиву сенсорів, недостатньої кількості зразків тощо [167].

Отже, на першому етапі аналізу багатовимірних даних розв’язується задача формування оптимальних наборів інформативних ознак для зниження їх надмірності. У випадку одночасної оцінки декількох показників об’єкта формують матриці різних параметрів, що мають фізико-хімічний та кількісний взаємозв’язок з необхідними властивостями. Формування матриць інформативних та статистично надійних параметрів сенсорів дає змогу в подальшому побудувати точні та стабільні класифікаційні чи калібрувальні моделі.

Існують різні підходи та алгоритми вилучення інформативних ознак з відгуків мультисенсорних систем для забезпечення подальшої ефективності методів розпізнавання образів:

- з вихідних кривих (вилучені параметри та коефіцієнти частково або повністю характеризують відгуки, переважно мають фізичний зміст) [170];
- з кривих, апроксимованих математичними функціями (curve fitting parameters), наведені в табл. 1.2А додатку 1;
- з областей трансформації (transform domain coefficients), а саме коефіцієнти Фур'є та вейвлет-перетворення (FFT, DWT) [168; 169];
- фазового простору (phase space, PS) та динамічних моментів (dynamic moments, DM), наприклад, морфологічні дескриптори DM в PS [171; 172];
- інші алгоритми вилучення ознак (паралельний факторний аналіз (parallel factor analysis, PARAFAC), вектор енергії (energy vector, EV), спектральна густина потужності (power density spectrum, PSD), вікно нарізання часу (window time slicing, WTS) та ковзне вікно нарізання часу (moving window time slicing, MWTS) [173], функція фіксації рухомого вікна (moving window function capture, MWFC) тощо) [163].

На сьогодні процес формування оптимальних наборів значущих ознак займає багато часу, так як відбувається способом емпіричного порівняння ефективності та точності побудованих на їх основі класифікаційних чи регресійних моделей. Відсутні системні дослідження та рекомендації з вибору алгоритмів вилучення ознак та формування матриць параметрів з статичних та динамічних відгуків різних типів сенсорів для прогнозування якісних та кількісних показників об'єктів.

За останні двадцять років найбільша кількість публікацій присвячена дослідженню ефективності двох підходів вилучення ознак з відгуків багатоканальних сенсорних систем.

Перший підхід полягає у вилученні окремих характеристик з вихідних відгуків сенсорів: максимального значення сигналу або амплітуди кривої, інтегралів або площ під кривими, різниць значень, середнього значення заданого інтервалу кривої, похідних, часу досягнення максимального значення сигналу або його певної частини ( $\tau_{\max}$ ,  $\tau_{0,5}$ ,  $\tau_{0,9}$  тощо), нахилів адсорбції та десорбції, коефіцієнтів асиметрії та ексцесу піка, ширини піка на половині максимуму кривої відгуку, кривини кривої та радіуса кривини тощо [163; 168; 174–180]. Перелічені параметри відображають особливості взаємодії парів з сорбційними покриттями та являють собою інформативні дискримінуючі ознаки для розпізнавання класів об'єктів. Вибір та

комбінація наборів параметрів залежить від форми відгуків та типу сенсорів, а також розв'язуваної задачі аналізу.

Другий підхід базується на апроксимації (підгонці) вихідних кривих відгуків математичною функцією [1; 175; 176; 181–184]. Коефіцієнти моделей відгуків формують комбінацію інформативних ознак (табл. 1.2А, додаток 1).

Апроксимація відгуку сенсора – це метод обробки даних, що являє собою наближене вираження функціонального зв'язку дискретних точок у вигляді безперервної кривої (математичної моделі). Математичні функції під час апроксимації використовують експериментальні точки, однак можуть виходити за їх межі. Фізичний зміст процесу або тенденція розташування точок кривої обумовлюють вибір методу наближення даних та типу математичної функції. Отже, апроксимацію умовно можна розділити на два види: математичну та фізичну (технічну).

Найчастіше математична апроксимація відгуків характеризується складністю функцій та великою кількістю коефіцієнтів апроксимації, фізична апроксимація або математична модель фізичного явища – простотою функцій у сенсі математичних операцій та реалізації, наочністю, що дає змогу заздалегідь оцінити та виключити малоінформативні коефіцієнти з матриці даних за зміни характеристик процесу. Апроксимуюча функція повинна давати розуміння перебігу процесів сорбції під час взаємодії аналітів з поверхнями плівок сенсорів, виявляти характеристики, що представляють інтерес під час розв'язання певної задачі. Як показують дослідження (табл. 1.2А, додаток 1), математичні моделі відгуків з фізичним змістом дають змогу вилучити меншу кількість більш інформативних параметрів та в подальшому побудувати робастні класифікаційні чи регресійні моделі. Точність апроксимації кривих оцінюють за середньоквадратичною похибкою (RMSE), а також коефіцієнтом детермінації ( $R^2$ ), сумою квадратичних похибок (SSE), зваженою сумою квадратичних похибок (WSSE), зваженою середньоквадратичною похибкою (WRMSE) та іншими параметрами [185].

Вибір методу обробки багатовимірних даних залежить від задачі аналізу (рис. 1.2) та структури експериментальних даних.

Отже, наступний етап, після формування матриці вилучених параметрів, полягає в аналізі структури даних та у разі потреби їх попередньої обробки для

ефективної роботи подальших методів. Вилучені параметри електронного носа можуть бути суттєво різні за фізичним змістом та, відповідно, за абсолютними величинами у зв'язку з різною чутливістю та сорбційною ємністю сенсорів, поєднанням різних типів хімічних сенсорів в конструкції електронного носа (п. 1.2). З вище викладеного зрозуміло, що матриці даних можуть вимагати приведення числових значень змінних до одного формату для уникнення переважного впливу змінних на модель через порядок величини. Вибір оптимального способу попередньої обробки даних може суттєво поліпшити ефективність роботи алгоритмів та підвищити точність прогностичних моделей, або навпаки нівелювати диференційні ознаки та надати не виправдано великого впливу зашумленим змінним. Найчастіше для обробки даних електронного носа використовують нормалізацію за мінімальним та максимальним сигналом (minmax), нормалізацію за максимальним сигналом (1/max), автошкалювання (z-score, тобто поєднання центрування та зважування на величину  $1/\sigma$ , де  $\sigma$  – стандартне відхилення), стандартизацію за стандартним відхиленням в якості вагового коефіцієнта  $1/\sigma$ , трансформування даних методом головних компонент [186; 187].

МГК використовують в якості базового методу зменшення розмірності способом розділення (декомпозиції) матриці експериментальних даних ( $X$ ) на структурну (добуток двох матриць  $T$  та  $P$ ) та шумову ( $E$ ) [128], що розраховується за формулою:

$$X = TP^t + E = \sum_{k=1}^K t_k p_k^t + E \quad (1.1)$$

Зазвичай  $X$  – це матриця не вихідних даних, а даних після центрування,  $T$  – матриця рахунків (scores),  $P^t$  – транспонована матриця навантажень (loadings),  $E$  – матриця залишків (помилки). Число стовбців –  $t_k$  в матриці  $T$  та  $p_k$  в матриці  $P$  – дорівнює ефективному рангу матриці  $X$ . Величина  $K$  називається числом головних компонент (ГК), яких, звісно, менше, ніж число стовбців в матриці  $X$ .

Окрім трансформації та редукції даних, МГК дає змогу візуалізувати багатовимірні дані, дослідити подібності та відмінності об'єктів за розташуванням експериментальних даних на площині графіку рахунків ГК, а також оцінити внесок змінних в модель за графіком навантажень.

Попередня обробка дає змогу вилучити фонові ефекти, зняти проблеми мультиколінеарності, виявити системні зміни та поліпшити репрезентативність навчальної вибірки для підвищення надійності та точності розрахунків та, відповідно, ефективності та швидкості функціонування подальших алгоритмів. Алгоритми обробки багатовимірних даних за рахунок різної структури потребують відповідного формату векторів даних, однак такі рекомендації на сьогодні відсутні. В деяких одиничних випадках оптимальна попередня обробка даних є частиною алгоритму, наприклад, центрування в МГК (програма The Unscrambler) [128], нормалізація в нейронній мережі прямого поширення (FFNN), що реалізовано в Matlab [188] тощо.

### **1.3.2. Методи машинного навчання для аналізу багатовимірних даних електронного нося**

Хеометричні методи можна поділити на дві групи відповідно до найголовніших задач аналізу: (1) дослідження даних, а саме розпізнавання образів, кластеризація та дискримінація; (2) прогнозування нових значень із використанням класифікаційних або регресійних моделей.

Алгоритми першої групи зазвичай оперують одним блоком даних, в той час як для побудови прогностичних моделей потрібно, як мінімум, два блоки – предиктори (параметри сенсорів) та відгуки прогнозуючого показника (класу або кількісної характеристики). В залежності від мети аналізу, прогнозування показника може відбуватися в межах діапазону умов експерименту (інтерполяція) або за його межами (екстраполяція) [129].

Під час розроблення електронних носів як сенсорних інтелектуальних систем найчастіше використовують другу групу хеометричних алгоритмів – методи машинного навчання. Принциповим моментом є можливість навчання системи на основі характеристик відомих зразків, що формують базу даних, та побудови робастних моделей для прогнозування характеристик нових зразків, що особливо важливо під час експрес-аналізу харчових продуктів як в лабораторії, так і за її межею, моніторингу технологічних процесів, експертизи товарів на митниці тощо.

Точність та правильність моделювання оцінюють методом перевірки (валідації) моделей. Під час побудови класифікаційних або регресійних моделей

масив вихідних даних поділяють на представницьку навчальну вибірку, що використовують для оптимізації параметрів та ідентифікації моделі, та тестову вибірку – для перевірки надійності моделі (тест-валідації). У випадку невеликого об'єму даних використовують повну або сегментовану перехресну перевірку (крос-валідацію), в регресійному аналізі також використовують перевірку коригуванням розмахом [128]. В деяких випадках поєднують перехресну перевірку, що застосовують під час моделювання та оптимізації параметрів, та тест-валідацією для оцінювання придатності моделі до прогнозування нових зразків.

Будь-який результат аналізу та моделювання експериментальних даних несе в собі невизначеність. В кількісному аналізі невизначеність характеризується стандартним відхиленням або довірчим інтервалом, в якісному аналізі застосовують методи перевірки статичних гіпотез, де невизначеність – вірогідність прийняття невірної рішення [189]. Основна метрологічна характеристика якісного хімічного аналізу – надійність або достовірність (reliability) [190], для задач з бінарним відгуком розраховується за формулою (1.2), однак, є непринятною для результатів багатокласової класифікації.

$$\text{Reliability (\%)} = 100\% - \% \text{ false positives} - \% \text{ false negatives} \quad (1.2)$$

Учасники європейського проекту «Metrology of qualitative chemical analysis» запропонували кількісно оцінювати невизначеність результатів якісного аналізу за показником ненадійності або недостовірності (unreliability) [191; 192], визначаючи частку помилково класифікованих зразків тестової вибірки. Методологія імовірнісного аналізу ненадійності аналітичних висновків та статистичний підхід оцінки невизначеності широко застосовується також для оцінки результатів моделювання даних електронного носа різної структури та статистичних характеристик [193–195]. Розроблення підходів та алгоритмів оцінки невизначеності нових методик аналізу та результатів моделювання багатовимірних та багатомодальних даних залишається актуальною задачею [128; 129; 167].

Огляд використання електронного носа (п. 1.2) в поєднанні з методами обробки багатовимірних даних для розв'язання практичних задач аналізу харчових продуктів свідчить про те, що найбільш часто для прогнозування класів або

кількісних характеристик об'єктів використовують наступні методи машинного навчання: SIMCA, SVM, KNN, PLS-DA, PCR, PLSR, ANN, особливості будови та функціонування яких наведені в роботах [5; 128; 131; 188; 196].

Зазначені алгоритми можуть бути реалізовані в наступних програмних забезпеченнях: The Unscrambler (Camo Software AS), SIMCA (Sartorius AG), Solo (Eigenvector Research, Inc.), PLS\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc.), що реалізується в середові Matlab, Statistica (StatSoft, TIBCO Software Inc.), SPSS Statistics (SPSS: An IBM Company), Deep Learning Toolbox, Machine Learning та інші пакети програм Matlab (The MathWorks, Inc.). Зазвичай в програмних пакетах алгоритми уніфіковані за структурою, а процес навчання здійснюється способом визначення розміру вибірок даних та оптимізації керуючих параметрів. Однак ефективність роботи алгоритму буде суттєво відрізнятися під час обробки різних типів даних та статистичних параметрів вибірок [167; 193; 194; 197], відповідно, найкращим підходом є синтез та моделювання оптимальної структури алгоритму для обробки даних електронного носа (вибір алгоритмів навчання, функцій активації, керуючих параметрів) в програмному середовищі (R, Matlab, Python тощо).

На сьогодні найбільш популярним параметричним методом для побудови багатовимірних калібрувальних моделей та прогнозування нових значень є метод проекції на латентні структури (PLSR), що на відміну від методу регресії на головні компоненти (principal component regression, PCR), здійснює одночасну декомпозицію матриць  $X$  (матриці предикторів) та  $Y$  (матриці відгуків, значень прогнозованого показника) [153; 198–200]. Проекції будуються таким чином, щоб максимізувати кореляцію  $X$  та  $Y$  рахунків, що дає змогу краще описати складні зв'язки, використовуючи меншу кількість головних компонент [128]. За рахунок робастності та можливості наочної інтерпретації результатів алгоритм PLS є основою для багатьох методів калібрування, що використовуються в хемометриці: SIMPLS, PMN, Ridge PLS, QPLS, GIFI-PLS тощо [129].

Аналіз параметричних методів класифікації даних (SIMCA, PLS-DA, LDA, QDA) та ефективності їх використання дозволив виділити ряд проблем: залежність від розмірності простору ознак та об'єму даних, необхідність відповідності даних

багатовимірному нормальному розподілу та лінійності структури. В свою чергу, алгоритми штучних нейронних мереж є нечутливими до перелічених проблем, характеризуються властивістю навчатися та відтворювати складні залежності в матрицях даних різної структури та розмірності, що підтверджують результати дослідження точності класифікаційних моделей, побудованих з використанням різних типів хімічних та методів машинного навчання [92; 194–196]:

- дугоподібні дані:

$RBNN \approx PNN \approx LVQ \approx SVM > \text{мережа Кохонена} > PLS-DA \approx LDA > SIMCA$ ;

- дані двохієрархічної структури:

$RBNN \approx PNN \approx \text{мережа Кохонена} \approx SVM \approx LDA > SIMCA \approx PLS-DA$ ;

- органічні розчинники, що характеризуються трьома сольватохромними параметрами  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\pi$ :  $FFNN \approx DNN \approx CNN \approx ELMN > SVM \approx PLS-DA > SIMCA$ ;

- річкові води (забруднені промисловими стоками) різного географічного походження, що характеризується за вмістом 8 металів, визначених методом атомно-абсорбційної спектроскопії:  $ANN > SVM \approx SIMCA \approx PLS-DA > LDA$ ;

- джерельні води різного географічного походження, що характеризується за вмістом 8 металів, визначених методом атомно-абсорбційної спектроскопії:

$ANN (\text{різної архітектури}) > PLS-DA > LDA > SIMCA > SVM$ .

Робастність штучних нейронних мереж під час аналізу масивів даних з пропусками та шумами підтверджують результати наступних досліджень, а саме точність класифікації та прогнозування зразків зменшується в наступних рядах [167]:

- органічних розчинників з похибками в даних:

$PNN > DNN > ELMN \approx LDA \approx CNN > FFNN > PLS-DA > SVM > SIMCA$ ;

- органічних розчинників з пропусками в матриці даних:

$CNN \approx PNN \approx DNN > LDA \approx ELMN > FFNN > SVM > PLS-DA > SIMCA$ ;

- річкових вод з пропусками в даних:

$DNN > PNN \approx CNN \approx FFNN \approx ELMN > LDA$  та інші параметричні алгоритми показали неможливість надійної класифікації даних.

Потрібно зазначити, що метод ANN та електронний ніс мають схожі методології, що відтворюють моделі біологічних систем людини (нейронної мережі мозку та сенсорного апарату) [45], отже, є оптимальними алгоритмами для застосування в сенсорних інтелектуальних системах розпізнавання.



Найбільш ефективними ANN для розпізнавання хімічних образів, отриманих з використанням електронних носіїв, показали себе алгоритми: RBNN (radial basis function neural network, мережа радіальних базисних функцій), PNN (probabilistic neural network, імовірнісна нейронна мережа), GRNN (generalized regression neural network, узагальнено-регресійна нейронна мережа), MLP (multilayer perceptron, багатошаровий перцептрон), FFNN (feedforward neural network, нейронна мережа прямого поширення), LVQ (learning vector quantization neural network, нейронна мережа векторного квантування), наведені у табл. 1.1. Перелічені мережі характеризуються різною топологією та архітектурою, алгоритмами навчання та принципами функціонування штучних нейронів, обчислювальною потужністю та швидкістю, отже, мають суттєву відмінність у результатах розпізнавання, отриманих за різних значень вхідних параметрів.

На сьогодні ANN знаходять досить обмежене практичне застосування в мультисенсорних системах у зв'язку з недостатньою вивченістю наступних питань:

- побудови простору ознак (вихідного опису об'єкта аналізу за параметрами масиву сенсорів, попередньої обробки даних, формування представницької навчальної, калібрувальної та тестової вибірок);
- синтезу та моделювання нейронних мереж для ефективної апроксимації даних, а саме вибору архітектури мережі (кількості шарів, числа нейронів, функцій активації);
- навчання мережі та оптимізації керуючих параметрів, попередження ефекту перенавчання під час прогнозування необхідних характеристик об'єкта.

Актуальною задачею залишається розроблення рекомендацій щодо розв'язання оптимізаційних задач під час побудови нейромоделей з використанням даних електронного носія, що до сьогодні відбувається методом повного довільного перебору можливих варіантів.

#### **1.4. Розробка приладів типу електронний ніс для використання в інтелектуалізованих робототехнічних системах**

На сьогоднішній день у зв'язку з вимогами міжнародних систем управління якістю та безпечністю, модернізацією та автоматизацією виробництва, постійним збільшенням товарообігу є потреба в експрес-системах для моніторингу технологічних процесів та експертизи харчової продукції, що може бути здійснено з

використанням електронних носіїв та їх інтеграції в інтелектуальні системи для експресного розпізнавання метаболітів [8; 204–206].

Характеристика комерційних електронних носіїв та їх основні виробники наведені в табл. 1.3А додатку 1 [7; 8; 204–211; 212; 213; 215]. Більшість розглянутих приладів побудовані як високоселективні системи, що робить неможливим проведення комплексного аналізу харчових об'єктів, а відсутність ефективної системи штучного інтелекту – розпізнавати хімічні образи для прогнозування сукупності характеристик та експертної оцінки. Такий підхід виправданий тим, що більшість конструкцій розробляються для детектування простих газових сумішей з метою розв'язання задач у сфері екології, медицини та безпеності, а саме контролю шкідливих викидів на промислових підприємствах, моніторингу природних екосистем, побудови систем надранньої пожежної сигналізації, виявлення запахів в агресивних умовах, діагностики захворювань по запаху дихання, біологічних рідин та виділень, скринінгу лікарських препаратів, аналізу технологічних процесів під час машинобудування, розроблення промислової та споживчої робототехніки.

Отже, актуальною залишається потреба в недорогих, компактних, експресних та автоматизованих електронних носіях для аналітичного контролю харчової продукції. Під час побудови сенсорного масиву основними задачами є вибір типів сенсорів та чутливих покриттів, технології їх нанесення для забезпечення стабільності роботи, формування масиву сенсорів з варіацією селективностей для ефективного розпізнавання структурно близьких сполук та декількома високо селективними покриттями для визначення концентрації компонентів в пробі [10].

Як видно з наведених прикладів в табл. 1.3А (додаток 1), найбільшого поширення набули метал-оксидні мультисенсорні масиви (MOS). Вибір типів хімічних сенсорів та їх покриттів обумовлено призначенням приладу та, відповідно, характеристиками об'єктів, задачами та умовами аналізу. Оскільки для MOS сенсорів первинною характеристикою аналізу виступають його окислювально-відновлювальні властивості, селективний аналіз можливий для відносно простих газів. Складні за хімічною структурою сполуки можуть опосередковано впливати на вихідний сигнал. Селективністю та чутливістю метал-оксидних сенсорів можна керувати шляхом варіювання робочої температури, зміни морфології поверхні чутливого покриття,

модифікацією її каталітичними шарами, легуванням благородними металами, використанням композицій оксидів декількох металів. Як чутливий елемент використовують оксиди металів *n*-типу: цинку, заліза, діоксиду олова, титану, та *p*-типу: оксидів нікелю, кобальту [10; 218]. Сенсори характеризуються високою відтворюваністю показників та стабільністю роботи, серед основних недоліків – необхідність підтримки високої робочої температури (250–400°C).

Електропровідні полімери (СР) дають змогу проводити аналіз за кімнатною температурою, однак характеризуються чутливістю до вологи, нестабільністю та слабкою відтворюваністю характеристик чутливих покриттів на основі полімерних матриць з композитами металів або вуглецевими наповнювачами (сажею, графітом, вуглецевим волокном, нанотрубками) [219; 220]. Інша група електропровідних полімерних покриттів, таких як поліацетилен, поліанілін, поліпірол, політіофен, що легують аніонами кислот, та інші органічні напівпровідники *p*-типу, дають змогу отримати відтворювані властивості сенсорів за рахунок однакої концентрації, товщини шару та морфології плівок [221–224], серед недоліків – недовговічність полімерних плівок (деградація покриттів під час зберігання та можливі незворотні зміни після взаємодії з аналітами). Серед вітчизняних вчених, які опублікували низьку робіт з використання електропровідних та інших типів сенсорів в системах розпізнавання хімічних образів та розробили ряд багатоканальних газоаналізаторів, можна відмітити наступних: О.Л. Кукла, О.С. Павлюченко, Б.А. Снопко, І.В. Кругленко, Ю.В. Бурлаченко (НАН України Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова), О.А. Пуд та М.О. Огурцов (НАН України Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря).

Популярними також є прилади на основі п'єзоелектричних сенсорів, чутливість яких щодо зміни маси складає десятки пікограм, забезпечуючи межу виявлення аналітів менше одиниці ppm. Як адсорбційно-чутливі матеріали використовують полімерні покриття різного походження: нерухомі хроматографічні фази різної полярності (поліетиленгліколь 2000, полівінілпіролідон, динонілфталат, ланолін, Тритон X-100, OV-215, OV-17, Span 80 тощо) [127; 225–228], хітозан, сквалан, полівінілхлорид, амфіфільні похідні  $\beta$ -циклодекстину [229], поліакрилову

кислоту [230]; кислотно-основні індикатори (бромтимоловий синій, бромфеноловий синій, метиловий червоний, бромкрезоловий синій) [127]; вуглецеві нанотрубки, оброблені азотною кислотою або модифіковані порфірином, металеві нанорозмірні покриття на основі срібла та паладію [109; 231]. Деградація з плином часу (старіння) чутливих плівок п'єзоелектричних сенсорів представляє технічну проблему [232], що вирішується з використанням математичних алгоритмів для корекції роботи мультисенсорного масиву [162; 233; 234]. Значний інтерес для побудови електронних носіїв становлять результати досліджень чутливих покриттів п'єзоелектричних сенсорів, розглянуті в роботах зарубіжних вчених, зокрема, наукових груп під керівництвом: Р. Паолессе та К. Ді Натале (Roberto Paolesse, Corrado Di Natale, Римський університет Тор Вергата, Італія), У. Веймара (Udo Weimar, Інститут фізичної та теоретичної хімії Тьубінгенського університету, Німеччина), Т.А. Кучменко, А.В. Калача (ВДУІТ, РФ), Т.М. Єрмолаєвої (ЛДТУ, РФ) та інших.

Кожний тип сенсорів, що використовують для побудови електронних носіїв, має свої переваги та обмеження, характеристика найпоширеніших з них наведена в табл. 1.4А додатку 1 [104; 207; 208; 224; 235–238].

Серед портативних газоаналізаторів для аналізу харчової продукції найбільшого поширення набули комерційні прилади серії PEN (AIRSENSE Analytics GmbH, Німеччина) та FOODsniffer (ARS.LAB Inc., США) на основі MOS сенсорів, Cyranose 320 (Sensigent, США) з використанням CP сенсорів, VOC Meter з PID детектором фотоіонізації (Research Instruments Ltd., Великобританія) та інші, наведені в табл. 1.3А (додаток 1). Незважаючи на значну активність в цьому напрямку, сенсорні системи мають обмежене коло використання та ряд суттєвих недоліків, серед яких: специфічність приладів (призначені для детектування певних груп сполук та малоефективні для розв'язання сукупності задач експертизи харчових продуктів), невідтворюваність основних характеристик сенсорних масивів, нестабільність роботи системи та неможливість проведення значної кількості експериментів в одиницю часу, відсутність інтелектуальної системи розпізнавання образів для автоматизованої комплексної оцінки об'єктів, висока ціна у випадку гібридних приладів на основі хроматографії та мас-спектрометрії.

### 1.5. Висновки до розділу 1

Методологія електронного носа передбачає інтегральний аналіз об'єктів та, відповідно, одночасне оцінювання сукупності показників, що є актуальним для проведення ефективного аналітичного контролю виробництва та експертизи харчових продуктів. На сьогодні такі методики відсутні у зв'язку з недостатньою вивченістю багатопараметричних харчових об'єктів для правильної інтерпретацією інформації щодо їх походження, складу та стану за газовою фазою; недоліками конструкцій комерційних приладів та сенсорних масивів, що не дають змогу побудувати типові хімічні образи з урахуванням можливих змін та відхилень багатокомпонентних газових проб, а також відсутності методології обробки даних електронного носа.

Харчові об'єкти характеризуються мінливістю газової фази, що пов'язано з постійним перебігом фізико-хімічних, мікробіологічних та біохімічних процесів в матриці зразка протягом всього життєвого циклу. Аналіз робіт щодо складу летких сполук різних категорій харчових об'єктів, в також особливостей їх вилучення та детектування, вказує на те, що неможливе проведення надійної оцінки автентичності, якості та безпечності за індивідуальними леткими маркерами. Розв'язання задачі передбачає побудову та розпізнавання типових хімічних образів харчових продуктів.

Актуальним залишається потреба в універсальних, портативних, недорогих та автоматизованих електронних носах для аналізу різних груп харчових продуктів та впровадження в робототехнічні комплекси моніторингу та аналітичного контролю виробництва, що потребує дослідження харчових об'єктів та побудови правильної архітектури системи, що включає вибір чутливих покриттів та оптимізацію сенсорних масивів, побудову системи пробопідготовки та пробовідбору, аналіз механізмів взаємодії аналітів з покриттями мультисенсорної системи та побудову аналітичної моделі, створення інтелектуальної системи розпізнавання хімічних образів.

Сучасні засоби штучного інтелекту знайшли широке практичне застосування в області аналітичної хімії, однак на сьогодні відсутні рекомендації з вибору, синтезу, оптимізації та навчання штучних нейронних мереж для ефективного обробки даних електронного носа. Розв'язанню цих задач присвячені подальші розділи роботи.

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Матеріали та об'єкти дослідження

Під час створення інтелектуальної системи розпізнавання образів запахів одним із головних завдань було розроблення масивів сенсорів з перехресною селективністю та чутливістю до основних летких маркерів та класів сполук харчових продуктів для вирішення сукупності аналітичних задач якісного та кількісного аналізу.

Індивідуальні леткі сполуки було обрано як об'єкти дослідження для підбору ефективних плівок сенсорів та наступної їх ідентифікацією, дискримінації в багатокомпонентній газовій пробі харчового зразка. Як харчові об'єкти обрано дві суттєво різні групи харчових матриць за агрегатним станом, вмістом води та летких сполук:

- варені ковбасні вироби із масовою часткою води 65–75 мас. %;
- олії з масовою часткою води та летких речовин не більше ніж 0,2 мас. %.

#### 2.1.1. Індивідуальні леткі речовини

Як тест-речовини для дослідження сорбційних характеристик покриттів сенсорів було обрано індивідуальні леткі сполуки різних класів, що домінують в газовій фазі харчових об'єктів (альдегіди, кетони, спирти, вуглеводні, карбонові кислоти, аміни тощо), а також є маркерами для оцінки автентичності, якості та безпечності харчових продуктів. Використовували наступні аналітичні стандарти (чистота 98,0–99,8 %): ацетон, гексан, етанол, пропанол-1, бутанол-1, гексаналь, амоніак, воду, що придбані в Sigma-Aldrich Co./Merk (Сент-Луїс, США), 1-октен-3-ол та диметилтрисульфід в Acros Organics Co. (Бельгія), 2-пентилфуран, оцтову кислоту придбані в Alfa Aesar Co. (Німеччина).

Характеристика досліджуваних аналітів та їх концентрація в комірі детектування електронного носа наведено в табл. 2.1.

Концентрацію аналіту в комірі детектування електронного носа ( $C$ , г/м<sup>3</sup>) розраховували за зведеним рівнянням Менделєєва – Клапейрона [127]:

$$C = 1,22 \cdot 10^4 \frac{P_v \cdot M}{P \cdot T} \cdot \frac{V_s}{V_d} \quad (2.1)$$

$P_v$  – тиск насиченої пари (розрахована за рівнянням Антуана), кПа;  $M$  – молярна маса сполуки, г/моль;  $P$  – атмосферний тиск, 101325 Па;  $V_s$  – об’єм проби насичених парів аналіту, см<sup>3</sup>;  $V_d$  – об’єм комірки детектування електронного носа, см<sup>3</sup>.

Таблиця 2.1

Характеристика аналітів та їх концентрація в комірці детектування електронного носа

Аналіти	$M$ , г/моль	$T_b^a$ , °C	Log Kow <sup>b</sup>	$P_v$ , кПа	HLC <sup>c</sup> , Па·м <sup>3</sup> / моль	$C^d$ , г/м <sup>3</sup>	$C$ , ppm
Ацетон	58,08	56,0	-0,24	33,60	5,02	13,14	5530
Гексан	86,18	68,7	3,29	20,50	$1,71 \cdot 10^5$	11,90	3374
Етанол	46,07	78,2	-0,14	8,41	0,57	2,61	1384
Пропанол-1	60,09	89,96	0,35	3,27	0,76	1,32	538
Бутанол-1	74,12	113,91	0,84	1,12	1,01	0,56	184
1-октен-3-ол	128,22	180,31	2,60	0,04	2,34	0,03	6
Гексаналь	100,16	131,0	1,80	1,37	24,2	0,92	225
2-пентилфуран	138,00	175,55	3,87	0,17	$1,87 \cdot 10^3$	0,16	29
Диметилтрисульфід	126,25	177,28	1,87	0,16	190,00	0,14	26
Оцтова кислота	60,05	117,9	0,09	2,44	$2,98 \cdot 10^{-2}$	0,99	402
Амоніак	17,03	-33,34	-2,66	1036,5	1,64	118,86	170579
Вода	18,02	100	-1,38	3,17	–	0,38	522

<sup>a</sup> $T_b$  – температура кипіння, °C; <sup>b</sup>Log Kow – логарифмічний коефіцієнт розподілу аналіту між октанолом та водою (показник гідрофобності); <sup>c</sup>HLC – константа адсорбції Генрі, Па·м<sup>3</sup>/моль; <sup>d</sup> $C$  – концентрація аналіту в комірці детектування електронного носа, розрахована в г/м<sup>3</sup> та ppm.

Log Kow,  $P_v$  та HLC, розраховані в пакеті програм EPI Suite v 4.1. від US EPA.

### 2.1.2. Харчові об'єкти

Готували стандартні зразки ковбасних виробів за рецептурою вареної ковбаси Лікарської вищого сорту. Зразки нижчих сортів та фальсифіковані проби готували способом заміни м'ясної суміші (70% свинини та 25% яловичини) на ізолят соєвого білка в масових концентраціях 10, 20, 30% (в гідратованій формі). Ізолят соєвого білка гідратували дистильованою водою у співвідношенні 1:6. Ізолят соєвого білка (білок  $\geq 90,0\%$ , вологість  $\leq 8,0\%$ ,  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$ ) був придбаний в компанії «Протеїн. Технології. Інгредієнти» (Митищі, РФ).

В рецептуру вареної ковбаси Лікарської вищого сорту входять наступні компоненти: свинина (70 г), яловичина (25 г), яйця курячі (3 г), молоко коров'яче сухе (2 г), сіль (2,09 г), цукор (0,2 г), мелений мускатний горіх (0,05 г), нітрит натрію (0,0071 г), вода (25 мл). Виробництво ковбасних виробів здійснювали за традиційною технологічною схемою [239], формували батони діаметром 50 мм в натуральних оболонках. Модельні зразки були виготовлені на кафедрі технології м'яса і м'ясних продуктів НУХТ. Зразки зберігали за температури  $20 \pm 1$  °C протягом 4 діб. Вимірювали та контролювали відповідність фізико-хімічних та мікробіологічних показників ковбасних виробів вимогам ДСТУ 4436:2005 «Ковбаси варені, сосиски, сардельки, хліби м'ясні. Загальні технічні умови» [240].

Отримані зразки заздалегідь відомого складу використовували як еталонні зразки для формування бази даних хімічних образів з метою ідентифікації ковбас різної якості та оцінки їх безпечності.

Зразки соняшникової, гарбузової та кунжутної нерафінованих олій, отриманих способом холодного пресування були придбані в ТОВ «Одеський завод кісточкових і рослинних олій «АВА». Для аналізу зразків олій різної якості ініціювали та моделювали перебіг процесів окиснення ліпідів за наступних умов: проби об'ємом  $75 \pm 0,1$  мл поміщували в конічні колби на 100 мл, що закривали притертими кришками, зберігали за температури  $40 \pm 0,1$  °C без доступу світла та кисню. Отже, температуру було обрано як основний фактор, що скорочує період індукції та поступово збільшує швидкість окиснення ліпідів. Аналізували реологічні, органолептичні та фізико-хімічні показники під час псування олій.



### 2.1.3. Виготовлення п'єзокварцових сенсорів

Виготовляли мас-чутливі сенсори на базі кварцових резонаторів АТ-зрізу типу РК 169 МА з основною частотою коливання 10-11 МГц з срібними електродами діаметром 5 мм (ВАТ «П'єзо», Москва, РФ).

Газочутливі плівки сенсорів формували способом рівномірного нанесення на поверхні електродів необхідного об'єму розчинів нерухомих хроматографічних фаз та специфічних сорбентів в легколетких розчинниках (див. п. 3.1.1, табл. 3.1).

Під час вибору різних за селективністю та полярністю сорбентів як складових покриттів сенсорів з метою формування оптимальних за дискримінаційною здатністю сенсорних масивів досліджували: поліетиленгліколь адипінат, поліетиленгліколь сукцинат, полідиетиленгліколь сукцинат, поліетиленгліколь 2,000, Тритон Х-100, полівінілпіролідон 1,300,000, дициклогексано-18-краун-6 (98 %), триоктилфосфін оксид (99%), виготовлені компанією Sigma-Aldrich Chemie GmbH (ТОВ «Алсі», Київ, Україна), поліетиленгліколь себацинат, Tween 40, Tween 80, OV-17, OV-210, бджолиний віск, прополіс, вазелінове масло були придбані в компанії ТОВ «ХромЛаб» (Люберці, РФ). Під час вибору розчинників враховували їх характеристики (леткість, розчинні властивості та хімічну інертність щодо обраних сорбентів) [241–243], оцінювали сумісність розчинника з компонентами покриття за стабільністю маси плівок та відтворюваністю сорбційних характеристик сенсорів під час експлуатації. Використовували ацетон, хлороформ, етанол, толуол, бідистильовану воду (Chromasolv, 99,0–99,9 %), що придбані в Sigma-Aldrich Co./Merk (Сент-Луїс, США) під час приготування розчинів сорбентів.

Попередньо поверхні електродів резонатора знежирювали ацетоном або етанолом та формували покриття способом статичного випаровування краплі. На підготовлені електроди мікрошприцем об'ємом 10 мкл (Hamilton, Швейцарія) пошарово наносили необхідний об'єм розчинів полімерів з концентрацією 5,0 г/л з наступним випаровуванням незв'язаного розчинника за температури 45–50°C протягом 25–30 хв. Вимірювали зміну частоти коливання резонатора внаслідок навантаження маси, оцінювали повноту видалення розчинника за значенням шуму в системі, що не повинен перевищувати  $\pm 2$  Гц за 120 с холостого ходу в герметичній

комірці детектування. Маси плівок сенсорів формували в діапазоні 5-20 мкг в залежності від виду досліджуваного сорбенту та умов аналізу проб [247].

Масу плівкового покриття, нанесеного на електрод п'єзокварцового резонатора ( $m_{пл}$ , мкг) розраховували за рівнянням Зауербрея [229; 244]:

$$m_{пл} = \frac{\Delta F_0 \cdot s}{K_f \cdot F^2} \quad (2.2)$$

де  $\Delta F_0$  – зміна частоти коливання кварцу резонатора після нанесення плівки та видалення незв'язаного розчинника, Гц;  $K_f$  – градувальна константа п'єзоелектричних мікроваг (за н. у.  $K_f = 2,3 \cdot 10^{-6}$  г·см<sup>-2</sup>);  $F$  – базова частота коливання кварцу ПКР, Гц;  $s$  – площа електрода ПКР, см<sup>2</sup>.

За похибкою вимірювання частоти коливання ПКР  $\Delta F = 1$  Гц точність становить  $10^{-10}$  г, а отже, чутливість методу дуже висока.

## 2.2. Методики та методи дослідження

### 2.2.1. Методика дослідження сорбційних характеристик плівок п'єзокварцових сенсорів мультисенсорної системи

Досліджували сорбцію парів індивідуальних аналітів (див. п. 2.1.1.) на плівках виготовлених п'єзокварцових сенсорів для аналізу сенсорних характеристик та інформативності сформованих масивів. В статичних умовах насичені пари індивідуальних аналітів об'ємом 1 мл поміщували в герметичні віалі об'ємом 10 мл, витримували 15 хв. за температури  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  для встановлення рівноважної газової фази над аналітами. Індивідуальним шприцем відбирали 1 см<sup>3</sup> РГФ та вколювали в комірку детектування електронного носа об'ємом 60 см<sup>3</sup> з наступним її очищенням потоком осушеного повітря ( $N=5-6$ ,  $p=0,95$ ). Концентрація аналітів в комірці детектування електронного носа наведено в табл. 2.1. Час вимірювання складав 60 с.

За допомогою програмного забезпечення реєстрували вихідні відгуки п'єзокварцових сенсорів з роздільною здатністю 1 Гц  $\pm$  одиниця молодшого розряду та інтервалом дискретизації 1 с, що відображаються як різниця між базовою частотою сенсора та частотою сенсора протягом реагування:

$$\Delta F_j(\tau_i) = F_0 - F_j(\tau_i) \quad (2.3)$$

де  $F_0$  – базова частота сенсора, Гц;  $F_j(\tau_i)$  – частота сенсора під час реагування в часі  $\tau_i$ .

З вихідних статичних відгуків вилучали параметри максимальних змін частот коливання сенсорів (максимальних значень аналітичних сигналів) в насичених парах аналітів ( $\Delta F_j^{\max}$ , Гц).

Ефективність сорбції парів аналітів покриттями п'єзокварцових сенсорів оцінювали за масовою чутливістю ( $S_m$ , Гц·м<sup>3</sup>/г):

$$S_m = \frac{\Delta F_j^{\max}}{C} \quad (2.4)$$

де  $C$  – концентрація аналіту в комірці детектування електронного носа, г/м<sup>3</sup>.

Для дослідження адсорбційних властивостей обраних покриттів сенсорів також розраховували відносну сорбційну ємність плівок сенсорів ( $a$ ).

$$a = \frac{\Delta F_j^{\max}}{\Delta F_{j0}} \quad (2.5)$$

де  $\Delta F_{j0}$  – відносна базова частота коливання сенсора з покриттям, Гц;

Для аналізу інформативності та дискримінаційної здатності масиву сенсорів розраховували коефіцієнт селективності, що визначається відношенням амплітуд відгуків (високою чутливістю) сенсора в парах аналіту та основного заважаючого компонента РГФ об'єкта дослідження:

$$S_s = \frac{\Delta F_a^{\max}}{\Delta F_b^{\max}} \quad (2.6)$$

де  $\Delta F_a^{\max}$  та  $\Delta F_b^{\max}$  – максимальні аналітичні сигнали сенсора в парах  $a$ -го аналіту та  $b$ -го заважаючого компонента, відповідно, Гц.

### 2.2.2. Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію поверхні сенсорів досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа ZEISS EVO 50 XVP, укомплектованого енергодисперсійним аналізатором рентгенівських спектрів INCA450 з детектором INCAPentaFETx3 та системою HKL CHANNEL-5 (фірми OXFORD) для дифракції відбитих електронів.

Пробопідготовку зразків проводили способом нанесення шару золота товщиною 5–10 нм методом катодного розпилення. Зразки аналізували за робочою відстанню (WD) 13,5-17,5 мм від зразка до накінецьника електронного пістолета, напругою прискорення (ЕНТ) 20 кВ в режимі вторинних електронів (SE-детектор вторинних електронів Еверхарта-Торнлі) зі збільшенням 5000 та 10000. Аналізатор рентгенівських спектрів використовували для кількісного визначення елементів проби з чутливістю до 0,1%.

Дослідження проводили в Центрі колективного користування науковими приладами (ЦККП) «Скануючої електронної мікроскопії і мікроаналізу (СЕММА)» під керівництвом старшого наукового співробітника, д-ра фіз.-мат. наук Ткача В.М. на базі Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

### 2.2.3. Методика п'єзокварцового мікрозважування летких сполук

Сорбцію індивідуальних летких сполук та багатокомпонентних проб харчових об'єктів досліджували з використанням мультисенсорної системи з методологією електронний ніс (рис. 2.1).

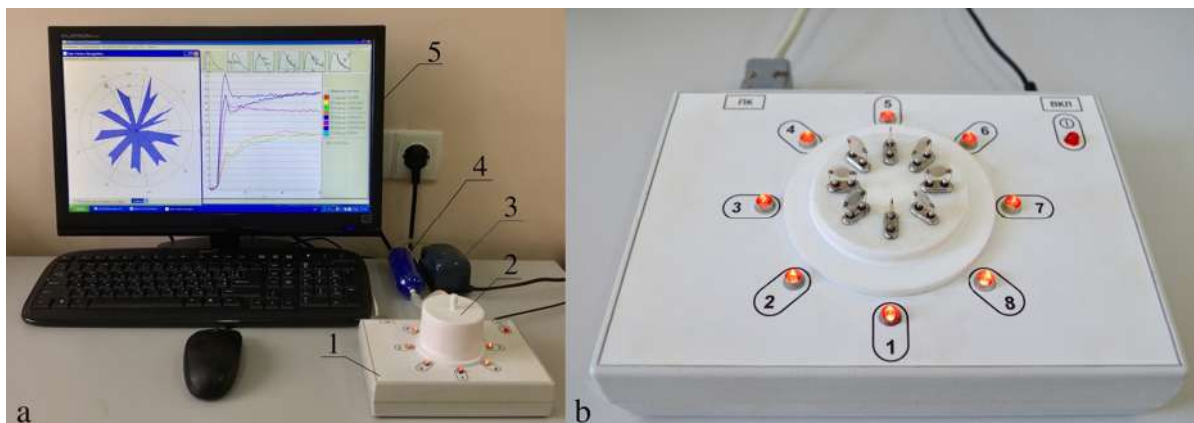


Рис. 2.1. Загальний вигляд лабораторної установки електронний ніс (а) та масиву п'єзокварцових сенсорів (b)

На рис. 2.1 наведено лабораторну установку, що складається з системи моніторингу частоти (а, 1), комірки детектування об'ємом 60 см<sup>3</sup> (а, 2) та масиву п'єзокварцових сенсорів (b), компресора для подачі осушеного повітря до системи (а, 3), фільтра з індикаторним силікагелем (а, 4) та комп'ютера (а, 5) з програмним забезпеченням. Використовували систему моніторингу частоти, придбану в

ТОВ «Сенсорні технології» (Воронеж, РФ), що складається з кварцового генератора та лічильника частоти, сумісного з комп'ютером. Програмне забезпечення запрограмовано як основний контролер, здатний приймати дані з лічильника частоти з роздільною здатністю 1 Гц та часовим інтервалом 1 с, обробляти сигнал, відображати криві відгуку сенсорів та записувати дані. Виготовлені масиви з різною кількістю п'єзокварцових сенсорів поєднували з системою моніторингу частоти, що розрахована на вісім роз'ємів для сенсорів (b).

Систему пробопідготовки та пробовідбору оптимізували в залежності від характеристик об'єкта аналізу та розв'язуваної задачі. Під час статичного аналізу пробопідготовку проводили за температури  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , витримуючи 15-30 хв. до встановлення рівноважних парів над пробами індивідуальних аналітів та харчових об'єктів з наступним відбором газовим шприцем 1-3 см<sup>3</sup> проби методом дискретної газової екстракції та введенням в комірку детектування зі швидкістю 60 см<sup>3</sup>·хв<sup>-1</sup>.

Динамічний аналіз проб харчових продуктів потребує зміни конструкції системи (див. п. 3.2.1, рис. 3.11). Під час динамічної екстракції летких сполук швидкість газу-носія регулювали ротаметром в межах 50-150 см<sup>3</sup>·хв<sup>-1</sup>, подачу газової проби здійснювали через проточну комірку детектування електронного носа. За необхідності збільшення чутливості аналізу термостатувати харчову пробу рекомендовано до температури не більше  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Фіксували вихідні сигнали мультисенсорної системи у вигляді кривих відносних змін частот сенсорів ( $F_j$  ( $\tau_i$ ), 2.3). З вихідних статичних та динамічних відгуків сенсорів вилучали похідні параметри, аналізували їх статистичну надійність ( $N=3-6$ ) та досліджували інформативність для вирішення задач якісного та кількісного аналізу (див. п. 2.3.1).

Комірку детектування електронного носа очищували потоком осушеного повітря протягом 3-10 хв. до інжекції нової проби. Контролювали повноту регенерації системи та десорбції летких сполук з покриттів сенсорів за відновленням їх базових ліній ( $\sigma(F_0)=5-50$  Гц в залежності від виду покриття) та шуму в системі ( $\pm 2$  Гц протягом 60 с в потоці газу-носія та 120 с в статичних умовах стабілізації сенсорів). Сенсори замінювали у випадку неналежних метрологічних

характеристик (див. п. 3.1.5) та зриву коливання акустичної хвилі. За необхідності ПКР використовували повторно (методику виготовлення сенсорів наведено в п. 2.1.3), контролюючи базову частоту коливання кварцу резонатора після змивання покриття ацетоном, висушування за температури 50°C протягом на 20 хв. в сушильній шафі та охолодження до кімнатної температури в ексикаторі.

#### **2.2.4. Газохроматографічний аналіз харчових продуктів**

Для отримання додаткової інформації про якісний та кількісний склад летких сполук харчових об'єктів використовували парофазний газохроматографічний аналіз. У випадку твердих харчових продуктів застосовували статичне парофазне концентрування летких сполук, рідких – динамічну газову екстракцію, що пов'язано з ліпофільністю летких сполук досліджуваних зразків олій та значеннями коефіцієнтів розподілення летких сполук в системі харчова матриця – газова фаза. В обох випадках уловлювали та концентрували газову пробу на сорбенті, дозування в хроматограф здійснювали з використанням термодесорбера.

##### **2.2.4.1. Статичний парофазний аналіз**

Досліджували профілі запахів ковбасних виробів із різним вмістом соєвого ізоляту за результатами однократної газової екстракції в статичних умовах. Парофазний газохроматографічний аналіз проводили на хроматографі «Кристаллюкс-4000М» (ТОВ «НПФ Мета-хром», м. Йошкар-Ола, РФ). Використовували хроматографічну колонку ZB-WAX ( $l = 30$  м,  $d = 0,32$  мм та товщиною плівки 0,5 мкм) з сорбентом 100% поліетиленгліколем (Phenomenex, США).

*Умови пробопідготовки.* Зразок м'ясного виробу гомогенізували, середню пробу масою 5 г поміщували в полістирольний герметичний пробовідбірник об'ємом 60 мл за температури  $22 \pm 2$  °C та витримували 30 хв. для встановлення фазової рівноваги. Газовим шприцем відбирали пробу РГФ об'ємом 20 см<sup>3</sup>, що вводили в сорбційну трубку з Tenax TA. Введення проби в хроматограф здійснювали з використанням термодесорбера (ТОВ «НПФ Мета-хром», РФ).

*Умови газохроматографічного розділення.* Початкова температура колонки становила 40 °C протягом 5 хв., далі збільшували до 140 °C зі швидкістю 4 °C/хв. Температура полуменевіо-іонізаційного детектора (ПІД) становила 250 °C, температура випарника – 200 °C. Оптимізували тиск на капілярній колонці в межах 0,5-0,8 атм та, відповідно, витрати потоку газу-носія азоту з 1,5 до 2,9 мл/хв. для найкращого розділення компонентів проби.

Реєстрували та обробляли хроматограми в програмному забезпеченні NetChrom v2.1. Використовували хроматограми як візуальні образи (профілі) для ідентифікації та дискримінації зразків, а також визначали концентрацію певних летких сполук маркерів соєвих продуктів.

Ідентифікували леткі сполуки за часом та індексами утримання, порівнюючи параметри кожного піка проби з параметрами піків аналітичних стандартів (98,0–99,8 %, для хроматографії): гексаналь, гептан, 1-октен-3-ол, диметилтрисульфід, 2-пентилфуран, оцтову кислоту (фірми-виробники зазначені в п. 2.1.1), октанол та стирол, що придбані в Alfa Aesar Co. (Німеччина).

Кількісний аналіз обраних аналітів проводили з використанням методу зовнішніх стандартів. В програмному забезпеченні будували калібрувальний графік з використанням градуювальних розчинів чистих речовин в етанолі з об'ємними концентраціями 0,2 мкл/мл, 0,4 мкл/мл, 1 мкл/мл, 10 мкл/мл, 50 мкл/мл (N=4-5). Розраховували коефіцієнти чутливості детектора до компонентів для подальшого їхнього використання в розрахунку масових концентрації летких сполук в пробі.

#### **2.2.4.2. Динамічний парофазний аналіз**

Під час дослідження якісних та кількісних змін складу летких сполук окиснення ліпідів олій проводили динамічний парофазний аналіз для збільшення чутливості аналізу. Парофазний газохроматографічний аналіз проводили на хроматографі «Кристаллюкс-4000М». Використовували хроматографічну колонку DB-225 (l = 30 м, d = 0,32 мм та товщиною плівки 0,25 мкм) з сорбентом (50%-ціанопропілфеніл)-диметилполісилоксан (Agilent, Санта-Клара, Каліфорнія, США).

*Умови пробопідготовки методом продування та уловлювання.* Зразок олії об'ємом 10 мл поміщували в скляний барботер, що термостатували та барботували

азотом зі швидкістю газу-носія 15 мл/хв. за температури  $30 \pm 1$  °C протягом 30 хв. Леткі сполуки концентрувалися в патроні з сорбентом Tenax TA. Сорбційну трубку поміщували в термодесорбер та проводили хроматографічний аналіз.

*Умови газохроматографічного розділення.* Початкова температура колонки становила 40 °C протягом 6 хв., далі збільшувалося зі швидкістю 5 °C/хв. до 140 °C, після чого зі швидкістю 10 °C/хв. до 240 °C. Температура ПД детектора становила 270 °C, температура випарника – 250 °C, тиск на капілярній колонці – 0,8 атм, що створює постійну витрату потоку газу-носія азоту 2,9 мл/хв.

*Ідентифікація летких сполук.* Оцінювали перебіг процесів окиснення олій за зміною профілів хроматограм, а також виявляли леткі продукти окиснення ліпідів: гексан, гептан, гексаналь, 1-октен-3-ол, октанол, оцтову кислоту, 2-пентилфуран. Ідентифікацію летких сполук в зразках олій проводили двома способами: за часом та індексами утримання розчинів аналітичних стандартів, під час введення аналітів в зразки олій. Для підтвердження наявності чи відсутності досліджуваних компонентів аналіз проводили на двох кварцових капілярних колонках різної полярності: DB-225 з сорбентом (50%-ціанопропілфеніл)-диметилполісилоксан та ZB-WAX з 100 % поліетиленгліколем.

*Кількісний аналіз летких сполук.* Проводили хроматографічний аналіз градувальних розчинів чистих речовин в етанолі з концентраціями 0,2 мкл/мл, 1 мкл/мл, 10 мкл/мл, 100 мкл/мл, 400 мкл/мл ( $N=5$ ,  $P=0,95$ ). В програмному забезпеченні будували калібрувальний графік для розрахунку коефіцієнтів лінійної залежності площі піку від концентрації для подальшого розрахунку масової концентрації летких сполук в пробі.

#### **2.2.4.3. Визначення жирнокислотного складу олій**

Жирнокислотний склад олій визначали відповідно до ДСТУ ISO 5508-2001 «Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT)» [245] із використанням газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М». Використовували хроматографічну колонку DB-225 ( $l = 30$  м,  $d = 0,32$  мм та товщиною плівки 0,25 мкм) з сорбентом (50%-ціанопропілфеніл)-диметилполісилоксан (Agilent, США).



*Умови пробопідготовки.* Пробопідготовка заснована на лужному гідролізі тригліцеридів до вільних жирних кислот з подальшим отриманням за допомогою реакції етерифікації метилових ефірів жирних кислот, що проводили відповідно до ДСТУ ISO 5509-2002 «Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 5509:2000, IDT)» [246]. Отриманий розчин метилових ефірів жирних кислот об'ємом 1 мкл вводили в хроматограф.

*Умови хроматографування.* Початкова температура колонки становила 45 °С з витримкою протягом 3 хв. та збільшувалася зі швидкістю 25 °С/хв. до 195 °С, до 205 °С зі швидкістю 3 °С/хв., з наступним збільшенням зі швидкістю 8 °С/хв. до температури 215 °С та витримкою 1 хв. Температура ПД детектора становила 270 °С, температура випарника – 250 °С, тиск на капілярній колонці – 0,8 атм, що створює постійну витрату потоку газу-носія азоту 2,9 мл/хв.

Ідентифікували метилові ефіри жирних кислот порівнюючи час утримування піків з параметрами піків еталонного зразка F.A.M.E Mix, № 18919-1AMP Supelco (суміші з 37 метилових ефірів відомого складу).

#### **2.2.5. Стандартні методи аналізу харчових продуктів**

Харчові продукти як об'єкти з постійно змінюваною фізико-хімічною структурою та, відповідно, складом газової фази потребують контролю фізико-хімічних та мікробіологічних показників.

Для перевірки якості виготовлених ковбасних виробів визначали органолептичні показники за ДСТУ 4823.2:2007 [248], під час зберігання виробів аналізували зміни масової частки вологи за ДСТУ ISO 1442:2005 [249] та досліджували перебіг процесів окиснення за ненормованими показниками титрованої та активної кислотності. Відповідно до стандарту ДСТУ 4436:2005 [240] контролювали наступні мікробіологічні показники: кількість мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів (КМАФАнМ), бактерії групи кишкової палички (БГКП), сульфітредукувальні клостридії згідно з ДСТУ 8720:2017 [250], *Staphylococcus aureus* згідно з ГОСТ 10444.2-94 [251].

*Визначення загальної кислотності ковбасних виробів проводили за наступною методикою:* зразок ковбаси гомогенізували та відбирали наважку масою 10 г ( $\pm 0,01$  г), що переносили в мірну колбу на 100 см<sup>3</sup>, доливали 50 см<sup>3</sup> етанолу та доводили до мітки дистильованою водою, перемішували та фільтрували через сухий складчастий фільтр. Відбирали піпеткою 20 см<sup>3</sup> фільтрату, додавали 5 крапель спиртового розчину фенолфталеїну масової концентрації 10 г/дм<sup>3</sup> та титрували 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчином гідроксиду натрію під час постійного перемішування до отримання слабо-рожевого забарвлення, що не змінювалося протягом 30 с. Титровану кислотність (%) в перерахунку на оцтову кислоту ( $M(C_2H_4O_2) = 60$  г/моль) розраховували за стандартною формулою [252] з урахуванням об'єму, до якого доведена наважка та об'єму фільтрату, взятого для титрування. За результат визначення приймали середнє арифметичне значення результатів трьох паралельних визначень ( $P=0,95$ ).

*Активну кислотність (pH) ковбас* визначали з використанням портативного рН-метра (HANNA, Румунія). Зразок ковбаси гомогенізували, відбирали наважку масою 5 г ( $\pm 0,05$  г) та перемішували з 50 см<sup>3</sup> дистильованої води, фільтрували через сухий складчастий фільтр. Відбирали фільтрат об'ємом 30 см<sup>3</sup> та вводили електрод за температури проби  $20 \pm 2$  °C ( $N=3$ ,  $P=0,95$ ).

Проби олій відбирали відповідно до ДСТУ 4349:2004 [253]. Під час дослідження процесів окиснення олій визначали вміст вологи та летких речовин за ДСТУ ISO 662:2004 [254], пероксидне число за ДСТУ 4570:2006 [255], кислотне число за ДСТУ 4350:2004 [256], анізидинове число за ДСТУ EN ISO 6885:2019 [257], органолептичний аналіз проводили за ГОСТ 5472-50 «Олії. Визначення запаху, кольору та прозорості» [258].

## 2.3. Обробка результатів експерименту

### 2.3.1. Обробка результатів експерименту з використанням розроблених програм «eNose Curve Parameters» та «Odor pattern recognition»

Результати вимірювань з використанням мультисенсорної системи являють собою тривимірну матрицю даних (трьохмодальні хімічні дані): вихідні криві р сенсорів масиву різної розмірності ( $\tau \times r$  точок) за певної кількості  $n$  зразків з числом

повторень  $N \geq 3-6$ . Отже, матриці даних мають вигляд  $\tau \times n$ , де  $\tau$  – час вимірювання 60...600 с. Для статистичного аналізу результатів існує потреба в зміні типу даних на двохмодальні способом стиснення та виділення інформативних ознак.

Програма «eNose Curve Parameters» дає змогу вилучати параметри з одиничних вихідних кривих сенсорів, з середнього вимірювання, розрахованого в програмі, та у разі потреби провести попередню обробку відгуків способами фільтрації та згладжування даних, нормалізації, трансформування, апроксимації даних лог-нормальною та поліноміальною функціями. Для кращого налаштування апроксимуючих параметрів розраховуються статистичні показники точності апроксимації даних: SSE (сума квадратичних похибок), WSSE (вагова сума квадратичних похибок), R-square (коефіцієнт детермінації або  $R^2$ ), RMSE (кореневе середньоквадратичне відхилення), WRMSE (вагове кореневе середньоквадратичне відхилення) [185].

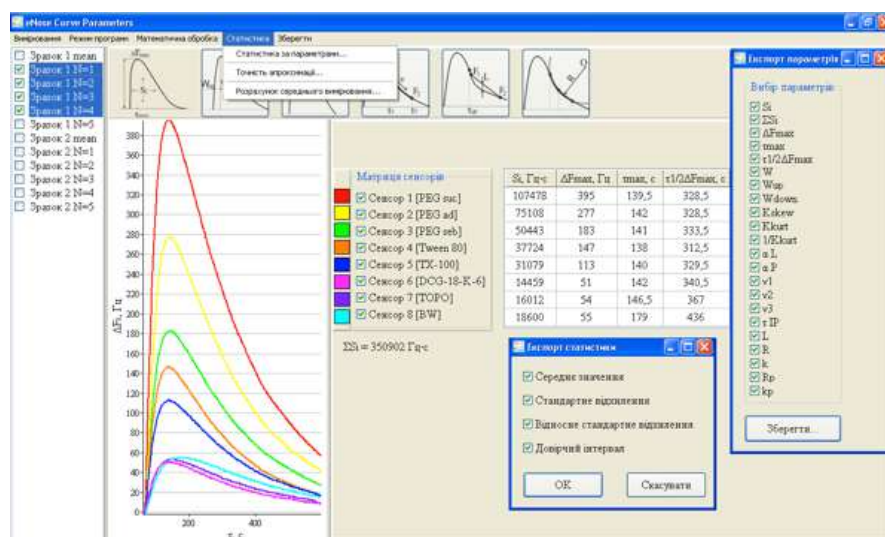
Розроблені програми «eNose Curve Parameters» та «Odor pattern recognition» дають змогу розрахувати та сформувати оптимальний набір інформативних параметрів з подальшим статистичним аналізом матриці даних за метрологічними параметрами: середнім значенням, стандартним відхиленням, відносним стандартним відхиленням, довірчим інтервалом (рис. 2.2, а, б) [164; 259]. Запропоновані інформативні параметри детально розглянуті в розділах 4-5, п. 4.1.1. та 4.3, п. 5.1.

Після статистичного аналізу та оптимізації матриці вилучених параметрів дані експортуються та обробляються методами аналізу багатовимірних даних (п. 2.3.2).

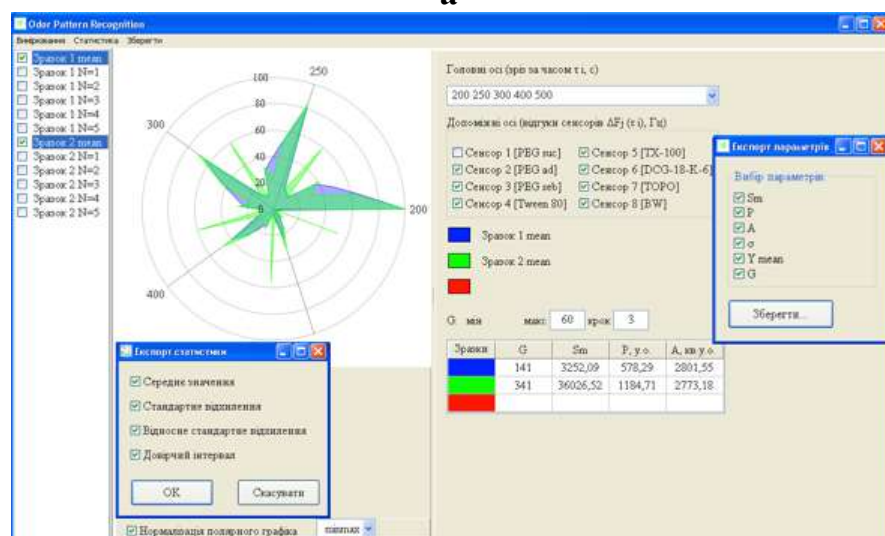
Програма «Odor pattern recognition» дозволяє виключити грубі промахи та оцінити відтворюваність вимірювань під час одночасного аналізу всіх вихідних кривих сенсорів. Програма дає змогу побудувати візуальний хімічний образ зразка та встановити відмінності в складі газової фази зразків за геометричними параметрами, алгоритми детально розглянуті в п. 4.1.1 та п. 5.1. Під час побудови візуального образу та розв'язання певної задачі дані можуть потребувати попередньої обробки способами нормалізації ( $1/\max$ ,  $\min\max$ ), автошкалування (z-score) та стандартизації ( $1/STDev$ ,  $1/\text{mean}$ ,  $1/\text{sum}$ ) [128]. Програма дає змогу дискримінувати зразки за простими критеріями без застосування складних алгоритмів обробки багатовимірних даних за рахунок виділення інформативних ознак та зниження розмірності даних.

Поєднання алгоритму та методів машинного навчання дає змогу поліпшити репрезентативність навчальної вибірки та, відповідно, точність моделей, вирішити проблеми, пов'язані з мультиколінеарністю.

Програми розраховані на роботу під управлінням операційних систем Windows та Linux, не потребують інсталяції. Розраховані параметри та математично оброблені дані зберігаються в файловому форматі CSV, графіки експортуються в форматі PNG.



а



б

Рис. 2.2. Вікна розроблених програм для аналізу вихідних відгуків масиву сенсорів (а) та розпізнавання візуальних хімічних образів зразків (б): меню експорту параметрів та їх статистичного аналізу

На комп'ютерні програми отримано свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір № 67555 «eNose Curve Parameters» [260] та № 72089 «Розпізнавання образів запахів» [261].

### **2.3.2. Обробка багатовимірних масивів даних хеометричними методами**

Багатомірність сигналу мультисенсорної системи дає змогу отримати надлишок вимірювальної інформації. Обробка багатовимірних даних хеометричними методами дозволяє виявити скриті взаємозв'язки, спільні елементи для дискримінації зразків. Розмірність матриці даних визначається не лише кількістю сенсорів, а й кількістю вилучених інформативних параметрів. Під час аналізу даних п'єзокварцового мікрозважування одночасно вирішувалися дві задачі: формування оптимальної структури матриць вилучених параметрів, що впливають на продуктивність алгоритмів, та оптимізації хеометричних алгоритмів для кращого їх навчання та апроксимації експериментальних даних.

В розділах 3-5 застосовували алгоритми попередньої обробки даних електронного носа: нормалізацію та автошкалування, що реалізовані в програмному пакеті Matlab R2015b, метод головних компонент як метод трансформації та зниження розмірності даних, реалізований в програмному забезпеченні The Unscrambler 10.4 (CAMO Software Oslo, Norway).

В залежності від типу аналітичної задачі якісного (дослідження, класифікація та дискримінація) та кількісного аналізу (калібрування), структури експериментальних даних обирали та оптимізували алгоритми обробки багатовимірних даних. Використовували метод головних компонент (PCA), метод формального незалежного моделювання аналогій класів (SIMCA) та метод опорних векторів (SVM) в програмному забезпеченні The Unscrambler 10.4 (CAMO Software Oslo, Norway). Синтезували штучні нейронні мережі із навчанням різної архітектури з використанням мови програмування Matlab (R2015b, The MathWorks, Inc.): імовірнісну нейронну мережу (PNN), мережу прямого поширення (FFNN), мережу векторного квантування з навчанням (LVQ).

### **РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ МАСИВІВ СЕНСОРІВ ТА РОЗРОБКА ПОРТАТИВНОГО ЕЛЕКТРОННОГО НОСА ДЛЯ АНАЛІЗУ РІЗНИХ ГРУП ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ**

На сьогодні в розвитку хімічного аналізу існують декілька тенденцій: збільшується потреба в скринінгу та діагностиці об'єктів за межами лабораторії [262–267], контролі та регулюванні технологічних процесів, устаткувань на місці, що в свою чергу вимагає розроблення та використання простих в користуванні аналітичних приладів. Все частіше використовуються портативні аналітичні прилади на базі хімічних сенсорів. Принцип та методика аналізу закладені в технічному рішенні сенсора як простого, чутливого та відносно недорогого елементу системи.

Іншою тенденцією є розроблення методик комплексної оцінки об'єктів, що включає багатопараметричний хімічний аналіз та обробку масивів даних [268–271]. Під час експертизи харчових продуктів одночасно вирішується сукупність задач: ідентифікація об'єкта, оцінювання його показників якості та безпечності. Методологія приладу електронний ніс на базі масиву сенсорів передбачає комплексний аналіз об'єкта. Однак існуючі прилади потребують технічної оптимізації систем та створення сенсорів з необхідними сорбційними та експлуатаційними характеристиками для вирішення перелічених задач під час аналізу різних груп харчових продуктів.

#### **3.1. Розробка оптимальних сенсорних масивів для аналізу харчових продуктів**

Одним із головних етапів розроблення інтелектуальної сенсорної системи є формування оптимального масиву з 5-8 сенсорів, що дозволяють детектувати леткі сполуки харчових продуктів в широкому діапазоні летючості під час проведення аналізу в різних умовах (статичному, динамічному).

Під час аналізу ковбасних виробів головними завданнями було ідентифікувати вироби та виявити можливу фальсифікацію соєвими продуктами на будь-якому етапі зберігання зразків. За літературними даними, в РГФ соєвого ізоляту містяться альдегіди, кетони, спирти, фурани ліпідного походження (гексаналь, пентаналь, нонаналь, транс-2-4-декадієналь, транс-2-4-нонадієналь, транс-2-ноненаль,

ацетофенон, 2,3-бутандіон, 1-октен-3-ол, 1-гексанол, октанол, 2-пентилфуран), похідні амінокислот (3-метилбутаналь, бензальдегід) та аліфатичні сірковмісні сполуки (диметилтрисульфід, диметилдисульфід, метантиол), вуглеводні (лимонен, толуол, стирол, додекан) та інші леткі органічні сполуки різного походження (2-пентилпуїдин, 2-бутанон) [36; 272–275]. Більшість перелічених ЛОС містяться також в м'ясних, молочних та жирових продуктах, що є складовими ковбасних виробів. Зазначені ЛОС є маркерами процесів ліпідного окиснення [8; 17; 44], або утворюються за рахунок нагрівання цукрів та деструкції амінокислот (реакція Майяра) в процесі технологічної обробки, перебігу гідролітичних процесів [31], мікробіологічного псування та ферментативної дегідратації амінокислот [276–281]. Склад газової фази харчових продуктів залежить від якості вихідної сировини та технологічних параметрів, а також змінюється протягом їх зберігання. М'ясні та соєві продукти характеризуються різною мікрофлорою (різними групами мікроорганізмів та їх ферментативною активністю), та відповідно, процесами утворення та розпаду метаболітів [279; 282; 283].

Іншим завданням було ідентифікувати та оцінити ступінь окиснення соняшникової, гарбузової та кунжутної олій, що характеризуються вільнорадикальним механізмом окиснення ліпідів. Первинні показники якості олій та умови зберігання впливають на перебіг процесів окиснення та накопичення домінуючих сполук: кислот, гідроперекисів та епоксидів, вторинних продуктів їх розпаду та летких сполук [30; 284]. Накопичення летких маркерів окиснення ліпідів має нелінійну залежність. В більшості робіт спостерігається тенденція збільшення концентрації певних летких сполук до межі норми показників якості, за межами яких пришвидшуються процеси окиснення жирних кислот та змінюється жирно-кислотного склад зразка, що супроводжується зміною його в'язкості та зменшення концентрації ЛОС [17; 285]. Після зміни матриці харчового зразка настає новий етап утворення та накопичення летких сполук окиснення ліпідів.

Під час окиснення поліненасиченої лінолевої жирної кислоти утворюються основні маркери гексаналь та 1-гексанол, у випадку  $\alpha$ -ліноленової жирної кислоти – транс-2-гексанол та транс-2-гексеналь. У складі газової фази окиснених олій

переважають альдегіди (гексаналь, пентаналь, октаналь), диненасичені альдегіди (цис-транс-2,4-декадієналь, транс-транс-2,4-декадієналь), мононенасичені альдегіди (транс-2-октеналь, транс-2-ноненаль, транс-2-ундеканаль, транс-2-додеканаль), окиснені альдегіди (4-гідрокси-транс-2-ноненаль, транс-2,3-епоксиоктаналь), вуглеводні (пентан, гексан, гептан), карбонові кислоти (гексанова, оцтова, мурашина), похідні фуранів (2-петилфуран, 2-бутилфуран), спирти (1-октен-3-ол, 1-пентанол, 1-октанол), кетони тощо [17; 30; 286–288].

З вище викладеного зрозуміло, що неможливо виділити окремі сполуки-маркери за якими можна ідентифікувати зразки та оцінити стан харчової матриці, зазвичай це групи або класи хімічних сполук. Отже, під час аналізу харчових об'єктів та вирішення сукупності задач масив повинен складатися з сенсорів на основі покриттів з перехресною чутливістю та декількох високо селективних сорбентів до груп сполук або летких маркерів для поліпшення дискримінантної здатності системи.

### **3.1.1. Обґрунтування вибору покриттів сенсорів**

Вибір сорбенту як складового покриття сенсора обумовлено наступними його характеристиками: здатністю уловлювати леткі сполуки різних класів та різної летючості, гідрофобністю, хімічною інертністю адсорбенту, а отже, сталим складом та властивостями під час сорбції (десорбції). Адсорбційні властивості покриттів, що характеризуються силами міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса та утворенням водневих зв'язків, залежать від хімічного складу та фізичного стану поверхні, характеру пористості та питомої поверхні.

Найбільше поширення серед сорбентів для детектування летких сполук отримали полімерні пористі сорбенти, які часто використовують як покриття сенсорів [106; 221; 223; 226–228; 232; 289–292]. Полімерні сорбенти отримують шляхом полімеризації мономерів з різними функціональними групами, або без них. Вони характеризуються однорідною пористістю, достатньою інертністю, гідрофобністю та зазвичай великою питомою поверхнею.



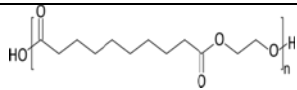
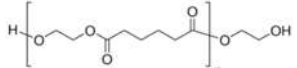
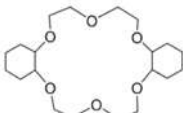
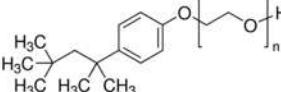
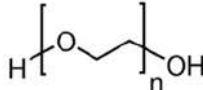
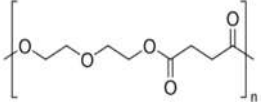
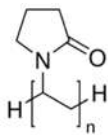
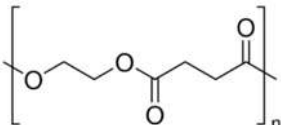
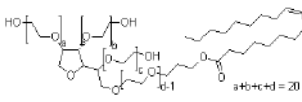
Плівки сенсорів отримано методом пошарового нанесення мікрошприцем на поверхні срібного електрода п'єзокварцового резонатора розчинів сорбентів в легколетких розчинниках (табл. 3.1), методику наведено в п. 2.1.3. Також потрібно зазначити, що товщина шару плівки сенсора впливає на кінетику сорбційних процесів, які перебігають в поверхневому шарі. Відповідно плівки невеликої маси та товщини характеризуються зменшеним часом дифузії та, відповідно, часом спрацювання сенсорів [109; 229; 232]. Формування плівок в діапазоні мас 5-15 мкг особливо важливе під час динамічних варіантів сорбції для збільшення швидкодії сенсорів, зменшення часу стабілізації та відтворювання базових ліній. Для статичного аналізу оптимальний діапазон мас покриттів становив 10-20 мкг [293].

Полярність та селективність відносяться до характеристик роздільної здатності НРФ. За константами Мак-Рейнольдса нерухомі рідкі фази можна поділити на IV групи [226], для детектування молекул летких сполук різної полярності масив сенсорів повинен складатися з різних за полярністю покриттів (I-IV). Однак, хроматографічні дані не є однозначним критерієм для вибору покриття, характеристики селективності сорбентів не завжди узгоджуються з результатами, отриманими методами п'єзокварцового мікрозважування. Отже, вибір сорбентів здійснювали експериментальним шляхом. Покриття сенсорів обирали за полярністю НРФ, амплітудою відгуку сенсора на пари аналітів-маркерів (ацетону, гексану, гексаналу, 1-октен-3-олу, 2-пентилфурану), стабільністю експлуатаційних характеристик (дрейфом базової лінії та стабільністю маси покриття).

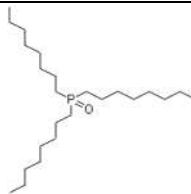
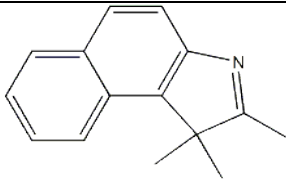
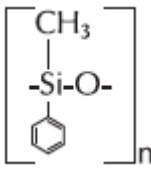
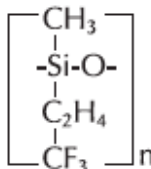
Деякі плівки сенсорів добре досліджені та за селективності мікрозважування аналітів відносяться до універсальних покриттів з стабільними експлуатаційними характеристиками: PVP – покриття сенсора з найбільшою масовою чутливістю до полярних молекул сполук (молекул води, спиртів, кислот), часто використовується в масиві як гігрометр [294; 295]; сенсори з покриттям PEG-2000 характеризуються підвищеною чутливістю до полярних молекул аналітів, а саме спиртів та кислот [127; 289; 296]. Дані сенсори були включені до масиву під час аналізу м'ясних та м'ясо-соєвих ковбасних виробів для детектування полярних молекул РГФ мінливого складу.

Таблиця 3.1

## Характеристика покриттів сенсорів

Хімічна назва сорбенту	Абревіатура	Хімічна структура сорбенту	Розчинник	$R^a$
1	2	3	4	5
Поліетиленгліколь себацинат, Poly(ethylene glycol sebacate)	PEG seb		Ацетон	1444
Поліетиленгліколь адипінат, Poly(ethylene glycol adipate)	PEG ad		Ацетон	2709
Дициклогексано-18-краун-6, Dicyclohexano-18-crown-6	DCG18c6		Толуол	2257, III
Тритон X-100 або поліетиленгліколь моно(тетраметилбутил) феніловий ефір, Triton X-100	TX-100		Ацетон	1575, I <sup>b</sup>
Поліетиленгліколь 2000, Poly(ethylene glycol) 2,000	PEG-2000		Ацетон	2338, III
Полідиетиленгліколь сукцинат, Poly(diethylene glycol succinate)	PDEG suc		Ацетон	3409, IV
Полівінілпіролідон, Polyvinylpyrrolidone	PVP		Етанол	—
Поліетиленгліколь сукцинат, Poly(ethylene glycol succinate)	PEG suc		Ацетон	3734, IV
Твін 80 або поліоксиетилен (20) сорбітанмоноолеат, Tween 80	Tween 80		Хлороформ	1742, II
Бджолиний віск, Beeswax	BW	—	Толуол	424, I

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5
Триоктилфосфін оксид, Trioctylphosphine oxide	TOPO <sup>c</sup>		Толуол	–
Прополіс, або бджолиний клей, Propolis	Propolis	–	Етанол	–
Вазелінове масло, Silicone oil	Vaseline		Хлороформ	227, I
OV-17 або феніл (50%) метилсиліконове масло, 50% Phenyl methyilsiloxane	OV-17		Хлороформ	870, II
OV-210 або трифторпропіл (50%) метилсілікон, 50% Trifluoropropyl methyilsiloxane	OV-210		Ацетон	1524, II

<sup>a</sup>Р – значення сумарної полярності за константами Мак-Рейнольдса [241; 297; 298];

<sup>b</sup>Відносна полярність [226]; <sup>c</sup>ТОРО – екстракційний реагент, що характеризується високою ліпофільністю та полярністю [299].

Бджолиний віск (BW) та вазелінове масло (Vaseline) мають схожі амплітуди відгуків на пари аналітів, однак сенсори з покриттям Vaseline мали нижчу відтворюваність максимальних сигналів, нестабільність експлуатаційних характеристик (суттєве зменшення маси покриттів під час вже 15-20 сорбційно-десорбційних циклів). Отже, для детектування малополярних та неполярних молекул сполук РГФ було обрано сенсори BW. Сенсори з покриттям прополіс мали відмінні експлуатаційні характеристики (стабільні базові лінії, стійкість маси покриття понад 50 вимірювань, однорідну та неперервну морфологію поверхні), однак найнижчу масову чутливість в порівнянні з переліченими модифікаторами (табл. 3.1).

Плівки сенсорів OV-210 мали довший час висихання на відміну від інших покриттів II групи та неоднорідний розподіл покриття на поверхні електрода, що вірогідно пов'язано з високою в'язкістю НРФ (10000сСт), що спричинило невідтворюваність відгуків в парах аналітів. З II групи було обрано сенсори Tween 80 з вищою масовою чутливістю до всіх парів аналітів, а також вибірковою селективністю до оцтової кислоти, етанолу та гексаналю в порівнянні з сенсорами OV-17.

### 3.1.2. Аналіз морфології поверхні сенсорів

Скануючу електронну мікроскопію використовували для проведення мікроструктурного аналізу поверхонь плівок п'єзокварцових сенсорів, рентгеноспектральний мікроаналіз – для визначення елементного складу зразків. Пробопідготовку та умови аналізу зразків детально наведено в п. 2.2.2. СЕМ зображення отримані за оптимальної робочої відстані 16 мм від зразка до накінецьника електронного пістолета (рис. 3.1).

Дослідження поверхонь плівок за допомогою СЕМ мікроскопії зі збільшенням 50000 та 10000 показало, що полімерні плівки мають шорстку та неперервну поверхню, яка не визначається шорсткістю срібного електрода ПКР. На неоднорідність та рихлість поверхонь плівок сенсорів впливає матеріал електрода, товщина покриття, природа розчинника та полімерів.

Сенсори з покриттями PDEG suc (a), PEG seb (b), DCG18c6 (c), TX-100 (d), ТОРО (e), BW (f) із суттєво різною морфологією поверхні наведено на рис. 3.1 із збільшенням 10000 [300]. Оцінювали стан поверхні плівок за статистичними ознаками СЕМ зображень з використанням програмного забезпечення ImageJ, після попереднього оброблення. Для стабілізації зображень застосовували алгоритм бінаризації, також під час аналізу рельєфу поверхні та визначення розміру частинок застосовували медіанний фільтр для зменшення рівня шумів, видалення викидів в даних та Watershed трансформацію бінарного зображення.

Плівка PDEG suc характеризується високою пористістю (рис.3.1, a) і, як наслідок, ефективною поверхнею для сорбції аналітів, що підтверджує результати визначення масової чутливості сенсора. Морфологія поверхні PDEG suc сенсора

характеризується одними з найбільших середніх розмірів частинок агрегатів серед покриттів сенсорів, а саме  $0,7 \text{ мкм}^2$ . Найменші середні розміри частинок неправильної форми у покриттів DCG18c6 та BW –  $0,37$  та  $0,32 \text{ мкм}^2$ , відповідно (рис.3.1, с та f). Особливості морфології поверхонь DCG18c6 та BW можна пояснити природою використовуваного розчинника, що призвело до збільшення щільності полімерів та низької реакції.

Бджолиний віск (BW) природний та неочищений матеріал, що представляє собою сукупність компонентів з довгими вуглеводневими ланцюгами (суміш мірицилпальмітату, церотинової кислоти, складних ефірів та деяких парафінів з великим числом атомів вуглецю), що утворюють неоднорідну та рельєфну поверхню плівки у вигляді дрібних пластин, що накладаються одна на одну. Подібна структура була описана в роботах [301; 302].

У випадку покриття ТОРО (рис.3.1, е) наявні нелокалізовані агломерати ( $5\text{--}10 \text{ мкм}$ ), розмір яких значно більший розміру загальної маси частинок, що утворюють плівку. Очевидно, що мікророзмірні агломерати утворені в реакційному об'ємі під час синтезу плівки. Аналіз елементного складу покриття вказує на зосередженість більшої кількості вуглецю ( $C=45,8\%$ ) та наявності фосфору ( $P=2,6\%$ ) саме в нелокалізованих частинках, що відповідає хімічному складу триоктилфосфін оксиду. Додавання триоктилфосфін оксиду до покриттів змінює форму частинок, що подовжуються та закругляються на кінцях зі збільшення вмісту ТОРО [303].

Плівки PEG seb та TX-100 також характеризуються складчастою структурою поверхні з середніми розмірами агрегатів  $0,48$  та  $0,47 \text{ мкм}^2$  відповідно (рис. 3.1, b, d) [304]. Такий рельєф узгоджується зі встановленою раніше шаруватою структурою макромолекул полімерів [305; 306]. Ефект старіння полімерів характерний для всіх плівок, морфологія поверхонь покриттів суттєво змінюється протягом 2-3 тижнів формування стійких реакцій на аналіти. Особливо помітно змінюється структура плівки PEG seb, що також зазначається в роботах [307–309].

Показником неоднорідності (шорсткості) поверхні може слугувати кількість локальних максимумів на зображенні (Maxima). За параметром Maxima неоднорідність покриттів зменшується для сенсорів  $BW > PEG \text{ seb} > PDEG \text{ suc}$ .

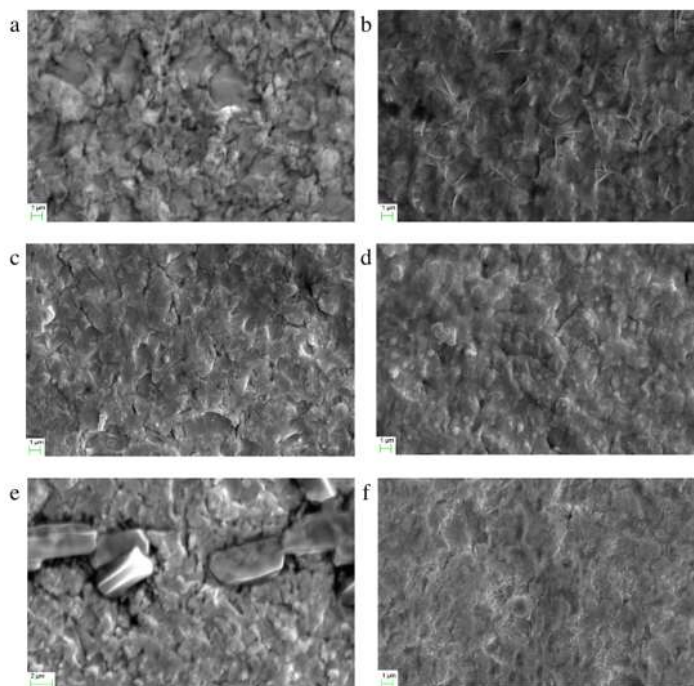


Рис. 3.1. СЕМ зображення сенсорів з покриттями: а – PDEG suc, b – PEG seb, c – DCG18c6, d – TX-100, e – TOPO, f – BW.

Кількісною ознакою розвиненості рельєфу та неоднорідності поверхні є крива розкиду білих та чорних пікселів зображення, спроектованих на фронтальну проекцію (рис. 3.2), яку оцінюють за середнім значенням, дисперсією даних та коефіцієнтом варіації, однак більш робастним параметром виявилася довжина вектору даних кривої інтенсивності пікселів за площею СЕМ зображення (Norm).

Відповідно, неоднорідність поверхні за параметром Norm зменшується в наступній послідовності: TOPO > PDEG suc > BW > TX-100 > PEG seb > DCG18c6.

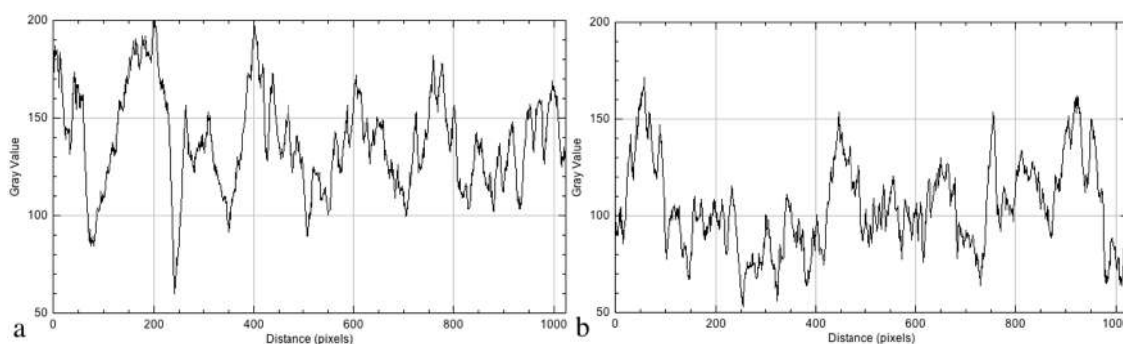


Рис. 3.2. Графік інтенсивності пікселів у відтінках сірого за площею СЕМ зображень плівок PDEG suc (a) та DCG18c6 (b).

Детальний аналіз СЕМ зображень підтвердив рівномірне нанесення плівок сенсорів з розвиненим рельєфом, неоднорідною та неперервною поверхнею. Різниці

в морфології газочутливих покриттів є передумовою адсорбційної активності, що досліджувалася далі.

Таблиця 3.2

## Характеристика поверхонь плівок сенсорів

Плівки	Статистичні ознаки СЕМ зображення					Елементний склад*, %		
	n <sup>a</sup>	A <sup>b</sup> , мкм <sup>2</sup>	P <sup>c</sup> , мкм	Maxima	Norm	C	O	P
PDEG suc	415	0,70	3,03	2824	4607	25,10	13,29	—
PEG seb	470	0,48	2,53	2964	3637	33,59	16,58	—
DCG18c6	629	0,37	2,17	2132	3486	19,02	19,61	—
TX-100	476	0,47	2,42	2425	3672	32,67	8,71	—
TOPO	322	0,89	3,49	1240	4875	34,19	7,58	1,66
BW	764	0,32	2,01	3307	4152	36,41	5,64	—

<sup>a</sup>n – кількість частинок фрагмента досліджуваного СЕМ зображення;

<sup>b</sup>A – середнє значення площ частинок, мкм<sup>2</sup>;

<sup>c</sup>P – середнє значення периметрів частинок, мкм;

\*середні нормалізовані значення елементного складу, ваг. %. Також в зразках виявлено Si та Ag, що відповідають складу ПКР.

### 3.1.3. Дослідження сорбції парів аналітів на запропонованих покриттях сенсорів

Досліджували сорбційні характеристики покриттів п'єзокварцових сенсорів (описані в п. 3.1.1) щодо детектування аналітів, обраних як представників основних класів сполук газової фази харчових продуктів. Аналізували також індивідуальні леткі маркери, що свідчать про присутність рослинних компонентів в м'ясних виробках, а саме гексаналь, 1-октен-3-ол, 2-пентилфуран, диметилтрисульфід. Гексаналь є одним із основних летких маркерів окиснення жирних кислот в переліку ЛОС-маркерів прогірклого еталону олії в європейському стандарті [29; 286], також аналізували гексан, 1-октен-3-ол, 2-пентилфуран, оцтову кислоту, що накопичуються під час окиснення ліпідів. Як зазначалося в п. 3.1, склад летких сполук харчових продуктів залежить від вхідної сировини, технологічних параметрів та постійно змінюється під час зберігання.

Отже, основним завданням було дослідити сорбційні характеристики запропонованих покриттів сенсорів до основних класів сполук та летких маркерів та обґрунтувати вибір масивів сенсорів.

Характеристика досліджуваних аналітів та їх концентрація в комірці детектування електронного носа наведено в п. 2.1.1, табл. 2.1. Методика дослідження в статичних умовах сорбції парів індивідуальних аналітів на плівках п'єзокварцових сенсорів мультисенсорної системи наведено в п. 2.2.1.

Ефективність сорбції аналітів на покриттях виготовлених п'єзокварцових сенсорів оцінювали за показниками масової чутливості ( $S_m$ , Гц·м<sup>3</sup>/г), що наведено в табл. 2.1А (додаток 2), та умовної сорбційної ємності ( $a$ ) (2.4–2.5), яка в свою чергу залежить від параметрів маси та товщини плівки. Для аналізу інформативності відгуків сенсорів в масиві за показником умовної сорбційної ємності плівок, візуалізації та порівняння отриманих результатів будували гістограми (додаток 2, рис.2.1А, рис. 3.3).

Всі досліджені покриття, окрім ТОРО характеризуються високою сорбційною ємністю до парів ацетону, що узгоджується з властивістю аналіту розчиняти покриття обраних сенсорів. Пари етанолу, пропанолу-1 та бутанолу-1 ефективно зважує більшість покриттів, сорбційна ємність сенсорів зменшується зі зменшенням тиску насиченої пари та концентрації аналітів. Масова чутливість для всіх покриттів навпаки збільшується із збільшенням константи адсорбції Генрі та молярної маси сполук в наступному ряду спиртів: етанол > пропанол-1 > бутанол-1 > 1-октен-3-ол. Сенсор BW та ТОРО проявляють високу масову чутливість до парів гексану в порівнянні з іншими сенсорами масиву. Покриття BW характеризується найбільшою сорбційною ємністю до парів гексану серед 12 аналітів.

Сенсори з покриттями ТОРО та PEG suc також дозволяють ефективно детектувати 2-пентилфуран в пробі.

Виявити маркер псування харчових продуктів – гексаналь в пробі можливо під час аналізу інформативності відгуків TX-100 та Tween 80 (рис. 3.3), результати сорбційної ємності покриттів узгоджуються з масовою чутливістю. Пари диметилтрисульфиду ефективно зважує сенсор з покриттям TX-100, 1-октен-3-олу –



сенсор з покриттям ТОРО [311]. Всі сенсори, окрім неполярного покриття BW, характеризуються найвищими значеннями сорбційної ємності до парів оцтової кислоти, що узгоджується з константою адсорбції Генрі (HLC, див. п. 2.1.1, табл. 2.1) . Амоніак максимально сорбується покриттям PEG suc (рис. 3.3–3.4, табл. 2.1А, додаток 2), що пов'язано з особливостями будови аналіту та сорбенту, а саме стеричними характеристиками, що сприяють взаємодії та утворенню електронно-спряжених зв'язків, що підтверджують попередні дослідження [109; 127; 290].

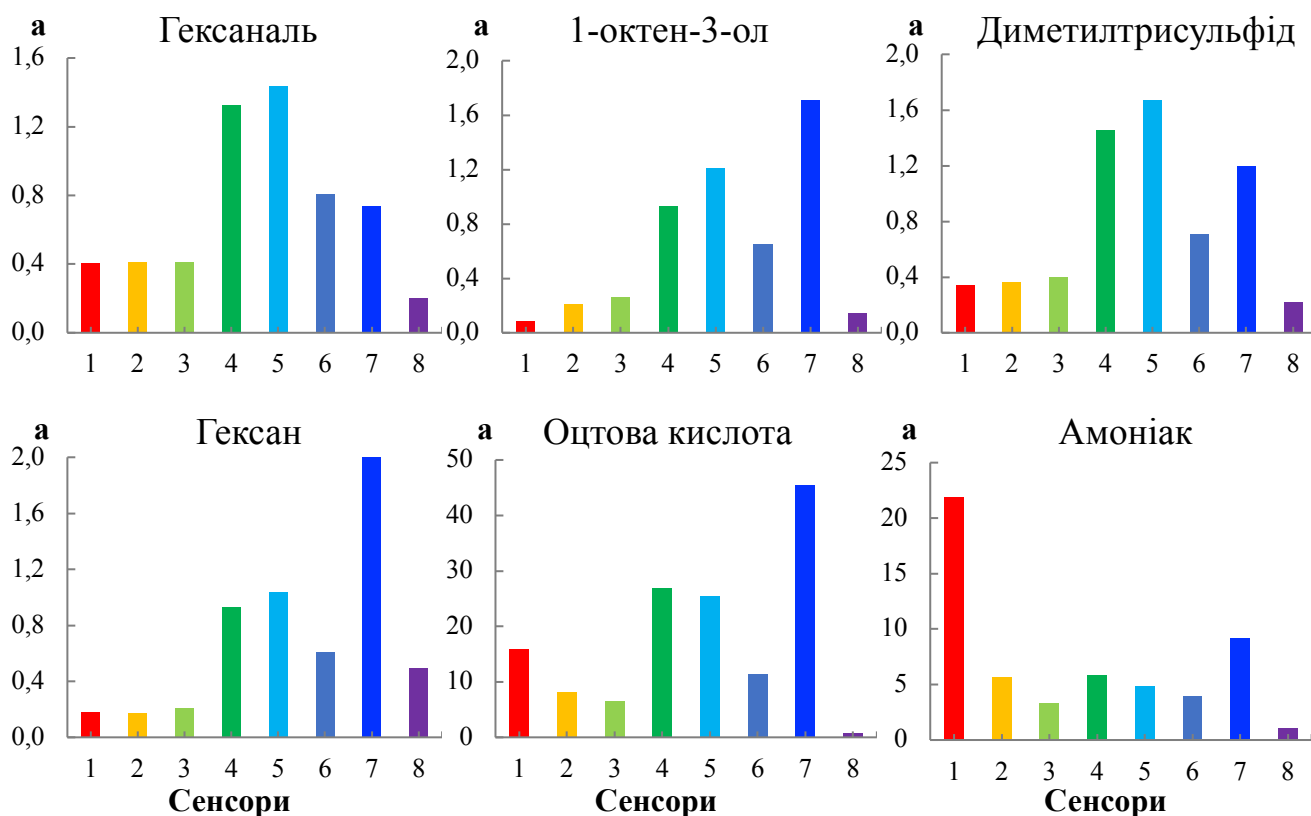


Рис. 3.3. Гістограми порівняння сорбційної ємності (а) плівок сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c6, 7 – ТОРО, 8 – BW, до насичених парів маркерів-аналітів.

Оцінювали селективність покриттів сенсорів (2.6) щодо детектування аналітів в присутності основного заважаючого компонента, парів води (додаток 2, табл. 2.2А). Потрібно зазначити, що всі сенсори чутливі до парів води: найбільша масова чутливість характерна для високополярного покриття PEG suc, найменша – для неполярного покриття BW. Відповідно, селективними вважали сенсори зі значеннями коефіцієнтів селективності до аналітів в декілька разів більшими, ніж до води ( $S_s=1$ ).

Сенсор BW дозволяє селективно детектувати всі аналіти на фоні парів води, а також в поєднанні з сенсором ТОРО проявляють вибірккову чутливість до парів гексану та 2-пентилфурану (рис. 3.4), що узгоджуються з іншими газочутливими характеристиками сорбентів. Всі сенсори проявляють селективність до ацетону, що дозволяє надійно ідентифікувати аналіт.

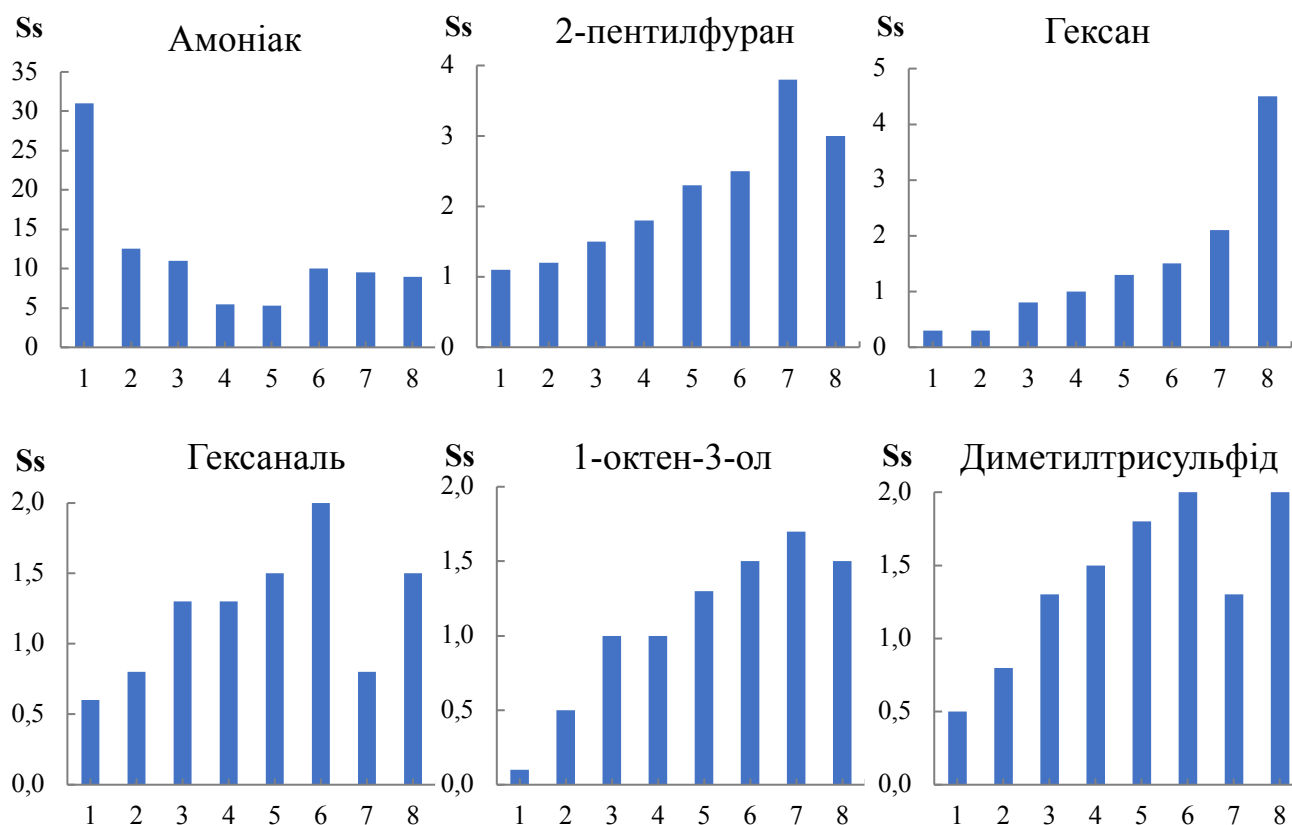


Рис. 3.4. Гістограми коефіцієнтів селективності ( $S_s$ ) плівок в масиві: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c6, 7 – ТОРО, 8 – BW, до насичених парів аналітів.

Селективність детектування спиртів (етанолу, пропанолу-1, бутанолу-1) зменшується в наступному ряду сенсорів  $\text{ТОРО} > \text{PEG seb} \sim \text{TX-100} > \text{Tween 80}$ . До карбонових кислот проявляють селективність сенсори з покриттями DCG18c6 та Tween 80, а також ТОРО. Сенсор TX-100 в поєднанні з BW можна рекомендувати для ідентифікації гексаналю та диметилтрисульфиду, враховуючи всі газочутливі характеристики покриттів. Сенсори PEG ad та PEG suc можна віднести до універсальних покриттів відповідно до значень коефіцієнтів селективності до всіх аналітів. У зв'язку з високою сорбційною ємністю та масовою чутливістю покриття

PEG suc до парів води рекомендовано включати його в масив під час аналізу газової фази харчових продуктів з низьким вмістом води (0,1–50 мас. %), або для детектування аміновмісних летких сполук в пробі.

За отриманими результатами газочутливих характеристик покриттів сенсорів можна обґрунтувати домінуючий внесок певного сенсора в хімічний образ запаху зразка. Отримані результати свідчать, що розвинений рельєф та шорсткість поверхні сенсорів є однією з передумов різної сорбції парів аналітів, що узгоджується з масовою чутливістю покриттів. Вагомий вплив на перебіг процесу сорбції мають полярність та селективність обраних сорбентів, маса та кількість шарів нанесеного покриття, що також підтверджують роботи [226; 232].

### 3.1.4. Аналіз дискримінантної здатності сенсорного масиву

Проводили аналіз дискримінаційної (роздільної) здатності масиву сенсорів щодо детектування обраних тест-речовин та летких маркерів харчових об'єктів. На першому етапі оцінювали можливість ідентифікації аналітів з використання візуальних образів (діаграм), побудованих з використанням  $\Delta F_i^{\max}$  сенсорів (рис. 3.5, продовження в додатку 2, рис. 2.2А).

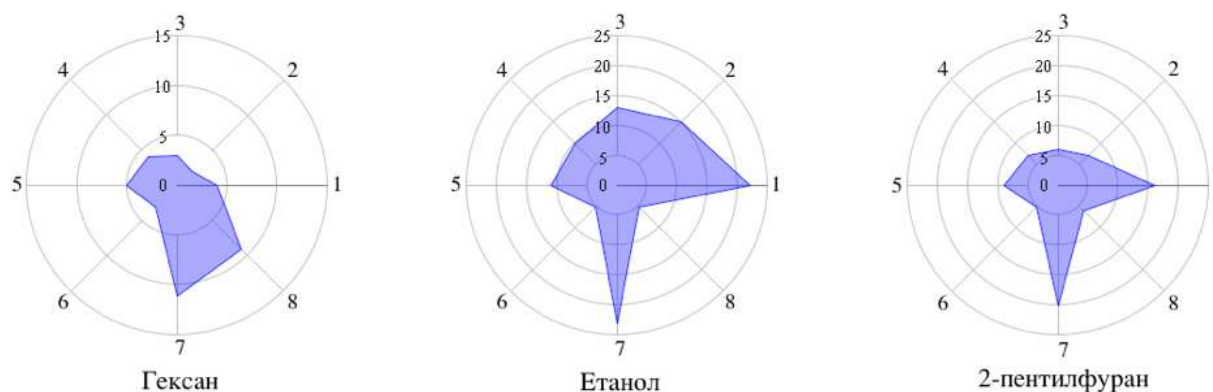


Рис. 3.5. Типові діаграми максимальних змін частот коливання сенсорів на насичені пари аналітів. На осях задані середні значення  $\Delta F_i^{\max}$  сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c, 7 – ТОРО, 8 – BW.

Значення максимальних сигналів змінюються за зміни концентрації аналіту, однак співвідношення відгуків сенсорів в масиві та, відповідно, форма візуальних образів аналітів залишається сталою за відповідності експлуатаційних характеристик покриттів. Отримані результати свідчать про те, що обраний масив

сенсорів дозволяє побудувати характерні профілі майже для всіх аналітів. Профілі пропанолу-1 та бутанолу-1 мають схожу геометричну форму, однак можлива ідентифікація аналітів за значеннями  $\Delta F_i^{\max}$ . Аналогічний підхід застосовується під час первинної оцінки автентичності харчових продуктів, однак за візуальними образами на основі  $\Delta F_i^{\max}$  виявити присутність індивідуальних летких сполук в профілі багатокомпонентної проби неможливо.

На другому етапі використовували метод головних компонент (МГК) для дослідження розпізнавальної здатності сенсорного масиву щодо детектування аналітів, метод детально описано в п. 4.3.1 Результати МГК свідчать про те, масив обраних сенсорів дозволяє дискримінувати всі аналіти, які розподілені в просторі ГК у вигляді окремих кластерів. Полімерні покриття сенсорів характеризуються різною селективністю та навантаженням в МГК модель (рис. 3.6).

Відгуки сенсорів PEG ad корелюють з PEG seb та PEG suc, Tween 80 з TX-100, МГК модель підтверджує селективність перелічених покриттів до полярних молекул парів ацетону та води. Сенсор ТОРО вносить вагомий вклад в розділення 2-петилфурану та спиртів (етанолу, бутанолу-1 та пропанолу-1), сенсор BW дозволяє краще розрізнити гексан та 1-октен-3-ол, гексаналь та диметилтрисульфід. Запропонований масив сенсорів дозволяє дискримінувати не тільки класи органічних сполук, але і окремі представники всередині класу (н-д, спиртів).

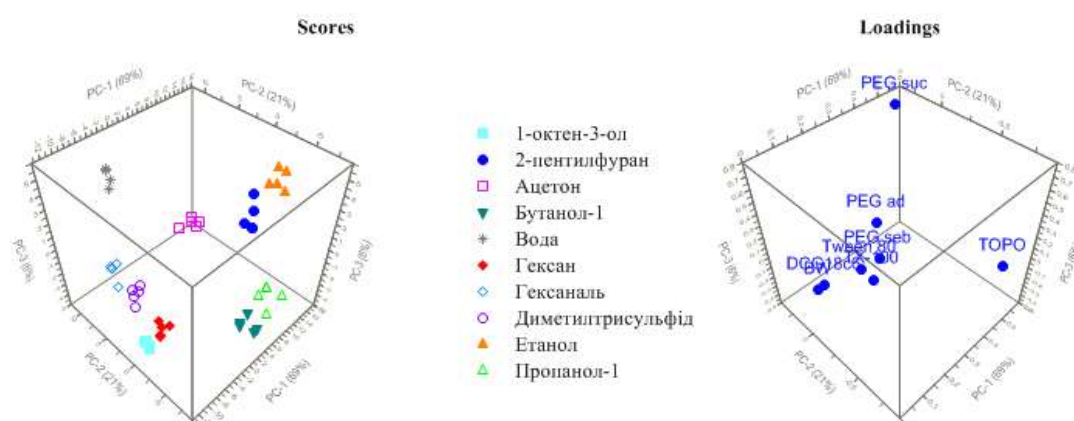


Рис. 3.6. 3D графіки рахунків (проекцій  $\Delta F_i^{\max}$ ) та навантажень сенсорів в МГК модель дискримінації аналітів

Побудована класифікаційна модель на основі параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  обраного масиву сенсорів дозволила з 100% точністю спрогнозувати всі аналіти з

використанням методу формального незалежного моделювання аналогій класів (SIMCA) та методу опорних векторів (SVM).

### 3.1.5. Оцінка експлуатаційних характеристик сенсорів

Формували масиви сенсорів у трьох повторностях та оцінювали стабільність експлуатаційних характеристик сенсорів під час аналізу насичених парів аналітів (N=5) протягом трьох днів. Як основні параметри використовували дрейф базових ліній,  $\sigma(F_{i0})$ , коефіцієнт варіації максимальних сигналів сенсорів на пари аналітів,  $V(\Delta F_i^{\max})$ , а також визначали зміни мас покриттів за 50 сорбційно-десорбційних циклів.

Оцінювали стабільність маси покриття ( $m_s$ , %) за 50 вимірювань за формулою:

$$m_s = \left( 1 - \frac{|\Delta m_{50}|}{m_{\text{пл.}}} \right) 100\% \quad (3.1)$$

де  $\Delta m_{50}$  – зміна маси плівки сенсора за 50 вимірювань насичених парів 10 аналітів, мкг;  $m_{\text{пл.}}$  – вихідна маса плівки сенсора, мкг.

Значення  $V(\Delta F_i^{\max})$  для сенсорів протягом трьох діб вимірювань становили менше 10 %, що відповідає стандартному відхиленню  $\Delta F_i^{\max}$  менше  $\pm 1,5$  Гц та більшою мірою обумовлено роздільною здатністю запрограмованого контролера  $\pm 1$  Гц. Це доводить, що на п'єзокварцовий резонатор нанесені відтворювані маси плівок, що дозволяють отримати відтворювані сорбційні характеристики сенсорів для точного аналізу летких сполук харчових продуктів.

Дрейф базових ліній сенсорів оцінювали за 50 вимірювань в насичених парах 10 аналітів в статичних умовах (рис. 3.7). Концентрація парів аналітів в комірці детектування наведено в п. 2.1.1, табл. 2.1. Час вимірювання складав 60 с з наступним очищенням комірки детектування потоком осушеного повітря протягом 30 с, стабілізації базової лінії протягом 3-5 хв. та наступної інжекції проби. Під час стабілізації базових ліній шум в системі не перевищував  $\pm 2$  Гц, а для сенсорів з покриттями PEG suc та TOFO –  $\pm 3$  Гц протягом 3 хв. Базові лінії незначно змінюються та відновлюються після сорбційно-десорбційних циклів. Встановлено, що дрейф базових ліній становить 5-50 Гц в залежності від масової чутливості та сорбційної ємності покриттів до парів певних аналітів.

Дослідження зміни шорсткості поверхонь полімерних покриттів сенсорів під час сорбції та десорбції парів амінів та карбонових кислот на полімерних покриттях підтвердили відтворюваність поверхонь, а отже, перебіг фізичної адсорбції та інертність покриттів сенсорів [109; 127].

Швидкість відновлення базових ліній залежить від маси покриттів, тривалості десорбції, масової чутливості покриттів до парів аналітів (природи сорбенту та концентрації аналітів в комірці детектування), що підтверджують роботи [232; 310]. Зміна маси покриттів за 50 сорбційно-десорбційних циклів становить менше 1 %, а отже, не впливає на відтворюваність відгуків сенсорів.

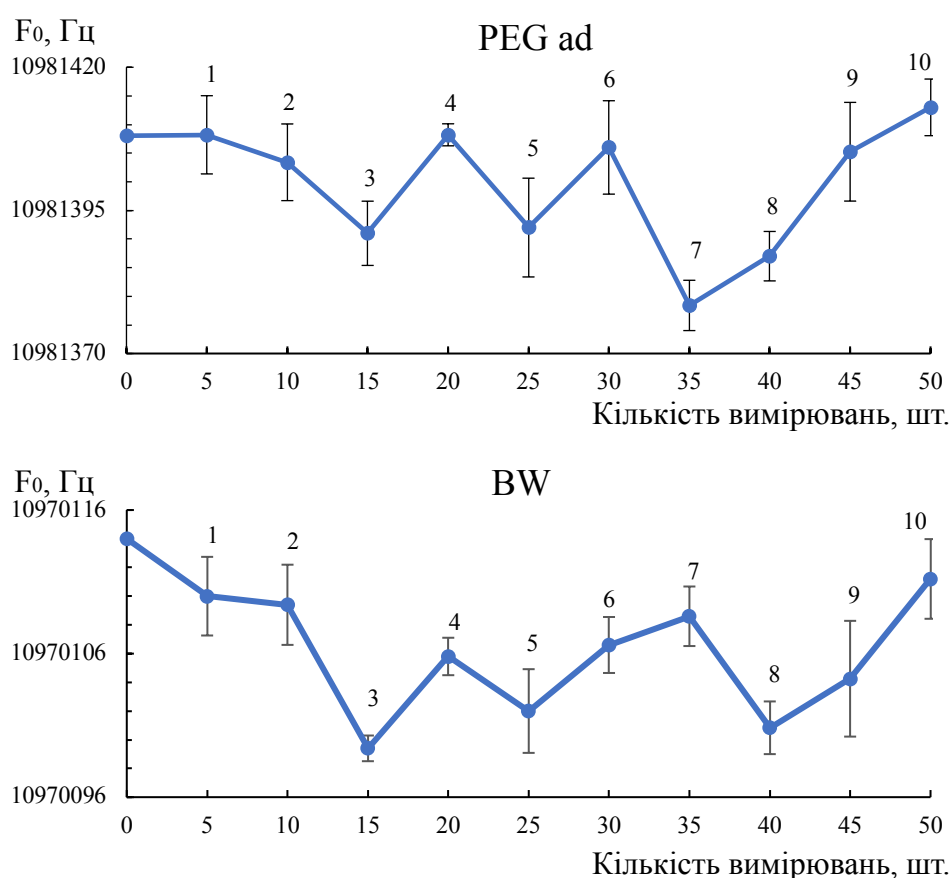


Рис. 3.7. Зміна базових ліній сенсорів PEG ad та BW під час сорбційно-десорбційних циклів взаємодії з насиченими парами аналітів ( $n=5$ ): 1 – ацетон, 2 – октен-3-ол, 3 – гексаналь, 4 – 2-пентилфуран, 5 – етанол, 6 – диметилтрисульфід, 7 – вода, 8 – пропанол-1, 9 – бутанол-1, 10 – гексан.

Потрібно зазначити, що пари води активно сорбуються гідроксильними групами полярних сорбентів PEG ad, PEG suc, Tween 80, TX-100, що призводить до зменшення базових ліній сенсорів та адсорбційної ємності сорбентів, на відміну від

менш полярних сорбентів та неполярного покриття BW (рис. 3.7). Використання зазначених сорбентів під час аналізу харчових продуктів з вмістом води більше 40-50мас.% вимагає збільшення часу осушення комірки детектування (1-2хв.) та тривалості стабілізації базових ліній (5-10хв.).

Таблиця 3.3

Експлуатаційні та метрологічні характеристики сенсорів в насичених парах аналітів

Покриття сенсорів	$\sigma(F_0)^a$ , Гц	$V(\Delta F_i^{\max})^b$ , %	$\Delta m$ , мкг	$m_s$ , %
PEG suc	49,9	5,1	-0,13	99,35
PEG ad	12,1	4,1	0,01	99,94
PEG seb	22,0	6,3	-0,06	99,55
Tween 80	19,3	7,0	-0,04	98,92
TX-100	12,4	6,6	-0,01	99,66
DCG18c6	12,6	6,1	-0,03	99,44
ТОРО	45,7	9,9	0,03	99,49
BW	4,5	4,0	0,01	99,97

<sup>a</sup> $\sigma(F_0)$  – стандартне відхилення (дрейф) базової ліній за 50 вимірювань насичених парів 10 аналітів, Гц; <sup>b</sup> $V(\Delta F_i^{\max})$  – коефіцієнт варіації максимальних сигналів сенсорів в насичених парах ацетону, %.

Найбільші зміни характеристик плівок сенсорів відбуваються протягом першого місяця використання. Рекомендований строк експлуатації сенсорів 6 місяців. Встановлено, що найбільш стабільні сенсори BW, PEG ad, PEG seb, ТОРО. Дрейф базових ліній яких становить менше 1% за місяць використання, для сенсорів TX-100 та DCG18c6 – менше 2% під час аналізу зразків в динамічних умовах (прямої безперервної подачі аналіту в проточну комірку детектування). Зміна маси покриттів та відповідно дрейф базових ліній становить не більше 4% за 6 місяців експлуатації для всіх вище перелічених сенсорів. Для сенсорів з покриттями PEG suc та Tween 80 дрейф базових ліній становить менше 10% за місяць експлуатації в динамічних умовах та не більше 15–20% за 6 місяців, відповідно. Після 5 років експлуатації сенсорів з покриттями BW, PEG seb, TX-100 дрейф базових ліній становив менше 9%, для PEG ad та ТОРО – 20%, перелічені

сенсори можуть бути рекомендовані для динамічного та фронтального парофазного аналізу за рахунок стабільності своїх експлуатаційних характеристик.

Дрейф базових ліній також залежить від умов аналізу аналітів, сорбційної ємності та масовою чутливості сорбентів. Потрібно враховувати, що полімерні покриття деградують з плином часу (ефект старіння полімерів) [307], відповідно зменшуються маси плівок сенсорів та змінюються сорбційні характеристики. В таких випадках потрібна заміна сенсорів масиву, або застосування алгоритмів компенсації дрейфу [162; 233; 234].

Потрібно зауважити, що в харчових продуктах зазначені леткі сполуки містяться в набагато нижчих концентраціях, а отже, дрейф базових ліній сенсорів буде менший. Однак перед початком аналізу харчових продуктів необхідна перевірка метрологічних характеристик сенсорів: дрейфу базових ліній та відтворюваності відгуків в парах тест-речовин (н-д, ацетону та етанолу).

### **3.2. Розробка комірки детектування, конструкції та макету портативного електронного носа з різними системами пробовідбору**

Результати розробки та виготовлення оптимальних сенсорних масивів для аналізу харчових продуктів свідчать про можливість детектування та дискримінації летких маркерів. Існуючі моделі газоаналізаторів з методологією електронний ніс орієнтовані на безруйнівний аналіз біологічних об'єктів, лікарських препаратів, харчових продуктів тощо [5; 8; 312–317]. Аналіз матриць харчових продуктів з різними коефіцієнтами розподілення летких аналітів між фазами потребує оптимізації пробопідготовки (концентрування) та пробовідбору. Отже, існує потреба в розробленні нового електронного носа для детектування летких сполук в широкому діапазоні леткості та можливістю вибору умов аналізу відповідно до характеристик об'єкта (статичного, динамічного, безперервного у потоці) як в лабораторії, так і за її межами.

Виготовлені масиви сенсорів поєднували з системою моніторингу частоти на 8 сенсорів (Sensorics, РФ), яка складалася з кварцового генератора та лічильника частоти, сумісного з комп'ютером, що детально описано в п. 2.2.3. Програмне забезпечення було запрограмовано як основний контролер для приймання даних



лічильника частоти, обробки сигналів та відображення у вигляді відгуків сенсорів. Роздільна здатність системи моніторингу частоти становила 1 Гц та часовий інтервал лічильника частот – 1 с. Описана установка містить комірку детектування об'ємом 60 см<sup>3</sup> для статичного аналізу. Однак під час аналізу рідких харчових продуктів (олій, лікєро-горілочаних виробів, соків та сокових напоїв, води) та твердих зразків з невеликих вмістом вологи (кондитерських та хлібобулочних виробів, борошна, круп тощо) статичне концентрування та пробовідбір є малоефективним.

Також відомий багатоканальний електронний ніс на п'єзосенсорах, який складається з чотирьох комірок детектування, виконаних для інжектування газових та рідких сумішей в статичних умовах. Кожна із комірок містить набір однакових сенсорів з різними частотами коливання (низькими, середніми, високими та надвисокими частотами) [318]. Недоліком цього пристрою є надмірність вимірювальних елементів у кількості 4 комірок детектування та 32 сенсорів, що надають дублюючу інформацію, яку складно аналізувати навіть методами аналізу багатовимірних даних, та можливість використання тільки в стаціонарних умовах в лабораторії. Доведено, що діапазон частоти коливання п'єзокварцових резонаторів 5–15 МГц є оптимальним, а отримати необхідну селективність та чутливість системи можливо за рахунок підбору та формування покриттів сенсорів.

Розроблені також портативні аналізатори газів на 1-3 п'єзосенсори, які складаються з полімерного корпусу та комірки детектування для аналізу проб в статичних або динамічних умовах [319; 320]. Недоліком цих пристроїв є недостатня кількість сенсорів для аналізу багатокомпонентних об'єктів, що є основною перевагою мультисенсорних систем, обмеженість в можливості пробовідбору газової фази. В пристрої на 3 сенсори [319] реалізовано пробовідбір в статичних умовах, заснований на дифузії без можливості концентрування летких сполук, що дає змогу аналізувати тільки продукти з низькими коефіцієнтами розподілення в системі продукт-газова фаза, основні недоліки приладу: невідтворюваність вимірювань, що пов'язано з перебігом процесів конвекції під час використання насадки нагнітача біля сенсорного простору, та нестабільність роботи п'єзосенсорів в умовах постійного дрейфу внаслідок відкритої комірки детектування.

Отже, для аналізу багатокомпонентних газових проб в широкому діапазоні леткості сполук та розв'язання задач ідентифікації, оцінки якості та безпечності харчових об'єктів, необхідним було оптимізувати лабораторні установки та розробити комірку детектування для збільшення чутливості статичного аналізу. Отримані результати дозволили розробити універсальний портативний електронний ніс з різними системами пробопідготовки та пробовідбору.

### **3.2.1. Комірка детектування та лабораторні установки для аналізу різних груп харчових продуктів**

Для аналізу газової фази різних груп харчових продуктів та вирішення сукупності задач з використання масиву п'єзосенсорів розроблено методологічну схему (рис. 3.1А, додаток 3). Під час розв'язання задач якісного аналізу важливим є формування та аналіз хімічного образу запаху, в той час як для кількісного аналізу – вилучення та детектування необхідної фракції запаху, що обумовлює досліджувану властивість харчового продукту. Вміст вологи, агрегатний стан харчової матриці та фізико-хімічні властивості летких сполук маркерів обумовлюють вибір методу пробопідготовки та варіанти концентрування.

Під час аналізу варених ковбасних виробів головною задачею було ідентифікувати зразки та виявити можливу фальсифікацію соєвим ізолятом. Ковбасні вироби містять 60-75 мас. % вологи в залежності від сорту виробу, тиск насичених парів летких маркерів м'ясних та соєвих виробів знаходиться в діапазоні  $P_v = 0,012\text{--}201$  кПа, а показник гідрофобності  $\text{Log } K_{ow} = 0,78\text{--}3,87$ . Отже, рекомендовано статичний парофазний аналіз газової фази зразків з наступними експериментальними умовами: проби масою  $5 \pm 0,1$  г поміщували в пробовідбірники об'ємом  $60\text{ см}^3$ , витримували 20-30 хв. до встановлення рівноважних парів, індивідуальним шприцем відбирали  $3\text{ см}^3$  РГФ та вводили в комірку детектування зі швидкістю  $60\text{ см}^3\cdot\text{хв}^{-1}$ . Час вимірювання складав 60 с з інтервалом 1 с. Комірку детектування електронного носа очищували потоком осушеного повітря протягом 3 хв. до інжекції нової проби. В комірці детектування леткі пари розбавляються в 60 раз. В таких умовах детектуються мікроконцентрації

летких сполук РГФ, масова чутливість п'єзокварцового мікрозважування для досліджуваних систем залишається постійною в широкому діапазоні розбавлення [225]. Отримані дані свідчать про статистичну надійність результатів (додаток 4, табл. 4.1А, табл. 4.2А) та можуть використовуватися для подальшої обробки.

На сьогодні недостатньо інформації щодо методології парофазного аналізу систем рідина-газ з використанням електронного носа, особливо таких систем як олії з вмістом вологи та летких сполук не більше ніж 0,2 мас. %. Також потрібно зазначити, що вміст вологи та летких сполук може зменшуватися під час зберігання та перебігу гідролітичних процесів. Відсутні рекомендації з вибору пробопідготовки та пробовідбору для вирішення різних задач аналізу олій: ідентифікації, виявлення фальсифікації та оцінки ступеня окиснення.

Під час оптимізації пробопідготовки та пробовідбору олій досліджено статичний пробовідбір з інжекцією проби РГФ, статичний фронтальний пробовідбір, заснований на дифузії та динамічний аналіз з фронтальним введенням проби в проточну комірку детектування електронного носа [323].

Під час статичного аналізу середню пробу масою  $5 \pm 0,1$  г поміщали в пробовідбірник об'ємом  $50 \text{ см}^3$ , герметично закривали та витримували 20 хв. до встановлення рівноваги з наступною інжекцією газовим шприцем  $3 \text{ см}^3$  РГФ в комірку детектування об'ємом  $60 \text{ см}^3$  за температури  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  [321].

Пробовідбір, заснований на дифузії застосовувано для збільшення чутливості статичного парофазного аналізу та реалізовано з проміжним накопиченням летких сполук перед введенням в біля сенсорний простір (розроблена відкрита комірка детектування з розділювачем, рис. 3.8) за температури  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Пробу масою  $10 \pm 0,1$  г поміщували в пробовідбірник об'ємом  $70 \text{ см}^3$  та витримували 10 хв. для концентрування летких сполук перед введенням в біля сенсорний простір.

За збільшенням часу пробопідготовки (15-30 хв.) спостерігали процес зворотної дифузії та зменшення концентрації летких сполук в газовій фазі, що пов'язано з абсорбцією летких сполук об'ємом олії, а також можна пояснити властивістю олій з високими значеннями йодного числа до плівкоутворення.



Рис. 3.8. Лабораторна установка електронного носа для фронтального статичного паровфазного аналізу та комірка детектування

Під час проектування комірки детектування для фронтального введення проби визначали оптимальну довжину дифузійного шляху та необхідність розділювача для накопичення летких сполук перед введенням в біля сенсорний простір. Кращі результати отримані за довжини дифузійного шляху 6-8 см та площі поперечного перерізу  $21,2 \text{ см}^2$ , що дозволяє уникнути процесів конвекції.

Зменшення довжини комірки детектування до 4-5 см призвели до зниження селективності сенсорів в масиві та зриву автоколивання менш стабільних сенсорів за рахунок перевищення граничного навантаження ( $\Delta m$ , що включає масу сорбенту та адсорбованих з газової фази сполук, тиску потоку повітря тощо). Використання комірки детектування довжиною 8 см та об'ємом  $197 \text{ см}^3$  дозволило одночасно підвищити чутливість аналізу та уникнути перевантаження сенсорів. Шум базових ліній сенсорів не перевищував  $\pm 2 \text{ Гц}$  за 200 с вимірювання під час використання комірки детектування з розділювачем та  $\pm 3 \text{ Гц}$  для відкритої системи детектування без розділювача, що є допустимим рівнем шумів сенсорів. Однак відкрита система без розділювача характеризується нестабільністю роботи системи під час піднесення зразка, невідтворюваністю кінетичних кривих сорбції та значним дрейфом базових ліній під час експлуатації системи, зниженням селективності сенсорів в масиві (рис. 3.9, а), на відміну від комірку накопичення-детектування (рис. 3.9, б), що дозволяє отримати відтворювані максимальні сигнали з стандартним відхиленням  $\pm 1$  та кінетичні криві відгуків сенсорів, поліпшити дискримінаційну здатність системи за належних експлуатаційних характеристик сенсорів (п. 3.1.5).

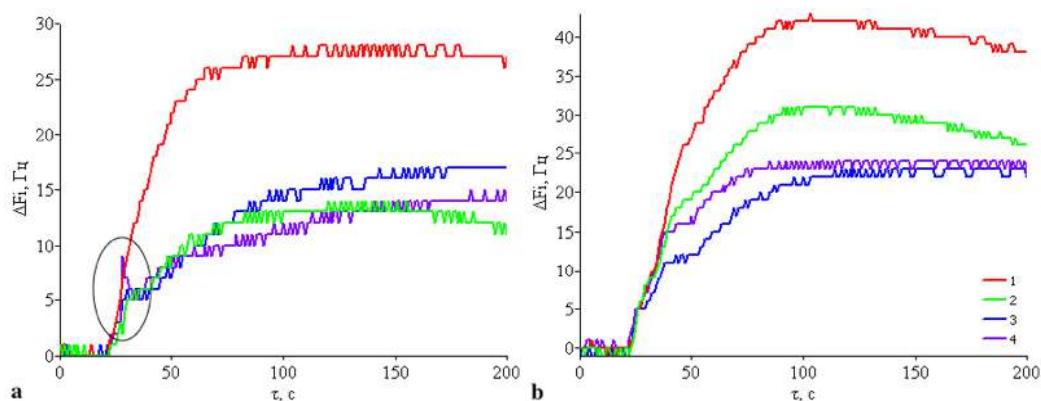


Рис. 3.9. Статичні вихідні відгуки сенсорів на леткі сполуки олії з використанням відкритої комірки детектування без (а) та з розділювачем (b) в конструкції

Динамічний аналіз дає змогу вилучити більшу кількість летких сполук в широкому діапазоні леткості, що є особливо важливим під час дослідження олій з метою оцінки ступеня їх окиснення, так як в газова фаза окиснених зразків складається з полярних та неполярних молекул сполук з різним коефіцієнтом розподілу в системі олія-газ.

Для проведення динамічного аналізу газової фази проб харчових продуктів з використанням масиву п'єзокварцових сенсорів розроблено лабораторну установку для динамічної екстракції та безперервного подачі аналіту в потоці, показану на рис. 3.10.

Динамічний аналіз реалізовувано під час постійного барботування проби олії масою  $10 \pm 0,01$  г в склянці Дрекселя об'ємом  $100 \text{ см}^3$  потоком осушеного повітря та прямої безперервної подачі газу в проточну комірку детектування електронного носа (фронтальне введення проби). Масу проби (співвідношення об'ємів проби та газу-носія, пропущеного через об'єм абсорбенту) підбирали для отримання максимального вилучення компонентів за час вимірювання з урахуванням оптимальної швидкості газу-носія.

У випадку п'єзокварцового мікрозважування максимальну ступінь вилучення летких компонентів проби оцінювали за вихідними кривими відгуків, що досягали початкового мінімуму під час безперервної подачі газу-носія через рідку пробу (рис. 3.11, а). Збільшення чутливості аналізу за рахунок зниження коефіцієнтів розподілу летких сполук досягали термостатуванням проби за температури  $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$  протягом 30 хв. Зменшення температури пробопідготовки призвели до погіршення

дискримінації свіжих та окиснених проб, однак збільшення температури понад  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  може призвести до дезактивації ферментів, що продукують леткі сполуки та впливають на формування запаху [322; 324]. Температурний режим також обирали для коректного порівняння даних електронного носа з сенсорною (органолептичною) оцінкою олій, що проводили відповідно до вимог європейських нормативних документів на олії холодного віджиму [325–327].



Рис. 3.10. Лабораторна установка для динамічної екстракції та безперервного аналізу газу в потоці: 1 – компресор; 2 – фільтр з силікагелем; 3 – ротаметр; 4 – трьохходовий кран; 5 та 6 – колби Дрекслея для холостої проби та проби олії, відповідно; 7 – водяна баня; 8 – електронний ніс з проточною коміркою детектування; 9 – комп'ютер.

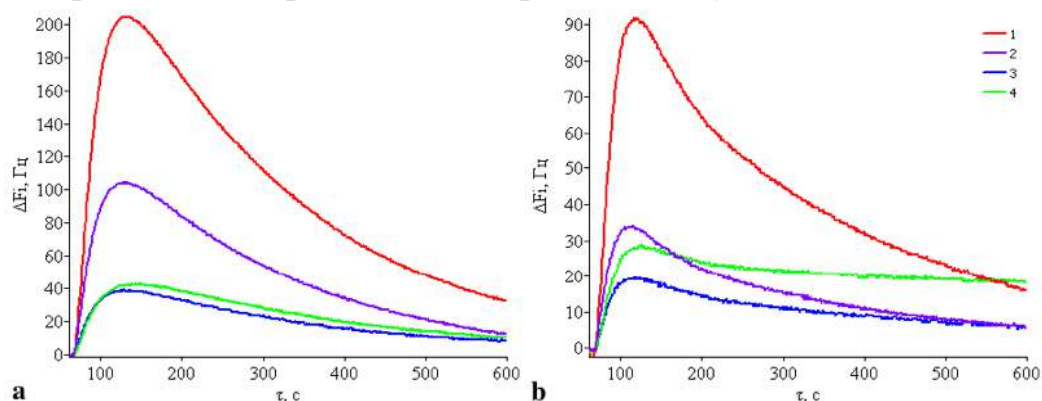


Рис. 3.11. Динамічні вихідні відгуки сенсорів на леткі сполуки свіжої (а) та окисненої (б) кунжутної олії

Детектування летких сполук масивом сенсорів в проточній комірці електронного носа відбувалося після попереднього очищення системи потоком осушеного повітря

протягом 10 хв. до повної десорбції летких сполук з комірки детектування та плівок сорбентів та стабілізації частоти коливання сенсорів в потоці осушеного повітря на рівні шуму  $\pm 2$  Гц. Час вимірювання складав 10 хв.: 1 хв. – перевірка дрейфу базових ліній в потоці, 9 хв. – динамічна екстракція летких сполук барботуванням зразка олії зі швидкістю газу-носія  $150 \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$ . Вологість осушеного повітря перед початком вимірювання контролювали за холостою пробою в аналогічних умовах. За необхідності фільтр з силікагелем регенерували, оскільки покриття сенсорів проявляють високу чутливість до парів води, які суттєво знижують сорбційну ємність сорбенту відносно інших складових газової суміші.

Під час динамічної екстракції та фронтального введення проби в проточну комірку детектування електронного носа послідовно вилучаються та сорбуються групи летких сполук відповідно до збільшення їх коефіцієнтів розподілу та швидкості масопереносу [328], стадії адсорбції та десорбції на поверхні сенсора чергуються, а форма динамічного відгуку відображає поточну концентрацію летких сполук в потоці осушеного повітря, яка проходить через детектор за одиницю часу, сорбційну спорідненість покриття сенсора до вилучених летких сполук або класів речовин, ступінь вилучення летких сполук олій в приймаючу фазу. Таким чином, кінетика зміни відгуків сенсорів надає інформацію про ступінчасту зміну концентрації різних фракцій запаху відповідно до їх леткості.

Швидкість газу-носія визначали експериментально та підбирали такою, щоб пари сорбату встигли адсорбуватися на покриттях плівок під час безперервного введення проби та кінетика процесу адсорбції на плівках визначалася переважно концентрацією летких речовин в потоці газу [229]. Під час проведення вимірювань важливим є час реєстрації відгуку, особливо для експрес-методики. За збільшенням швидкості газоносія збільшується амплітуда сигналу та необхідний час для отримання мінімуму (повної десорбції) та, відповідно, оптимальної форми кривої відгуку, наближеної до аналітично піку Гауса, що свідчить про максимальне вилучення летких компонентів проби. Також спадна частини піка кривої відгуку містить інформацію про вміст летких продуктів окиснення – важколетких ліпофільних сполук, вилучених після першої легколеткої фракції запаху. Потрібно зазначити, що в умовах постійного перебігу сорбційно-десорбційних циклів

змінюється швидкість процесів в сорбенті, енергія активації окремих ділянок поверхні зменшується внаслідок зміни структури плівки. Отже, детектування фракції запаху важколетких сполук після легколетких сполук та парів води потребує довшого часу аналізу. Важливим вважали досягнення максимального вилучення та повної десорбції летких сполук з покриттів сенсорів під час аналізу свіжих зразків олій (рис. 3.11, а), так як сенсори з високою масовою чутливістю до летких маркерів окиснення характеризувалися довгим станом рівноваги за збільшенням їх концентрації в пробі та недосягненням вихідних значень базових ліній (повної десорбції) за час вимірювання (рис. 3.11, b).

Отримані результати (табл. 3.4) свідчать про необхідність застосування динамічного аналізу летких сполук олій для оцінки ступеня їх окиснення, що також підтверджують значення коефіцієнтів ліпофільності (Log Kow) летких продуктів окиснення ліпідів. Значення Log Kow знаходяться в межах 2-4, що свідчить про гідрофобність сполук, а отже неможливість вивільнення летких продуктів окиснення в статичних умовах. Застосування статичного концентрування та пасивного пробовідбору, заснованого на дифузії з проміжним накопиченням летких сполук перед введенням в біля сенсорний простір дозволило збільшити масову чутливість сенсорів в 5-10 разів в порівнянні з активним пробовідбором та дискримінувати зразки різних видів олій, а також свіжі та окиснені проби. Однак результати аналізу суттєво залежать від температури, яку неможливо підтримувати сталою в умовах відкритої комірки детектування та, відповідно, від реологічних властивостей матриць олій.

Таблиця 3.4

Порівняння ефективності методів пробопідготовки та пробовідбору газової фази під час аналізу свіжої (fr) та окисненої (ox) проб олій

Покриття сенсорів	Статичне концентрування та активний пробовідбір		Статичне концентрування та пасивний пробовідбір		Динамічний аналіз	
	fr	ox	fr	ox	fr	ox
PEG-2000	$6 \pm 1^*$	$5 \pm 1$	$66 \pm 1$	$43 \pm 1$	$204 \pm 3$	$102 \pm 2$
DCG18c6	$3 \pm 1$	$4 \pm 1$	$14 \pm 1$	$23 \pm 1$	$37 \pm 1$	$22 \pm 1$
Tween 40	$4 \pm 1$	$4 \pm 1$	$26 \pm 1$	$24 \pm 1$	$62 \pm 2$	$40 \pm 2$

\*Середнє значення  $\Delta F_i^{\max} \pm$  стандартне відхилення, Гц.



З наведених результатів можна зробити висновок, що під час сорбції в статичних умовах сенсори характеризуються вибірковою селективністю до летких маркерів, в той час як під час динамічної сорбції знижується селективність системи та збільшується масова чутливість. В умовах безперервної подачі аналіту та впливу тиску газу-носія сенсори більшою мірою характеризуються вибірковою селективністю до груп полярних чи неполярних молекул летких сполук газової фази відповідно до полярності їх покриттів.

Режим введення проби визначає кінетику сорбції, форму вихідних кривих відгуків сенсорів та, відповідно, вибір інформативних параметрів для оцінки необхідних характеристик об'єктів, що досліджується в розділах 4 та 5.

### 3.2.2. Конструкція та макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору

На базі отриманих результатів із розробки та дослідження п'єзосенсорів, методологічної схеми аналізу різних груп харчових продуктів запропоновано макет та конструкторську документацію універсального портативного електронного носа (рис. 3.12). Розроблена аналітична система дозволяє проводити неруйнівний аналіз зразків, визначаючи загальний якісний та кількісний склад багатокомпонентної газової проби в статичних та динамічних умовах, за необхідності дистанційно.

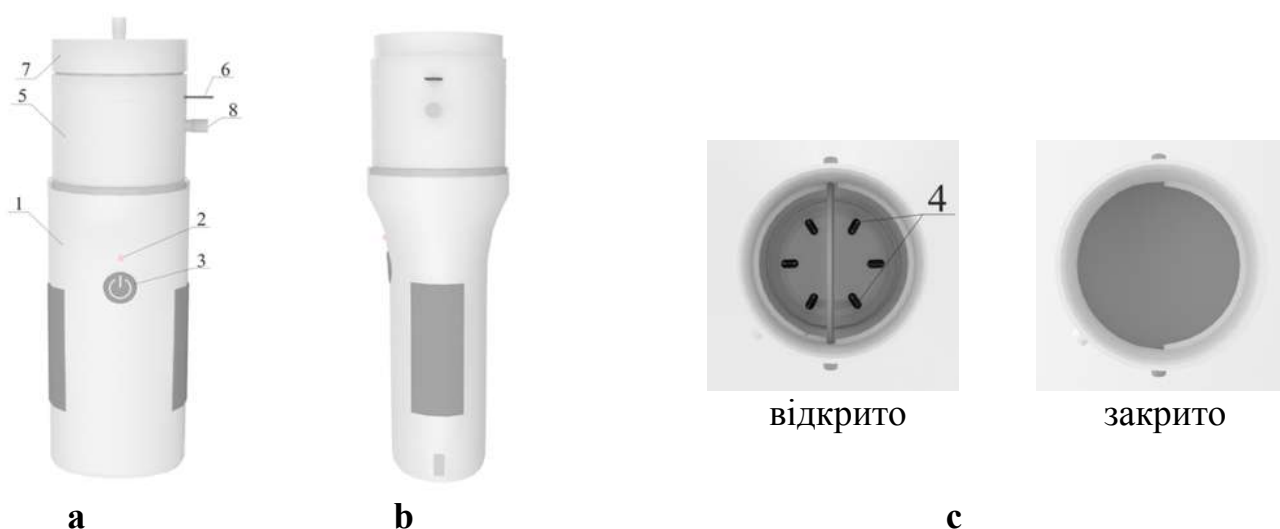


Рис. 3.12. Загальний вигляд портативного електронного носа: а – головний вид (вид спереду); б – вид зліва без кришки; с – вид зверху без кришки.

Портативний електронний ніс складається з корпусу 1, на якому розташовані індикатор живлення 2 та кнопка вмикання та вимикання пристрою 3, на верхній частині корпусу знаходяться роз'єми для восьми п'єзосенсорів 4 та комірка детектування 5, що має механічний затвор 6 у вигляді лопатей **с**, що закриваються для зменшення дрейфу базових ліній сенсорів та стабілізації їх роботи, а також накопичення летких сполук в біля сенсорному просторі під час фронтального аналізу та відкриваються під час введення газової фази, патрубка 8 для регенерації системи очищення повітрям. Комірка детектування закривається кришкою 7 з патрубком для шприцевої інжекції проби РГФ.

В корпусі розташовано генератор коливання, частотомір, автономне джерело живлення, контролер з бездротовим радіомодулем для реєстрації, перетворення та передачі сигналів п'єзосенсорів на портативний комп'ютер з встановленим програмним забезпеченням для регулювання та контролю роботи сенсорів, вибору режимів вимірювання, візуалізації та обробки даних. Використання портативного електронного носа (рис. 3.12) дозволяє проводити статичний парофазний аналіз з пробовідбором шляхом інжекцією РГФ в комірку детектування, а також фронтальним методом, заснованим на дифузії летких сполук, що було сконцентровано в біля сенсорному просторі.

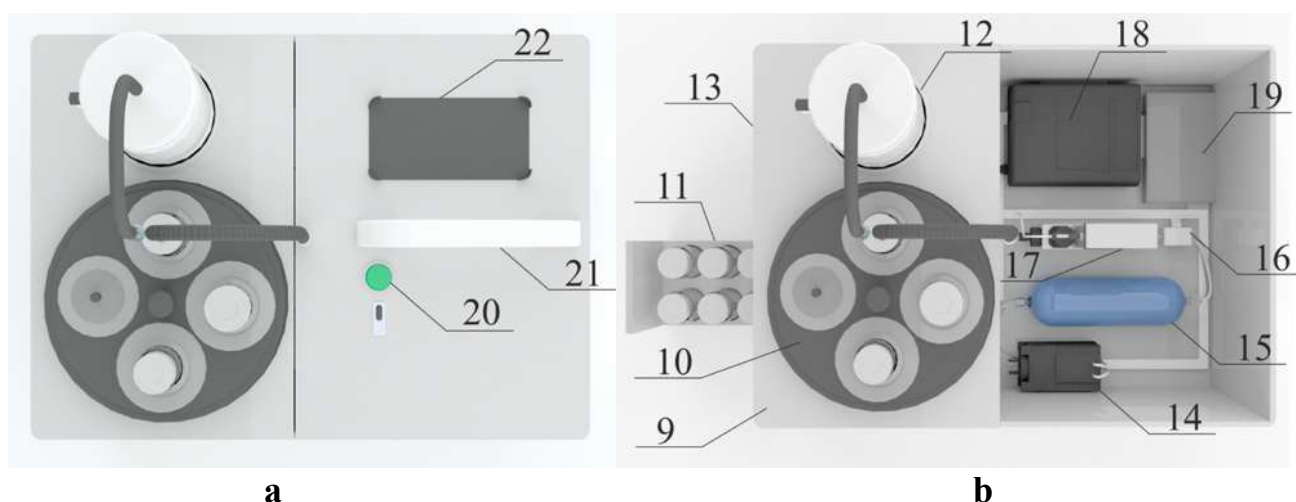


Рис. 3.13. Портативна автоматизована система динамічного пробовідбору: а – вид зверху та б – конструкція блока газопостачання та блока керування з модулем живлення.

Для проведення динамічного аналізу летких сполук до портативного електронного носа під'єднається автоматична система динамічного пробовідготовки

та пробовідбору (додаток 5, рис. 5.2А, рис. 3.13), що складається з блока пробопідготовки, а саме модуля термостатування 9 з каруселлю-тримачем пробовідбірників різної ємності 10 та лотком з додатковими пробовідбірниками 11, отвору-фіксатора електронного носа 12 з бездротовим зарядним пристроєм 13, а також блока газопостачання, який складається з компресора 14, фільтра очищення та осушення повітря як газу-носія 15, датчика температури та вологості 16, пристрою регулювання та вимірювання витрат газу 17. Всі пристрої системи динамічного пробовідбору та пробопідготовки під'єднані до електронного блока керування 18 та автономного модуля живлення 19. На верхній панелі системи динамічного пробовідбору розташовано кнопка 20 для вмикання та вимикання системи, ручка 21 для зручного транспортування системи разом з електронним носом, полікарбонатний тримач 22 для портативного комп'ютера (комунікатора або смартфона).

Запропонований портативний електронний ніс з різними системами пробовідбору працює наступним чином. Готовність газоаналізатора до вимірювання перевіряють за стабільністю базових ліній сенсорів протягом 200 с холостого ходу та значеннями шуму не більше  $\pm 2$  Гц за закритому механічному затворі. Під час статичного аналізу газової фази шляхом шприцевої інжекції (додаток 5, рис. 5.1А, а) необхідний об'єм проби РГФ вводять в верхній патрубок кришки за відкритому механічному затворі.

Під час взаємодії покриттів сенсорів з леткими сполуками проби відбувається зміна робочої частоти п'єзостабілізованих генераторів коливання, дані фіксуються частотоміром та за допомогою контролера з бездротовим радіомодулем, що розташовується в корпусі 1 передаються на портативний комп'ютер з встановленим програмним забезпеченням для візуалізації та обробки даних. Статичний пасивний пробовідбір, заснований на дифузії рекомендовано застосовувати у випадках коли необхідно збільшити чутливість статичного парофазного аналізу, або аналізувати зразок без пробопідготовки. Під час аналізу потрібно направити або прикласти пристрій без кришки 7 до зразка, відкрити механічний затвор для введення газової фази в біля сенсорний простір (додаток 5, рис. 5.1А, b). Сенсори регенеруються до вихідної базової лінії при відкритій комірці детектування в зоні вільній від сильних запахів. За необхідності додаткової регенерації системи пристрій під'єднують через

патрубок 8 до блока газопостачання (системи динамічного пробовідбору), включають режим очищення детектора в програмному забезпеченні. На рис. 3.14. наведено результати апробації портативного електронного носа під час аналізу проб печива масою 5 г та ацетону з концентрацією 229 ppm з використанням пасивного пробовідбору.

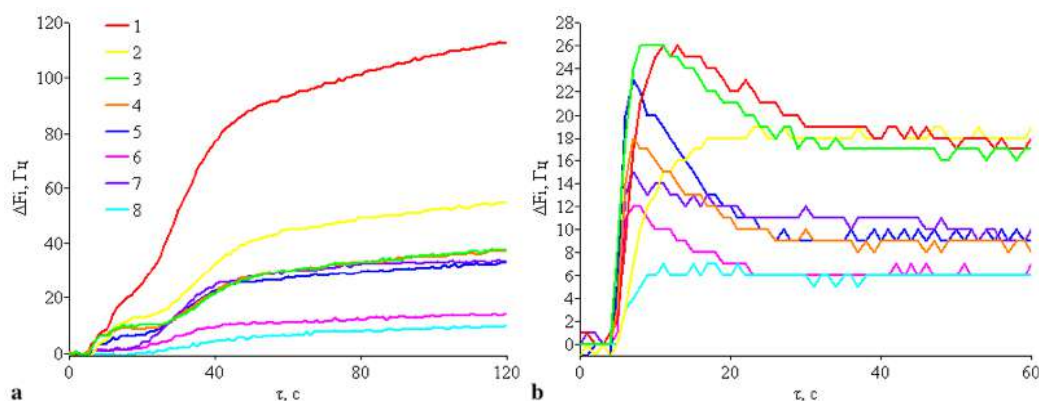


Рис. 3.14. Приклади типових вихідних статичних відгуків сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c, 7 –ТОРО, 8 – BW, портативного електронного носа з пасивним пробовідбором, заснованим на дифузії летких сполук проб печива (а) та ацетону (b).

Масова чутливість мікрозважування парів ацетону під час пасивного пробовідбору (фронтального введення проби) збільшилася в 20-58 разів для різних сенсорів масиву, порівнюючи з інжекцією РГФ в комірку детектування лабораторної установки (табл.2.1А, додаток 2). Стандартне відхилення максимальних сигналів сенсорів в умовах зазначеного пробовідбору не перевищує  $\pm 1$  Гц.

У випадку, коли статичний аналіз газової фази є мало інформативним, реалізують динамічний пробовідбір газової фази потоком осушеного повітря (додаток 5, рис. 5.3А, а) та барботуванням зразка (додаток 5, рис. 5.3А, b) з заданою швидкістю потоку газоносія відповідно до режиму аналізу.

Систему динамічного пробовідбору та пробопідготовки вмикають кнопкою 20, під'єднують до електронного носа, який розташовано в отворі-фіксаторі з бездротовим зарядним пристроєм та за допомогою портативного комп'ютера з розробленим програмним забезпеченням обирають режим та регулюють параметри аналізу за необхідності, вилучають інформативні параметри з вихідних кривих сенсорів (див. п. 2.3.1, рис. 2.2, а) та розпізнають хімічні образи для вирішення задач

аналізу (див. п. 2.3.1, рис. 2.2, b). У випадку, коли датчик вологості фіксує показання, які виходять за межі запрограмованого інтервалу вологості газу-носія система блокує проведення аналізу до заміни фільтра-осушувача.

Таким чином, розроблений прилад дозволить провести експрес-аналіз складу летких сполук різних груп харчових продуктів за рахунок вибору оптимального способу пробопідготовки та пробовідбору в залежності від задач аналізу. Невеликі габарити портативного електронного носа дозволяють зручно провести аналіз за межами лабораторії, конструкція комірки детектування дає змогу проводити безруйнівний статичний аналіз зразка з підвищенням чутливості в порівнянні з шприцевою інжекцією, розроблена система динамічного пробовідбору дає змогу проводити автоматичний аналіз проб з можливістю дистанційного вибору та регулювання режимів та параметрів аналізу. Отримано патент на винахід «Портативний «електронний ніс» з різними системами пробовідбору» (Пат. 116495 України, [329]).

Прилад та розроблені масиви сенсорів можуть бути використані в харчовій промисловості для ідентифікації, оцінки якості та безпечності харчових продуктів. За зміни масиву сенсорів розроблений портативний газоаналізатор може використовуватися також в медицині для експресного визначення основних метаболітів в біорідинах та летких сполук, продукуємих органами дихання людини; в екології та біотехнології, санітарно-ветеринарних лабораторіях для аналізу летких сполук об'єктів.

### **3.3. Висновки до розділу 3**

Розроблено оптимальні сенсорні масиви для аналізу різних груп харчових продуктів. Масив сенсорів для оцінки автентичності, мікробіологічної безпечності та виявлення фальсифікації соєвим ізолятом м'ясних та ковбасних виробів складається з сенсорів з покриттями: PEG seb, PEG ad, DCG18k6, TX-100, PEG-2000, PDEG suc, PVP. Для детектування летких продуктів окиснення ліпідів з метою оцінки якості олій було обрано сенсори з покриттями PEG suc, PEG ad, PEG seb, Tween 80, TX-100, DCG18c6, TOPO, BW.

Досліджено морфологію поверхонь покриттів сенсорів. Аналіз СЕМ зображень підтвердив рівномірне нанесення плівок сенсорів з розвиненим рельєфом, шорсткою та неперервною поверхнею, що є передумовою адсорбційної активності.

Досліджено сорбційні властивості плівок п'єзосенсорів, а саме розраховані параметри умовної сорбційної ємності, масової чутливості мікрозважування аналітів та відносної селективності сенсорів. Отримані результати газочутливих характеристик плівок сенсорів дозволяють обґрунтувати та оцінити внесок певного сенсора в хімічний образ досліджуваної багатокомпонентної проби. Масиви сенсорів формували за принципом максимальної різноманітності газочутливих властивостей покриттів, що дозволило отримати відмінну дискримінуючу здатність системи, точність кількісного аналізу збільшували введенням в масив декількох високо селективних сенсорів до аналітів-маркерів.

Розроблені масиви сенсорів дозволяють побудувати характерні візуальні хімічні образи з використанням максимальних сигналів сенсорів для проведення первинної ідентифікації окремих аналітів (альдегідів, кетонів, вуглеводнів, спиртів, карбонових кислот, амінів тощо). Аналіз дискримінантної здатності масивів сенсорів з використанням методу головних компонент підтвердив можливість роздільного детектування парів 12 аналітів (летких маркерів харчових продуктів). На базі МГК побудовані класифікаційні моделі з використанням алгоритмів SIMCA та SVM з 100% точністю прогнозування.

Досліджено експлуатаційні характеристики запропонованих сенсорів, до найбільш стабільних відносяться сенсори з покриттями BW, PEG ad, PEG seb, TOPO. Надано метрологічні характеристики сенсорів, що дозволяють отримати статистично надійні результати аналізу аналітів протягом 6 місяців їх експлуатації в різних умовах.

Розроблено методологічну схему аналізу газової фази різних груп харчових продуктів масивом п'єзосенсорів, що включає рекомендації з вибору методів пробопідготовки та пробовідбору в залежності від характеристик об'єкта та задач аналізу.

Розроблено конструкторську документацію та макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору, надано алгоритм експлуатації приладу під час різних видів аналізу. Прилад апробовано під час динамічного, статичного неруйнівного аналізу харчових продуктів та хімічних аналітів з фронтальним введенням проби, отримано відтворювані вихідні відгуки сенсорів для подальшої обробки розробленими програмними забезпеченнями.

## **РОЗДІЛ 4. ІНТЕЛЕКТУАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ НІС ДЛЯ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ РОЗПІЗНАВАННЯ ХІМІЧНИХ ОБРАЗІВ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЇ КОВБАСНИХ ВИРОБІВ**

Методологія аналізу багатокомпонентних газових сумішей, в тому числі харчових продуктів, з використанням електронного носа передбачає вилучення великого об'єму даних, що містить інформацію про властивості об'єкта та особливості вимірювальної системи. Селективність аналізу мультисенсорних систем забезпечується багатоканальністю надходження інформації з подальшим вилученням інформативних ознак та використанням методів обробки багатовимірних даних. Низька селективність п'єзосенсорів не є проблемою для ідентифікації та навіть кількісного аналізу за наявності хоча б декількох сенсорів в масиві з високою масовою чутливістю до певних груп або класів сполук.

Багатовимірний відгук системи являє собою характерний відбиток, або хімічний образ запаху зразка. Під хімічним образом розуміють математичний портрет будь-якого стану сенсорної системи в момент або на кінець експозиції молекул-аналітів [10].

У разі аналізу окремих летких сполук або двох-, трьохкомпонентних сумішей хімічний образ ототожнюється з запахом цих сполук, хімічним складом. Також з хімічного образу можна вилучити інформацію про вміст кожного компонента. Однак під час аналізу багатокомпонентних газових сумішей під хімічним образом слід розуміти фізико-хімічну структуру проби (взаємодію її компонент, розташування частинок в просторі тощо). Візуальний профіль багатокомпонентної суміші не є сумою профілів окремих сполук в певних концентраціях.

Харчовий продукт є складним аналітичним об'єктом за рахунок мінливості фізико-хімічного стану системи, що потребує комплексного аналізу показників. Склад летких сполук системи залежить від якості вихідної сировини, параметрів технологічного процесу, а також суттєво змінюється в процесі зберігання. Розроблення ефективних для практичного використання методик аналітичного

контролю сукупності параметрів потребує надання рекомендацій з аналізу хімічного образу запаху зразка для оцінки різних характеристик об'єкта за одне вимірювання.

Проблема застосування хеометричних методів полягає в тому, що розв'язання конкретної практичної задачі потребує нового пошуку необхідних ознак та параметрів, моделювання, оптимізації алгоритмів обробки багатовимірних даних [125; 126; 129; 163; 330]. На сьогодні відсутні підходи та рекомендації з обробки багатовимірних даних п'єзоелектронного носа для комплексного аналізу харчових продуктів: одночасної оцінки якісних та кількісних показників.

Актуальним є розроблення методологічної схеми аналізу хімічних образів запахів п'єзоелектронного носа та надання рекомендацій з вилучення інформативних ознак і параметрів, вибору необхідних хеометричних методів для розв'язання різних завдань, оптимізації алгоритмів та розроблення моделей, що будуть робастними, тобто нечутливими до відхилень та неоднорідностей у вибірці, можливих викидів. Отримані моделі повинні бути підкріплені надійною перехресною перевіркою з розумінням меж застосування моделей для ефективного практичного використання.

З урахуванням вище наведеного, в даному розділі викладено результати розроблення методологічних рекомендацій з розпізнавання хімічних образів запахів, отриманих з відгуків п'єзоелектронного носа, для розв'язання задач якісного та кількісного аналізу ковбасних виробів, що включає:

- розроблення способу розпізнавання візуальних хімічних образів за геометричними параметрами;
- дослідження інформативності похідних параметрів з відгуків сенсорів та видів попередньої обробки, стиснення даних;
- побудову класифікаційних та регресійних моделей, оптимізацію та порівняння ефективності методів машинного навчання;
- розроблення робастної методики оцінювання автентичності та безпечності ковбасних виробів, виявлення фальсифікації соєвим ізолятом за одне вимірювання.



#### **4.1. Спосіб розпізнання візуальних образів запахів для оцінки автентичності ковбасних виробів**

Як об'єкт дослідження обрано варені ковбасні вироби, що користуються попитом, однак, через високу вартість якісної м'ясної сировини зазнають фальсифікації. У цьому випадку виробник замінює м'ясну сировину соєвими продуктами, зазвичай не вказуючи масовий вміст замінника [2]. Також потрібно зазначити, що споживання соєвих продуктів та білків рослинного походження особами, що мають алергічні реакції, може становити ризик для їх здоров'я [331]. Отже, споживач повинен мати достовірну інформацію про склад харчового продукту.

На сьогоднішній день в Європейському Союзі ідентифікують соєвий ізолят або концентрат в м'ясних продуктах з використанням імуноферментного аналізу (ELISA), запропонованого Асоціацією хіміків аналітиків (AOAC) [332], що є високочутливим та специфічним методом аналізу, однак ефективність імунохімічних методів може знизитися у випадку детектування білків після технологічної обробки харчових продуктів [333]. Гістологічний метод рекомендується ДП «УкрНДНЦ» для виявлення специфічних інгредієнтів у м'ясних продуктах [334], однак визначити масовий вміст соєвих компонентів цим методом неможливо. Також опубліковано методики на базі високоефективної рідинної хроматографії в тандемі з мас-спектрометрією HPLC-MS/MS [335], ПЛР-аналізу послідовності промотора 35S, присутність якої свідчить про наявність генетичної модифікації геному сої [336], кількісного визначення соєвого протеїну з використанням ізотопного методу ( $\delta^{13}\text{C}$  та  $\delta^{15}\text{N}$ ) [337], електрофорезу [338]. Недоліками перелічених методів є багатостадійна підготовка проби, тривалість часу аналізу, складне апаратурне оформлення, коштовні реактиви.

Відповідно до ДСТУ 4436:2005 варені ковбаси вищого сорту не повинні містити білкових препаратів (соєвих, молочних), в рецептурі ковбас нижчих сортів (1-3 сортів) соєві компоненти можуть міститися у кількостях 10-20 мас. % [240].

Нині відсутні експрес-способи та методики ідентифікації і визначення вмісту соєвих продуктів у м'ясних виробах, необхідні для ефективного моніторингу товарів та вилучення фальсифікованої продукції з обігу. У світовій практиці

електронні носи широко застосовуються для розв'язання завдань експрес-оцінки автентичності та встановлення відмінностей в складі харчових продуктів [3; 4; 141; 339].

Досліджували зміни якісного та кількісного складу рівноважної газової фази (РГФ) над модельними зразками вареної ковбаси «Лікарської» вищого сорту (в. с.), яка не містить рослинного білкового замітника, та зразками із вмістом соєвого ізоляту (СІ) 10 (1 с.), 20 (3 с.), 30 мас. % (фальсифіковані ковбаси). Модельні (еталонні) зразки ковбас відомого компонентного складу використовували для формування бази даних хімічних образів з метою машинного навчання та подальшої ідентифікації нових зразків, склад ковбасних виробів зазначено в п. 2.1.2.

Експериментальні умови статичного парофазного аналізу ковбас з використанням електронного носа наведено в п. 3.2.1.

До основних летких маркерів соєвих продуктів відносяться: метантиол, диметилтрисульфід, гексаналь, 1-гексанол, 2-пентилфуран, 2-пентилпуридин, 2,3-бутандіон, 1-октен-3-ол, транс-2-4-декадієналь, транс-2-4-нонадієналь, транс-2-ноненаль, ацетофенон [272–274].

Дослідження проводили на попередньо обраному масиві сенсорів, селективних по відношенню до індивідуальних тест-речовин та груп летких сполук соєвих та м'ясних продуктів: поліетиленгліколь себацинат (PEG seb – сенсор 1), поліетиленгліколь адипінат (PEG ad – сенсор 2), дициклогексано-18-краун-6 (DCG18k6 – сенсор 3), Triton X-100 (TX-100 – сенсор 4), поліетиленгліколь 2000 (PEG-2000 – сенсор 5), полідиетиленгліколь сукцинат (PDEG suc – сенсор 6), полівінілпіролідон (PVP – сенсор 7).

Вихідний відгук кожного сенсора містить декілька десятків значень, що є досить великим та надлишковим набором даних, який складно обробити. Вилучення інформативних параметрів дає змогу значно зменшити обсяг даних для подальшого аналізу.

Для розв'язання завдання розпізнавання хімічних образів з метою ідентифікації харчового продукту, класифікації зразків для визначення масового вмісту замітника вартісної основної сировини дешевими аналогами досліджено ефективність двох підходів екстрагування параметрів та аналізу даних.

Перший підхід полягає в побудові візуального образу запаху з використанням скорочених вихідних відгуків масиву сенсорів та його розпізнаванні за геометричними параметрами. Даний підхід дозволяє візуалізувати дані та знизити їх розмірність, а отже, уникнути необхідності використання методів оброблення багатовимірних даних.

Другий підхід полягає в формуванні матриці параметрів, вилучених з вихідних відгуків сенсорів масиву та обробки даних методами машинного навчання.

#### **4.1.1. Алгоритм побудови та розпізнавання візуальних образів запахів**

Алгоритм та розроблене програмне забезпечення «Odor pattern recognition» дає змогу візуалізувати та одночасно аналізувати структуру взаємодії даних всіх сенсорів масиву (дослідити інформативність перехресної чутливості сенсорів та визначити вибірккову селективність певних сенсорів до груп та класів летких сполук), оптимізувати структуру даних та поліпшити дискримінацію профілів запахів, вилучив малоінформативні дані та викиди. Даний підхід дає змогу суттєво знизити розмірність даних та дискримінувати зразки за простими критеріями.

Образ запаху являє собою полярний графік, де головні осі – це зріз за часом вимірювання ( $\tau_i$ , вилучені інформативні секунди відгуку), а допоміжні осі ( $\Delta F_j(\tau_i)$ ) – це сигнали сенсорів (на рис. 4.1 зображено вилучені відгуки шести сенсорів масиву) у відповідний час вимірювання  $\tau_i$ . Інформативність полярного графіка можна змінювати під час побудови профілю запаху зразка, а також проводити попередню обробку даних.

Під час побудови візуальних образів запахів ковбасних виробів скорочували вихідні відгуки семи сенсорів масиву з 60 до 9 інформативних значень. Попередня обробка даних може поліпшувати точність та статистичну надійність моделі. Для оцінки якісних змін профілів під час порівняння зразків необхідно урівняти внесок в модель сигналів від різних сенсорів. Нормалізація за мінімальним та максимальним сигналами, яку застосовали під час аналізу зміни форми профілів (рис. 4.1–4.2), змінює не структуру даних, а вагомість різних частин даних під час їх аналізу (4.1).

Даний вид попередньої обробки даних дає змогу отримати розподіл значень ознаки в межах широкого інтервалу  $[0, 100]$ .

$$F'_i = \frac{F_i - F_{min}}{F_{max} - F_{min}} 100 \quad (4.1)$$

де  $F'_i$  – сигнал після попередньої обробки протягом реакції в часі  $\tau_i$ ;

$F_i$  – вихідний сигнал протягом реакції в часі  $\tau_i$ ;

$F_{min}$  та  $F_{max}$  – мінімальне та максимальне значення сигналу за час вимірювання.

Нами запропоновано кількісно характеризувати візуальні образи запахів ковбас за допомогою коефіцієнта зірчастості ( $G$ ), що розраховується за полярними координатами графіка, та периметра профілю ( $P$ , у. о.), який розраховується після перетворення полярних координат в декартові координати зображення.

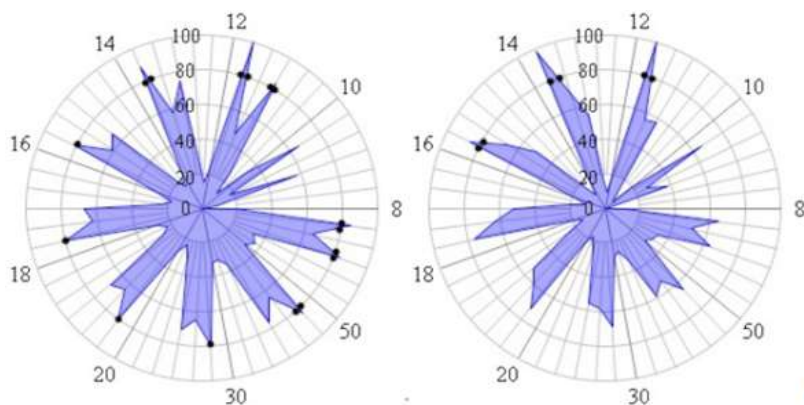


Рис. 4.1. Візуалізація принципу розрахунку параметра  $G$  для профілів ковбас різного складу

Коефіцієнт зірчастості  $G$  характеризує геометричну форму фігури візуального образу запаху (рис. 4.1) та розраховується як сума кількостей перетинів фігури з круговою сіткою, заданою з певним кроком ( $\Gamma$ ц). Таким чином враховуються зміни сорбції летких сполук на плівках перехресно-чутливих сенсорів під час накопичення інших фракцій запаху та прояву вибіркової селективності, що відображається в збільшенні кількості піків (вершин багатокутника).

Коефіцієнт зірчастості профілів ковбас розраховували після нормалізації даних з таким налаштуванням алгоритму: мінімальне значення дорівнює 0, максимальне – 100 Гц, кругова сітка задана з кроком 2 Гц.

Алгоритм розпізнавання візуальних образів запахів дозволяє візуалізувати та оптимізувати структуру даних, зменшити розмірність багатовимірних даних

електронного носа з 7 до 1-2 параметрів, уникнути необхідності використання складних алгоритмів машинного навчання.

#### **4.1.2. Дискримінаційна здатність аналітичної системи та критерії ідентифікації ковбасних виробів**

У випадку аналізу багатокомпонентних газових сумішей, в тому числі таких складних аналітичних об'єктів як харчові продукти, термін «хімічний образ» не еквівалентний «хімічному складу», ідентичність фізико-хімічної структури проби визначається в контексті певної задачі. Таким чином, основним завданням було побудувати типові візуальні образи зразків та запропонувати ідентифікаційні критерії, які б були стійкими до можливих змін газової фази протягом зберігання продукції, а також до критичних випадків, коли мікробіологічні показники виходять за межі норм. Тому контролювали зміни фізико-хімічних та мікробіологічних показників кожні 12 год. протягом 4 діб зберігання зразків ковбас за температури  $20 \pm 1$  °C. За кінцевий результат визначення фізико-хімічного показника приймали середнє арифметичне значення результатів трьох вимірювань, мікробіологічного показника – двох повторень із заданою ймовірністю  $p=0,95$ .

Значення показників кислотності ковбас вказують на те, що додавання соєвого ізоляту зменшує кислотність виробів. Показники загальної та активної (pH) кислотності незначно змінюються в процесі зберігання зразків. Стійкість показників активної кислотності під час активного перебігу мікробного псування ковбас можна пояснити буферними властивостями білків.

Варені ковбасні вироби з додаванням соєвого ізоляту мають більший вміст вологи внаслідок більшої вологоутримуючої здатності соєвого ізоляту, ніж м'ясної сировини. Однак модельні зразки за вмістом вологи відповідають вимогам стандарту [240]. Вологість ковбас зменшується в процесі зберігання зразків.

В довірчому інтервалі кожного фізико-хімічного показника (табл. 4.1) враховано межі змін їх значень протягом зберігання зразків ковбас, так як зміни показників є незначними.

Таблиця 4.1

Середні значення фізико-хімічних показників ковбасних виробів за час зберігання

Зразки ковбаси	Титрована кислотність, %*	Активна кислотність, рН	Вологість, %
Вищий сорт, 0 мас.% СІ	$1,48 \pm 0,05$	$6,49 \pm 0,05$	$67,3 \pm 0,26$
10 мас.% СІ	$1,29 \pm 0,03$	$6,49 \pm 0,07$	$68,1 \pm 0,53$
20 мас.% СІ	$1,21 \pm 0,03$	$6,53 \pm 0,06$	$69,1 \pm 0,66$
30 мас.% СІ	$1,14 \pm 0,05$	$6,58 \pm 0,07$	$70,4 \pm 0,80$
100 мас.% СІ	$0,24 \pm 0,1$	$7,46 \pm 0,15$	$73,9 \pm 0,76$

\* титрована кислотність, % в перерахунку на оцтову кислоту та 100 г сухих речовин

Досліджували динаміку зміни мікробіологічного показника КМАФАнМ (загальної кількості мікроорганізмів) під час зберігання ковбасних виробів з використанням арбітражного методу [250], що детально наведено в п. 4.4. Так як завданням було ідентифікувати масовий вміст СІ в ковбасах будь-якої якості, зразки з мікробіологічними показниками за межами норм залишали в матриці даних для перевірки робастності алгоритмів.

Зміни кількісного вмісту летких сполук в газовій фазі свідчать про перебіг хімічних реакцій в продукті під час зберігання [11], що відповідно впливає на зміну геометрії профілю. Тому проводили нормалізацію візуальних профілів запахів за мінімальним та максимальним сигналам для виявлення якісних змін складу газової фази зразків з різним вмістом СІ. З сумарної матриці виключили найбільш активний та полярний сенсор з покриттям PVP, чутливий до високого вмісту вологи в ковбасних виробках, що дозволило краще дослідити структуру взаємодії менш активних сенсорів масиву в візуальному образі.

Зазначені вище налаштування алгоритму дозволили побудувати типові візуальні образи запахів ковбас із різним вмістом СІ з використанням 36 зразків кожного класу.

Встановлено, що контрольному зразку вареної ковбаси в. с. притаманна геометрична форма ВО з більшою кількістю піків (вершин багатокутника) за рахунок особливостей кінетики адсорбції на покриттях сенсорів TX-100 та PDEG сус порівняно з іншими сенсорами масиву. Зразки з масовим вмістом соєвого ізоляту 10, 20, 30 % мають геометричну форму зі «скошеними» піками (зменшується

кількість вершин багатокутника), що пояснюється перехресною чутливістю сенсорів з покриттями PDEG sus, PEG-2000 до летких сполук маркерів соєвих сполук та зниженням масової активності сенсора TX-100 зі збільшенням вмісту СІ в зразках [340; 341; 348]. Більшою мірою це помітно в початкові моменти сорбції на 10, 12, 14, 16 та 18 с з моменту інжекції РГФ в комірку детектування. Під час зміни фізико-хімічних та мікробіологічних показників протягом зберігання продукції відмінності в профілях стають ще більш виразними (збільшуються відгуки сенсора TX-100 в контрольних зразках, сенсорів PDEG sus та PEG-2000 під час накопичення метаболітів мікроорганізмів, притаманних соєвим продуктам) [345].

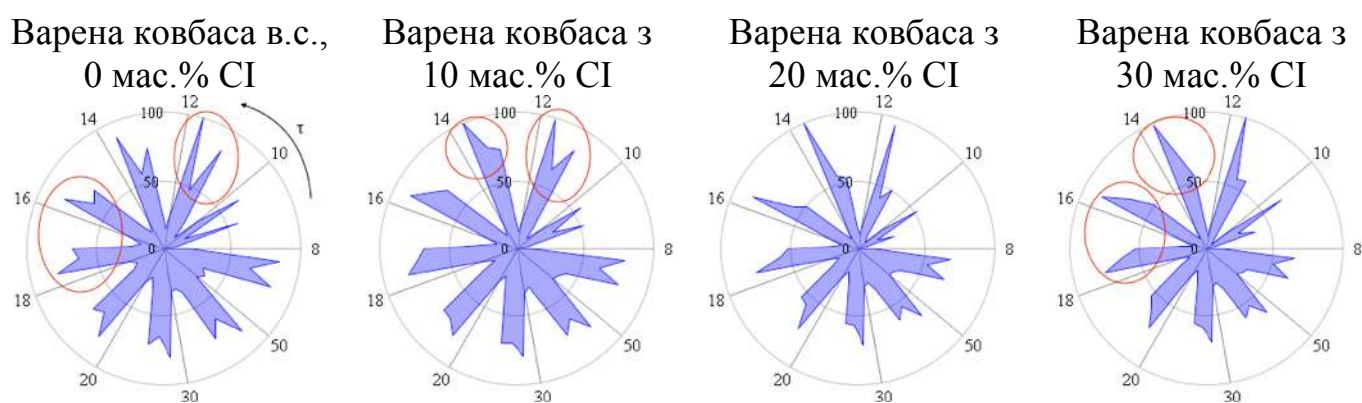


Рис. 4.2. Типові візуальні образи запахів варених ковбас з різним вмістом СІ

Результати розрахунків геометричних параметрів типових візуальних образів запахів ковбас вищого сорту (без додавання СІ) та з масовим вмістом СІ 10, 20 та 30 мас.% (табл. 4.2) свідчать, що додавання СІ змінює запах зразків, що стає більш суттєвим із збільшенням вмісту замінильника. Статистичну значимість відмінностей чотирьох груп зразків перевіряли з використанням t-критерію Стюдента з рівнем значимості 0,05. Спостережувані розбіжності між класами ковбас за геометричними параметрами ( $G$  та  $P$ ) є статистично значимими ( $t_{\text{розрах.}} > t_{\text{табл.}}$ ). Таким чином, використання алгоритму розпізнавання візуальних образів запахів дозволяє дискримінувати 4 класи (категорії) ковбасних виробів з високою надійністю.

Геометричні форми візуальних образів запахів ковбас в. с. (0 мас.% СІ) та зразків з 10 мас.% заміною м'ясної сировини на СІ містять характерні відмінні ознаки. Більш статистично значущі відмінності виявленні під час оцінки відповідності профілів зразків ковбас з 10 та 20 мас.% СІ, під час дискримінації

зразків ковбас в. с. та 20, 30 мас.% СІ. Однак візуальні образи запахів ковбас 3 сорту (20 мас.% СІ) та фальсифікатів (30 мас.% СІ) мають схожі глобальні ознаки. Отже, для поліпшення точності та робастності алгоритму запропоновано ідентифікувати візуальні образи запахів за одночасним збігом двох параметрів.

Таблиця 4.2

Геометричні параметри для розпізнавання візуальних образів 4 класів ковбас

Варена ковбаса в.с., 0 мас.% СІ	Варена ковбаса з 10 мас.% СІ	Варена ковбаса з 20 мас.% СІ	Варена ковбаса з 30 мас.% СІ
1 клас	2 клас	3 клас	4 клас
G параметр*			
687 ± 30	628 ± 16	575 ± 15	565 ± 17
t <sub>12</sub> = 10,31	t <sub>23</sub> = 14,61		t <sub>34</sub> = 2,92
P параметр*			
1430 ± 62	1320 ± 36	1205 ± 31	1180 ± 23
t <sub>12</sub> = 9,14	t <sub>23</sub> = 14,39		t <sub>34</sub> = 3,86

\*Середнє значення ± стандартне відхилення (N=36). Критичне значення t-критерію Стьюдента для 70 d.f. та рівня значимості 0,05 дорівнює 1,99.

Запропонований спосіб оцінки автентичності зразків та виявлення фальсифікації не потребує проведення додаткових аналізів оцінки якості зразка та є нечутливим до варіювання кількісних змін газової фази під час зберігання продукції.

#### **4.2. Порівняння результатів оцінки автентичності образів запахів ковбасних виробів з використанням статичного парофазного газохроматографічного аналізу та п'єзoeлектронного носа**

Для оцінки автентичності складної багатокомпонентної системи – вареного ковбасного виробу, важливо визначити загальний якісний та кількісний склад летких сполук та можливі межі його зміни під час зберігання, враховуючи розподіл летких сполук між водною та ліпідною фазами продукту.

Методологія аналізу летких сполук з використанням електронного носа, на відміну від хроматографічного аналізу, не передбачає розділення компонентів, надмірність реєструємих даних перехресно-чутливих сенсорів дозволяє отримати простір ознак для подальшого вилучення необхідної інформації та формування



сенсорного образу зразка. В хроматографічному аналізі багатокомпонентних систем також широко використовується неселективний простий підхід оцінки автентичності зразків за хроматографічним образом (хроматограмою) без ідентифікації компонентів [39; 41; 42; 342–344].

Потрібно зауважити, що хроматографічний, або сенсорний образ використовується в роботі як синонім терміну «відбиток пальцю» (fingerprint), комплексної характеристики зразка без ідентифікації компонентів. Під профілем (profile) в літературі часто мається на увазі сукупність ідентифікованих характеристик об'єкта, так як вперше в дослідженні з використанням хромато-мас-спектрометра Е.К. Хорнінг та М.Г. Хорнінг в 1971 ввели термін «метаболічний профіль» об'єкта [346]. Застосування підходу метаболоміки в аналізі харчових продуктів призвело до появи нової дисципліни foodomics [41; 347; 349], одним з напрямів якої є комплексний аналіз харчового продукту для створення його метаболу, або профілю з метою одночасної ідентифікації, оцінки якості та безпечності з наступним дослідженням його біоактивності та впливу на людину. Багатопараметричний підхід потребує застосування хемометричних алгоритмів для аналізу даних.

Хемометричні методи для розпізнавання та оцінки автентичності хроматографічних образів умовно можна поділити на три групи:

- простий аналіз подібності (визначення коефіцієнта кореляції, Евклідової відстані, відстані Махаланобіса, косинуса подібності, комплексного критерію оцінки подібності) [39; 40; 42],

- кластерний та розвідувальний аналіз (ієрархічна кластеризація, Hierarchical cluster analysis, HCA; МГК) [41; 58; 350],

- методи машинного навчання (SIMCA, дерево ухвалення рішень, Decision tree; метод k-найближчих сусідів, k-nearest neighbors algorithm, k-NN; LDA, QDA, PLS-DA; PLS; метод опорних векторів, Singular value decomposition, SVM; ANN) [47; 87; 343; 351; 352].

Для порівняння результатів оцінки автентичності ковбасних виробів з використанням п'єзоелектронного носа з результатами статичного парофазного газохроматографічного аналізу (ПФА) необхідно було вирішити наступні завдання:

- побудувати типові хроматографічні образи, метаболоми ковбасних виробів,
- дослідити зміни хроматографічних образів за заміни м'ясної сировини на соєвий ізолят та протягом їх зберігання,
- виявити характерні піки, притаманні соєвим продуктам та визначити концентрації обраних летких маркерів,
- порівняти інформативність сенсорних та хроматографічних образів запахів ковбасних виробів різного складу для оцінки їх автентичності з використанням математичних параметрів подібності: коефіцієнта кореляції Пірсона, косинуса подібності, вектора різниці, або евклідової відстані між двома візуальними образами.

Досліджували модельні зразки ковбас в. с. (0 мас.% СІ), ковбас з 10 мас. % СІ, а також зразки з 100% вмістом СІ (гідратований соєвий ізолят в поліамідних оболонках), що пройшли однакові технологічні етапи виробництва. Модельні зразки соєвого ізоляту аналізували для порівняння та виявлення характерних піків летких сполук соєвих компонентів в ковбасах з 10 % масовим вмістом СІ. Зразки з 100 мас. % гідратованого соєвого ізоляту як однокомпонентні вироби мають суттєво інакші фізико-хімічні та мікробіологічні характеристики в порівнянні з м'ясо-соєвими зразками та не можуть бути верхньою межею заміни сировини. Досліджували також зразки з 20 та 30 мас. % заміни м'ясної сировини на СІ з використанням електронного носа для розуміння діапазону значень математичних параметрів подібності.

Газохроматографічний аналіз проводили на хроматографі «Кристаллюкс-4000М» з використанням хроматографічної колонки ZB-WAX з сорбентом 100% поліетиленгліколем. Пробовідбір проводили способом однократної газової екстракції в статичних умовах, аналогічних умовам пробопідготовки з використанням електронного носа. Для поліпшення ефективності ПФА пробу РГФ вколювали в сорбційну трубку з Tenax TA для концентрування летких сполук, з наступним введенням в хроматограф з використанням термодесорбера. Tenax TA обрано як найбільш ефективну по сорбційним властивостям фазу для випадків, коли концентрація летких сполук не перевищує 1000 мг/м<sup>3</sup> [353]. Умови хроматографування наведено в п. 2.2.4.1. Також проводили ідентифікацію та визначали концентрації обраних за літературними даними летких сполук маркерів СІ,

а саме гексанолу, 1-октен-3-олу, октанолу, 2-пентилфурану, диметилтрисульфиду, стиrolу, гептану (додаток 6, табл. 6.1А, табл. 4.6).

У випадку використання електронного носа для аналізу мікрокомпонентів РГФ варених ковбас пари води також створюють труднощі. В залежності від сорту виробу масова частка вологи складає 60–75 мас. %, що заважає концентрування летких сполук на сорбенті шляхом блокування активних центрів на поверхні. Про це свідчать графіки сорбції сенсорів з високополярними фазами, час досягнення максимального сигналу яких становить 10–12 с. Отже, сенсор з покриттям PVP виключили з матриці для визначення відмінностей в складі різних сортів ковбасних виробів та дослідження динаміки змін РГФ зразків в процесі зберігання, які не пов'язані зі зменшення вологи в процесі зберігання.

Хроматографічний візуальний образ, що складається з площ хроматографічних піків (додаток 6, табл. 6.1А, табл. 4.6) можна представити у вигляді вектора  $\mathbf{v}_1 = [v_1, v_2, \dots, v_n]$ , де  $v_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) площа  $i$ -го хроматографічного піка;  $n$  – кількість обраних піків. У випадку сенсорного візуального образу вектор складається з сигналів сенсорів у відповідний час вимірювання ( $9 \text{ с} \times 6 \text{ сенсорів}$ , отже  $n=54$ ).

Різницю між двома візуальними образами запахів, або евклідову відстань розраховуємо за формулою:

$$de(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = \|\mathbf{r}\| = \|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2\| \quad (4.2)$$

де  $\mathbf{v}_1$  та  $\mathbf{v}_2$  – пара векторів візуальних образів запахів для порівняння.

Очевидно, що якщо  $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_2$ , то  $\|\mathbf{r}\| = 0$  та два візуальні образи запахів є ідентичними. Отже, висновок про подібність візуальних образів запахів можна робити відповідно до сформульованої нульової гіпотези  $H_0$  та альтернативної гіпотези  $H_1$ :

$$\begin{cases} H_0 : \|\mathbf{r}\| = 0 \\ H_1 : \|\mathbf{r}\| \neq 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

Для зменшення шумів та похибок вимірювання проводили процедуру стандартизації образів запахів зразків шляхом множення кожного елемента вектора

$v = [v_1, v_2, \dots, v_n]$  на ваговий коефіцієнт  $1/\sigma$ , де  $\sigma$  – стандартне відхилення. Стандартизація також дозволяє забезпечити рівну дисперсію змінних хроматографічних та сенсорних образів запахів, що спрощує процес порівняння їх інформативності для вирішення задачі дискримінації та оцінки автентичності ковбас. Метричні алгоритми та параметри, що оцінюють схожість зразків на основі відстані між точками чутливі до формату даних, тому стандартизація дозволяє уникнути превалювання змінних через порядок величини.

До кореляційного аналізу подібності відносять наступні параметри: коефіцієнт кореляції Пірсона ( $R$ ) та косинус подібності, або коефіцієнт конгруентності ( $\cos \theta$ ). Обидва параметри розраховуються між парами візуальних образів,  $v_j$ , де  $j=1, 2, \dots, p$ . Кожний візуальний образ запаху складається з  $i=1, 2, \dots, q$  кількості обраних скалярних величин (хроматографічних піків, або сигналів сенсорів в певні моменти часу вимірювання).

$$R(v_1, v_2) = \frac{cov(v_1, v_2)}{\sigma_{v_1} \sigma_{v_2}} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left( \frac{v_{1i} - \mu_{v_1}}{\sigma_{v_1}} \right) \left( \frac{v_{2i} - \mu_{v_2}}{\sigma_{v_2}} \right) \quad (4.4)$$

де  $v_1$  та  $v_2$  – пара візуальних образів запахів для порівняння;

$\sigma_{v_1}$  та  $\mu_{v_1}$  – стандартне відхилення та середнє значення вектора  $v_1$ ;

$\sigma_{v_2}$  та  $\mu_{v_2}$  – стандартне відхилення та середнє значення вектора  $v_2$ ;

$cov$  – коваріація візуальних образів запахів.

Коефіцієнт кореляція найчастіше використовується для порівняння хроматографічних образів: чим ближче коефіцієнт до 1, тим більша лінійна залежність між образами запахів та їх подібність [40; 354]. Коефіцієнт конгруентності часто називають «індексом схожості» (4.5) [40; 42], або косинусом кута між візуальними образами зразків: чим кут менше, тим більше схожість зразків. Косинус подібності – це оцінка напрямку, а не величини, отже, два вектори з однаковим напрямком мають косинус подібності 1, а два вектора, які утворюють кут  $90^\circ$  один відносно одного, мають косинус подібності 0.

Обидва параметри є не чутливими до формату даних, стандартизація даних майже не впливає на результати.

$$\cos \theta = \frac{v_1 \cdot v_2}{\|v_1\| \|v_2\|} \quad (4.5)$$

де  $\|v_j\|$  – евклідова норма вектора, або довжина вектора, або евклідова довжина вектора  $v$  з кількістю елементів  $n$ .

$$\|v_j\| = \sqrt{\sum_{i=1}^n |v_{ji}|^2} \quad (4.6)$$

Математичні параметри подібності розраховувались в програмному пакеті Matlab R2015b.

Для визначення систематичних змін візуальних образів визначали середні (типові) хроматографічні ( $N=3$ ) та сенсорні ( $N=5-6$ ) образи запахів зразків різної якості. Під час визначення часу утримання відносне стандартне відхилення не перевищувало 1 %, тобто стандартне відхилення становить не більше 0,1 с. Під час зберігання ковбасних виробів суттєво змінюються їх метаболоми, для зразків з однаковими мікробіологічними показниками відносне стандартне відхилення загальної суми площ піків становила не більше 10%, що є достатньою точністю для хроматограм харчових продуктів. Зразки аналізували на початку та наприкінці терміну зберігання з метою дослідження змін хроматографічних образів в процесі зберігання та необхідності формування вибірки зразків різної якості під час розроблення методики визначення вмісту соєвих продуктів в ковбасних výroбах (рис. 6.1А–6.2А, додаток 6).

В ковбасних výroбах в.с. (0 мас. % СІ) різної якості знайдено біля 60 летких сполук в РГФ. В зразках з 100 мас. % СІ знайдено понад 65 сполук, а наприкінці терміну зберігання понад 85 летких сполук. Для хроматографічних образів (табл. 6.1А–6.2А, додаток 6) обрано характерні хроматографічні піки, які притаманні соєвим продуктам, а також м'ясним výroбам, за зміною площ яких можна опосередковано робити висновки про зменшення вмісту м'ясної складової в виробі.

В таблицях 6.1А та 6.2А додатку 6 наведено ідентифіковані леткі сполуки, що в літерних джерелах найчастіше згадуються як маркери СІ, однак всі вони містяться також

і в ковбасах в.с. (0 мас. % СІ). Серед ідентифікованих летких сполук можна виділити гексаналь (маркер процесів ліпідного окиснення [17; 286; 355; 356]), концентрація якого збільшується в процесі зберігання виробів, та диметилтрисульфід, що вносить вагомий вклад в формування запаху соєвих продуктів [272], однак утворюється також в ковбасах під час термічної обробки м'яса в процесі реакції Майяра [356].

Аналіз хроматографічних візуальних образів вказує на те (додаток 6, 6.1А–6.2А), що більшість ідентифікованих летких сполук, відповідно до їх концентрації в зразках, не є домінуючими у формуванні соєвого запаху. Однак хроматографічні візуальні образи суттєво відрізняються за заміни м'ясної сировини на 10 мас. % соєвого ізоляту за рахунок неідентифікованих летких сполук з номерами хроматографічних піків 11, 16, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 29 незалежно від якості зразків, також хроматографічних піків № 15, 17, 19, 22, 26, 28, що присутні в зразках на початку зберігання, однак не виявлені наприкінці терміну зберігання, хроматографічних піків летких сполук № 30, 31, 32, 33, що утворилися під час зберігання виробів.

Результати аналізу РГФ ковбас з 10 мас. % СІ свідчать про суттєву зміну складу: деградацію одних летких сполук та утворення нових, за рахунок активного перебігу фізико-хімічних та мікробіологічних процесів в харчовій системі протягом зберігання [367]. Тваринні та рослинні компоненти характеризуються різною мікрофлорою, додавання СІ пришвидшує мікробне псування виробів, що підтверджують значення площ та довжин векторів вихідних хроматографічних та сенсорних візуальних образів (табл. 4.3 та табл. 4.5).

В зразках з 100 мас. % СІ зменшується вміст води протягом зберігання у зв'язку зі зниженням вологоутримуючої здатності готового виробу. Зменшення водяних парів та летких сполук підтверджують також значення площ та довжин векторів вихідних візуальних образів. Тому проводили стандартизацію вихідних даних для виявлення якісних змін хроматографічних образів для оцінки їх автентичності (табл. 4.3, табл. 4.5).

Інформативність сенсорних та хроматографічних образів запахів для оцінки автентичності та дискримінації ковбасних виробів оцінювали під час подвійного

порівняння зразків з 10 мас. % СІ із візуальними образами контрольних зразків, а саме ковбас в.с. (0 мас. % СІ) та 100 мас. % СІ.

Результати аналізу подібності візуальних образів запахів з використанням математичних параметрів підтверджують відмінності в методології аналізу летких сполук з використанням хроматографа та електронного носа та, відповідно, різну структуру даних.

Коефіцієнт кореляції Пірсона є малоефективним під час аналізу подібності сенсорних візуальних образів запахів ковбасних виробів різного складу, за схожих коефіцієнтів кореляції дані можуть мати різний зв'язок та розподіл. Структура даних візуальних образів перехресно-чутливих сенсорів добре апроксимується лінійною залежністю, так як змінні є статистично залежними. На початку зберігання зразки з 10 мас. % СІ схожі на обидва контрольні зразки ( $R=0,95$ ), однак наприкінці зберігання стають більш подібними до зразків 100 мас. % СІ ( $R_{100,10}=0,98$ ). Зразки з 30 мас. % СІ дуже подібні до зразків 100 мас. % СІ на будь-якому етапі зберігання ( $R_{100,30}=0,96$ ). Однак, коефіцієнт кореляції є лише сумарною статистикою та не може замінити собою візуального спостереження за даними. Аналогічна тенденція в результатах простежується і з напрямками двох векторів, або косинусом подібності, зразки з 10 мас. % СІ стають більш подібними до соєвого ізоляту тільки наприкінці терміну зберігання ( $\theta_{100,10}=5^\circ$ ) (табл. 4.4, табл. 4.6).

Коефіцієнт кореляції хроматографічних візуальних образів різних ковбасних виробів є більш інформативним, ніж для сенсорних образів. Вагомі результати кореляційного аналізу хроматографічних візуальних образів пов'язані з тим, що хроматографічне розділення компонентів РГФ дозволило виявити характерні леткі сполуки соєвих продуктів, які відсутні в ковбасах в.с. (0 мас. % СІ), а отже ці пропуски даних значно впливають на зменшення коефіцієнта кореляції.

Хроматографічні образи зразків з 10 мас. % СІ подібні до 100% мас. % СІ як на початку терміну зберігання, так і наприкінці ( $R_{100,10}=0,63-0,68$ ), кут між векторами зразків також підтверджує цю залежність – біля  $38^\circ$ . Для порівняння, параметри подібності для ковбас без СІ та з 10 % заміною на СІ становлять  $R_{0,10}=0,24-0,43$  та  $\theta_{0,10}=59-55^\circ$ ).

Таблиця 4.3

Характеристика хроматографічних та сенсорних візуальних образів запахів  
ковбасних виробів на початку зберігання

Зразки ковбас (мас. % CI)	Вихідні візуальні образи запахів				Стандартизовані візуальні образи запахів			
	$\ v_{GC}\ ^a$	$A_{GC}^c$ , мв·хв	$\ v_{EN}\ ^b$	$A_{EN}^d$ , кв. у.о.	$\ v_{GC}\ $	$A_{GC}$ , мв·хв	$\ v_{EN}\ $	$A_{EN}$ , кв. у.о.
0	44,7	135,9	152,2	595,9	6,0	18,2	20,5	10,8
10	66,1	234,5	145,5	591,0	7,0	24,9	20,2	11,4
20	–	–	145,4	700,5	–	–	17,1	9,7
30	–	–	163,8	757,4	–	–	18,4	9,5
100	100,5	339,3	162,5	1001,9	6,7	22,6	14,9	8,5

<sup>a</sup> $\|v_{GC}\|$  та <sup>b</sup> $\|v_{EN}\|$  – довжини векторів хроматографічних та сенсорних візуальних образів, відповідно.

<sup>c</sup> $A_{GC}$  та <sup>d</sup> $A_{EN}$  – площі хроматографічних та сенсорних візуальних образів, відповідно.

Таблиця 4.4

Порівняння середніх хроматографічних та сенсорних візуальних образів ковбас на  
початку зберігання

Пари візуальних образів (мас. % CI)	R	$\cos \theta$	$\theta, ^\circ$	$\ r\ $
Порівняння хроматографічних візуальних образів				
<b>0, 10</b>	<b>0,236, p*=0,219</b>	<b>0,519</b>	<b>58,8</b>	<b>6,4</b>
<b>100, 10</b>	<b>0,634, p=0,000</b>	<b>0,785</b>	<b>38,3</b>	<b>4,5</b>
<b>0, 100</b>	<b>-0,039, p=0,841</b>	<b>0,329</b>	<b>70,8</b>	<b>7,4</b>
Порівняння сенсорних візуальних образів				
<b>0, 10</b>	<b>0,953, p=0,000</b>	<b>0,994</b>	<b>6,3</b>	<b>2,3</b>
0, 20	0,978, p=0,000	0,994	6,4	4,0
0, 30	0,907, p=0,000	0,986	9,6	3,9
<b>100, 10</b>	<b>0,947, p=0,000</b>	<b>0,981</b>	<b>11,3</b>	<b>6,3</b>
100, 20	0,949, p=0,000	0,987	9,3	3,4
100, 30	0,962, p=0,000	0,987	9,3	4,3
<b>0, 100</b>	<b>0,901, p=0,000</b>	<b>0,972</b>	<b>13,6</b>	<b>7,0</b>

\* р-значення для перевірки нульової гіпотези про відсутність кореляції, якщо  $p < 0,05$ , то кореляція є значною.



Параметр евклідової відстані між двома візуальними образами ( $\|r\|$ ) чутливий до формату даних. Під час аналізу подібності вихідних хроматографічних та сенсорних візуальних образів отримані результати розрахунку евклідової відстані, що мають однакову тенденцію: на початку зберігання зразки з 10 мас. % СІ схожі на контрольні зразки ковбас в.с. (0 мас. % СІ), а наприкінці – подібні до 100 мас. % СІ. Однак, більш статистично надійні результати отримані під час розрахування відстані між двома візуальними образами після попереднього оброблення даних: стандартизації (табл. 4.4, табл. 4.6), а також нормалізації у випадку сенсорних візуальних образів запахів.

Порівнюючи інформативність сенсорних та хроматографічних образів під час дискримінації ковбасних виробів за параметром евклідової відстані між векторами, зроблено наступні висновки:

- стандартизація хроматографічних візуальних образів дозволила отримати однакові параметри подібності для зразків різної якості, а також підтвердити схожість зразків вже на рівні 10 мас. % заміни м'ясної сировини на СІ до зразків з 100 мас. % СІ ( $\|r_{100,10}\|=4,5$ );

- стандартизація сенсорних візуальних образів навпаки підкреслює відмінності харчових систем за характером перебігу фізико-хімічних та мікробіологічних процесів протягом зберігання. На початку зберігання зразки з 10 мас. % СІ більш схожі на ковбаси в.с. без СІ ( $\|r_{0,10}\|=2,3$ ), наприкінці – дуже подібні до 100 мас. % СІ ( $\|r_{100,10}\|=1,6$ ). Зразки з 20 та 30 мас. % СІ на початку зберігання однаково не схожі на обидва контрольних зразка, однак подібні між собою, а наприкінці терміну зберігання візуальні образи стають подібні до зразків з 100 мас. % СІ (табл. 4.4, табл. 4.6);

- нормалізація сенсорних візуальних образів за максимальними та мінімальними значеннями сигналів дозволила отримати майже однакові відстані між векторами зразків з 10 мас. % СІ та контрольними зразками ковбас без СІ та 100 мас. % СІ. Для зразків на початку зберігання отримані наступні

параметри:  $\|r_{0,10}\|=61,1$ ,  $\|r_{100,10}\|=61,8$ , наприкінці терміну зберігання –  $\|r_{0,10}\|=75,5$ ,  $\|r_{100,10}\|=79,4$ , зразки з 20 та 30 мас. % СІ під час подвійного порівняння більш подібні до 100 мас. % СІ на будь-якому етапі зберігання.

Таблиця 4.5

Характеристика хроматографічних та сенсорних візуальних образів запахів ковбасних виробів наприкінці терміну зберігання

Зразки ковбас (мас. % СІ)	Вихідні візуальні образи запахів				Стандартизовані візуальні образи запахів			
	$\ v_{GC}\ $	$A_{GC}$ , МВ·ХВ	$\ v_{EN}\ $	$A_{EN}$ , кв. у.о.	$\ v_{GC}\ $	$A_{GC}$ , МВ·ХВ	$\ v_{EN}\ $	$A_{EN}$ , кв. у.о.
0	64,8	170,6	155,0	451,0	6,4	16,7	23,3	10,2
10	126,0	4214	160,1	703,4	7,0	23,3	17,6	8,5
20	–	–	169,6	724,0	–	–	16,7	7,3
30	–	–	171,3	1057,6	–	–	17,1	7,8
100	58,3	197,2	181,7	767,3	7,00	23,7	14,7	6,5

Таблиця 4.6

Порівняння середніх хроматографічних та сенсорних візуальних образів ковбас наприкінці терміну зберігання

Пари візуальних образів (мас. % СІ)	R	$\cos(\theta)$	$\theta$ , °	$\ r\ $
Порівняння хроматографічних візуальних образів				
<b>0, 10</b>	<b>0,430, p=0,013</b>	<b>0,577</b>	<b>54,7</b>	<b>6,2</b>
<b>100, 10</b>	<b>0,678, p=0,000</b>	<b>0,788</b>	<b>38,0</b>	<b>4,5</b>
<b>0, 100</b>	<b>0,180, p=0,317</b>	<b>0,399</b>	<b>66,5</b>	<b>7,4</b>
Порівняння сенсорних візуальних образів				
<b>0, 10</b>	<b>0,926, p=0,000</b>	<b>0,984</b>	<b>10,1</b>	<b>6,7</b>
0, 20	0,852, p=0,000	0,973	13,4	7,8
0, 30	0,827, p=0,000	0,953	17,6	10,3
<b>100, 10</b>	<b>0,984, p=0,000</b>	<b>0,997</b>	<b>4,6</b>	<b>1,6</b>
100, 20	0,972, p=0,000	0,995	5,9	1,8
100, 30	0,961, p=0,000	0,989	8,4	3,1
<b>0, 100</b>	<b>0,902, p=0,000</b>	<b>0,978</b>	<b>12,0</b>	<b>7,7</b>

Потрібно зазначити, що газова фаза зразків ковбасних виробів суттєво змінюється протягом їх зберігання (додаток 6, рис. 6.3А). За зміни фізико-хімічних (табл. 4.1) та мікробіологічних показників (показник КМАФАнМ збільшився на

майже  $1 \times 10^3$  КУО/г для ковбас в.с. та на  $1,2 \times 10^3$  КУО/г для ковбас з 10 мас. % СІ змінюється як кількісний, так і якісний склад РГФ (додаток 6, табл. 6.1А–6.2А). Ферментативні системи м'ясних та соєвих компонентів каталізують та регулюють процеси утворення, полімеризації та ізомеризації летких сполук.

Оцінка подібності однакових видів ковбасних виробів на різних етапах зберігання (на початку та наприкінці терміну придатності) з використанням математичних параметрів свідчить про те, що зразки є неідентичними. Найбільш значні зміни візуальних образів запахів ковбас в.с., а також зразків з 10 мас. % заміни м'ясною сировини на СІ. Для хроматографічних образів запахів ковбас отримані наступні математичні параметри подібності: коефіцієнт кореляції –  $R_{0,0}=0,37$  та  $R_{10,10}=0,26$ , кут між векторами візуальних образів дорівнює  $58^\circ$  для обох пар порівняння, а евклідова відстань між двома візуальними образами –  $\|r_{0,0}\|=6,0$  та  $\|r_{10,10}\|=6,8$ . Як зазначалося раніше, значення математичних параметрів суттєво змінюються за зміни структури векторів візуальних образів за рахунок пропусків даних (деградації летких сполук) та збільшення елементів вектора (утворення нових летких сполук) (додаток 6, табл. 6.1А–6.2А).

Сенсорні візуальні образи ковбас менш значно змінилися, ніж хроматографічні. Зміни РГФ ковбас в.с. більш значні та сенсорні візуальні образи менш подібні між собою ( $R_{0,0}=0,81$ ,  $\theta_{0,0}=12^\circ$  та  $\|r_{0,0}\|=5,3$ ), ніж зразків з 10 мас. % СІ ( $R_{10,10}=0,95$ ,  $\theta_{10,10}=8^\circ$  та  $\|r_{10,10}\|=3,7$ ).

Отже, отримані результати підтвердили необхідність формування вибірки зразків різної якості для розроблення робастної методики визначення вмісту соєвих продуктів.

Порівнюючи результати оцінки автентичності ковбасних виробів різного складу за їх хроматографічними та сенсорними візуальними образами можна зробити наступні висновки:

1. Побудовані типові хроматографічні образи запахів ковбасних виробів свідчать про значні зміни складу РГФ за заміни м'ясної сировини на СІ вже на рівні

10 мас. %, що підтверджують результати розрахунку математичних параметрів подібності під час подвійного порівняння з контрольними зразками.

2. Хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів мають різну структуру даних у зв'язку із методологією аналізу летких сполук та потребують різних підходів аналізу даних (методів попередньої обробки та хемометричних алгоритмів). Математичні параметри кореляційного аналізу є більш інформативні під час оцінки автентичності векторів хроматографічних образів запахів. Використання коефіцієнта кореляції та косинуса подібності для аналізу сенсорних образів запахів не дозволяє статистично надійно дискримінувати ковбасні вироби різного складу, на відміну від параметра евклідової відстані між векторами. Оцінка автентичності стандартизованих хроматографічних візуальних образів за параметром різниці між векторами дозволяє отримати однакові параметри подібності для зразків різної якості та ідентифікувати зразки з 10 мас. % СІ. Використання параметра різниці між векторами стандартизованих сенсорних візуальних образів дозволяє оцінити автентичність зразків з 10 мас. % СІ, однак критерії подібності змінюються за зміни якості зразків. Так як стандартизація сенсорних візуальних образів, змінюючи структуру даних, підкреслює особливості перебігу фізико-хімічних та мікробіологічних процесів протягом зберігання різних харчових систем.

3. Результати хроматографічних досліджень РГФ підтвердили результати електронного носа про суттєву зміну якісного та кількісного складу летких сполук ковбас під час їх зберігання. Подвійне порівняння візуальних образів з еталонними зразками потребує проведення додаткових аналізів фізико-хімічних та мікробіологічних показників зразків.

Однак, розроблення методики оцінки автентичності та визначення соєвих продуктів в ковбасних виробах з використанням електронного носа для практичного використання потребує поліпшення робастності шляхом використання зразків різної якості, а отже врахування можливих дисперсій значень, відхилень та викидів в даних, та статистичної надійності, використовуючи геометричні параметри розпізнавання візуальних образів (табл. 4.2), або методи машинного навчання, які вирішують задачі непрямим шляхом, а навчанням алгоритмів на базах даних, а також дозволяють знайти взаємозв'язки та вилучити інформацію в масиві даних

сенсорів з перехресно-чутливістю під час аналізу складних харчових систем мінливого складу РГФ.

4. Для вирішення задач оцінки автентичності та моніторингу якості харчових продуктів важливим параметром методики є тривалість аналізу летких сполук, що становить не більше 5 хв. з використанням електронного носа та 40 хв. у випадку хроматографічного аналізу.

#### **4.3. Розроблення способу визначення вмісту соєвих продуктів в ковбасних виробах**

Запропоновані геометричні параметри розпізнавання сенсорних візуальних образів дозволяють статично надійно дискримінувати ковбасні вироби різного складу. Однак на деяких етапах зберігання зразки з 20 та 30 мас. % СІ мають дуже схожу геометрію візуальних образів запахів, тому для поліпшення робастності методики та пошуку інформації в базах даних застосовували другий підхід аналізу даних електронного носа, що полягав в формуванні матриці параметрів, вилучених з вихідних відгуків масиву сенсорів та обробки даних методами машинного навчання (machine learning).

Надмірність масиву даних електронного носа усувається за рахунок вилучення інформативних параметрів з вихідних відгуків сенсорів. Вибір оптимальних параметрів залежить від задачі аналізу, структури даних, а також від вибору методу обробки багатовимірних даних. Отримані параметри повинні мати фізико-хімічний та кількісний взаємозв'язок з необхідними властивостями об'єкта.

Форма відгуків п'єзокварцових сенсорів залежить від особливостей взаємодії досліджуваних парів з сорбційними покриттями, умов та режиму аналізу летких сполук, тобто тривалості стимулу, а також швидкості газоносія.

Легколеткі сполуки ковбасних виробів аналізували в статичних умовах способом дискретної інжекції аналіту в комірку детектування електронного носа. Сигнал сенсора, отриманий під час інжекції аналіту в закриту систему детектування, можна поділити на три періоди: адсорбція (зростаюча частина), фаза рівноваги (плато) та десорбція (спадна частина). У зв'язку з довгою дією стимулу на сенсор форма статичного відгуку (steady-state signal) характеризується більш тривалою

фазою рівноваги та повільною десорбцією (рис. 4.3, а), порівняно з динамічним сигналом (transient signal) (рис. 4.3, б).

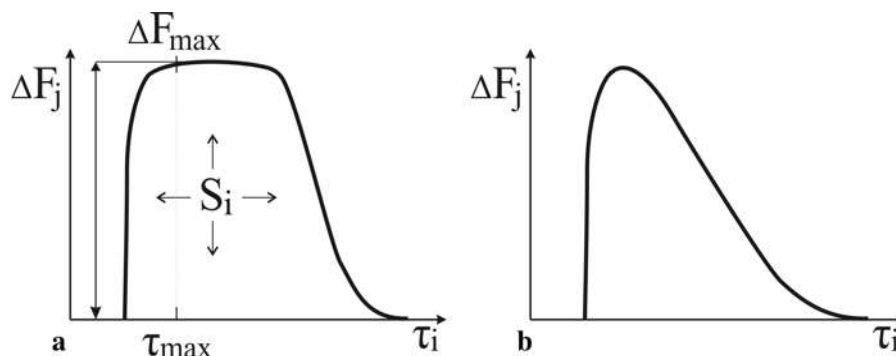


Рис. 4.3. Типові відгуки сенсора: (а) статичний сигнал, (б) динамічний сигнал

Отже, з хімічних образів запахів ковбасних виробів, отриманих з використанням статичних відгуків сенсорів електронного носа вилучили похідні параметри: максимальні зміни частот коливання за час вимірювання ( $\Delta F_i^{\max}$ , Гц) та площі кривих одиничних сенсорів ( $S_i$ , Гц·с).

$\Delta F_i^{\max}$  параметр характеризує ефективність сорбції летких сполук на досліджуваному покритті сенсора.  $S_i$  є інтегральним параметром, що характеризує весь відгук (період адсорбції, фазу рівноваги (плато) та десорбцію), розраховується за методом Сімпсона.  $S_i$  відображає кінетику сорбції летких сполук на досліджуваному покритті сенсора (дифузію до поверхні плівки та взаємодію з модифікатором). Відмінності форми статичних відгуків сенсорів обумовлено рівнем чутливості сенсорів до певної сполуки або груп речовин.

Формували дві матриці даних з вихідних параметрів сенсорів електронного носа для порівняння їх ефективності в задачі дискримінації зразків. Перша матриця складається з площ під кривими сигналів семи сенсорів масиву (додаток 4, табл. 4.1А), друга матриця включає максимальні зміни частот коливання сенсорів протягом вимірювання (додаток 4, табл. 4.2А). За відсутності інформації про взаємозв'язок параметрів з необхідними властивостями об'єкта пошук оптимальних параметрів проводять експериментальним шляхом, ітераційно оптимізуючи алгоритми для кращого описання даних.

Досліджуваний багатовимірний масив даних від семи сенсорів містив інформацію про 48 зразків варених ковбасних виробів у трьох повторностях, тобто

144 вимірювання для дослідження варіації всередині реплік. Масив даних поділено на 4 класи (групи) залежно від вмісту соєвого ізоляту (CI): 1 клас – зразки вареної ковбаси в. с. (0 % CI), 2 клас – зразки з 10 мас. % CI, 3 клас – зразки із 20 мас. % CI, 4 клас – зразки із 30 % CI.

Класифікаційний алгоритм має забезпечувати робастність вирішення задачі, тобто бути нечутливим до впливу викидів, відхилень та неоднорідностей у вибірці. Вибірка зразків різної якості дозволяє врахувати можливі зміни газової фази протягом зберігання ковбасних виробів та оцінити стійкість алгоритму до варіювання значень.

#### **4.3.1. Попередня обробка та візуалізація багатовимірних даних електронного носія**

Класифікаційну задачу логічно розпочати з візуалізації експериментальних даних та аналізу структури дисперсії методом головних компонент (рис. 4.4).

МГК одночасно розв'язує дві важливі задачі: переведення даних в більш придатну систему координат (початок якої лежить в центрі області даних) та зменшення розмірності способом використання тільки необхідної кількості головних компонент (ГК), які відображають структуру даних (1.1).

Число головних компонент, необхідних для моделювання даних, вибирають за відсотком поясненої ними дисперсії, однак не завжди потрібно прагнути 100%, оскільки в такому випадку можна включити шумову складову.

В даній роботі матрицю даних з сімома параметрами стиснули до набору узагальнених координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  та трьох головних компонент. ГК1, ГК2 та ГК3 пояснюють 97% дисперсії під час декомпозиції матриці параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  та 96% у випадку матриці параметрів  $S_i$ . Під час МГК моделювання застосовували 4-сегментовану перехресну перевірку даних.

За результати оброблення матриці параметрів  $\Delta F^{\max}$  (рис. 4.4) можна виділити три кластери: перший – зразки вареної ковбаси в. с. без додавання заміни, другий – зразки з 10 мас. % CI, третій кластер об'єднує зразки з 20 та 30 мас. % заміни м'ясної сировини на соєвий ізолят. На графіку рахунків матриці параметрів

Si можна виділити два кластери даних: перший – зразки вищого сорту (0% CI) та ковбаси 10 мас. % CI, другий кластер об'єднує зразки з 20 та 30 мас. % CI. Всі типи ковбасних виробів дискримінувати з використанням МГК неможливо [361; 363]. Отримані результати за відсутності викидів та високого відсотка пояснювальної дисперсії вказують на нелінійну структуру даних.

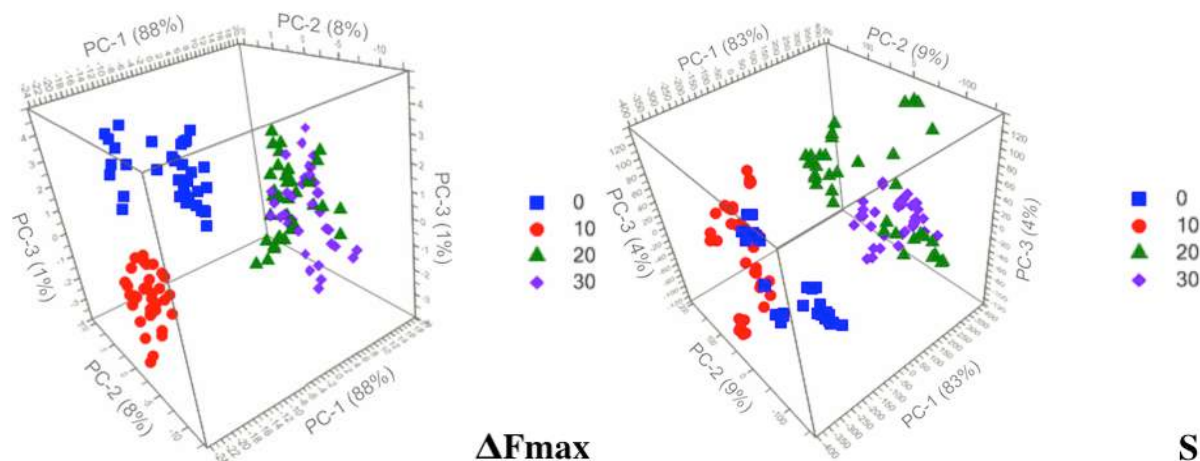


Рис. 4.4. 3D графіки рахунків МГК під час аналізу ковбасних виробів із різним вмістом соєвого ізоляту за вихідними параметрами сенсорів

Неефективним є використання лінійних методів класифікації, основою яких є МГК, якщо дані є суттєво нелінійними. В таких випадках доцільно використовувати нелінійні функції та методи оброблення даних, такі як нейронні мережі. В даній роботі матрицю рахунків використовували як вхідні вектори нейронної мережі. В такому випадку попереднє оброблення даних методом МГК дозволить отримати швидку в навчанні нейронну мережу зі зменшеною кількістю вхідних нейронів.

Загалом попередня обробка даних спрямована на підвищення ефективності функціонування нейронної мережі за рахунок приведення даних в необхідний формат. Слід зазначити, що використання необхідної попередньої обробки даних залежить як від виду та структури даних, так і від архітектури нейронної мережі. В деяких випадках для стабілізації алгоритму нейронної мережі процедура нормалізації вхідних векторів включена в алгоритм (наприклад, в нейронній мережі прямого поширення сигналу в Matlab) [357].

Одним із завдань було дослідити необхідність попередньої обробки даних електронного носа для найкращої їх апроксимації із використанням нейронних



мереж. Отже, в роботі використовували три види оброблення та трансформування даних: нормалізацію, автошкалування та оброблення методом головних компонент.

Для тренування нейронної мережі буває корисним нормалізація вхідних векторів та цілей (класів) таким чином, щоб вони потрапляли в діапазон  $[-1, 1]$ . Матриці нормалізуються за мінімальним та максимальним значеннями по кожному рядку в  $[y_{min}, y_{max}]$ .

$$y = \frac{(y_{max} - y_{min})(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min}) + y_{min}} \quad (4.7)$$

Автошкалування (z-score) – процес перетворення матриці таким чином, що стандартне відхилення величин за рядками дорівнює 1, а середнє значення – 0 ( $y_{mean}$  та  $y_{std}$ ) [357].

$$y = \frac{(x - x_{mean}) \cdot y_{std}}{x_{std}} + y_{mean} \quad (4.8)$$

Таким чином, одні змінні не будуть превалювати над іншими та мати домінуючий вплив на модель через порядок величини.

#### 4.3.2. Параметрична оптимізація імовірнісної нейронної мережі

Для виявлення скритих взаємозв'язків між даними та дискримінації всіх класів модельних зразків застосовували імовірнісну нейронну мережу (Probabilistic neural network, PNN). PNN є надійним та швидким алгоритмом класифікації з навчанням, характеризується простою архітектурою та складається з чотирьох шарів: вхідного, двох проміжних шарів (шару зразків та підсумовуючого) та вихідного шару нейронів (рис. 4.5). В програмному пакеті Matlab проміжні шари називаються радіально-базисний та конкуруючий відповідно [357].

Вхідний шар мережі не виконує розрахунків та слугує для прийому та передачі вхідних векторів наступному проміжному шару нейронів. Кількість нейронів вхідного шару дорівнює кількості вхідних параметрів електронного носа ( $p=7$ , рис. 4.5).

Шар зразків містить по одному нейрону на кожний зразок навчальної вибірки. В проміжному шарі PNN, що реалізовано в Matlab, використовується радіально-

базисна функція (4.9) як функція ядра для обчислення імовірного значення тестового вектора  $X$  (нового входного зразка) [357; 358]:

$$f_k(X) = \sum_{i=1}^{m_k} e^{-\frac{(X-X_{ki})^T(X-X_{ki})}{2\sigma^2}} \quad (4.9)$$

де  $X$  – тестовий вектор з сімома параметрами,  $f_k(X)$  – значення імовірності  $X$  для  $k$ -го класу,  $X_{ki}$  –  $i$ -те спостереження  $k$ -го класу з навчального набору даних,  $k \in [1:4]$ , так як досліджуваний масив поділяли на чотири класи залежно від вмісту соєвого ізоляту,  $m_i$  – число спостережень, пов'язаних з класами залежно від вмісту соєвого ізоляту в навчальному наборі даних,  $\sigma$  – значення відхилення Гаусової функції, або ступеня згладжування, що визначається експериментальних шляхом.

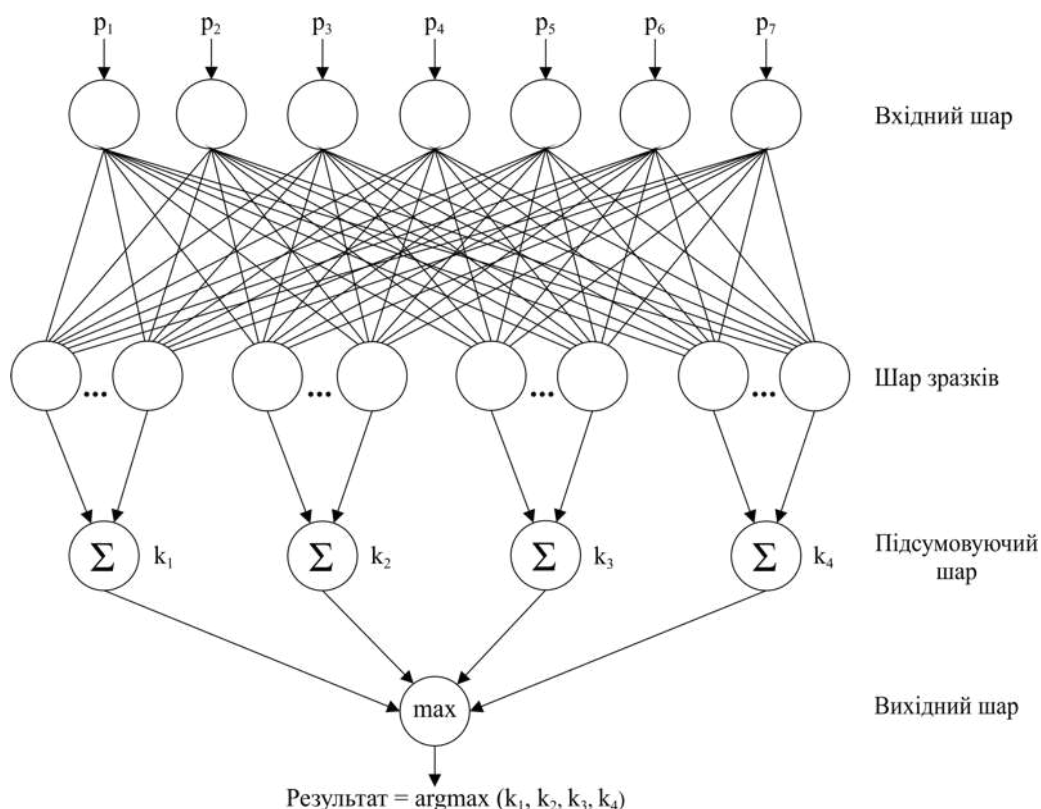


Рис. 4.5. Архітектура імовірнісної нейронної мережі для класифікації чотирьох категорій зразків за вихідними параметрами електронного носа

Підсумовуючий шар містить чотири нейрони, що еквівалентно кількості класів (категорій). За допомогою функції зваженої суми підраховується імовірність приналежності вхідного вектора до того чи іншого класу.

Вихідний нейрон виконує функції дискримінатора порогового значення. За допомогою функції  $\text{argmax}$  визначається нейрон підсумовуючого шару з

максимальним вихідним сигналом та виводиться клас, до якого належить представлений вхідний образ. Таким чином, PNN дозволяє виразити нелінійні комбінаційні ефекти всіх вхідних параметрів як єдину функцію, яка деталізує зміни складу харчових зразків. Це досягається оптимізацією значення відхилення функції Гауса, що визначає ширину «дзвону» з центром в кожному кластері та ступінь інтерполяції між точками.

Навчання будь-якої нейронної мережі починається з формування навчальної та тестової вибірок. Досліджуваний масив даних рандомним чином поділяли на навчальну та тестову вибірки різного співвідношення. Під оптимальним об'ємом навчальної вибірки розуміли таке число зразків, яке забезпечувало максимальну надійність класифікації зразків тестової вибірки. Коефіцієнт  $L$ , %, показує, яка частка зразків від їх загального числа знаходиться в навчальній вибірці:

$$L = \frac{H}{M} 100 \quad (4.10)$$

де  $H$  – число зразків навчальної вибірки,  $M$  – загальне число зразків.

В роботі ненадійність класифікації  $U_T$ , %, оцінювали як частку невірно класифікованих зразків тестової вибірки [191]:

$$U_T = \frac{t}{T} 100 \quad (4.11)$$

де  $t$  – число невірно класифікованих зразків тестової вибірки,  $T$  – загальне число зразків тестової вибірки.

Потрібно зазначити, що надійність навчання імовірнісної нейронної мережі завжди становить 100 % через особливості архітектури, отже про надійність класифікаційної моделі роблять висновки за точністю прогнозування тестової вибірки.

Проводили пошук оптимального та представницького об'єму навчальної та тестової вибірок для вихідних параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ). Визначали середню точність класифікації під час рандомного розподілу зразків на чотири пари навчальних та тестових вибірок. За 70% навчальної вибірки ненадійність класифікації тестових зразків становила 6,3% для обох видів параметрів. PNN вірно класифікує тестові зразки за 75% навчальної вибірки з використанням параметра  $\Delta F_i^{\max}$ , ненадійність класифікації для матриці параметрів

$S_i$  становила 4,2%. Подальше збільшення об'єму навчальної вибірки вважаємо не потрібним, так як знижується робастність класифікаційних моделей.

Отже, оптимальний об'єм навчальної вибірки для параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ) складав 75 %, тестової вибірки – 25 %.

Надійність класифікації оцінювали як:

$$R = 100 - U_T \quad (4.12)$$

Отриману модель перевіряли методом 4-кратної (сегментованої) перехресної перевірки: утримували 25% з загальної кількості зразків для тестування мережі, 75 % зразків, що залишилися, використовували для навчання. Далі під надійністю класифікації розуміли середнє значення надійності класифікації для чотирьох різних пар навчальної та тестової вибірок.

Параметрична оптимізація імовірнісної нейронної мережі полягає в визначенні параметра згладжування  $\sigma$ , що контролює коефіцієнт масштабування експоненціальної функції активації. Значення  $\sigma$  має бути однаковим для кожного еталонного нейрона. В лімітуючих випадках границя розділення розподілень безперервно змінюється від гіперплощини, що враховує декілька розташованих поруч векторів (рішення узгодженого фільтра з обчисленим пороговим значенням), коли  $\sigma \rightarrow \infty$ , до дуже нелінійної границі, що являє собою k-класифікатор найближчих сусідів, коли ступінь згладжування  $\sigma \rightarrow 0$  [359]. Загалом, граничні випадки не забезпечують оптимального розділення розподілень.

Однак експериментальним шляхом не складно визначити оптимальне значення  $\sigma$ , так як швидкість неправильної класифікації змінюється поступово за невеликих змін  $\sigma$ . Рекомендують обирати значення ступеня згладжування як функцію розмірності вимірювального простору та кількості зразків навчальної вибірки [359]. За налаштуванням в алгоритмі PNN Matlab  $\sigma=0,1$ .

Встановлено, що найвища надійність дискримінації тестових зразків варених ковбас (95,8%) за вихідним параметром електронного носа  $S_i$  без попереднього оброблення може бути отримана за будь-яких значень  $\sigma$  в достатньо широкому інтервалі від 3,6 до 54,0 [364]. Крім того, спостерігаємо незначне погіршення точності класифікації зразків за значень  $\sigma$  в інтервалах від 2,4 до 3,5 та від 54,1 до 100,0 (рис. 4.6).

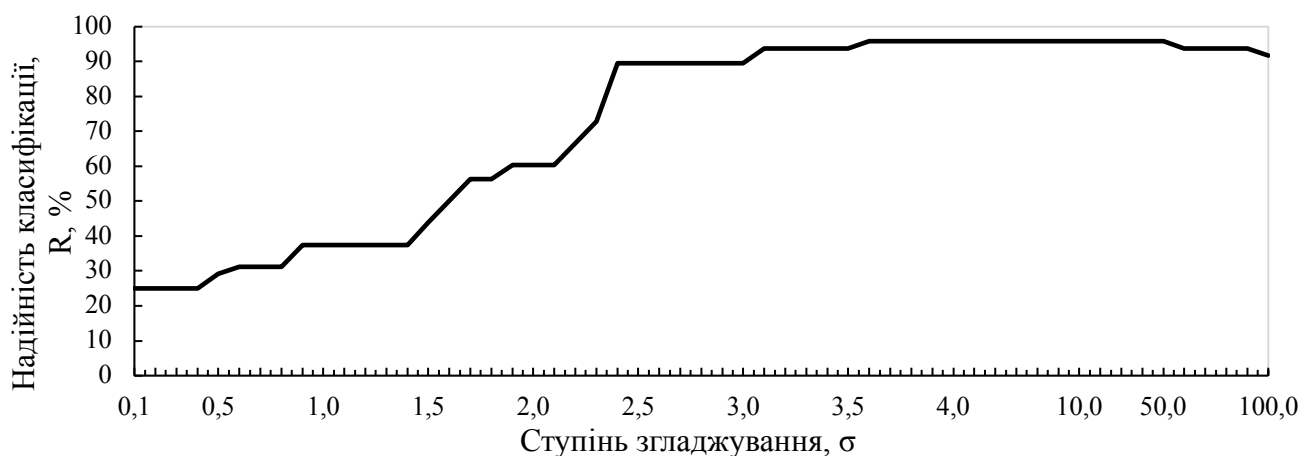


Рис. 4.6. Залежність надійності класифікації тестових зразків за параметрами  $S_i$  від зміни ступеня згладжування  $\sigma$

З наведених в табл. 4.7 результатів можна зробити висновок, що використання процедур попередньої обробки даних не завжди є виправданим, оскільки зашумлені змінні можуть здійснювати не виправдано великий вплив, або якщо вибіркові значення дисперсії більш-менш однакові для всього набору змінних, в такому випадку відсутня необхідність попередньої обробки. Нормалізація за мінімальним та максимальним сигналами змінює не структуру, а вагу різних частин даних. Наприклад, значення параметра площі під кривою ( $S_i$ ) найбільш полярного сенсора з покриттям PVP під час нормалізації за рядками приймається як максимальне значення інтервалу 1 та відповідно його суттєвий вплив на дискримінацію зразків нівелюється, за рахунок чого точність класифікації знижується.

Метод головних компонент передбачає лінійну структуру даних. Застосування алгоритму пов'язано з втратою дисперсії даних внаслідок їх лінеаризації, що стає причиною обмеженого числа факторних ознак, що включаються в модель. Однак попереднє оброблення даних МГК дозволяє знизити їх розмірність з семи векторів до трьох (ПД=96–97%) та збільшити швидкість навчання нейронної мережі.

Максимальну надійність (100%) результатів класифікації зразків варених ковбас за параметрами  $\Delta F_i^{\max}$  отримали в інтервалі значень  $\sigma$  від 0,2 до 1,0. Використання попереднього оброблення та трансформації даних незначно погіршило точність ідентифікації зразків, однак збільшило швидкість навчання нейронної мережі [360].

Таблиця 4.7

Результати прогнозування 4 класів ковбас з використанням PNN та параметрів електронного носа

Попередня підготовка даних	Відхилення функції $\sigma$	Ненадійність класифікації, $U_T$ , %	Надійність класифікації, $R$ , %
$S_i$			
<b>Вихідні дані</b>	<b>3,6–54,0</b>	<b>4,2</b>	<b>95,8</b>
Нормалізація	0,1–0,2; 0,9	8,3	91,7
Масштабування	0,1	6,2	93,8
МГК (центрування)	3,0–3,1	6,3	93,7
	3,4–3,8	6,2	93,8
$\Delta F_i^{\max}$			
<b>Вихідні дані</b>	<b>0,2–1,0</b>	<b>0</b>	<b>100</b>
Нормалізація	0,1–1,0	4,2	95,8
Масштабування	0,7–0,8	2,1	97,9
МГК (центрування)	0,2–1,0	4,2	95,8

Отже, використання матриці параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  як вхідних векторів імовірнісної нейронної мережі дозволило надійно класифікувати чотири категорії ковбасних виробів, оцінити автентичність ковбасних виробів та виявити фальсифіковані зразки для подальшого аналізу їх безпечності.

#### 4.3.3. Моделювання нейронної мережі векторного квантування з навчанням

Т. Кохонен запропонував нейронну мережу векторного квантування з навчанням (learning vector quantization neural network, LVQ) для розв'язання задач статистичної класифікації даних, класи яких перетинаються [362; 365; 366], тому LVQ мережу було обрано для розв'язання задачі розпізнавання класів ковбасних виробів близьких за складом (рис. 4.4). До мереж векторного квантування відносяться алгоритми LVQ1, LVQ2, LVQ2.1, LVQ3 та OLVQ1 для розв'язання різних задач [368].

Для класифікації даних електронного носа широко застосовується нейронна мережа LVQ [197; 369–373]. Аналіз зазначених досліджень дозволяє зробити висновки, що параметри часто обираються рандомним чином або використовуються за налаштуванням в програмному забезпеченні, що призводить до отримання нижчої точності класифікації порівняно з іншими алгоритмами. Ефективне

навчання LVQ мережі потребує вибору алгоритму та оптимізації параметрів під структуру аналітичних даних електронного носа [366].

В програмному пакеті Matlab мережа векторного квантування з навчанням складається з чотирьох шарів: вхідного, двох проміжних шарів (конкуруючого та лінійного) та вихідного шару нейронів. Вхідні та вихідні шари всіх нейронних мереж для даного дослідження мають однакові характеристики, детально описані в п. 4.3.2. Конкуруючий шар виконує кластеризацію даних (шар Кохонена), виділяючи задану кількість  $n$  підкласів, а лінійний шар об'єднує підкласи в  $m$  класів під час навчання ( $m=4$  для даного дослідження), використовуючи інформацію про приналежність векторів даних певним класам.

В програмному пакеті Matlab реалізовано найбільш часто використовувані алгоритми LVQ1 та LVQ2.1.

В алгоритмі LVQ1 кожному з класів  $M$ -розмірних вхідних векторів  $p$  відповідає декілька кодуємих векторів,  $p$  буде відноситися до того ж самого класу, що і найближчий до нього кодуєчий вектор  $w_k$ , який знаходиться за формулою:

$$k = \underset{i}{\operatorname{argmin}} \{ \|p - w_i\| \} \quad (4.13)$$

де  $k$  визначає індекс вектора  $w_i$ , найближчого до вектора  $p$ . Індекс «переможця» залежить як від  $p$ , так і від всіх векторів  $w_i$ .

Далі кодуєчий вектор оновлюється наступним чином:

$$w_k(t+1) = w_k(t) + \alpha(t)s(t)[p - w_k(t)] \quad (4.14)$$

де  $s(t) = +1$ , якщо  $p$  та  $w_k$  належать до одного класу,

$s(t) = -1$ , якщо  $p$  та  $w_k$  належать до різних класів,

$\alpha(t)$  – коефіцієнт швидкості навчання, що монотонно зменшується з часом.

Всі інші кодуєчі вектори залишаються без змін.

У випадку алгоритму LVQ2 здійснюється одночасне оновлення двох кодуєчих векторів  $w_i$  та  $w_j$ , які є найближчими сусідами вектора  $p$ . Відповідно, один з них повинен належати до правильного класу, а другий – неправильного. Крім того, вектор  $p$  повинен потрапити у «вікно», або область значень, біля серединної площини двох векторів.

Вікно визначається як:

$$\min\left(\frac{d_i}{d_j}, \frac{d_j}{d_i}\right) > \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 + \varepsilon)} \quad (4.15)$$

де  $d_i$  та  $d_j$  – евклідові відстані від  $p$  до  $w_i$  та  $w_j$  відповідно. Значення  $\varepsilon$  рекомендується обирати в діапазоні від 0,2 до 0,3 [357].

Далі наведено поліпшений алгоритм LVQ2.1, що дозволяє як вектору  $w_i$ , так і вектору  $w_j$  бути найближчими до  $p$ , припускаючи, що вхідний вектор  $p$  та  $w_j$  належать до одного класу, а  $p$  та  $w_i$  не належать до одного класу.

Отже, кодуєчий вектор буде оновлено таким чином:

$$\begin{aligned} w_i(t+1) &= w_i(t) - \alpha(t)[p - w_i(t)] \\ w_j(t+1) &= w_j(t) + \alpha(t)[p - w_j(t)] \end{aligned} \quad (4.16)$$

В деяких роботах результати, отримані з використанням LVQ2.1, є більш робастними та точнішими, ніж з алгоритмом LVQ1 [362; 365; 374], проте інколи алгоритм LVQ2.1 не поліпшує результатів класифікації [375; 376]. Тому пошук оптимальних параметрів навчання нейронної мережі почали з використання алгоритму LVQ2.1.

Оптимальний об'єм навчальної вибірки, який попередньо був знайдений з використанням імовірнісної нейронної мережі та використовувався для всіх типів нейронних мереж, для параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ) складав 75 %, тестової вибірки – 25 %,.

Моделювання та оптимізацію LVQ нейронної мережі проводили в декілька етапів: на першому визначали залежність кількості прихованих нейронів ( $n$ ), коефіцієнта швидкості навчання ( $\alpha(t)$ ), кількості ітерацій ( $t$ ), алгоритмів навчання (LVQ1, LVQ2.1) від ненадійності класифікації тестової вибірки ( $U_T$ ), що визначали за формулою 4.11, та ненадійності класифікації навчальної вибірки ( $U_L$ ).

На другому етапі, після оптимізації всіх параметрів та синтезу нейронної мережі, визначили вплив попередньої підготовки даних електронного носа (матриць параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  та  $S_i$ ) на точність класифікації та дискримінації 4 класів ковбасних виробів.



Всі процедури пошуку та оптимізації параметрів, вибору алгоритмів повторювали 4 цикли для отримання статистично надійних результатів (метод перехресної перевірки, аналогічний описаному вище для PNN, див. п. 4.3.2).

Спочатку визначали оптимальну кількість нейронів проміжного шару (шару Кохонена), яка має бути не менше кількості класів (цілей), тобто  $n \geq 4$ . За налаштування в Matlab шар Кохонена містить 20 нейронів [357]. Однак, більшість дослідників рандомним чином обирають кількість нейронів шару Кохонена, збільшуючи в декілька разів, найчастіше вдвічі, число нейронів вихідного шару (кількість категорій, або класів) [374; 377]. Результати, представлені на рис. 4.7, свідчать про несуттєвий вплив кількості нейронів проміжного шару на ненадійність класифікації навчальної та тестової вибірок, однак найвищу точність класифікації отримано для моделі з  $n=14$ .

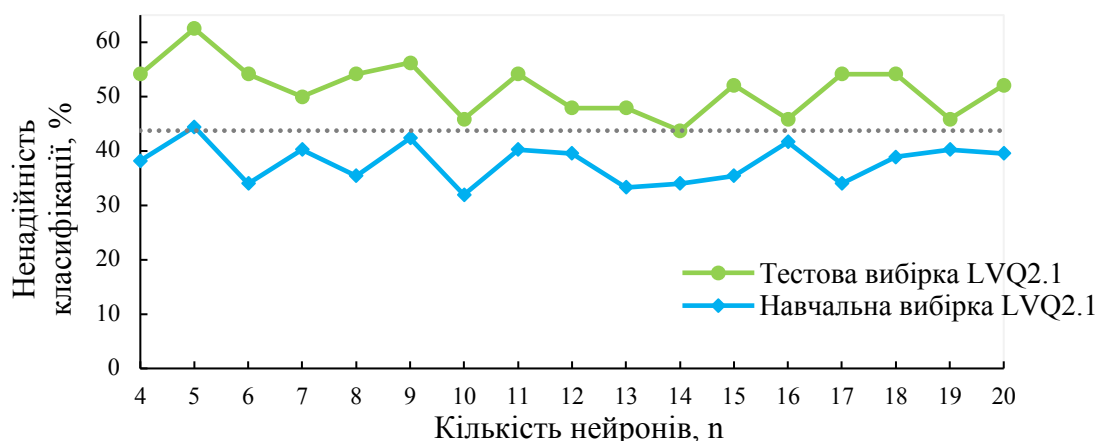


Рис. 4.7. Залежність ненадійності класифікації зразків за параметрами  $S_i$  від кількості нейронів конкуруючого шару

Коефіцієнт швидкості навчання лежить в діапазоні  $0 < \alpha(t) < 1$  та лінійно монотонно зменшується зі збільшенням кількості ітерацій, отже параметри потрібно розглядати разом. Рекомендовано починати навчання з невеликого значення  $\alpha(t)$ , наприклад, 0,01 [357; 365]. Коефіцієнт швидкості навчання буде змінюватися за зміни структури даних (виду параметрів та їх попередньої обробки), тому на першому етапі дослідження головним завданням було зменшити межі оптимізації  $\alpha(t)$  для подальших досліджень. Отримані результати свідчать, що ненадійність

класифікації 4 класів ковбас за параметрами  $S_i$  електронного носа знижується в діапазоні коефіцієнта швидкості навчання  $0,01 < \alpha(t) < 0,5$ .

За сталого значення  $\alpha(t)=0,1$ , що відповідає на рис. 4.8 найнижчому значенню ненадійності класифікації тестової вибірки, проводили пошук кількості ітерацій  $t$ . Аналіз графіку залежності  $U_T$  та  $U_L$  від  $t$  (рис. 4.9) дозволяє зробити висновок, що оптимальне значення  $t$  знаходиться в межах 100-300 ітерацій.

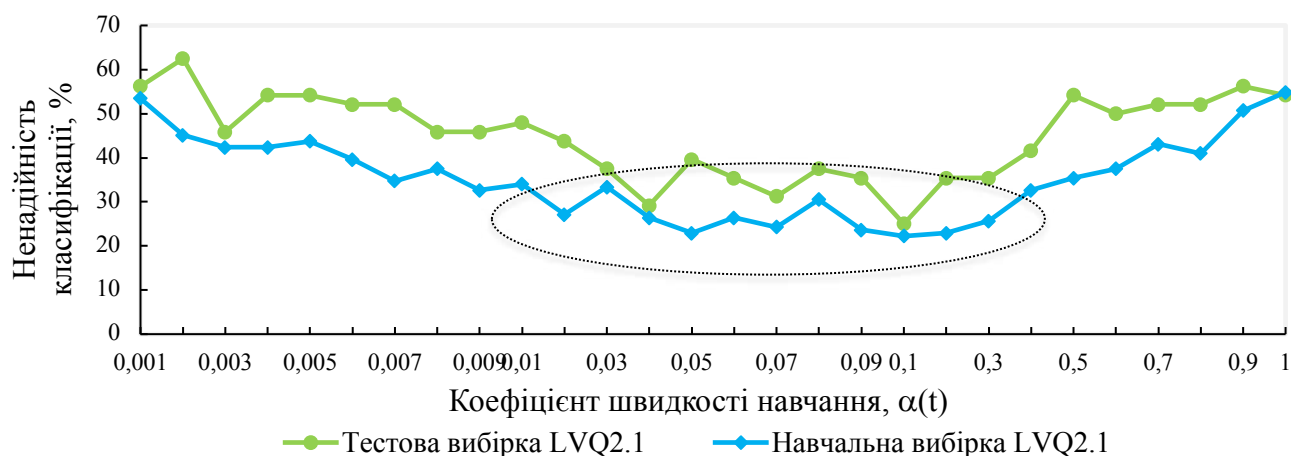


Рис. 4.8. Залежність ненадійності класифікації зразків від коефіцієнта швидкості навчання

Зазначимо, що в більшості випадків навчання мінімум середньої квадратичної помилки (MSE) спостерігався на 50-70 ітераціях за заданих 100-300. Після досягнення мінімуму помилка починала збільшуватися, а нейронна мережа – перенавчатися. Отже, оптимальним для навчання вважаємо 100 ітерацій. Середній час навчання моделі за заданої кількості ітерацій складає не більше 15 с. Інші дослідження також підтверджують цю тенденцію, задаючи 100-130 ітерацій, або критерії запинки навчання для уникнення ефекту перенавчання мережі [377; 378].

Використовуючи обрані вище параметри, синтезували нейронні мережі з використанням двох алгоритмів навчання LVQ1 та LVQ2.1 для порівняння ненадійності класифікацій 4 класів ковбас. Як видно з рис. 4.10, LVQ1 має нижчу ненадійність класифікації зразків як для навчальної вибірки, так і під час прогнозування тестових зразків.

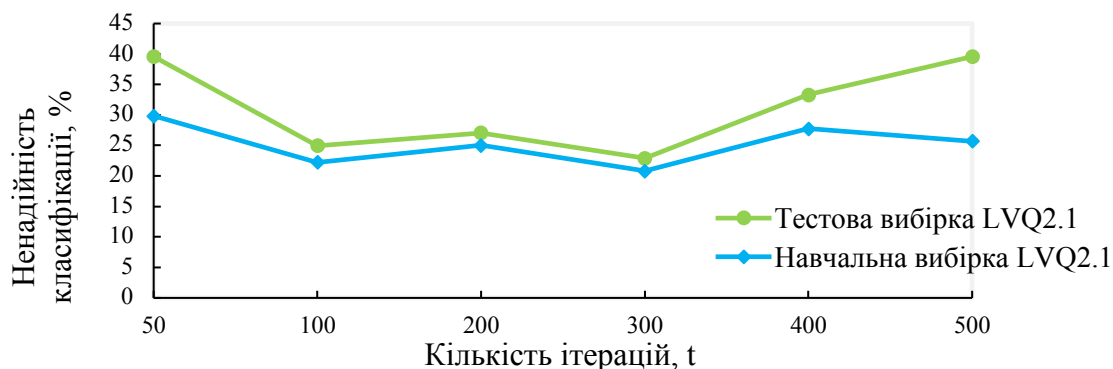


Рис. 4.9. Залежність ненадійності класифікації зразків від кількості ітерацій

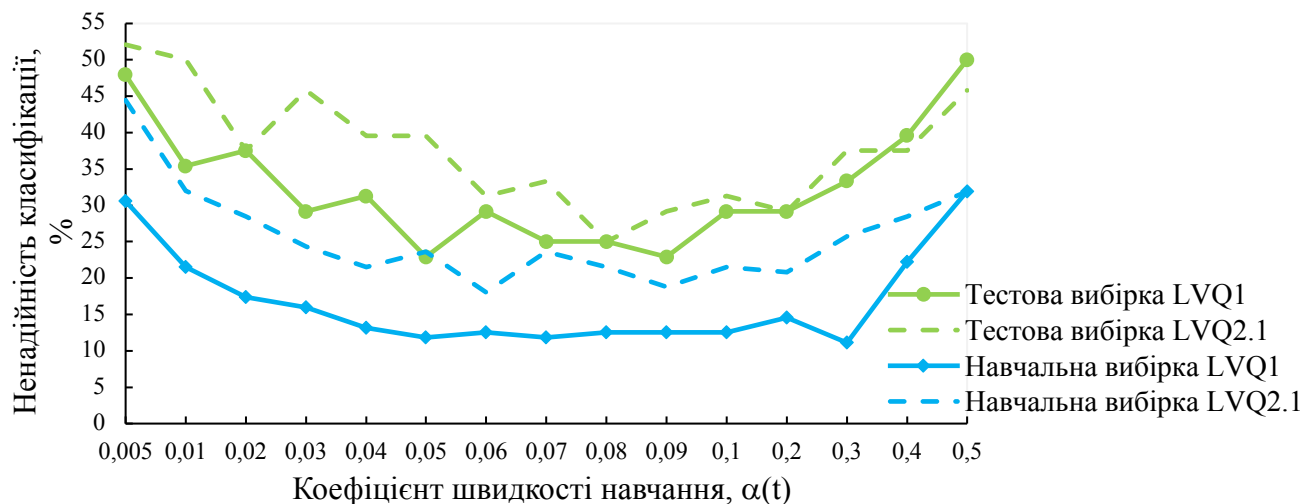


Рис. 4.10. Оцінювання ненадійності класифікації зразків під час використання алгоритмів навчання LVQ1 та LVQ2.1

Отже, на другому етапі моделювання LVQ мережі для класифікації даних п'єзоелектронного нося проводили дослідження необхідності попередньої підготовки даних, використовуючи наступні параметри: алгоритм LVQ1, 14 нейронів конкуруючого шару, діапазон оптимізації коефіцієнта швидкості навчання  $0,01 < \alpha(t) < 0,5$  з фіксованою кількістю ітерацій  $t=100$ .

Як вхідні вектори нейронної мережі використовували параметри електронного нося ( $\Delta F_1^{\max}$  та  $S_i$ ) без попередньої підготовки даних та після нормалізації, масштабування та оброблення МГК, що детально описано в п. 4.3.1.

Попередня обробка може дозволити поліпшити репрезентативність вибірки, привести дані до єдиного формату, що особливо важливо для метричного класифікатора LVQ, що оцінює схожість зразків за евклідовими відстанями між векторами. Результати оцінки ненадійності класифікації 4 класів ковбас з використанням LVQ мережі в поєднанні з параметрами електронного нося свідчать

про необхідність попередньої підготовки даних. Процедури нормалізації та масштабування даних значно поліпшили ефективність навчання мережі та точність прогнозування тестової вибірка (табл. 4.8, додаток 7 рис. 7.1А–7.2А).

Таблиця 4.8

Результати прогнозування 4 класів ковбас з використанням LVQ мережі та параметрів електронного носа

Попередня підготовка даних	$\alpha$ (t)	$U_L$ , %	$U_T$ , %	MSE
$S_i$				
Вихідні дані	0,05; 0,09	11,8	22,9	0,059
Нормалізація	0,07	2,1	14,6	0,010
<b>Масштабування</b>	<b>0,10</b>	<b>1,4</b>	<b>10,4</b>	<b>0,007</b>
МГК (центрування)	0,08	6,3	18,8	0,031
$\Delta F_i^{\max}$				
Вихідні дані	0,30–0,50	5,6	14,6	0,028
Нормалізація	0,30	0,0	4,2	0,000
<b>Масштабування</b>	<b>0,08</b>	<b>0,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,004</b>
МГК (центрування)	0,30	6,3	6,3	0,031

Найвища точність класифікації ковбас з використанням LVQ мережі отримана після масштабування матриць параметрів електронного носа, а саме  $R(\Delta F_i^{\max}) = 97,9\%$  та  $R(S_i) = 89,6\%$ .

#### 4.3.4. Оптимізація та навчання нейронної мережі прямого поширення

Нейронна мережа прямого поширення (Feedforward neural network, FFNN) відноситься до універсальних багатошарових мереж з сигмоїдальною передавальною функцією активації, що використовуються для апроксимації функцій, класифікації, розпізнавання образів, прогнозування тощо [141; 373].

В програмному пакеті Matlab мережа прямого поширення сигналу складається з чотирьох шарів: вхідного ( $n=7$ ), двох проміжних шарів (прихованого шару з сигмоїдальною функцією та шару з лінійною функцією активації ( $n=4$ )) і вихідного шару нейронів ( $n=4$ ).

Алгоритм Левенберга-Марквардта зворотного розповсюдження (Levenberg-Marquardt backpropagation) використовується для навчання FFNN [188], що полягає

в динамічній інтерполяції між методом Ньютона та методом градієнтного спуску, в залежності від швидкості наближення до мінімуму на кожному кроці.

Під час навчання FFNN необхідно визначити кількість нейронів прихованого шару, поєднаних ваговими коефіцієнтами з вхідними векторами, для оптимізації продуктивності нейронної мережі. Об'єм навчальної вибірки для параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ) складав 75 % загального числа зразків, що рандомним чином поділявся на два набори: 90% векторів для навчання та 10% векторів для перевірки (validation). Вектори перевірки використовуються для автоматичного припинення навчання, коли узагальнення перестає поліпшуватися протягом ітерацій, про що свідчить збільшення MSE. Алгоритм використовує Якобіан для розрахунку продуктивності навчання як середньої квадратичної помилки між результатами та цілями (4.17). Отже, чим нижче значення MSE, тим краще ефективність навчання, а нуль свідчить про відсутність помилок.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (t - y_i)^2 \quad (4.17)$$

де  $t$  та  $y_i$  – цільовий та вихідний вектори, відповідно;  $N$  – кількість вибірок.

Тестова вибірка, як і у випадку дослідження інших алгоритмів нейронних мереж, складала 25 % загального числа зразків та використовувалась для оцінки ненадійності побудованої класифікаційної моделі під час прогнозування 4 класів ковбас.

Сигнали, що надходять на вхідний шар, потребують нормалізації (4.7) для запобігання насичення сигмоїдальною функцією активації. Отже, попередню обробку даних, закладену в алгоритмі FFNN Matlab, не змінювали. Використання інших видів попередньої обробки даних призвело до погіршення точності класифікації.

В Matlab для FFNN пропонується фіксована кількість нейронів ( $n=10$ ) проміжного шару за налаштуванням. Однак, визначення оптимальної кількості нейронів прихованого шару може дозволити мінімізувати помилку навчання та збільшити точність класифікації, уникнути проблем недостатньої апроксимації даних або перенавчання.

На сьогодні є досить різні точки зору відносно залежності кількості нейронів прихованого шару від особливостей архітектури мережі, алгоритму навчання, структури експериментальних даних, вхідних та вихідних параметрів.

На підставі теореми Колмогорова Гехт-Нельсон припустив, що формулу  $n=2p+1$ , де  $p$  кількість вхідних векторів (параметрів), слід використовувати як верхню межу кількості нейронів прихованого шару в мережі зі зворотнім поширенням помилки [379–381]. Для даного дослідження число вхідних параметрів дорівнює 7 для обох масивів  $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ , отже,  $n \leq 15$ .

Шел К. [382] запропонував розраховувати число прихованих нейронів за наведеною нижче емпіричною формулою:

$$n = \frac{4p^2 + 3}{p^2 - 8} \quad (4.18)$$

У разі  $p=7$ ,  $n=5$ .

Об'єднавши наведені вище формули, отримуємо  $5 \leq n \leq 15$ .

Деякі дослідники вважають, що оптимальна кількість нейронів прихованого шару залежить від кількості вхідних зразків ( $H$ ), архітектури мережі (кількості прихованих шарів,  $L$ ) та кількості вхідних векторів ( $p$ ) [383]:

$$n = \frac{p + \sqrt{H}}{L} \quad (4.19)$$

За формулою 4.19 число нейронів  $n=7$  для масивів вхідних параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  та  $S_i$ .

Також запропонована емпірична формула визначення інтервалу (4.20), в який потрапляє значення оптимальної кількості нейронів прихованого шару, що враховує особливості структури даних та задачі класифікації, а саме: число зразків навчальної ( $H$ ) та тестової вибірок ( $T$ ), кількість класів ( $k$ ) та кількість вхідних параметрів ( $p$ ) [203].

$$n = \left[ \frac{H}{T} + p \right] \pm \frac{k}{2} \quad (4.20)$$

Зазначимо, що запропонований спосіб є евристичним та вимагає перевірки у випадку аналізу нових експериментальних даних. Відповідно до даного дослідження, кількість нейронів прихованого шару знаходиться в інтервалі  $10 \pm 2$ .

За результатами узагальнення вище перелічених гіпотез та емпіричних формул діапазон пошуку оптимальної кількості нейронів прихованого шару становив  $5 \leq n \leq 15$ .

Визначали ненадійність класифікації 4 класів зразків навчальної та тестової вибірок під час апроксимації вихідних векторів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ) алгоритмом FFNN за зміни кількості нейронів прихованого шару (рис. 4.11–4.12).

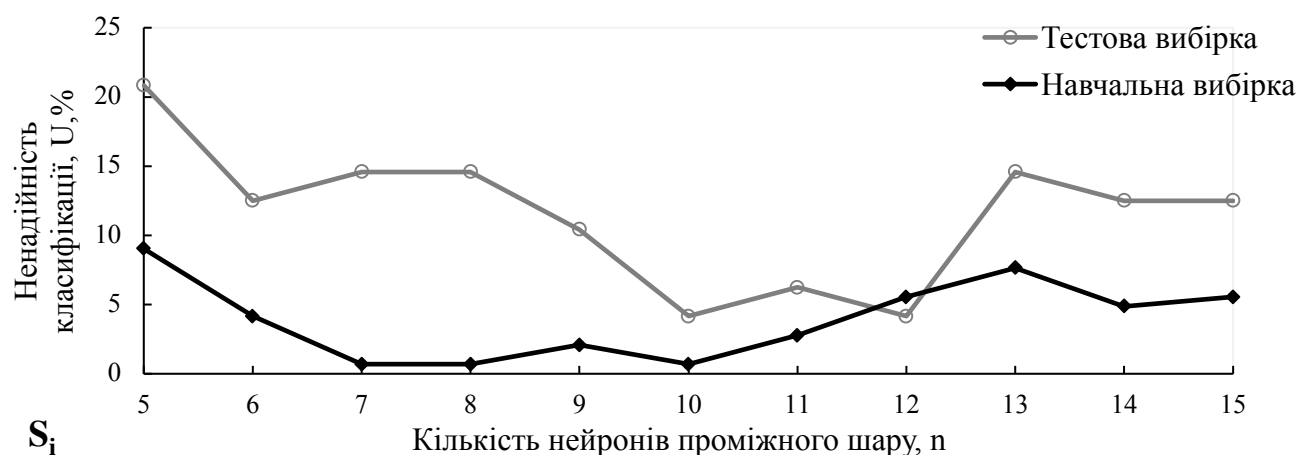


Рис. 4.11. Залежність ненадійності класифікації зразків за параметрами  $S_i$  від кількості нейронів прихованого шару FFNN

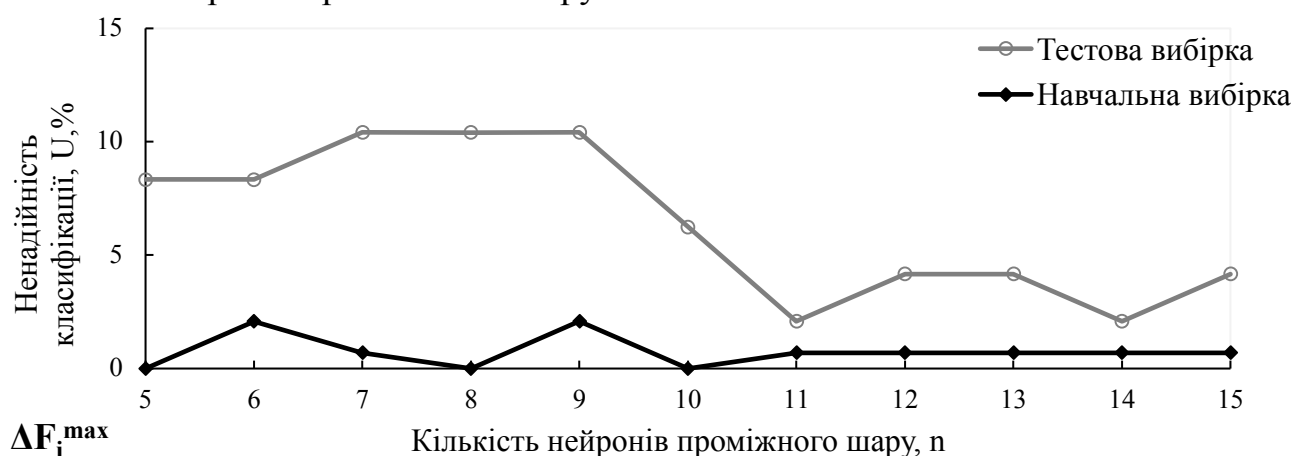


Рис. 4.12. Залежність ненадійності класифікації зразків за параметрами  $\Delta F_i^{\max}$  від кількості нейронів прихованого шару FFNN

Найвища точність класифікації ковбас ( $R=97,9\%$ ) отримана для мережі прямого поширення з 11 нейронами в прихованому шарі та  $\Delta F_i^{\max}$  вхідними векторами. FFNN з 14 та 11 нейронами в проміжному шарі має однакову точність прогнозування зразків тестової вибірки з мережею, однак для мережі з 14 нейронами вище значення MSE, що вказує на меншу стабільність роботи мережі.

Мережа прямого поширення сигналу, що складається з  $S_i$  векторів вхідного шару та 10 нейронів проміжному шару має також високу надійність класифікації тестової вибірки,  $R(S_i) = 95,8\%$ .

Таблиця 4.9

Результати прогнозування 4 класів ковбас з використанням FFNN мережі та параметрів електронного носа

Вхідні вектори мережі	n	$U_L, \%$	$U_T, \%$	MSE
$S_i$	10	0,7	4,2	0,013
$\Delta F_i^{\max}$	11; 14	0,7	2,1	0,002; 0,032

#### 4.3.5. Порівняльний аналіз ефективності алгоритмів нейронних мереж для багатокласової класифікації даних п'єзоелектронного носа та виявлення фальсифікації ковбас

В роботі використовували нейронні мережі з навчанням для класифікації даних електронного носа та виявлення фальсифікації ковбасних виробів, що склалися з чотирьох шарів. Вхідний шар мереж представляє собою сім векторів параметрів, вилучених з відгуків електронного носа. Вихідний шар складається з чотирьох нейронів, що відповідає кількості класів зразків. Однак, проміжні або приховані шари суттєво відрізняються за архітектурою, функціями активації нейронів, алгоритмами навчання (табл. 4.10).

Структура даних суттєво впливає на продуктивність алгоритмів [93; 366] (табл. 4.7–4.8), тому як вхідні вектори використовували різні параметри електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ), а також визначали оптимальний формат векторів з використанням методів попереднього оброблення даних (нормалізації, автошкалування, МГК). Площі під кривими одиничних сенсорів ( $S_i$ ) є інтегральними параметрами, одновимірний аналіз векторів вказує на нормальний розподіл даних (розподіл Гауса) за критеріями Колмогорова-Смірнова та Шапіро-Франція на відміну від параметрів ефективності сорбції ( $\Delta F_i^{\max}$ ). Дані  $\Delta F_i^{\max}$  мають несиметричний по відношенню до середнього значення розподіл ознаки або містять значення, що вибиваються із загальної картини. Однак для нейронних мереж, як непараметричних методів, розподіл даних, відмінний від нормального не є критичним.



Робастність та надійність алгоритмів нейронних мереж до варіювання значень в середині класу та можливих викидів оцінювали за рахунок аналізу вибірки зразків різної якості, залишаючи нетипові зразки з загальною кількістю мікроорганізмів за межами норми. Стійкість алгоритмів є необхідним критерієм, так як газова фаза зразків змінюється за зміни якості вихідної сировини, параметрів технологічного процесу, а також в процесі зберігання, що підтвердили хроматографічні дослідження (п. 4.2).

Під навчанням нейронних мереж розуміється параметрична оптимізація для забезпечення їх ефективності. Оптимальний об'єм навчальної та тестової вибірок для параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $\Delta F_i^{\max}$ ) складав 75 % та 25 %, відповідно, який знайдений з використанням PNN мережі та використовувався для всіх типів нейронних мереж.

Під час навчання нейронної мережі PNN проводили пошук оптимального ступеня згладжування ( $\sigma$ ) експоненціальної функції активації для визначення границі розділення розподілень 4 класів зразків ковбасних виробів. До переваг PNN мережі можна віднести просту архітектуру та швидке навчання. Однак, мережа потребує багато пам'яті та може повільно працювати під час обробки великих масивів даних, так як кількість нейронів проміжного шару дорівнює кількості зразків.

У випадку LVQ-мережі обирали алгоритм навчання: LVQ1 показав себе більш робастним та точнішим в порівнянні з LVQ2.1. Також визначали оптимальну кількість нейронів прихованого шару, коефіцієнт швидкості навчання ( $\alpha(t)$ ) та кількість ітерацій ( $t$ ), так як для ітераційних алгоритмів необхідно задавати умови припинення навчання для уникнення ефекту перенавчання мережі. До переваг LVQ-мережі можна віднести можливість налаштування узагальнення зразків під час багатокласової класифікації, з недоліків – необхідність оптимізації більшої кількості параметрів та триваліший час навчання в порівнянні з іншими мережами.

FFNN є добре досліджений алгоритм, тому функцію активації та алгоритм навчання Левенберга-Марквардта зворотного розповсюдження не змінювали, а оптимізували архітектору мережі, визначивши кількість нейронів прихованого шару. До переваг FFNN можна віднести швидке навчання, стабільність навчання

мережі за рахунок використання векторів перевірки, з недоліків – можливі випадки паралічу мережі в результаті неправильної корекції вагів нейронів, а також потрапляння в локальні мінімуми.

Таблиця 4.10

Порівняльний аналіз оптимізованих нейронних мереж для ідентифікації 4 класів ковбас з використанням параметрів п'єзoeлектронного нося

Тип нейронної мережі	Функції активації	Обробка даних	Параметри та алгоритми	U <sub>T</sub> , %	R, %
<b>S<sub>i</sub></b>					
PNN	Радіально-базисна, конкуруюча	Вихідні дані	$\sigma=3,6-54,0$	4,2	95,8
LVQ	Конкуруюча, лінійна	Масштабування	LVQ1, n= 14, t=100, $\alpha(t)=0,1$	10,4	89,6
FFNN	Гіперболічна тангенціальна сигмоїдальна, лінійна	Нормалізація	n=10	4,2	95,8
<b><math>\Delta F_i^{\max}</math></b>					
PNN	Радіально-базисна, конкуруюча	Вихідні дані	$\sigma=0,2-1,0$	0	100
LVQ	Конкуруюча, лінійна	Масштабування	LVQ1, n= 14, t=100, $\alpha(t)=0,08$	2,1	97,9
FFNN	Гіперболічна тангенціальна сигмоїдальна, лінійна	Нормалізація	n=11	2,1	97,9

Також потрібно зазначити, що для PNN мережі вектори даних електронного нося не потребують попереднього оброблення, зміна формату параметрів сенсорів с перехресною чутливістю знижує їх інформативність та дискримінаційну здатність мережі. В той час як LVQ-мережа, як метричний алгоритм класифікації, потребує попереднього масштабування даних (z-score). В алгоритм FFNN процедура нормалізації даних включена за налаштуванням для її стабілізації та запобігання насичення сигмоїдальною функцією активації, отримання ознак в найкращому для алгоритму форматі, а саме в діапазоні [-1, 1].

Отже, ефективність нейронних мереж під час прогнозування 4 класів ковбасних виробів з використанням  $S_i$  векторів електронного носа знижується в такому порядку:  $PNN \approx FFNN > LVQ$ . У випадку використання  $\Delta F_i^{\max}$  параметрів як вхідних векторів нейронних мереж надійність класифікації тестової вибірки знижується в наступному порядку:  $PNN > FFNN \approx LVQ$ .

Результати порівняння надійності нейронних мереж для багатокласової класифікації складних харчових систем мінливого складу газової фази з використанням даних перехресно-чутливих сенсорів дозволяють рекомендувати PNN мережу як найбільш простий та робастний алгоритм, а також параметри ефективності сорбції  $\Delta F_i^{\max}$  як вхідні вектори нейронної мережі, що мають більшу інформативність для ідентифікації зразків. Оптимізовані параметри навчання нейронних мереж наведені в табл. 4.10.

#### **4.4. Моделювання регресійних моделей для прогнозування загального мікробного числа ковбасних виробів**

Визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів (показника КМАФАнМ, КУО/г) ковбасних виробів за стандартом [250] є тривалим (понад 72 год.), трудомістким та суб'єктивним аналізом, що потребує багатоетапної підготовки проби та поживного середовища. Нові підходи до розроблення моделей визначення мікробіологічного псування м'ясних та ковбасних виробів ставлять за мету прискорення визначення кількості мікроорганізмів псування або патогенів харчового походження протягом їх розмноження за певних умов за рахунок вимірювання оптичної густини, імпедансу та провідності, біolumінесценції, ферментативної активності, кількості летких сполук [283]. Активно використовують хімічні сенсорні системи для виявлення та кількісної оцінки вмісту летких сполук, продукуємих мікроорганізмами під час псування харчових продуктів [4; 44; 384; 385; 401; 402].

Найчастіше з псуванням м'ясних продуктів та погіршенням органолептичних властивостей асоціюють метаболізм вільних амінокислот псевдомонадами та відповідно збільшення концентрації амоніаку, що активізує утворення інших

продуктів метаболізму амінокислот – амінів, індолу, скатолу та сульфідів, що призводить до появи характерного неприємного запаху та збільшення значення рН [283]. Запахи, що утворюються під час мікробіологічного псування м'ясних продуктів описують як слабкий молочний, або жирний, сирний за  $10^7$  КУО/см<sup>2</sup>, збільшення вмісту мікроорганізмів та вичерпання запасів глюкози, та інших низькомолекулярних сполук призводить до появи більш характерних запахів, а саме нудотно-солодкого запаху розпаду біля  $10^8$  КУО/см<sup>2</sup>, гнильного за  $10^9$  КУО/см<sup>2</sup> [283]. Саме дві останні стадії розмноження бактерій розпізнаються та описуються споживачем як безсумнівно органолептичне псування, однак такі значення мікробіологічного показника далеко за межами норм стандарту (не більше ніж  $1,0 \dots 5,0 \times 10^3$  КУО/г) [240].

Отже, основним завданням було побудувати ефективні регресійні моделі визначення мікробіологічного показника КМАФАнМ ковбасних виробів різного складу за вмістом летких метаболітів із використанням електронного носа та методу проекції на латентні структури, оцінити придатність моделей для прогнозування нових зразків.

Досліджували динаміку зміни мікробіологічного показника КМАФАнМ (загальної кількості мікроорганізмів) під час зберігання ковбасних виробів використовуючи арбітражну методику [386], для подальшої побудови калібрувальних моделей. На інтенсивність перебігу мікробіологічних процесів в ковбасних виробках впливають склад та властивості сировини, початкова контамінація ковбас мікроорганізмами та температура зберігання зразків. Відповідно до стандарту, кількість МАФАнМ в варених ковбасних виробках вищого та першого сортів допускається не більше  $1,0 \times 10^3$  КУО/г, в ковбасах третього сорту –  $5,0 \times 10^3$  КУО/г [240]. Результати, наведені в табл. 4.11, свідчать, що додавання соєвих компонентів пришвидшує мікробне псування виробів, що пов'язано з особливостями мікрофлори соєвих продуктів. Різке підвищення кількості КМАФАнМ спостерігалось на 60 год. зберігання зразків за температури  $20 \pm 2$  °С, особливо в ковбасах із СІ та зразках із 100% СІ. В табл. 4.11 сірим кольором виділено значення МАФАнМ за межами норм стандарту.

Таблиця 4.11

Динаміка зміни мікробіологічного показника ковбасних виробів

Зразки ковбаси	Тривалість зберігання зразків, год. × 12						
	1	2	3	4	5	6	7
	КМАФАнМ, КУО/г						
Вищий сорт	2,3×10 <sup>2</sup>	3,2×10 <sup>2</sup>	1,0×10 <sup>3</sup>	1,1×10 <sup>3</sup>	2,4×10 <sup>3</sup>	6,3×10 <sup>3</sup>	9,9×10 <sup>3</sup>
0 мас.% СІ							
10 мас.% СІ	2,7×10 <sup>2</sup>	3,2×10 <sup>2</sup>	1,0×10 <sup>3</sup>	1,5×10 <sup>3</sup>	1,3×10 <sup>4</sup>	1,4×10 <sup>4</sup>	2,2×10 <sup>4</sup>
20 мас.% СІ	5,0×10 <sup>2</sup>	5,7×10 <sup>2</sup>	1,5×10 <sup>3</sup>	2,0×10 <sup>3</sup>	1,4×10 <sup>4</sup>	1,6×10 <sup>4</sup>	2,8×10 <sup>4</sup>
30 мас.% СІ	1,5×10 <sup>2</sup>	3,0×10 <sup>2</sup>	1,5×10 <sup>3</sup>	2,0×10 <sup>3</sup>	1,6×10 <sup>4</sup>	2,1×10 <sup>4</sup>	4,8×10 <sup>4</sup>
100 мас.% СІ	3,2×10 <sup>2</sup>	5,5×10 <sup>2</sup>	3,3×10 <sup>2</sup>	5,6×10 <sup>2</sup>	1,3×10 <sup>4</sup>	4,5×10 <sup>4</sup>	7,5×10 <sup>4</sup>

Наявність БГКП та *Staphylococcus aureus* в 1 г проби не виявлено в усіх зразках, також відсутні сульфїтредукувальні клостридії в 0,01 г.

Так як завданням було ідентифікувати СІ в ковбасах будь-якої якості, зразки з мікробіологічними показниками за межами норм залишали в матриці даних для перевірки робастності алгоритмів.

Для побудови багатовимірних калібрувальних моделей та прогнозування нових значень використовували метод проєкції на латентні структури (PLSR), переваги якого наведені в п. 1.3.2. Однією з умов успішного використання PLS є лінійність даних. Однак  $Y$  (матриця відгуків, значень прогнозованого показника) може бути лінійною функцією від комбінації декількох нелінійних змінних  $X$  (матриці предикторів), тому нелінійна структура даних матриці предикторів може не стати проблемою під час побудови багатовимірної регресійної моделі.

Значення мікробіологічного показника розподілені асиметрично, тому застосовували логарифмічне перетворення вихідних даних для подальшого аналізу. Таким чином, під час побудови моделей використовували натуральний логарифм загального мікробного числа ковбас ( $\ln$  КМАФАнМ).

Будували прогностичні моделі для ковбасних виробів без додавання соєвих компонентів та із вмістом СІ в межах норм стандарту (10-20 мас. %), що пов'язано з різною мікрофлорою м'ясних та соєвих продуктів. Псування м'ясо-соєвих виробів характеризується більшою швидкістю зростання мікроорганізмів, що цілком

ймовірно пов'язано з синергетичною взаємодією різних штамів мікроорганізмів в ковбасному виробі [283]. Специфічні групи мікроорганізмів соєвих продуктів продукують більшу кількість метаболітів, накопичення яких також сприяє пришвидшенню псування як соєвих, так і м'ясних складових ковбасних виробів.

Для першому етапі побудови регресійної моделі для прогнозування загального мікробного числа ковбасних виробів в.с. (без додавання СІ) формували матрицю предикторів, які б суттєво корелювали з мікробіологічним показником, вилучали предиктори із значеннями коефіцієнтів кореляції нижче критичного значення коефіцієнта кореляції Пірсона для набору даних  $r_{36, 0,05} = 0,33$  (табл. 4.12).

Таким чином, з матриці предикторів вилучили неінформативний параметр  $\Delta F^{\max}$  PEG-2000. Найбільш сильно корелює з показником  $\ln$  КМАФАнМ параметри сенсорів з покриттями полівінілпіролідон, полідиетиленгліколь сукцинат та дициклогексано-18-краун-6, що проявляють високу чутливість до парів амінів та кислот [127; 290; 387], що продукують мікроорганізми під час псування ковбас. Потрібно зазначити, що одновимірний кореляційний аналіз є лише розвідувальним дослідженням, та результати можуть відрізнятися від взаємозв'язку X та Y змінних в просторі рахунків багатовимірної калібрувальної моделі.

Таблиця 4.12

Значення коефіцієнтів кореляції параметрів електронного носа з мікробіологічним показником КМАФАнМ ковбас в.с.

Параметри відгуків сенсорів	<i>r</i>	Параметри відгуків сенсорів	<i>r</i>
$\Delta F^{\max}$ PEGseb	-0,73	S PEGseb	-0,65
$\Delta F^{\max}$ PEGad	-0,67	S PEGad	-0,53
$\Delta F^{\max}$ DCG18k6	0,76	S DCG18k6	0,94
$\Delta F^{\max}$ TX-100	0,87	S TX-100	0,79
$\Delta F^{\max}$ PEG-2000	0,23	S PEG-2000	-0,67
$\Delta F^{\max}$ PDEGsuc	0,67	S PDEGsuc	-0,89
$\Delta F^{\max}$ PVP	-0,92	S PVP	-0,92

В багатовимірному регресійному аналізі завжди використовується надмірна кількість параметрів, що часто стає причиною побудови нестабільних моделей, непридатних для практичного застосування.

Важливо запропонувати оптимальну кількість предикторів, що містять інформацію про кількість продукуємих метаболітів, що в свою чергу має бути безпосередньо пов'язано із збільшенням загальної кількості мікроорганізмів протягом псування ковбас.

Три X-матриці були сформовані з вихідних параметрів електронного носа: площ кривих одиничних сенсорів та осі абсциси часу їх обмежуючих ( $S_i$ , Гц×с), максимальних змін частот коливання сенсорів за час вимірювання ( $\Delta F_i^{\max}$ , Гц). Параметр  $\Delta F_i^{\max}$  представляє максимальну ступінь реакції сенсора на пробу газової фази, в той час як  $S_i$  характеризує всю криву відгуку (стадію адсорбції та десорбції) та відображає особливості взаємодії летких сполук з плівкою сенсора та дифузію на поверхні протягом вимірювання.

Моделювали три регресійні моделі для порівняння інформативності X-матриць предикторів для прогнозування загального мікробного числа (Y):

- PLS1 з використанням семи параметрів  $S_i$  та шести  $\Delta F_i^{\max}$ ;
- PLS2 з сімома параметрами  $S_i$  електронного носа;
- PLS3 з використанням шести параметрів  $\Delta F_i^{\max}$ .

Матриці даних X та Y автошкалували ( $1/Sdev$ ) для отримання одиничної дисперсії всіх змінних та уникнення домінуючого впливу на модель через порядок величини. Об'єм навчальної вибірки для побудови PLSR моделей прогнозування ln КМАФАНМ ковбасних виробів в.с. (0 % CI) становив 24 зразка. Всі калібрувальні моделі перевіряли за допомогою перехресної перевірки з числом сегментів 12.

За результатами аналізу пояснювальної дисперсії обрано кількість значущих головних компонент (ГК) або факторів для кожної моделі: PLS1 – 1 ГК (62%, 95%), PLS2 – 1 ГК (65%, 95%), PLS3 – 3 ГК (89%, 94%), де в дужках зазначені відсоток X та Y дисперсій. Перші компоненти описують найбільші зміни значень в Y, тому є найбільш інформативними. Зазначимо, що додавання надлишкових компонент поліпшує точність калібрувальних моделей PLS1 та PLS2, однак ГК2 описує тільки 1% варіації Y в обох випадках. Для майбутнього прогнозування більш важливим є отримання робастних моделей, що описують системні зміни в даних. Проблема збалансованого опису даних також розглядається в роботах А. Хоскюлдссона, який

запропонував концепцію моделювання – Н-принцип, згідно якого поліпшення точності моделювання спричиняє погіршення точності прогнозування [388].

Для обраної кількості ГК розраховуються значення регресійних коефіцієнтів ( $\hat{b}_0$  та  $\hat{b}$ ), що будуть використовуватися в рівнянні прогнозування показника  $\ln \text{КМАФАнМ}$ :

$$\hat{y} = 1\hat{b}_0 + X\hat{b} \quad (4.21)$$

Регресійні коефіцієнти підсумовують взаємозв'язки між усіма предикторами  $X$  та відкликом  $Y$ , надають інформацію про вагомість вкладу кожної  $X$ -змінної в регресійну модель, найбільш значущі змінні на гістограмах виділені смугами (рис. 8.1А, додаток 8). У випадку PLS3 підсумовуються взаємозв'язки між предикторами та відкликом для трьох факторів разом. Зважені регресійні коефіцієнти ( $B_w$ ) враховують ваги, що застосовувалися до предикторів, в даному випадку  $1/SDev$  (автошкалування).

Найбільш вагомі коефіцієнти для всіх моделей є параметри сенсорів з покриттями дициклогексано-18-краун-6 та тритон X-100 (позитивна кореляція з показником  $\ln \text{КМАФАнМ}$ ), а також полівінілпіролідон та полідиетиленгліколь сукцинат (від'ємна кореляція з показником  $\ln \text{КМАФАнМ}$ ). Зважені регресійні коефіцієнти PLS1 мають майже однаковий вплив на модель, PLS2 та PLS3 містять домінуючі предиктори, однак перерахунок моделей без менш значущих параметрів непотрібен. На графіках кореляції навантажень  $X$  та  $Y$  виділені предиктори з вагомими регресійними коефіцієнтами (рис. 8.2А, додаток 8). Представлені дані наочно показують, що всі предиктори є значущі для моделей, так як знаходяться між двома колами та далеко від центру, а також сильно корелюють з першою ГК (Фактор-1).

Точність калібрування та перехресної перевірки (крос-валідації) прийнято характеризувати значеннями середньоквадратичних помилок ( $RMSE_{cal}$  та  $RMSE_{val}$ ). Відповідно, чим менше  $RMSE_{cal}$  та  $RMSE_{val}$ , тим точніше описуються дані. Крім того, якість калібрування та перехресної перевірки характеризується квадратами коефіцієнтів кореляції  $R^2_{cal}$  та  $R^2_{val}$ , які розраховуються в масштабі від нуля до одиниці, де нуль вказує на відсутність кореляції, а одиниця відображає відмінну лінійну кореляцію.



На практиці регресійні моделі часто переоцінюють, точність опису калібрувальних даних буває значно краще, ніж точність прогнозування. Таким чином, точність моделювання (RMSE cal) та прогнозування (RMSEP) потрібно завжди розглядати разом.

Отримані прогностичні моделі оцінювали за тестовим набором з 12 нових зразків. RMSEP є середньоквадратичною помилкою прогнозування тестових зразків (4.22). Значення ln КМАФАНМ в процесі зберігання ковбас в.с. змінювалися в межах від 5,44 до 9,20, таким чином відносна похибка RMSEP розраховується як відношення максимального та мінімального значення ln КМАФАНМ до RMSEP моделі.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (4.22)$$

де  $y_i$  та  $\hat{y}_i$  – вихідні та прогнозовані значення ln КМАФАНМ, відповідно;

$N$  – кількість тестових зразків.

Значення RMSE cal, RMSE val та RMSEP в програмі виражається в вихідних одиницях  $Y$ , тобто в одиницях ln КМАФАНМ.

Арбітражний метод визначення загального числа мікробів в 1 г продукту не має метрологічних характеристик [250]. За кінцевий результат підрахунку кількості КМАФАНМ (КУО/г) приймають середнє арифметичне значення результатів двох розведень різної маси, таким чином точність аналізу залежить лише від кваліфікації та уважності аналітика.

Для надання метрологічних характеристик нового методу розраховували також значення середньої відносної похибки прогнозування ln КМАФАНМ зразків тестової вибірки. Порівнювали точність апроксимації трьох калібрувальних моделей та придатність їх для прогнозування (табл. 4.13).

Перевірка надійності моделей для прогнозування загального мікробного числа базується на визначенні схожості нового зразка до калібрувальних зразків. На графіках (рис. 8.3А, додаток 8) прогнозоване значення – це червона горизонтальна лінія з червоною вертикальною лінією RMSEP, а синій прямокутник – відхилення кожного зразка. Відхилення вказує наскільки надійними є прогнозовані результати,

оскільки враховує залишок та коефіцієнт впливу спостереження відносно калібрувальних даних.

Таблиця 4.13

Точність моделювання регресійних моделей та прогнозування  $\ln$  КМАФАнМ

Статистичні параметри та метрологічні характеристики методу	PLS1	PLS2	PLS3
<i>Точність регресійних моделей</i>			
RMSE cal	0,31	0,31	0,35
RMSE val	0,34	0,34	0,44
$R^2$ cal	0,95	0,95	0,94
$R^2$ val	0,94	0,94	0,90
<i>Точність прогнозування нових зразків</i>			
RMSEP	0,19	0,12	0,39
Відносна похибка RMSEP, %	2,0...3,5	1,3...2,3	4,2...7,2
Відносна похибка вимірювання, %	2,1	1,4	4,5

Встановлено, що PLS1 та PLS2 регресійні моделі достатньо точно прогнозують загальне мікробне число  $\ln$  КМАФАнМ (табл. 4.13, рис. 8.3А, додаток 8). Велика похибка моделювання PLS3 та прогнозування нових зразків вказує на те, що параметри  $\Delta F_i^{\max}$  містять недостатньо інформації про зміну газової фази в процесі псування ковбас. Додавання  $\Delta F_i^{\max}$  параметрів до предикторів  $S_i$  призводить до незначного погіршення точності прогнозування моделі (PLS1). Однак під час моделювання рекомендують використовувати найменшу оптимальну кількість змінних для уникнення нестабільності предикторів [388].

Як видно з графіків прогнозування, найменша помилка RMSEP для регресійної моделі PLS2 за зміни  $\ln$  КМАФАнМ в межах від 5,44 до 9,20 (рис. 8.3А, додаток 8). Значення нових зразків збігаються з калібрувальним набором в межах розрахованого відхилення. Більша дисперсія калібрувальних даних для А33, А34 та А43 тестових зразків пояснюється мінливістю газової фази зразків на межі норми показника КМАФАнМ  $=1,0...1,1 \times 10^3$  КУО/г, що не становить проблеми для практичного використання методики.

Для розрахування метрологічних характеристик методу в одиницях КУО/г показника КМАФАнМ ковбасних виробів застосовували потенціювання прогнозованих значень тестового набору зразків.

Регресійна модель, побудована з використанням параметрів  $S_i$  електронного носа та методу проекції на латентні структури, дозволяє зробити надійний прогноз мікробіологічного показника КМАФАнМ та оцінити безпечність ковбасного виробу в.с. з відносною похибкою вимірювання 11,6 % для зразків з кількістю мікроорганізмів в межах норми стандарту [240].

На основі наведеного вище дослідження, використовували  $S_i$  параметри сенсорів як  $X$ -змінні для побудови моделі прогнозування  $\ln$  КМАФАнМ ковбасних виробів із вмістом соєвого ізоляту (10-20 мас. %). Одновимірний кореляційний аналіз застосовували для формування матриці предикторів, що суттєво корелюють із прогнозованим мікробіологічним показником. З  $X$ -матриці предикторів вилучили параметр  $S_{PVP}$ , значення якого нижче критичного значення коефіцієнта кореляції Пірсона для набору даних  $r_{72, 0,05} = 0,23$  (табл. 4.14).

Таблиця 4.14

Значення коефіцієнтів кореляції параметрів електронного носа з мікробіологічним показником КМАФАнМ ковбас з СІ

Параметри відгуків сенсорів	$r$	Параметри відгуків сенсорів	$r$
S PEGseb	-0,68	S PEG-2000	0,85
S PEGad	-0,55	S PDEGsuc	0,75
S DCG18k6	0,61	$S_{PVP}$	-0,06
S TX-100	0,63		

Необхідність будування різних прогностичних моделей для м'ясо-соєвих та м'ясних зразків підтверджують результати кореляційного аналізу (табл. 4.15). Для м'ясо-соєвих виробів характерна висока ступінь кореляції показника  $\ln$  КМАФАнМ з параметрами сенсорів з покриттями поліетиленгліколь 2000 та полідиетиленгліколь сукцинат, в той час як для м'ясних ковбас в.с. найбільш значущі параметри сенсорів з покриттями полівінілпіролідон та дициклогексано-18-краун-6, а параметр сенсора поліетиленгліколь 2000 навіть вилучили з матриці предикторів у зв'язку з відсутністю лінійної залежності між змінними.

Навчальна вибірка для побудови калібрувальної моделі складалася з 54 зразків, тобто 27 зразків кожного типу ковбас із вмістом 10 та 20 мас. % СІ. Калібрувальну модель перевіряли за допомогою повної перехресної перевірки з

числом сегментів 54 (leave-one-out). Матриці даних X та Y автошкалували ( $1/Sdev$ ) для отримання одиничної дисперсії всіх змінних. Оцінювали прогностичні можливості побудованої регресійної моделі за тестовим набором з 18 нових зразків.

Для PLS моделі прогнозування ковбасних виробів із СІ використовували 2 ГК з 75% X та 91% Y пояснювальними дисперсіями. Обрано мінімальну кількість факторів, що описують максимальний відсоток Y дисперсії.

Представлені дані на графіку рахунків наочно показують (рис. 4.13) наскільки різні за складом газової фази є зразки В (10 мас. % СІ) та С (20 мас. % СІ). Зразки з загальним мікробним числом в межах норми стандарту (рис. 4.13, 1) розподіляються на дві групи. В процесі мікробіологічного псування ковбаси В та С стають більш схожі за складом летких сполук (рис. 4.13, 2, показник КМАФАнМ за межами норми), однак розташування точок на графіку рахунків вказує на різний характер перебігу мікробіологічного псування ковбас (нелінійність зразків В). ГК1 описує процес мікробіологічного псування, в той час як ГК2 описує різницю між зразками із 10 мас. % та 20 мас. % СІ. Спираючись на дані, що складаються з двох груп зразків, може бути складно побудувати загальну прогностичну модель. В такому випадку модель стає узагальненою, вона може визначити, наприклад, до якої групи відноситься новий зразок, але точність всередині групи може бути низькою.

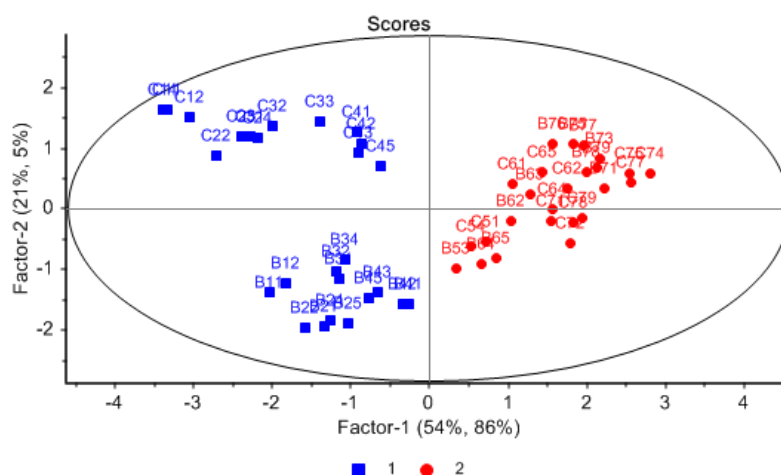


Рис. 4.13. Графік рахунків PLS моделі прогнозування  $\ln$  КМАФАнМ ковбас із СІ

Рівняння прогнозування показника  $\ln$  КМАФАнМ для м'ясо-соевих ковбасних виробів з урахуванням двох ГК має вигляд:

$$\hat{y} = 1 \cdot (-1,9832) + X\hat{b} \quad (4.23)$$

де  $1$  – одинична матриця,  $X$  – матриця предикторів (параметрів електронного носа),  $\hat{b}$  – вектор зважених регресійних коефіцієнтів, значення яких наведено в табл. 4.15.

Встановлено, що найбільш вагомими для моделі є параметри сенсорів з покриттями поліетиленгліколь адипінат та поліетиленгліколь себацинат (від’ємна кореляція з показником  $\ln$  КМАФАНМ), поліетиленгліколь 2000 та полідиетиленгліколь сукцинат (позитивна кореляція з показником  $\ln$  КМАФАНМ), що проявляють високу масову чутливість до парів спиртів, альдегідів, кислот та амінів [289; 290; 387], метаболітів мікроорганізмів псування, а також специфічних мікроорганізмів соєвих продуктів. М’ясо-соєві вироби характеризуються більшою швидкістю зростання кількості мікроорганізмів псування та їх метаболічною активністю.

Таблиця 4.15

Значення зважених регресійних коефіцієнтів PLS моделі прогнозування мікробіологічного псування м’ясо-соєвих ковбас

Параметри електронного носа	$b$	Параметри електронного носа	$b$
<b>S PEGseb</b>	<b>-0,2140</b>	S TX-100	0,0945
<b>S PEGad</b>	<b>-0,2883</b>	<b>S PEG-2000</b>	<b>0,2645</b>
S DCG18k6	0,1114	<b>S PDEGsuc</b>	<b>0,3563</b>

Результати оцінки моделювання регресійної моделі та її прогностичних можливостей наведено в табл. 4.16. Для двох ГК величина RMSEP складала 0,41 за зміни  $\ln$  КМАФАНМ в межах від 5,60 до 10,24, що дає середню відносну помилку біля 5%. На графіку порівняння прогнозованих та вихідних значень  $Y$  кореляція становить 0,97 та дані лежать близько до регресійної прямої, що підтверджує хорошу точність моделі.

Результати перевірки надійності PLS моделі для прогнозування загального мікробного числа 18 нових зразків ковбасних виробів з 10 мас. % СІ (В) та 20 мас. % СІ (С) наведені на рис. 8.4А в додатку 8. Зразки В72 та С 73 можуть бути викидами, так як прогнозовані значення занадто великі для моделі. Показник КМАФАНМ зазначених зразків дорівнює  $2,2 \times 10^4$  та  $2,8 \times 10^4$  КУО/г відповідно, що є далеко за межами норми відповідно стандарту, отже, використання методики для прогнозування таких зразків на практиці малоцікаво. Зразок В54 має занадто низьке

прогнозоване значення для моделі, однак не відрізняється від зразків калібрувального набору, що може вказувати на недостатню калібрувальну вибірку зразків з показником КМАФАнМ на межі норми.

Таблиця 4.16

Точність моделювання регресійної моделі та прогнозування ln КМАФАнМ м'ясо-соевих ковбас

Статистичні параметри та метрологічні характеристики методу	PLS
<i>Точність моделювання</i>	
RMSE cal	0,49
RMSE val	0,52
R <sup>2</sup> cal	0,92
R <sup>2</sup> val	0,91
<i>Оцінка моделі за новими зразками</i>	
RMSEP	0,41
Відносна похибка RMSEP, %	4,0...7,4
Відносна похибка вимірювання, %	2,8

Для розрахування метрологічних характеристик методу в одиницях КУО/г показника КМАФАнМ м'ясо-соевих ковбасних виробів застосовували потенціювання прогнозованих значень тестового набору зразків (табл. 4.17).

Отже, побудована регресійна модель, незважаючи на неоднорідність вибірки та відмінності газової фази двох груп м'ясо-соевих ковбас (10-20% мас. СІ), є достатньо надійною для прогнозування мікробіологічного показника зразків з відносною похибкою 11,7% за КМАФАнМ не більше ніж  $2,5 \times 10^3$  КУО/г. Точність референтного методу варіюється в межах від 12 до 37 % ( $p=0,95$ ) [386].

Розроблені методики визначення показника КМАФАнМ ковбасних виробів із використанням оптимізованих матриць параметрів площ кривих одичних сенсорів електронного носа ( $S_i$ ) в поєднанні з методом проєкції на латентні структури (PLS) з відносною похибкою прогнозування менше 12%, що є достатньою точністю в порівнянні з арбітражним методом. Пропоновані методи є правильними порівняно із стандартним методом за t-критерієм Стюдента (табл. 4.17), результати визначення показника КМАФАнМ в ковбасних виробах різного складу та терміну зберігання з використанням референтного та пропонованих альтернативних методів наведені в табл. 8.1А додатку 8. Впровадження нових методик дозволить суттєво зменшити тривалість аналізу та знизити собівартість, уникнути суб'єктивності оцінки результатів.

Таблиця 4.17

Порівняння метрологічних характеристик референтного та пропонованого альтернативного (на основі параметрів  $S_i$  електронного носа та PLS регресії) методів визначення показника КМАФАнМ

Значення КМАФАнМ, КУО/г	Відносна похибка вимірювання, %	
	Стандартний метод	Пропонований експрес-метод
Варена ковбаса в.с.		
від $2,3 \times 10^2$ до $9,9 \times 10^3$	12–37	10,0
<b>не більше ніж <math>1,0 \times 10^3</math></b>		<b>11,6</b>
$1,1 \times 10^3$ та більше		8,4
Правильність альтернативного методу, t-критерій = 0,11 (2,08)		
М'ясо-сосіс ковбаси (1-3 сортів)		
від $2,7 \times 10^2$ до $2,8 \times 10^4$	12–37	19,7
<b>не більше ніж <math>2,5 \times 10^3</math></b>		<b>11,7</b>
$2,6 \times 10^3$ та більше		29,8
Правильність альтернативного методу, t-критерій = 0,02 (2,04)		

в дужках зазначені критичні значення t-критерію Стьюдента ( $p = 0,05$ ).

#### 4.5. Розроблення схеми інтелектуального аналізу хімічних образів електронного носа для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу

Використання інтелектуальної системи розпізнавання образів запахів, а саме мультисенсорної системи в поєднанні з машинним навчанням, дозволяє провести комплексну оцінку об'єкта: ідентифікувати зразки та оцінити їх безпечність за одне вимірювання.

Надмірність масиву даних електронного носа усувається за рахунок вилучення інформативних параметрів з вихідних відгуків сенсорів відповідно до задачі аналізу, параметричної оптимізації алгоритмів обробки багатовимірних даних під час їх синтезу. За відсутності інформації про взаємозв'язок параметрів з необхідними властивостями об'єкта пошук оптимальних параметрів проводили експериментальним шляхом, ітераційно оптимізуючи алгоритми для кращого описання даних. Для розв'язання задач якісного аналізу (багатокласової класифікації ковбас, ідентифікації, дискримінації ковбас різного складу) та кількісного аналізу (визначення показника загального мікробного числа) запропоновано схему інтелектуального аналізу даних електронного носа, що узагальнює проведені вище дослідження (рис. 4.14).

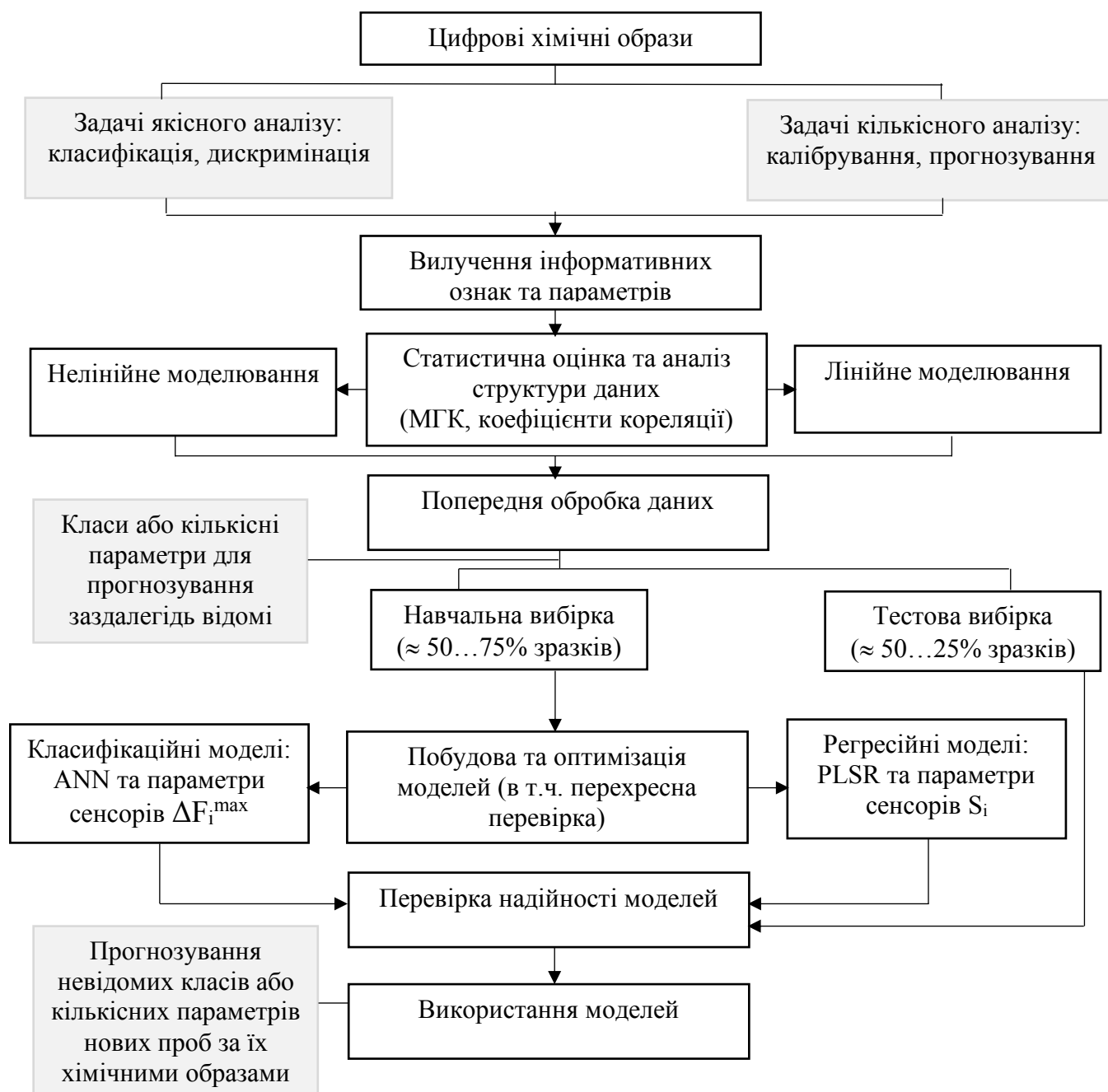


Рис. 4.14. Схема інтелектуального аналізу хімічних образів мультисенсорної системи для класифікації зразків (ідентифікації, виявлення фальсифікації) та визначення кількісних параметрів (кількості мікроорганізмів, вмісту пероксидних сполук, вмісту замітника)

Використання наведеної схеми дозволяє з одного багатовимірного відклику електронного носу оцінити автентичність зразків, виявити фальсифікацію та прогнозувати безпечність харчового продукту. Аналітичний контроль ковбасних виробів може бути ефективно проведений з використанням запропонованих класифікаційних та регресійних моделей (див. п. 4.3, п. 4.4).



#### 4.6. Висновки до розділу 4

Запропоновано алгоритм формування та розпізнавання візуальних образів запахів, що дозволяє візуалізувати та оптимізувати структуру даних перехресно-чутливих сенсорів та знизити розмірність матриці даних. Розроблений спосіб оцінки автентичності ковбасних виробів на основі геометричних параметрів (коефіцієнта зірчастості та периметра) дає змогу з високою надійністю дискримінувати сорти ковбас та є нечутливим до варіювання кількісних змін газової фази під час зберігання продукції.

Результати порівняння хроматографічних та сенсорних візуальних образів під час оцінки автентичності ковбас різного складу свідчать про значні зміни складу РГФ за заміни м'ясної сировини на СІ вже на рівні 10 мас. % за математичними параметрами подібності. Хроматографічні дослідження РГФ підтвердили результати електронного носа про суттєву зміну якісного та кількісного складу летких сполук ковбас під час їх зберігання. Рекомендовано для пошук спільних ознак зразків різної якості використовувати методи машинного навчання під час розроблення робастної методики оцінки автентичності та визначення вмісту СІ в ковбасних виробках.

Надані рекомендації з синтезу нейронних мереж різної архітектури, алгоритмів навчання та функцій активації нейронів, оптимізовані параметри навчання та обрані оптимальні процедури попередньої обробки параметрів електронного носа як вхідних векторів нейронних мереж для вирішення задачі класифікації даних. Дослідження надійності нейронних мереж та інформативності параметрів електронного носа дозволили рекомендувати PNN мережу як найбільш простий та робастний алгоритм в порівнянні з FFNN та LVQ мережами та параметри  $\Delta F_i^{\max}$ , що містять інформативні дискримінаційні ознаки зразків.

Розроблено спосіб експресного визначення вмісту соєвого замінильника в ковбасних виробках із використанням параметрів максимальних сигналів сенсорів електронного носа та імовірнісної нейронної мережі з 100% точністю прогнозування зразків. Розроблено методики визначення показника КМАФАНМ (КУО/г) ковбасних виробів із використанням оптимізованих матриць параметрів площ кривих одичних сенсорів електронного носа в поєднанні з методом проекції на латентні структури з відносною похибкою прогнозування менше 12%.

Запропоновано методику інтелектуального аналізу багатовимірних даних п'єзоелектронного носа для одночасної ідентифікації, виявлення фальсифікації та оцінки безпечності ковбасних виробів.

## **РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА СПОСОБІВ ОЦІНКИ ЯКОСТІ ОЛІЙ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ МАСИВУ П'ЄЗОСЕНСОРІВ ТА АЛГОРИТМІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ**

Інтелектуальний аналіз даних (або виявлення знань в базах даних) електронного носа починається з вилучення похідних ознак або набору параметрів (feature extraction) з відгуків сенсорів. Отримані параметри повинні мати фізико-хімічний та кількісний взаємозв'язок з необхідними властивостями об'єкта. Обробка матриці інформативних та статистично надійних параметрів сенсорів дасть змогу побудувати точну та стабільну калібрувальну модель.

Даний розділ присвячено аналізу існуючих та розробленню нових підходів до вилучення похідних ознак з вихідних динамічних відгуків сенсорів з метою оцінки кількісних змін різних фракцій запаху зразка. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- оцінити ефективність запропонованих параметрів для побудови калібрувальних моделей та прогнозування необхідних властивостей та характеристик проб;
- розробити спосіб визначення пероксидного числа олій за інформативними параметрами електронного носа в поєднанні з методом проекції на латентні структури;
- обґрунтувати та порівняти отримані результати п'єзокварцового мікрозважування з результатами динамічного парофазного газохроматографічного аналізу зразків олій.

### **5.1. Математичні моделі для відтворення відгуків сенсорів та підходи до вилучення інформативних параметрів**

Форма відгуків п'єзокварцових сенсорів залежить від умов та режимів аналізу летких сполук, що описано в п. 4.3. Зазвичай відгук сенсора електронного носа має форму піка, який рідко є ідеальним аналітичним піком Гауса, а здебільшого має асиметричну форму (змінюється ширина зростаючої або спадної частини піка, гостровершинність). Кінетика відгуків сенсорів та, відповідно, форма кривих надає

інформацію про ступінчасту зміну концентрації різних фракцій запаху відповідно до їх вилучення.

Під час аналізу олій з метою оцінки ступеня їх окиснення застосовували динамічну екстракцію для вилучення більшої кількості летких сполук в широкому діапазоні леткості. Так як дослідження свідчать про те, що під час окиснення олій зменшується масова частка вологи та легколетких сполук, яка в свіжих зразках становить 0,1–0,2 мас. %, та збільшується вміст ліпофільних летких сполук. Обґрунтування вибору способу пробовідбору та пробопідготовки, оптимізація умов аналізу олій наведено в п. 3.2.1.

Для детектування летких сполук олій використовували розроблений масив з восьми п'єзосенсорів з покриттями різної полярності та сорбційної активності відносно певних летких аналітів: поліетиленгліколь сукцинат (PEG suc – сенсор 1), поліетиленгліколь адипінат (PEG ad – сенсор 2), поліетиленгліколь себацинат (PEG seb – сенсор 3), Твін 80, або поліоксиетилен (20) сорбітанмоноолеат (Tween 80 – сенсор 4), Triton X-100, або поліетиленгліколь моно(тетраметилбутил) феніловий ефір (TX-100 – сенсор 5), дициклогексано-18-краун-6 (DCG18k6 – сенсор 6), триоктилфосфін оксид (ТОРО – сенсор 7), бджолиний віск (BW – сенсор 8).

Для оброблення вихідних відгуків та вилучення параметрів нами були розроблені програмні забезпечення «eNose Curve Parameters» та «Odor pattern recognition».

Запропоновано чотири підходи та алгоритми вилучення інформативних параметрів з: (I) вихідних цифрових сигналів одиничних сенсорів; (II) моделей сигналів, апроксимованих лог-нормальною функцією; (III) моделей сигналів, апроксимованих поліноміальною функцією; (IV) візуального образу запаху, побудованого з використанням скорочених вихідних відгуків масиву сенсорів [389; 393; 395].

Перша група складається з параметрів, розрахованих з вихідних сигналів, таких як: максимальна зміна частоти коливання  $j$ -го сенсора ( $\Delta F_j^{\max}$ , Гц); час досягнення максимального значення сигналу ( $\tau_{\max}$ , с) та час досягнення половини максимальної зміни частоти коливання сенсора на спадній частині відгуку ( $\tau_{1/2 \Delta F_j^{\max}}$ , с); площа під кривою сигналу  $i$ -го сенсора ( $S_i$ , Гц·с) та сумарна площа під кривими масиву сенсорів ( $\Sigma S$ , Гц·с), розраховані методами інтегрування;

коефіцієнт асиметрії ( $K_{\text{skew}}$ ) та ексцесу ( $K_{\text{kurt}}$ ) піка, кривина кривої на заданому інтервалі часу вимірювання сигналу ( $k$ ) та радіус кривини кривої ( $R$ ), розраховані методами чисельного диференціювання. Ефективність використання перелічених параметрів для вирішення різних задач аналізу летких сполук описано в літературі [163; 171; 174; 176–179; 183].

Нами запропоновано також такі параметри як швидкість зміни сигналів на заданому інтервалі часу вимірювання ( $v$ , Гц/с) та відхилення від лінійності ( $L$ , Гц).

Більшість перелічених параметрів характеризують лише частину сигналу на заданому інтервалі часу вимірювання, що є актуальним під час аналізу фракцій запаху легколетких сполук з невеликими значеннями коефіцієнта розподілу за зростаючою частиною та вершиною піка кривої сенсора з полярним покриттям, а також для визначення вмісту груп сполук з середніми та великими значеннями коефіцієнтів розподілу, які характеризують процеси глибокого окиснення ліпідів олій за спадною частиною відгуку після точки перегину кривої.

Таким чином, одним із завдань є вибір оптимального набору параметрів, який містить інформацію про необхідну властивість об'єкта для побудови калібрувальної моделі з урахуванням їх впливу та кореляції між собою.

Друга та третя група параметрів складається з коефіцієнтів рівнянь моделей відгуків, апроксимованих поліноміальною та лог-нормальною функціями. Відповідні коефіцієнти на відміну від параметрів, вилучених з вихідного відгуку характеризують повний сигнал.

Результати підгонки математичних моделей до вихідних відгуків (рис. 5.1 та 5.2) наведено для двох сенсорів різних за полярністю, селективністю та кінетикою адсорбції покриттів. ТОРО – екстрагент та неіоногенна поверхнево-активна речовина, що характеризується високою гідрофобністю [390]. У зв'язку з низькою чутливістю покриття ТОРО до параметрів температури та вологості, сенсор проявляє високу стабільність в динамічних умовах аналізу та характеризується довшим часом адсорбційно-десорбційних процесів в порівнянні з іншими покриттями ( $BW > TOPO > PEGad \approx PEGsuc \approx \dots TX-100$ ).

$PEGsuc$  як найбільш полярна хроматографічна фаза серед покриттів масиву сенсорів (значення сумарної полярності за коефіцієнтами Мак-Рейнольдса – 3734),

характеризується високою сорбційною ємністю та масової чутливістю, швидкою реакцією в часі (акти адсорбції та десорбції), але потребує більшого часу для стабілізації дрейфу базової лінії в потоці.

Модель сигналу, апроксимованого лог-нормальною функцією визначається рівнянням (5.1) [391].

$$y(\tau) = \begin{cases} h \exp \left\{ -\ln 2 \left( \frac{\ln[1 + 2b(\tau - \tau_c)/\Delta]}{b} \right)^2 \right\}, & \frac{2b(\tau - \tau_c)}{\Delta} > -1 \\ 0, & \text{інакше} \end{cases} \quad (5.1)$$

де  $h$  – амплітуда сигналу, Гц;  $b$  – натуральний логарифм коефіцієнта асиметрії;  $\tau_c$  – центр, положення якого відповідає амплітуді сигналу, с;  $\Delta$  – ширина розподілу даних.

Апроксимацію вихідного сигналу здійснено симплекс-методом Нелдера – Міда з мінімізацією за ваговими сумами квадратів різниць (5.2) [185].

$$\chi^2(a) = \sum_{i=0}^{N-1} w_i [y_i - y(x_i|a)]^2 \quad (5.2)$$

де  $a$  – масив апроксимуючих параметрів,  $y_i$  – вихідний сигнал в точці  $x_i$ ;

$y(x_i | a)$  – апроксимуюча функція;

$w_i = 1/|y_i|$  – ваговий коефіцієнт, який нормує відхилення до значення сигналу в кожній точці. Оскільки вагові коефіцієнти виявляються найменшими за пікових значень сигналу та максимальними на «хвостах», то найбільш точно апроксимується сигнал на часових проміжках його зростання та спадання.

Отже, було вирішено зафіксувати амплітуду та центр сигналу, які розраховували за дискретним сигналом (відповідно  $\Delta F_j^{\max}$  та  $\tau_{\max}$ ), та здійснювати процедуру підгонки моделі за двома параметрами ( $b$  та  $\Delta$ ), що сприяло підвищенню точності апроксимації всієї кривої (рис. 5.1).

Лог-нормальна модель відповідає простому фізичному опису процесу вимірювання, використовуються чотири параметри з точним фізичним змістом. Модель відтворює характерні геометричні риси відгуків, але не так точно проходить через дискретні точки експериментальної кривої.

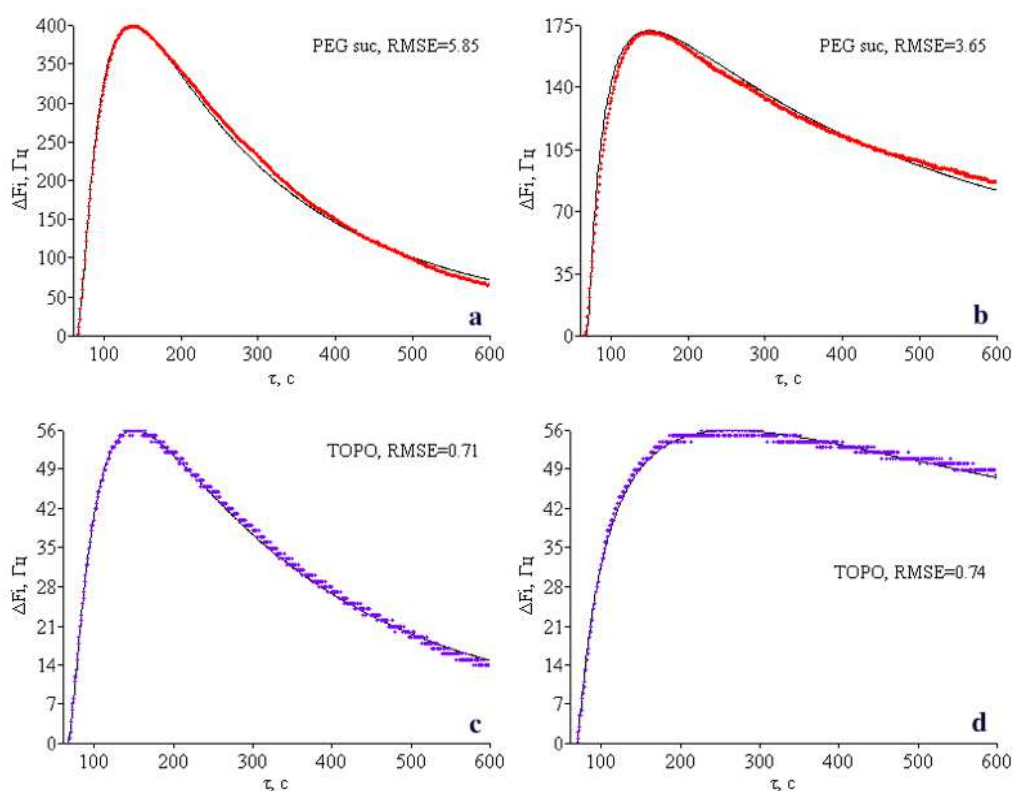


Рис. 5.1. Дискретні вихідні відгуки сенсорів (+++) та лог-нормальні моделі сигналів (—) для свіжих **a, c** та окиснених **b, d** зразків гарбузової олії

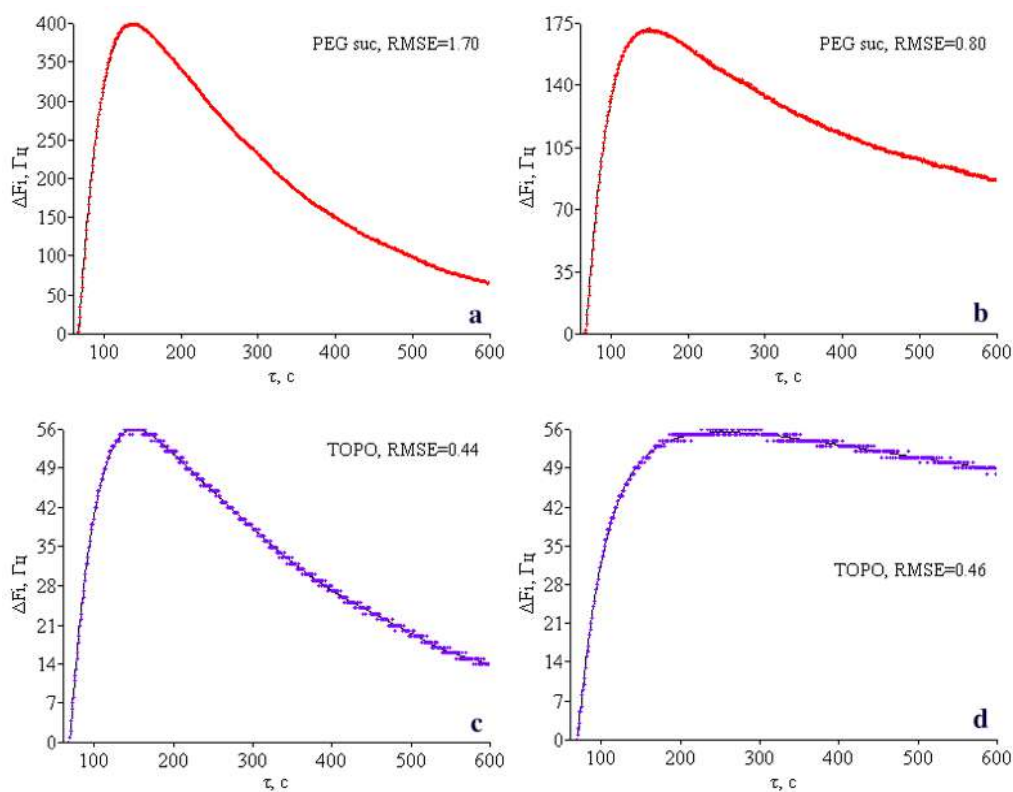


Рис. 5.2. Дискретні вихідні відгуки сенсорів (+++) та поліноміальні моделі сигналів (—) для свіжих **a, c** та окиснених **b, d** зразків гарбузової олії

Поліноміальна модель з використанням апроксимуючого полінома дев'ятого ступеня забезпечує точне відображення характеру сигналу під час оброблення експериментальних даних (рис. 5.2).

$$y = p_1 x^9 + p_2 x^8 + p_3 x^7 + p_4 x^6 + p_5 x^5 + p_6 x^4 + p_7 x^3 + p_8 x^2 + p_9 x + p_{10} \quad (5.3)$$

де  $p_i$  – коефіцієнти полінома.

Значення коефіцієнтів апроксимуючого полінома  $p_1 \dots p_{10}$  знаходили, розв'язуючи систему рівнянь з використанням матриці Вандермонда.

Поліпшення результату апроксимації (помітне зменшення суми вагових квадратів залишків WSSE) досягається з використанням робастного методу найменших квадратів (LAR-метод, або мінімізація за абсолютними помилками), де матрицю Вандермонда та вектор експериментальних значень помножують на матрицю вагових коефіцієнтів. Після кожної ітерації вагові коефіцієнти перераховуються, процес оптимізації зупиняється, коли різниця зміни параметрів полінома становить не більше 0,0001%.

$$w_i = \frac{1}{|y_i - y(x_i|a)|} \quad (5.4)$$

де  $w_i$  – вагові коефіцієнти.

Поліноміальна модель є суто емпіричною, апроксимує динамічні сигнали різної форми з високою точністю, але за рахунок використання десяти параметрів не має фізичної інтерпретації. Математична модель, окрім набору коефіцієнтів для побудови калібрувальних моделей, може також використовуватися для інтерполяції та згладжування сигналу з наступним вилученням параметрів, які неможливо розрахувати за дискретним сигналом.

Нами запропоновано розраховувати за апроксимованими сигналами поліноміальною та лог-нормальною функціями кут піка на 0,9–0,95 % його висоти ( $\alpha_{0,95}$ ) та точки перегину кривої ( $\tau_{IP}$ , с).

Математичні моделі відтворюють вихідні криві різних за селективністю сенсорів електронного носа та описують характерні зміни форми відгуку під час зміни складу летких сполук протягом псування олій. Отримані коефіцієнти є набором параметрів для подальшого аналізу методами обробки багатовимірних даних.

Четвертий підхід вилучення інформативних ознак з відгуків сенсорів полягає в побудові візуального образу запаху зразка та його розпізнаванні за новими геометричними параметрами [397]. Детально алгоритм розпізнавання образів запахів розглянуто в п. 4.1.1. В якості головних осей обрано зріз за часом вимірювання (200, 250, 300 та 400 с), що характеризує частини кривих відгуків після досягнення максимальних сигналів. Зростаюча частина сигналів та вершина піку ( $\Delta F_j^{\max}$ ) кривих містить інформацію про вміст першої фракції легколетких сполук та води. Однак леткі маркери окиснення, як детально розглядалося в розділі 3, є ліпофільні та важко леткі, отже, потребують більшого часу вилучення та, відповідно, інформація про їх вміст міститься в частині відгуку після  $\Delta F_j^{\max}$ .

Під час аналізу хімічних образів олій застосовували нормалізацію за мінімальним та максимальним сигналами (4.1).

Запропоновано кількісно характеризувати візуальні образи (профілі) запахів за допомогою коефіцієнта зірчастості ( $G$ ), що розраховується за полярними координатами графіка; коефіцієнта негладкості фігури ( $Sm$ ), а також периметра ( $P$ , у. о.) та площі візуального образу запаху ( $A$ , кв. у. о.), які розраховуються після перетворення полярних координат в декартові координати зображення.

Параметр негладкості візуального образу запаху розраховується в декілька етапів (рис. 5.3): знаходимо вектори, що характеризують контур фігури, маючи сукупність точок  $M_1(x_1, y_1) \dots M_n(x_n, y_n)$  відносно центру декартових координат  $M_0(x_0, y_0)$  (рис. 5.3, а); наступним кроком – величини їх скалярних добутоків (рис. 5.3, б), що слугують мірою близькості векторів, характеризують довжини векторів-співмножників та кут між ними.

Таким чином, у випадку аналізу окиснених профілів зразків олій переважно утворюються гострі кути суміжними векторами  $\overline{l_k}$  та  $\overline{l_{k+1}}$ , скалярні добутки яких близькі до добутків довжин цих векторів. Під час аналізу свіжих зразків олій у багатьох випадках утворюються тупі кути між суміжними векторами, що дає від'ємні значення скалярних добутоків та істотно менше значення їх суми, ніж відповідне значення для окиснених зразків.



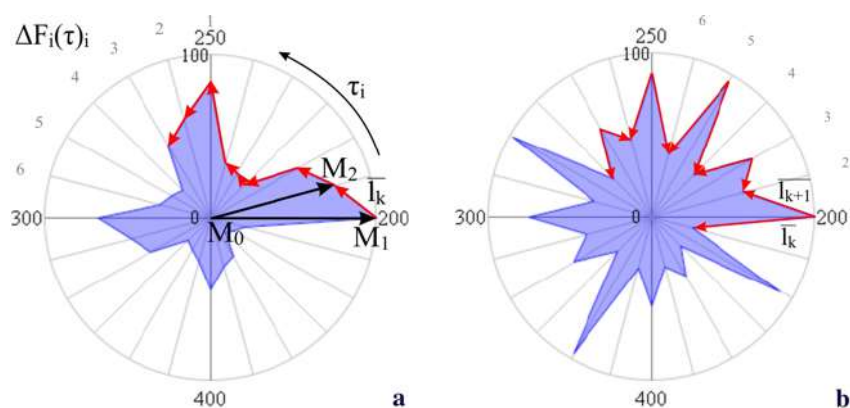


Рис. 5.3. Візуалізація етапів розрахунку параметра негладкості фігури

Для визначення коефіцієнта негладкості фігури ( $S_m$ ) розраховуємо сумарні зміни її контуру:

$$S_m = \sum_{k=1}^n \overline{l_k} \cdot \overline{l_{k+1}} \quad (5.5)$$

Коефіцієнт зірчастості  $G$  характеризує зміну геометричної форми фігури візуального образу запаху (рис. 5.4) і розраховується як сума кількостей перетинів фігури з круговою сіткою, заданою з певним кроком (Гц), алгоритм розрахунку описано в п. 4.1.1. Коефіцієнт зірчастості профілів олій розраховували після нормалізації даних з таким налаштуванням алгоритму: мінімальне значення дорівнює 0, максимальне – 60 Гц, кругова сітка задана з кроком 3 Гц. Результати розрахунків геометричних параметрів візуальних образів під час зміни якості гарбузової олії (рис. 9.1А, додаток 9) свідчать, що в процесі окиснення олії змінюється кількісний та якісний склад летких сполук, оскільки суттєво змінюється профіль зразків.

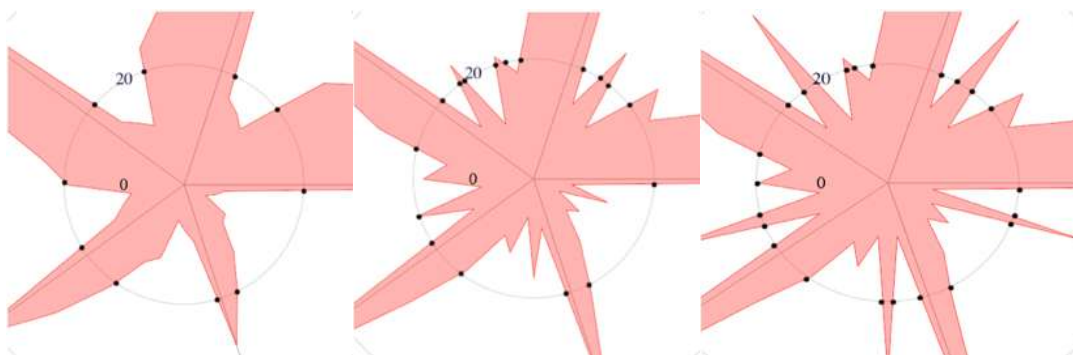


Рис. 5.4. Візуалізація параметра  $G$  для профілів олій різної якості в процесі окиснення (зліва направо)

## 5.2. Розробка способу визначення пероксидного числа олій

Регресійний метод проєкції на латентні структури (PLSR) використовували для багатовимірного калібрування матриць параметрів електронного носа та прогнозуючого показника якості олій. Опис алгоритму PLSR наведено в п. 4.4.

PLSR алгоритм здійснює декомпозицію матриць  $X$  (матриці предикторів, параметрів сенсорів) та  $Y$  (матриці відгуків прогнозуючого показника, пероксидного числа, ПЧ).

Оцінювали кореляцію запропонованих параметрів з прогнозуючим показником ПЧ для використання найбільш лінійно корелюючих предикторів для ефективного будування PLS прогностичних моделей. Критичне значення коефіцієнта кореляції Пірсона для набору даних  $r_{47, 0.05}=0,29$  (табл. 9.1А, додаток 9).

Окрім коефіцієнтів полінома, що описують повний сигнал, всі інші параметри характеризують частину відгуку після максимального значення сигналу, що відповідає кількісним змінам груп летких сполук з середніми та великими значеннями коефіцієнтів розподілу, які характеризують процеси глибокого окиснення ліпідів олій. Значення коефіцієнтів кореляції запропонованих параметрів з ПЧ (табл. 9.1А, додаток 9) вказують на їх високу інформативність для прогнозування даного показника якості.

Малоінформативні параметри не виключали з матриці даних під час побудови регресійних моделей, так як головним завданням було запропонувати універсальний підхід вилучення матриці інформативних параметрів з метою отримання робастних моделей.

На етапі підготовки змінних (параметрів сенсорів, пероксидного числа) використовували автошкалування, тобто поєднання центрування та стандартизації даних ( $1/Sdev$ ) [128], щоб отримати одиничну дисперсію змінних та нульове середнє значення та уникнути превалювання одних змінних над іншими, що можуть мати домінуючий вплив на модель через порядок величини. Об'єм навчальної вибірки для побудови PLSR моделей прогнозування ПЧ гарбузової олії (А) становив 30 зразків, всі калібрувальні моделі перевіряли за допомогою перехресної валідація з числом сегментів 15.

Точність калібрування та крос-валідації прийнято характеризувати значеннями середньоквадратичних помилок (RMSE cal та RMSE val), якість калібрування та валідації характеризується квадратами коефіцієнтів кореляції  $R^2$  cal та  $R^2$  val.

Придатність моделей для прогнозування оцінювали за тестовим набором із 17 нових зразків. RMSEP є середньоквадратичною помилкою прогнозування тестових зразків (4.22). Значення пероксидного числа в процесі зберігання олії змінювалося в межах від 3,8 до 17,0  $\frac{1}{2}$  O ммоль/кг, таким чином відносна похибка RMSEP розраховується як відношення максимального та мінімального значення ПЧ до RMSEP моделі. Значення RMSE cal, RMSE val та RMSEP в програмі виражається в вихідних одиницях Y, тобто в одиницях ПЧ.

Для порівняння метрологічних характеристик методу з арбітражним [255] розраховували значення середньої відносної похибки прогнозування зразків тестової вибірки. Відповідно до стандарту [255] значення відносної похибки вимірювання для зразків з ПЧ  $\leq 3,0 \frac{1}{2}$  O ммоль/кг становить 8 %, для зразків з ПЧ  $\geq 3,0 \frac{1}{2}$  O ммоль/кг – 4 %.

Встановлено, що найбільш точна регресійна модель побудована (табл. 5.1) в результаті оброблення навчального набору параметрів, вилучених з візуального образу запаху. IV модель також характеризується кращою лінійною кореляцією порівняно з іншими моделями.

Слід зазначити, що під час дослідження пояснювальної дисперсії для кожної моделі обрано оптимальну кількість головних компонент (ГК) або латентних змінних: I модель – 2 ГК (77 %, 90 %), II модель – 3 ГК (93 %, 92 %), III модель – 3 ГК (99 %, 84 %), IV модель – 1 ГК (99 %, 95 %), де в дужках зазначені значення залишкових X та Y дисперсій.

IV матриця даних добре апроксимується з використанням лише однієї головної компоненти, що пояснюється сильною кореляцією всіх змінних, що призводить до зниження розмірності близької до одиниці, так як залежність майже лінійна. Це пов'язано з тим, що параметри вилучаються з візуального образу запаху, який будується під час одночасної оптимізації структуру даних та оцінювання дискримінації

зразків. Таким чином, матриця параметрів представляє змістовну структуру даних з майже відсутніми залишками (відсутнім шумом та надлишковості в даних).

Таблиця 5.1

Результати побудови регресійних моделей та прогнозування  
пероксидного числа гарбузової олії

Статистичні параметри та метрологічні характеристики методу	Матриці параметрів			
	I	II	III	IV
<i>Точність регресійних моделей</i>				
RMSE cal	1,10	1,03	1,36	0,77
RMSE val	1,28	1,23	1,57	0,85
R <sup>2</sup> cal	0,90	0,91	0,84	0,95
R <sup>2</sup> val	0,88	0,88	0,80	0,94
<i>Точність прогнозування нових зразків</i>				
RMSEP	1,16	1,16	1,38	0,79
Відносна похибка RMSEP, %	6,8...30,5	6,8...30,5	8,1...36,3	4,7...20,8
<i>Відносна похибка, %</i>	<i>14,3</i>	<i>12,1</i>	<i>14,4</i>	<i>7,7</i>

В матрицях великої розмірності I, II та особливо III присутні шум та надмірність в даних, що обов'язково проявляють себе через кореляційні зв'язки між змінними (мультиколінеарністю) та потребують більш детального аналізу вкладу кожної змінної в ГК.

Точна підгонка моделі не завжди вказує на те, що вона описує системні зміни даних, а не випадкові коливання (шум). Тому особливо важливо перевіряти робастність та ефективність прогнозування моделей за новими даними. В додатку 9 на рис. 9.2А наведено прогнозовані значення тестових зразків з відхиленнями для всіх моделей, де прогнозоване значення – червона горизонтальна лінія (з червоною вертикальною лінією RMSEP), а синій прямокутник – відхилення кожного зразка.

Як видно, найбільш точною та стабільною є IV модель, оскільки прогнозовані зразки мають невеликі відхилення відносно калібрувального набору. Помилка прогнозування становить  $\pm 0,79 \frac{1}{2}$  О ммоль/кг.

Зважаючи на похибку RMSEP та відхилення спостережень, придатність до роботи з новими даними та надійність прогнозування моделей знижується в ряду:  $IV > II > I > III$ .

Отримане значення відносної похибки для зразків майже вдвічі більше допустимої похибки вимірювання стандартним методом визначення пероксидного числа для зразків з  $ПЧ \geq 3,0 \text{ } \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$  [255]. Однак, межа значень відносної похибки 8% є достатньо високою точністю для тест-методу та вирішення задач аналізу якості та скринінгу об'єктів.

Для побудови прогностичної моделі показника ПЧ з використанням методу проєкції на латентні структури, відповідно до отриманих результатів (табл. 5.1), було обрано IV підхід вилучення інформативних параметрів. Формували матриці предикторів з використанням параметрів  $S_m$ ,  $P$  та  $G$ , вилучених з візуальних хімічних образів запахів для оцінки ступеня окиснення інших видів олій.

Навчальна вибірка для побудови калібрувальної моделі прогнозування ПЧ кунжутної олії (В) складалася з 24 зразків із застосуванням повної перехресної перевірки з числом сегментів 12. Матриці даних  $X$  та  $Y$  автошкалували під час побудови всіх моделей. Оцінювали прогностичні можливості регресійної моделі за тестовим набором з 11 нових зразків.

Під час побудови калібрувальної моделі соняшникової олії (С) навчальна вибірка складалася з 26 зразків із застосуванням перехресної перевірки з числом сегментів 13. Оцінювали точність моделі за тестовим набором з 12 нових зразків.

Будували узагальнену калібрувальну модель для прогнозування ПЧ будь-якого виду олії (АВС), використовуючи навчальну вибірку з 80 зразків з перехресною перевіркою з числом сегментів 20. Точність побудованої моделі оцінювали за тестовим набором з 22 нових зразків.

Результати аналізу даних соняшникової олії свідчать про їх асиметричний розподіл. Значення нахилу лінії калібрування дорівнює 0,88, де 1,0 свідчить про лінійний розподіл даних. Отже, застосовували перетворення даних шляхом піднесення значень прогнозованого показника  $Y$  в ступінь 0,5 [128; 392], що дозволило зробити розподіл даних більш симетричним та поліпшити лінійність

даних, а саме збільшити значення нахилу лінії калібрування до 0,94. Даний вид попередньої обробки застосовували для всіх регресійних моделей.

Для PLS моделей прогнозування ПЧ гарбузової олії використовували 2 ГК з 99% X та 93% Y пояснювальними дисперсіями, кунжутної олії – 2 значущі ГК (100%, 88%), соняшникової олії – 2 ГК (100%, 94%), а загальної моделі ABC – 3 ГК (99%, 46%).

Рівняння прогнозування показника ПЧ для різних моделей з урахуванням зазначеної вище кількості ГК має вигляд:

$$\hat{y} = 1 \cdot \hat{b}_0 + X\hat{b} \quad (5.6)$$

де 1 – одинична матриця, X – матриця предикторів (Sm, P, G),  $\hat{b}_0$  та  $\hat{b}$  – вектори зважених регресійних коефіцієнтів, значення яких наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Значення зважених регресійних коефіцієнтів PLS моделей прогнозування пероксидного числа олій

b коефіцієнти	Прогностичні моделі			
	A	B	C	ABC
b <sub>0</sub>	0,5246	4,5392	4,1838	2,9152
Sm	<b>0,3200</b>	<b>0,9527</b>	<b>1,2501</b>	-0,0569
P	<b>0,3205</b>	-0,4407	-0,5344	<b>-2,7684</b>
G	<b>0,3241</b>	0,3572	0,0489	<b>3,3004</b>

Регресійні коефіцієнти сумують вагомість предикторів для моделі, отже Sm та P параметри вносить суттєвий вклад в прогнозування ПЧ майже всіх моделей, предиктори з невеликими коефіцієнтами можуть бути виключені з моделей. Однак результати свідчать, що вклад предикторів в модель змінюється в залежності від виду олій, отже запропонований набір параметрів є оптимальним для будування робастних моделей прогнозування ПЧ різних видів олій.

Порівняння точності апроксимації чотирьох калібрувальних моделей та придатність їх для прогнозування ПЧ за новими тестовими зразками наведено в табл. 5.3. та на рис. 9.3А в додатку 9.

Встановлено, що калібрувальні та валідаційні криві даних А, В та С моделей мають лінійний розподіл ( $R^2=0,9$ ) та невелику середньоквадратичну помилку калібрування та валідації (перевірки) RMSE (0,2-0,4  $\frac{1}{2}$  О ммоль/кг). Прогностичні моделі А, В та С мають середню відносну похибку вимірювання 5-7%, на відміну від загальної моделі ABC. Узагальнена модель характеризується низькою лінійністю розподілу даних ( $R^2=0,4-0,5$ ), великою помилкою калібрування даних (RMSE =0,5), що вплинуло на прогностичні можливості моделі та велику помилку прогнозування нових тестових зразків (додаток 9, рис. 9.3А, червона вертикальна лінія RMSEP=0,54). Отже, регресійна модель ABC не дозволяє надійно прогнозувати ПЧ всіх видів олій у зв'язку з неможливістю узагальнення єдиної характеристики (вмісту пероксидів та гідропероксидів, сполук з активною формою кисню) за різного жирно-кислотним складу зразків, що в свою чергу пов'язано з реологічними характеристиками олій (в'язкості), перебігом процесів окиснення та утворенням летких продуктів окиснення ліпідів. Методика визначення ПЧ всіх видів олій передбачає однакові умови пробопідготовки та пробовідбору, масив сенсорів, алгоритм вилучення інформативного набору параметрів, отже, необхідність застосування різних прогностичних моделей на практиці не буде проблемою.

Таблиця 5.3

Результати побудови регресійних моделей та прогнозування  
пероксидного числа олій

Статистичні параметри та метрологічні характеристики методу	Моделі прогнозування ПЧ			
	Гарбузова олія, А	Кунжутна олія, В	Соняшникова олія, С	Загальна модель, ABC
<i>Точність регресійних моделей</i>				
RMSE cal	0,15	0,20	0,33	0,49
RMSE val	0,18	0,21	0,37	0,53
$R^2$ cal	0,92	0,88	0,94	0,47
$R^2$ val	0,91	0,88	0,93	0,42
<i>Точність прогнозування нових зразків</i>				
RMSEP	0,16	0,19	0,26	0,54
Відносна похибка RMSEP, %	3,8...7,6	4,5...7,9	4,4...17,5	10,7...27,9
<i>Відносна похибка, %</i>	<i>4,5</i>	<i>5,0</i>	<i>6,7</i>	<i>12,1</i>

PLS модель А дозволяє точно прогнозувати майже всі нові тестові зразки (додаток 9, рис. 9.3А), окрім зразків А71-А73 з ПЧ=5,9 ½ О ммоль/кг, що може свідчити про недостатню кількість зразків відповідної якості в навчальній вибірці. Зазначені зразки мають прогнозовані значення ПЧ=5,2...5,6 ½ О ммоль/кг. Також потрібно зазначити, що суттєві зміни в матриці олій та пришвидшення процесів окиснення відбуваються після досягнення зразків ПЧ=5 ½ О ммоль/кг та ПЧ=10 ½ О ммоль/кг. PLS модель В з однаковою точністю прогнозує всі нові зразки, на відміну від PLS моделі С, яка прогнозує зразки з ПЧ≤ 3,0 ½ О ммоль/кг з великою похибкою. Зразок С23 має значення ПЧ=2,2 ½ О ммоль/кг, а за результатами прогнозу ПЧ=1,3 ½ О ммоль/кг, що відповідно суттєво впливає на середню відносну похибку методу. Однак на практиці більш вагомим завданням є виявити зразки різного ґатунку з ПЧ до 7 та 8 ½ О ммоль/кг під час випуску продукції з підприємства та зразки наприкінці терміну зберігання з ПЧ більше ніж 10 ½ О ммоль/кг [394].

Таблиця 5.4

Порівняння метрологічних характеристик референтного та альтернативного методу визначення показника пероксидного числа олій із використанням параметрів електронного носа (Sm, G, P) та PLS регресії

Значення ПЧ, ½ О ммоль/кг	Стандартний метод	Пропонований альтернативний метод		
		Гарбузова олія	Кунжутна олія	Соняшникова олія
Відносна похибка вимірювання, %				
від 1,9 до 34,7 <sup>a</sup>	4-8	7,7	9,9	12,9
не більше ніж 10,0	4-8	7,1	10,4	13,6
10,1 та більше	4	10,7	9,4	9,5
Правильність альтернативного методу, t-критерій		0,20 (2,04) <sup>b</sup>	0,06 (2,09)	0,16 (2,08)

<sup>а</sup>середнє значення відносної похибки вимірювання тестових вибірок з різним діапазоном значень ПЧ в залежності від виду олії

<sup>б</sup>в дужках зазначені критичні значення t-критерію Стюдента (p= 0,05).

Встановлено, що використання матриць предикторів, вилучених з візуальних хімічних образів олій, та методу проєкції на латентні структури дозволяє побудувати точні та надійні регресійні моделі прогнозування пероксидного числа з



відносною похибкою вимірювання 7-10% для одиничних видів олій із значеннями ПЧ  $\geq 3,0 \pm 0,5$  ммоль/кг. Метрологічні характеристики пропонованих методик після зворотного перетворення даних, наведені в табл. 5.4 свідчать про високу точність альтернативних методів в порівнянні з арбітражним – 4-8% [255]. Пропоновані методи є правильними порівняно із стандартним за t-критерієм Стьюдента (табл. 5.4), результати визначення показника пероксидного числа різних видів олій з використанням референтного та пропонованих альтернативних методів наведені в табл. 9.2А додатку 9. Потрібно зазначити, що у зв'язку з чутливістю методу п'єзокварцового мікрозважування, який враховує загальний склад летких сполук та стан матриць зразків, визначення ПЧ нових видів олій потребує будівництва нових прогностичних моделей за збереженням інших етапів методу визначення ПЧ з використанням масиву п'єзосенсорів.

### **5.3. Порівняння результатів оцінки ступеня окиснення олій з використанням динамічного парофазного газохроматографічного аналізу та електронного носа**

Динамічний парофазний газохроматографічний аналіз олій було проведено для оцінки ступеня їх окиснення за зміною концентрацій летких маркерів. Вибір маркерів окиснення ліпідів та їх аналіз з використанням електронного носа описано в розділі 3. Відмінності в методологіях двох методів під час аналізу харчових продуктів розглядали в п. 4.2. Для досліджуваних контрольних точок під час перебігу процесів окиснення ліпідів також визначали наступні показники якості: пероксидне (ПЧ) та кислотне (КЧ) числа [255; 256], вміст вологи та летких речовин [254], жирнокислотний склад олій [396].

Пробопідготовку проводили шляхом безперервної газової екстракції летких сполук олій в динамічних умовах на сорбційну трубку з Tenax TA з подальшим газохроматографічним розділенням, умови аналізу наведено в п. 2.2.4.2.

Порівнювали хроматографічні та сенсорні візуальні образи під час перебігу процесів окиснення гарбузової, соняшникової та кунжутної нерафінованих невиморожених олій.

Головною задачею було обґрунтувати та порівняти отримані результати п'єзокварцового мікрозважування летких сполук олій з результатами їх динамічного парофазного газохроматографічного аналізу.

Під час аналізу олій з використанням електронного носа було отримано наступні закономірності, які було підтверджено хроматографічним аналізом (рис. 9.4А–9.5А, табл. 9.3А, додаток 9):

- під час перебігу процесів окиснення ліпідів зменшується вміст води та летких речовин, що пов'язано з активністю ферментів та перебігом гідролітичних процесів;

- за зменшенням загальної кількості летких сполук збільшується вміст низькомолекулярних ліпофільних сполук окиснення ліпідів, що екстрагуються після детектування легколетких сполук та води, про що свідчить одночасне збільшення активності сорбції летких сполук сенсорами ТРО та ВВ, які проявляють вибіркову селективність до вуглеводнів в газовій фазі, а також високу масову чутливість та сорбційну ємність до спиртів (п. 3.1.3).

Вміст води та летких сполук на початку зберігання в гарбузовій олії становив 0,13%, в кунжутній та соняшниковій оліях 0,11% та 0,12%, відповідно. Наприкінці зберігання зразків вміст води та летких сполук зменшився до 0,07% в гарбузовій олії, в кунжутній та соняшниковій оліях до 0,06% та 0,07%, відповідно.

Виходячи з вище наведеного, інформативною частиною відгуків сенсорів для оцінки ступеня окиснення олій є час після 150 с вимірювання, отже після детектування першої фракції запаху (див. п. 5.2).

Хроматографічні результати підтверджують дані електронного носа щодо нелінійного характеру накопичення летких маркерів окиснення ліпідів (додаток 9, табл. 9.3А), що також узгоджується з роботами [17; 70; 398]. Потрібно зазначити, що можливі шляхи окиснення ліпідів та кінетика процесів може змінюватися в залежності від факторів, що ініціюють та підтримують ряд хімічних реакцій, включаючи утворення синглетного кисню, ферментативного або неферментативного утворення частково відновлених або вільних радикалів кисню

(тобто пероксидів водню, гідроксильних радикалів), гомолітичне розщеплення гідропероксидів, що каталізується залізом або термічно тощо.

Отже, складний механізм окиснення ліпідів залежить від багатьох факторів: концентрації кисню та площі поверхні взаємодії з продуктом, складу жирних кислот ліпідів, температури зберігання, вмісту ендogenous антиоксидантів та каталізаторів окиснення тощо, що впливають на одночасне утворення ряду сполук та їх концентрацію [30; 288; 399].

В даній роботі для ініціації та прискорення перебігу процесів окиснення ліпідів збільшували температуру зберігання зразків до  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$  та контролювали інші фактори, а саме відсутність дії світла та доступу кисню. Зазначені умови близькі до рекомендованих умов зберігання олій, однак дозволяють поступово збільшити швидкість наростання показника ПЧ, контролюючи реологічні характеристики проби.

Оскільки гідропероксиди утворюються на ранніх етапах окиснення ліпідів, показник ПЧ найчастіше використовується для оцінки ступеня окиснення олій. Як свідчать дані в додатку 9, табл. 9.4А, навіть за значень ПЧ за межами норми стандарту показник КЧ може залишатися в межах норми ( $\leq 4 \text{ мг КОН/г}$ ). Повільне накопичення вільних жирних кислот під час активного збільшення вмісту гідропероксидів та пероксидів свідчить про домінування окиснювального псування над гідролітичним. Незважаючи на те, що гідропероксиди нелеткі сполуки, однак результати вимірювання показника ПЧ стандартним методом корелюють з даними електронного носа для проб зі значеннями  $\text{ПЧ} \geq 4 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$  за рахунок чутливості методу п'єзокварцового мікрозважування та можливості аналізу стану матриць зразків (див. п. 5.2). Отже, під час оцінювання ступеня окиснення олій потрібен комплексний аналіз зразка (сукупності показників).

Як показник якості визначали також жирнокислотний склад (ЖКС) олій під час перебігу процесів окиснення для визначення втрат ненасичених жирних кислот, що лінійно корелюють зі збільшенням показника ПЧ. Гідропероксиди є домінуючими продуктами деструкції ненасичених ЖК [30], однак їх суттєві втрати відбуваються за високих значень ПЧ (додаток 9, табл. 9.4А).

Досліджувані види олій суттєво відрізняються за вмістом ненасичених жирних кислот (додаток 9, табл. 9.4А) та ендogenous фенолів [288], що інгібують їх окиснення [284], отже, відрізняються кінетикою окиснення ліпідів та продуктами деструкції ЖК, профілями летких сполук (рис. 9.4А–9.5А, додаток 9).

Кунжутна олія має більший вміст олеїнової кислоти та фенольних сполук в порівнянні з гарбузовою олією. Соняшникова олія характеризується найбільшим вмістом лінолевої та ліноленової кислот серед досліджуваних олій (додаток 9, табл. 9.4А). Результати аналізу ЖКС та вмісту летких сполук свідчать, що одночасно протікають декілька процесів під час глибокого окиснення олій: деструкція ненасичених ЖК до гідропероксидів та утворення вторинних летких продуктів, а також ізомеризація олеїнової та лінолевої жирних кислот в транс-форми, лінолева кислота частково перетворюється в  $\gamma$ -ліноленову ( $C_{18:3\omega6}$ ). Перебіг зазначених процесів впливає на зміну реологічних характеристик олій, про що свідчить кореляція результатів вимірювання їх динамічної в'язкості з даними, наведеними в додатку 9, табл. 9.3А–9.4А. В'язкість соняшникової олії поступово збільшується під час перебігу процесів окиснення до досягнення значень  $ПЧ \leq 26,5 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$  з подальшим її зменшенням. Критичною точкою зміни реологічних характеристик гарбузової олії є значення  $ПЧ = 9,4 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$ . Кунжутна олія характеризується різким зростанням в'язкості зразків за значень  $ПЧ = 14,4 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$  та подальшим її зменшенням.

Кінетика окиснення та вміст летких сполук суттєво змінюється після досягнення критичного значення  $ПЧ = 10 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$  (додаток 9, табл. 9.3А), що пояснюється особливостями перебігу радикального окиснення, розривом зв'язків первинних та утворенням вторинних продуктів окиснення (епоксигідропероксидів, циклічних гідропероксидів та біциклічних ендopероксидів), які розкладаються до летких сполук [284].

Найбільший вміст гексаналю серед досліджуваних зразків в кунжутній та соняшниковій оліях, що пояснюється високим вмістом лінолевої кислоти ( $C_{18:2\omega6}$ ). З пероксиду лінолевої кислоти утворюються гексаналь, пентан, пентаналь, 1-пентанол, 1-октен-3-ол, 2,4-декадієналь [15]. Вміст лінолевої кислоти в кунжутній

олії зменшився на майже 54% під час її псування. Зазначимо, що навіть за максимальної концентрації гексаналю в окисненій соняшниковій олії (195,20 мкг/мл) за  $\text{ПЧ}=19,7 \frac{1}{2}$  О ммоль/кг, концентрація є нижче встановленої для еталону прогірклої олій [29].

Показник анізидинового числа залишився в межах норми стандарту під час псування олій [257; 394]. Діапазон змін показника анізидинового числа для гарбузової олії становив від 0,8 до 2,6 у.о., для кунжутної олій від 0,6 до 2,4 у.о., для соняшникової олії від 1,7 до 2,4 у.о., що також вказує на низький вміст альдегідів (головним чином, типу 2-алканалів) в газовій фазі.

Під час розкладання гідропероксиду олеїнової кислоти ( $\text{C}_{18:1\omega 9}$ ) утворюються октан, октаналь, нонаналь, 2-деканаль; гідропероксиду ліноленової кислоти – пропаналь, 2-пентеналь, 2,4-гептадієналь тощо [15].

Деструкція каприлової кислоти ( $\text{C}_{8:0}$ ) супроводжується утворенням октанолу-1 (додаток 9, табл. 9.3А–9.4А), який міститься в газовій фазі в низькій концентрації за рахунок високої ліпофільності. Результати аналізу індивідуальних летких сполук окиснення ліпідів свідчать про неможливість детектування октанолу-1 масивом сенсорів на відміну від газохроматографічного аналізу.

Оцтова кислота є одним із основних маркерів окиснення гарбузової олії (рис. 5.5), що пояснюється перебігом гідролізу та накопиченням вільних жирних кислот (показник КЧ наведено в додатку 9, табл. 9.4А).

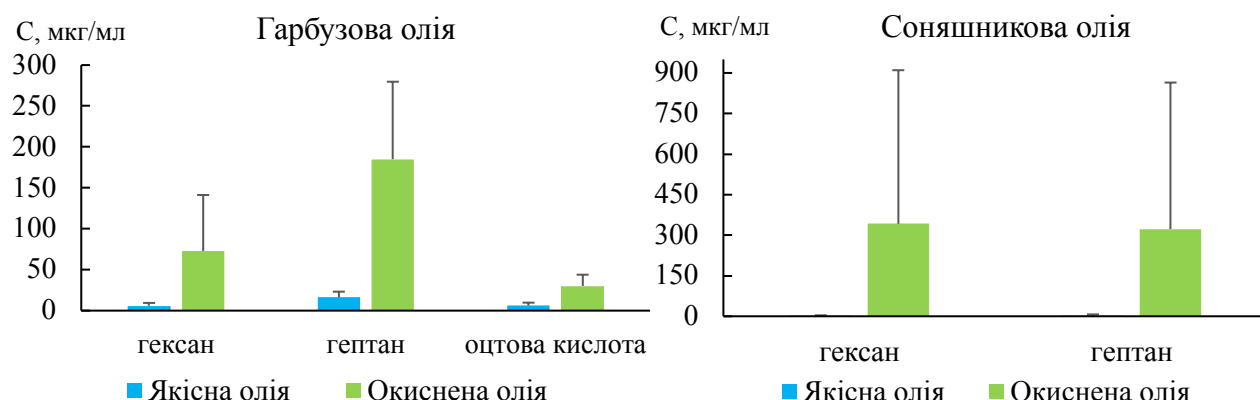


Рис. 5.5. Вміст летких маркерів окиснення ліпідів в оліях різної якості

Отже, в досліджуваних оліях основними леткими продуктами окиснення є спирти та вуглеводні, концентрація останніх суттєво збільшується на стадії глибокого

окиснення (рис. 5.5). Аналогічні закономірності накопичення летких маркерів окиснення ліпідів експериментально підтверджено в роботах [15; 17; 27; 69; 400].

Таким чином, метод п'єзокварцового мікрозважування летких сполук масивом хімічних сенсорів є більш інформативним в порівнянні з газохроматографічним аналізом для оцінки ступеня окиснення олій. Отримані типові сенсорні профілі досліджуваних олій мають спільні геометричні ознаки свіжих зразків та характерну негладку форму окиснених зразків (поява гострих кутів між суміжними векторами пояснюється зміною масової чутливості сенсорів та проявом селективності до летких продуктів окиснення ліпідів), як видно з рис. 9.4А–9.5А в додатку 9.

Перевагою використання електронного носа є можливість одночасного вилучення інформації про сукупність характеристик зразка під час перебігу різних процесів в матриці (окиснення, гідролізу), що змінюють кількісний та якісний склад газової фази [321; 389; 403–405]. Розроблені алгоритми та програмне забезпечення для побудови та розпізнавання візуальних образів запахів дозволяє кількісно оцінити характеристики зразка, а також вилучити інформацію про окремі леткі маркери або класи домінуючих сполук за наявності декількох високо селективних сенсорів в масиві.

Типові газохроматографічні профілі олій є більш специфічними в порівнянні з сенсорними, більшою мірою характеризують вид олії. Спільними ознаками окиснених профілів олій є збільшення низькомолекулярних сполук в процесі псування. Однак за зміною концентрації індивідуальних летких сполук неможливо оцінити ступінь окиснення олій за рахунок нелінійного характеру накопичення.

#### **5.4. Висновки до розділу 5**

Запропоновано чотири підходи до вилучення похідних ознак: з вихідних динамічних відгуків електронного носа, з оптимізованих математичних моделей для відтворення відгуків, з візуального образу запаху, побудованого з використанням скорочених вихідних відгуків масиву сенсорів будь-якої конструкції. Наведені підходи та нові параметри дозволяють формувати матриці різної інформативності для оцінки як загальних характеристик об'єкта, так і певної властивості (показника). Запропоновані алгоритми вилучення та стиснення змістовних даних демонструють

значне підвищення ефективності подальшого використання методів обробки багатовимірних даних.

Проведено порівняльне оцінювання ефективності чотирьох оптимізованих матриць для кількісного визначення певної фракції запаху з аналітичного сигналу в формі піка з використанням методу PLSR. Встановлено, що найбільш точні регресійні моделі для визначення показника якості олій (пероксидного числа) отримано із використанням матриць навчальних параметрів, вилучених з лог-нормальної моделі (коефіцієнта асиметрії та ширини розподілу даних кожного сенсора масиву) та геометричних параметрів розпізнавання візуальних хімічних образів (коефіцієнта зірчастості, коефіцієнта негладкості та периметра фігури) з похибкою RMSE  $1,03 \dots 1,23 \frac{1}{2}$  O ммоль/кг та  $0,77 \dots 0,85 \frac{1}{2}$  O ммоль/кг, відповідно.

Запропоновано новий спосіб визначення пероксидного числа олій із використанням алгоритму розпізнавання візуальних образів запахів в поєднанні з методом PLSR, що дає змогу провести експрес-аналіз якості зразків з відносною похибкою вимірювання в межах 7–10 % для гарбузової, кунжутної та соняшникової олій з ПЧ  $\geq 3,0 \frac{1}{2}$  O ммоль/кг.

Встановлено основні закономірності накопичення летких сполук окиснення ліпідів, що пов'язані із особливостями хімічного складу різних видів олій та факторами, що ініціюють, пришвидшують та інгібують перебіг гідролізу та окиснення ліпідів. Результати хроматографічного аналізу летких сполук олій з метою оцінки ступеня їх окиснення підтверджують результати електронного носа. В газовій фазі окиснених олій домінують спирти та вуглеводні, що узгоджується з результатами аналізу масовою чутливістю та селективністю сенсорів ТОРО та BW. Побудовані типові профілі якісних та окиснених олій з використанням пропонованого масиву сенсорів дає змогу надійно оцінити ступінь їх окиснення за спільними геометричними ознаками, що не залежать від виду олії та зміни факторів, що впливають на перебіг процесів окиснення ліпідів та накопичення летких сполук.

## ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено формування оптимальних за дискримінаційною здатністю масивів газових сенсорів з універсальними та селективними плівками для аналізу багатокомпонентних газових проб. Отримані результати аналізу морфології поверхні створених плівок сенсорів, газочутливих та експлуатаційних характеристик дає змогу рекомендувати масиви з 6-8 сенсорів для аналізу різних груп харчових продуктів в статичних та динамічних умовах. Створено масиви п'єзокварцових сенсорів з покриттями PEG seb, PEG ad, DCG18k6, TX-100, PEG-2000, PDEG suc, PVP для аналізу летких сполук м'ясних, ковбасних та соєвих продуктів, з покриттями PEG suc, PEG ad, PEG seb, Tween 80, TX-100, DCG18c6, ТОРО, BW для детектування летких продуктів окиснення ліпідів олій. Рекомендований строк експлуатації п'єзокварцових сенсорів не менше 6 місяців.

2. Показано, що полімерні та специфічні плівки сенсорів характеризуються високою сорбційною ємністю та масовою чутливістю щодо основних летких маркерів та класів летких сполук харчових продуктів (альдегідів, кетонів, спиртів, вуглеводнів, карбонових кислот, амінів тощо), перехресна селективність сенсорів до ряду досліджуваних аналітів дає змогу вилучити їх ідентифікаційні ознаки в багатокомпонентній пробі. Встановлено, що амплітуда відгуків більшою мірою обумовлена хімічною природою плівок та молекул аналітів (полярністю та нуклеофільністю), ніж морфологією (поруватістю) поверхні.

3. Розроблено методологічну схему аналізу газової фази різних груп харчових продуктів, що враховує характеристики об'єкта дослідження та задачі якісного та кількісного аналізу.

4. Запропоновано підходи до вилучення похідних ознак з вихідних статичних та динамічних відгуків, математичних моделей відгуків, візуального образу запаху зразка, що дає змогу формувати матриці параметрів необхідної інформативності для загальної оцінки об'єкта та/або певних характеристик (кількісного визначення різних фракцій запаху). Запропоновані алгоритми вилучення та стиснення змістовних даних демонструють значне підвищення ефективності подальшого використання методів обробки багатовимірних даних.

5. Розроблено алгоритм побудови та розпізнавання візуальних образів запахів з використанням геометричних параметрів (G, Sm, A, P). Алгоритм знижує



розмірність даних та дає змогу провести експрес-ідентифікацію зразків без використання методів обробки багатовимірних даних.

6. Запропоновано методику інтелектуального аналізу хімічних образів мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного (класифікації та ідентифікації зразків, виявлення фальсифікації) та кількісного аналізу (прогнозування кількісних показників), що включає вилучення параметрів різної інформативності з хімічного образу та використання оптимізованих алгоритмів аналізу багатовимірних даних. Розроблено рекомендації з синтезу та оптимізовані параметри навчання PNN, FFNN та LVQ штучних нейронних мереж, обґрунтовано вибір попередньої обробки параметрів електронного носа як вхідних векторів нейронних мереж для вирішення задачі класифікації даних. Запропоновано для розпізнавання хімічних образів п'єзoeлектронного носа та ідентифікації зразків використовувати PNN мережу як простий та робастний алгоритм, в якості вхідних векторів – параметри  $\Delta F_i^{\max}$  масиву сенсорів, що містять інформативні дискримінаційні ознаки; для вирішення задач кількісного аналізу – метод PLSR в поєднанні з оптимізованими матрицями параметрів  $S_i$  статичних відгуків масиву сенсорів та геометричними параметрами, вилученими з оптимізованих візуальних образів, побудованих з динамічних відгуків.

7. Розроблено нові способи та методики експрес-оцінки автентичності ковбасних виробів та виявлення фальсифікації за геометричними параметрами (G та P) під час розпізнавання їх візуальних образів, визначення вмісту соєвого замінника в ковбасних виробах із використанням параметрів  $\Delta F_i^{\max}$  електронного носа та імовірнісної нейронної мережі, методику визначення показника загального мікробного числа з використанням алгоритму PLSR та  $S_i$  параметрів масиву сенсорів з відносною похибкою прогнозування менше 12%, методику визначення пероксидного числа олій із використанням алгоритму розпізнавання візуальних образів запахів (параметрів  $S_m$ , G, P) в поєднанні з методом PLSR, що дає змогу провести експрес-аналіз якості зразків з відносною похибкою вимірювання в межах 7–10% для гарбузової, кунжутної та соняшникової олій.

8. Розроблено макет портативного електронного носа з різними системами пробовідбору, що апробовано під час динамічного та статичного аналізу харчових продуктів та аналітів з фронтальним введенням проби.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Haddad R. A feature extraction algorithm for multi-peak signals in electronic noses / R. Haddad, L. Carmel, D. Harel // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2016. – Vol. 120. – P. 467-472.
2. Analytical methods used for the authentication of food of animal origin / O. Abbas [et al.] // *Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 246. – P. 6-17.
3. Peris M. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration / M. Peris, L. Escuder-Gilabert // *Trends in Food Science and Technology*. – 2016. – Vol. 58. – P. 40-54.
4. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment – A review / A.R. Di Rosa [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2017. – Vol. 210. – P. 62-75.
5. Food analysis using artificial senses / M. Sliwinska [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2014. – Vol. 62. – № 7. – P. 1423-1448.
6. Pico Y. Chemical analysis of food: techniques and applications / Y. Pico. – Academic Press, 2012. – 812 p.
7. Sample handling for electronic nose technology: State of the art and future trends / J. Burlachenko [et al.] // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 82. – P. 222-236.
8. Electronic noses for food quality: A review / A. Loutfi [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2015. – Vol. 144. – P. 103-111.
9. Instrumentation and sensors for the food industry / eds. E. Kress-Rogers, C.J.B. Brimelow. – Woodhead Publishing Limited, 2001. – 872 p.
10. Кукла О.Л. Молекулярно-іонні адсорбційні механізми відгуку в багатоелементних мікро- та оптоелектронних сенсорних системах: дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / О.Л. Кукла. – Національна академія наук України Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, 2016. – 460 с.
11. Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения / А.Г. Витенберг // *Рос. хим. ж.* (Ж. Рос, хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Vol. XLVII. – № 1. – С. 7-22.
12. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement

of hexanal and pentanal in cooked turkey / N.P. Brunton [et al.] // Food Chemistry. – 2000. – Vol. 68. – № 3. – P. 339-345.

13. Colour and lipid oxidation changes in dry-cured loins from free-range reared and intensively reared pigs as affected by ionizing radiation dose level / A. Carrasco [et al.] // Meat Science. – 2005. – Vol. 69. – № 4. – P. 609-615.

14. Static headspace GC-MS analysis for evaluation of oxidative stability in rice bran / N. Phoka [et al.] // Thai Journal of Agricultural Science. – 2010. – Vol. 43. – № 1. – P. 1-8.

15. Comparison of gas chromatographic methods for volatile lipid oxidation compounds in soybean oil / J.. M. Snyder [et al.] // JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2007. – Vol. 65. – № 10. – P. 1-4.

16. Gülgün Yildiz Tiryaki. Potential applications of HS-SPME/GC in oxidized vegetable oils / Gülgün Yildiz Tiryaki // Journal of Food Science and Engineering. – 2012. – Vol. 2. – № 5. – P. 263-270.

17. Study of both sunflower oil and its headspace throughout the oxidation process. Occurrence in the headspace of toxic oxygenated aldehydes / M.D. Guillen [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53. – P. 1093-1101.

18. Electronic nose for microbiological quality control of food products / M. Falasconi [et al.] // International Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-12.

19. Microbial volatile organic compounds and their application in microorganism identification in foodstuff / Y. Wang [et al.] // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 78. – P. 1-16.

20. Collins J. An improved method to analyze trimethylamine in fish and the interference of ammonia and dimethylamine / J. Collins // Fishery Bulletin. – 1980. – Vol. 78. – № 2. – P. 465-473.

21. Electronic nose monitoring the Maillard reaction flavors of sesame oil from different production processes / S. Dong-Yang [et al.] // Advance Journal of Food Science and Technology. – 2014. – Vol. 6. – № 7. – P. 910-920.

22. Real time detection of aroma compounds in meat and meat products by SIFT-MS and comparison to conventional techniques (SPME-GC-MS) / M. Flores [et al.] // Current Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 9. – № 4. – P. 622-630.

23. Omar M.N. Solid phase microextraction analysis of volatile constituents of heated palm olein and selected oils / M.N. Omar, N.N.M. Nor, N.A. Idris // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 25. – № 4. – P. 825-832.
24. Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS / M. Bröhan [et al.] // *Food Chemistry*. – 2009. – Vol. 116. – № 2. – P. 480-483.
25. Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods / J.G. Wilkes [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2000. – Vol. 880. – № 1-2. – P. 3-33.
26. Grosch W. Aroma compounds / W. Grosch // *Handbook of Food Analysis Second Edition: Physical Characterization and Nutrient Analysis*. – 2004. – Vol. 1. – P. 717-746.
27. Angerosa F. Influence of volatile compounds in virgin olive oil quality evaluated by analytical approach and sensory panel / F. Angerosa // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2002. – Vol. 104. – № 9-10. – P. 639-660.
28. Хомутов Б.И. Хранение пищевых жиров / Б.И. Хомутов, Л.Н. Ловачев. – М., 1972. – 160 с.
29. Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose / R. Aparicio [et al.] // *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. – 2000. – Vol. 48. – P. 853-860.
30. Understanding and measuring the shelf-life of food / ed. R. Steele. – Woodhead Publishing, 2004. – 448 p.
31. Грень А.И. Химия вкуса и запаха мясных продуктов / А.И. Грень, Л.Е. Высоцкая, Т.В. Михайлова. – Киев: Наук. думка, 1985. – 100 с.
32. Смирнов Е.В. Пищевые ароматизаторы. Справочник. / Е.В. Смирнов. – СПб.: “Профессия,” 2008. – 736 с.
33. Application of gas chromatography in the analysis of flavour compounds in field peas / S. Azarnia [et al.] // *Gas Chromatography in Plant Science, Wine Technology, Toxicology and Some Specific Applications*. – 2012. – P. 15-30.
34. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry / W. Hu [et al.] // *Talanta*. – 2014. – Vol. 129. – P. 629-635.
35. The impact of processing on the profile of volatile compounds in sesame oil /

D. Xu-Yan [et al.] // European Journal of Lipid Science and Technology. – 2012. – Vol. 114. – № 3. – P. 277-286.

36. Ames J.M. Volatile components of an unflavored textured soy protein / J.M. Ames, G. Macleod // Journal of Food Science. – 1984. – Vol. 49. – № 6. – P. 1552-1565.

37. Effect of substitution of soy protein isolate on aroma volatiles, chemical composition and sensory quality of wheat cookies / S.M. Mohsen [et al.] // International Journal of Food Science and Technology. – 2009. – Vol. 44. – № 9. – P. 1705-1712.

38. An overview of foodborne pathogen detection: In the perspective of biosensors / V. Velusamy [et al.] // Biotechnology Advances. – 2010. – Vol. 28. – № 2. – P. 232-254.

39. Gan F. New approach on similarity analysis of chromatographic fingerprint of herbal medicine / F. Gan, R. Ye // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1104. – № 1-2. – P. 100-105.

40. Similarity analyses of chromatographic fingerprints as tools for identification and quality control of green tea / G. Alaerts [et al.] // Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences. – 2012. – Vol. 910. – P. 61-70.

41. Chromatographic fingerprinting: an innovative approach for food “identification” and food authentication - A tutorial / L. Cuadros-Rodríguez [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 909. – P. 9-23.

42. Goodarzi M. Similarity analyses of chromatographic herbal fingerprints: A review / M. Goodarzi, P.J. Russell, Y. Vander Heyden // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 804. – P. 16-28.

43. Application of gas chromatography-based electronic nose for classification of chinese rice wine by wine age / H. Yu [et al.] // Food Analytical Methods. – 2014. – Vol. 7. – № 7. – P. 1489-1497.

44. Plutowska B. Aromagrams - aromatic profiles in the appreciation of food quality / B. Plutowska, W. Wardencki // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 101. – № 2. – P. 845-872.

45. Göpel W. Chemical imaging: I. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses / W. Göpel // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 1998. – Vol. 52. – № 1-2. – P. 125-142.

46. Олія ефірна трояндова: ДСТУ 4652:2006. – К.: Держспоживстандарт України, 2008.
47. Chromatographic fingerprints supported by artificial neural network for differentiation of fresh and frozen pork / E. Górská-Horczyzak [et al.] // *Food Control*. – 2017. – Vol. 73. – № Part B. – P. 237-244.
48. Neural networks-integrated metal oxide-based artificial olfactory system for meat spoilage identification / S. Balasubramanian [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2009. – Vol. 91. – № 1. – P. 91-98.
49. Solid phase microextraction/gas chromatography of Salmonella-infected beef / H. Ogihara [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2000. – Vol. 48. – № 6. – P. 2253-2259.
50. Blixt Y. Using an electronic nose for determining the spoilage of vacuum-packaged beef / Y. Blixt, E. Borch // *International Journal of Food Microbiology*. – 1999. – Vol. 46. – № 2. – P. 123-134.
51. Hierro E. Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species / E. Hierro, L. De La Hoz, J.A. Ordóñez // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 85. – № 4. – P. 649-657.
52. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: Influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC / C.M. Sánchez-Peña [et al.] // *Meat Science*. – 2005. – Vol. 69. – № 4. – P. 635-645.
53. Andrés A.I. Monitoring volatile compounds during dry-cured ham ripening by solid-phase microextraction coupled to a new direct-extraction device / A.I. Andrés, R. Cava, J. Ruiz // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 963. – № 1-2. – P. 83-88.
54. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin / E. Muriel [et al.] // *Meat Science*. – 2004. – Vol. 68. – № 3. – P. 391-400.
55. Marco A. Volatile compounds of dry-fermented sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME) / A. Marco, J.L. Navarro, M. Flores // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 84. – № 4. – P. 633-641.
56. Triqui R. Freshness assessments of moroccan sardine (*Sardina pilchardus*): comparison of overall sensory changes to instrumentally determined volatiles / R. Triqui, N. Bouchriti // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2003. – Vol. 51. – P. 7540-7546.

57. Effect of 1-methylcyclopropene on volatile emission and aroma in Cv. Anna apples / S. Lurie [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2002. – Vol. 50. – № 15. – P. 4251-4256.
58. Metabolite profiling on apple volatile content based on solid phase microextraction and gas-chromatography time of flight mass spectrometry / E. Aprea [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218. – № 28. – P. 4517-4524.
59. Boudhrioua N. Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying / N. Boudhrioua, P. Giampaoli, C. Bonazzi // *LWT - Food Science and Technology*. – 2003. – Vol. 36. – № 6. – P. 633-642.
60. Discrimination of odors emanating from “La France” pear by semi-conducting polymer sensors / S. Oshita [et al.] // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2000. – Vol. 26. – № 2. – P. 209-216.
61. Changes in volatile production during an infection of potatoes by *Erwinia carotovora* / D. Lyew [et al.] // *Food Research International*. – 2001. – Vol. 34. – № 9. – P. 807-813.
62. Volatile biomarkers for wild mushrooms species discrimination / R. Malheiro [et al.] // *Food Research International*. – 2013. – Vol. 54. – № 1. – P. 186-194.
63. Siegmund B. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: Volatile compounds) / B. Siegmund, M. Murkovic // *Food Chemistry*. – 2004. – Vol. 84. – № 3. – P. 367-374.
64. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils / M.C. Cerrato Oliveros [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 459. – № 2. – P. 219-228.
65. Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry / I. Marcos Lorenzo [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol. 945. – № 1-2. – P. 221-230.
66. Kanavouras A. Comparative study on volatile analysis of extra virgin olive oil by dynamic headspace and solid phase micro-extraction / A. Kanavouras, A. Kiritsakis, R.J. Hernandez // *Food Chemistry*. – 2005. – Vol. 90. – № 1-2. – P. 69-79.
67. Recognition of volatile compounds as markers in geographical discrimination of Spanish extra virgin olive oils by chemometric analysis of non-specific chromatography

volatile profiles / C. Pizarro [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2011. – Vol. 1218. – № 3. – P. 518-523.

68. Classification methods of multiway arrays as a basic tool for food PDO authentication. Vol. 60 / E. Salvatore [et al.]. – Copyright &copy; 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013. – 339-382 p.

69. Comparison and integration of arrays of quartz resonators and metal-oxide semiconductor chemoresistors in the quality evaluation of olive oils / C. Di Natale [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2001. – Vol. 78. – P. 303-309.

70. Dynamic headspace/GC-MS to control the aroma fingerprint of extra-virgin olive oil from the same and different olive varieties / P. Reboredo-Rodríguez [et al.] // Food Control. – 2012. – Vol. 25. – № 2. – P. 684-695.

71. Electronic nose and tongue combination for improved classification of Moroccan virgin olive oil profiles / Z. Haddi [et al.] // Food Research International. – 2013. – Vol. 54. – № 2. – P. 1488-1498.

72. Frank D.C. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds / D.C. Frank, C.M. Owen, J. Patterson // LWT - Food Science and Technology. – 2004. – Vol. 37. – № 2. – P. 139-154.

73. Bintsis T. A study of the effects of adjunct cultures on the aroma compounds of Feta-type cheese / T. Bintsis, R.K. Robinson // Food Chemistry. – 2004. – Vol. 88. – № 3. – P. 435-441.

74. Metabolic fingerprinting of hard and semi-hard natural cheeses using gas chromatography with flame ionization detector for practical sensory prediction modeling / H. Ochi [et al.] // Journal of Bioscience and Bioengineering. – 2012. – Vol. 114. – № 5. – P. 506-511.

75. Comparative analysis of volatile compounds of “fino” sherry wine by rotatory and continuous liquid-liquid extraction and solid-phase microextraction in conjunction with gas chromatography-mass spectrometry / R. Castro [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2004. – Vol. 513. – № 1. – P. 141-150.

76. Jacobson D. Untangling the chemistry of port wine aging with the use of GC-FID, multivariate statistics, and network reconstruction / D. Jacobson, A.R. Monforte,



A.C.S. Ferreira // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2013. – Vol. 61. – № 10. – P. 2513-2521.

77. Validated modeling for german white wine varietal authentication based on headspace solid-phase microextraction online coupled with gas chromatography mass spectrometry fingerprinting / A.E. Springer [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2014. – Vol. 62. – № 28. – P. 6844-6851.

78. On the origin of “Goût de Lumiere” in champagne / M. D’Auria [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2003. – Vol. 158. – № 1. – P. 21-26.

79. Discrimination of cherry wines based on their sensory properties and aromatic fingerprinting using HS-SPME-GC-MS and multivariate analysis / Z. Xiao [et al.] // Journal of Food Science. – 2014. – Vol. 79. – № 3.

80. Study of chromatographic fingerprint of the flavor in beer by HS-SPME-GC / J. Jiao [et al.] // Analytical Letters. – 2011. – Vol. 44. – № 4. – P. 648-655.

81. Gas chromatographic-mass spectrometric characterisation of the Italian Protected Designation of Origin “Altamura” bread volatile profile / F. Bianchi [et al.] // Food Chemistry. – 2008. – Vol. 110. – № 3. – P. 787-793.

82. Guo J. Feature Selection and Recognition from Nonspecific Volatile Profiles for Discrimination of Apple Juices According to Variety and Geographical Origin / J. Guo, T. Yue, Y. Yuan // Journal of Food Science. – 2012. – Vol. 77. – № 10. – P. 1-7.

83. Application of N-PLS to gas chromatographic and sensory data of traditional balsamic vinegars of modena / C. Durante [et al.] // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2006. – Vol. 83. – № 1. – P. 54-65.

84. Fingerprint developing of coffee flavor by gas chromatography-mass spectrometry and combined chemometrics methods / L.F. Huang [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2007. – Vol. 588. – № 2. – P. 216-223.

85. Three-way principal component analysis of the volatile fraction by HS-SPME/GC of aceto balsamico tradizionale of modena / M. Cocchi [et al.] // Talanta. – 2008. – Vol. 74. – № 4. – P. 547-554.

86. Prediction of Japanese green tea ranking by gas chromatography/mass spectrometry-based hydrophilic metabolite fingerprinting / W. Pongsuwan [et al.] //

Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2007. – Vol. 55. – № 2. – P. 231-236.

87. Predication of Japanese green tea (Sen-cha) ranking by volatile profiling using gas chromatography mass spectrometry and multivariate analysis / K. Jumtee [et al.] // Journal of Bioscience and Bioengineering. – 2011. – Vol. 112. – № 3. – P. 252-255.

88. Multivariate analysis based on GC-MS fingerprint and volatile composition for the quality evaluation of Pu-Erh green tea / S.D. Lv [et al.] // Food Analytical Methods. – 2015. – Vol. 8. – № 2. – P. 321-333.

89. Prediction models for Arabica coffee beverage quality based on aroma analyses and chemometrics / J.S. Ribeiro [et al.] // Talanta. – 2012. – Vol. 101. – P. 253-260.

90. A chemometric approach toward the detection and quantification of coffee adulteration by solid-phase microextraction using polymeric ionic liquid sorbent coatings / B.R. Toledo [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2014. – Vol. 1346. – P. 1-7.

91. Руденко О.Г. Выбор архитектуры многослойного персептрона в задаче идентификации многомерных объектов / О.Г. Руденко, А.В. Островерхий // Оптимизация производственных процессов. – 2009. – Vol. 11. – С. 40-43.

92. Краснянчин Я.Н. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Vol. 5. – № 3. – С. 118-147.

93. Краснянчин Я.Н. Некоторые аспекты параметризации искусственных нейронных сетей в задачах качественного химического анализа / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – Vol. 19(42). – № 932. – С. 170-181.

94. Scott S.M. Data analysis for electronic nose systems / S.M. Scott, D. James, Z. Ali // Microchimica Acta. – 2006. – Vol. 156. – № 3-4. – P. 183-207.

95. Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue / M.S. Cosio [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 101. – № 2. – P. 485-491.

96. Химические сенсоры и их системы / Ю.Г. Власов [et al.] // Журнал аналитической химии. – 2010. – Vol. 65. – № 9. – С. 900-919.

97. Власов Ю.Г. Электронный язык — системы химических сенсоров для

анализа водных сред / Ю.Г. Власов, А.В. Легин, А.М. Рудницкая // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Vol. LII. – № 2. – С. 101-112.

98. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев [et al.] // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Vol. 9. – № 1. – С. 4-11.

99. Traditional vinegars identification by colorimetric sensor / X. Zou [et al.] // Procedia Chemistry. – 2012. – Vol. 6. – P. 20-26.

100. Du C.-J. Recent developments in the applications of image processing techniques for food quality evaluation / C.-J. Du, D.-W. Sun // Trends in Food Science and Technology. – 2004. – Vol. 15. – № 5. – P. 230-249.

101. Express method of food products analysis using electronic nose / S. Ivanov [et al.] // The Second North and East European Congress on Food – NEEFood 2013, 26–29 May 2013: Book of Abstracts. – K.: NUFT. – 2013. – P. 33.

102. Peris M. A 21st century technique for food control: Electronic noses / M. Peris, L. Escuder-Gilabert // Analytica Chimica Acta. – 2009. – Vol. 638. – № 1. – P. 1-15.

103. Kalinichenko A. Electronic nose – multisensory system for identification of juices and juice products, determination of safety and quality / A. Kalinichenko, E. Smirnova // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 79 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 15–16 квіт. 2013 р.: тези доп. – K.: НУХТ. – 2013. – С. 430–431.

104. Electronic noses: powerful tools in meat quality assessment / W. Wojnowski [et al.] // Meat Science. – 2017. – Vol. 131. – № January 2018. – P. 119-131.

105. Effect of diet on oxidation and profile of volatile compounds of pork after freezing storage / M. Brodowska [et al.] // Journal of Food and Nutrition Research. – 2016. – Vol. 55. – № 1. – P. 40-47.

106. Escuderos M.E. Quartz crystal microbalance (QCM) sensor arrays selection for olive oil sensory evaluation / M.E. Escuderos, S. Sánchez, A. Jiménez // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 124. – № 3. – P. 857-862.

107. Mielle P. Alternative way to improve the sensitivity of electronic olfactometers / P. Mielle, F. Marquis // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 1999. – Vol. 58. – № 1-3. – P. 526-535.

108. Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors / M. Castro [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2011. – Vol. 159. – № 1. – P. 213-219.

109. Умарханов Р.У. Определение легколетучих органических соединений и аммиака измерительными системами на основе пьезосенсоров с наноматериалами: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Умарханов Р.У. – Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2013. – 233 с.

110. Hong X. Discrimination and prediction of multiple beef freshness indexes based on electronic nose / X. Hong, J. Wang, Z. Hai // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2012. – Vol. 161. – № 1. – P. 381-389.

111. Comparative study of sampling systems combined with gas sensors for wine discrimination / J. Lozano [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2007. – Vol. 126. – № 2. – P. 616-623.

112. Dietz C. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques / C. Dietz, J. Sanz, C. Cámara // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1103. – № 2. – P. 183-192.

113. Халаф В.А. Пробовідбір та пробопідготовка в хроматографії: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В.А. Халаф, В.М. Зайцев. – К., 2010. – 280 с.

114. Sides A. Developments in extraction techniques and their application to analysis of volatiles in foods / A. Sides, K. Robards, S. Helliwell // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 19. – № 5. – P. 322-329.

115. Comparison of mass spectrometry-based electronic nose and solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry technique to assess infant formula oxidation. / F. Fenaille [et al.] // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2003. – Vol. 51. – P. 2790-2796.

116. Strategies for qualitative and quantitative analyses with mass spectrometry-based electronic noses / J.L. Pérez Pavón [et al.] // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 25. – № 3. – P. 257-266.

117. Meat quality assessment by electronic nose (machine olfaction technology) / M. Ghasemi-varnamkhasti [et al.] // *Sensors*. – 2009. – Vol. 9. – P. 6058-6083.

118. Chemoresistive materials for electronic nose: progress, perspectives, and

challenges / S.Y. Park [et al.] // InfoMat. – 2019. – Vol. 1. – № 3. – P. 289-316.

119. Wilson A.D. Review of electronic-nose technologies and algorithms to detect hazardous chemicals in the environment / A.D. Wilson // Procedia Technology. – 2012. – Vol. 1. – P. 453-463.

120. Chemical sensors for electronic nose systems / D. James [et al.] // Microchimica Acta. – 2005. – Vol. 149. – № 1-2. – P. 1-17.

121. García-González D.L. Sensors: from biosensors to the electronic nose / D.L. García-González, R. Aparicio // Grasas y Aceites. – 2002. – Vol. 53. – № 1. – P. 96-114.

122. Development of e-nose biosensors based on organic semiconductors towards low-cost health care diagnosis in gynecological diseases / H. Cruz [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Vol. 4. – № 11. – P. 11544-11553.

123. Haugen J.E. Lipid oxidation in herring fillets (*Clupea harengus*) during ice storage measured by a commercial hybrid gas-sensor array system / J.E. Haugen, I. Undeland // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2003. – Vol. 51. – № 3. – P. 752-759.

124. Electronic noses in the quality control of alcoholic beverages / M.P. Martí [et al.] // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 24. – № 1. – P. 57-66.

125. Кирсанов Д.О. Потенциометрические мультисенсорные системы на основе фосфор- и азотсодержащих экстрагентов и их аналитические возможности: дис. докт. хим. наук: 02.00.02 / Д.О. Кирсанов. – Санкт-петербургский государственный университет, 2014. – 180 с.

126. Сидельников А.В. Модифицированные сенсорные системы для вольтамперометрического анализа многокомпонентных растворов с использованием принципов хемометрики: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / А.В. Сидельников. – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный университет», 2006. – 131 с.

127. Шуба А.А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / А.А. Шуба. – Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2013. – 236 с.

128. Esbensen K.H. Multivariate Data Analysis – In Practice / K.H. Esbensen,

D. Guyot, L.P. Houmøller. – Oslo: Camo Process AS, 2004. – 597 p.

129. Родионова О.Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных / О.Е. Родионова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос, хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Vol. L. – № 2. – С. 128-144.

130. Олійник А.О. Еволюційні методи відбору інформативних ознак та побудови нейромережових моделей для розпізнавання образів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.23 “Системи та засоби штучного інтелекту” / А.О. Олійник. – Харківський національний університет радіоелектроніки, 2009. – 26 с.

131. Дьяконов В.П. Matlab 6.5 SP1/7/7 SP1/7 SP2 + Simulink 5/6. Инструменты искусственного интеллекта и биоинформатики / В.П. Дьяконов, В.В. Круглов. – М.: СОЛОН-Пресс, 2006. – 456 с.

132. Instrumental assessment of red meat origins and their storage time using electronic sensing systems / Z. Haddi [et al.] // Analytical Methods. – 2015. – Vol. 7. – № 12. – P. 5193-5203.

133. Classification of meat with boar taint using an electronic nose / Á. Kirsching [et al.] // Acta Agriculturae Slovenica. – 2012. – Vol. 3. – P. 99-103.

134. Potential application of the electronic nose for shelf-life determination of raw milk and red meat / A. Amari [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2009. – Vol. 1137. – P. 457-460.

135. Fast classification of meat spoilage markers using nanostructured ZnO thin films and unsupervised feature learning / M. Långkvist [et al.] // Sensors. – 2013. – Vol. 13. – № 2. – P. 1578-1592.

136. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat / N. El Barbri [et al.] // Sensors. – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 142-156.

137. Neural-network-integrated electronic nose system for identification of spoiled beef / S. Panigrahi [et al.] // LWT - Food Science and Technology. – 2006. – Vol. 39. – № 2. – P. 135-145.

138. Independent component analysis-processed electronic nose data for predicting Salmonella typhimurium populations in contaminated beef / S. Balasubramanian [et al.] //

Food Control. – 2008. – Vol. 19. – № 3. – P. 236-246.

139. Design and development of a metal oxide based electronic nose for spoilage classification of beef / S. Panigrahi [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 119. – P. 2-14.

140. Determination of the freshness of beef strip loins (*M. longissimus lumborum*) using electronic nose / Y. Xiao [et al.] // Food Analytical Methods. – 2014. – P. 1-7.

141. Tian X. Analysis of pork adulteration in minced mutton using electronic nose of metal oxide sensors / X. Tian, J. Wang, S. Cui // Journal of Food Engineering. – 2013. – Vol. 119. – № 4. – P. 744-749.

142. Prediction of total viable counts on chilled pork using an electronic nose combined with support vector machine / D. Wang [et al.] // Meat Science. – 2012. – Vol. 90. – № 2. – P. 373-377.

143. Rapid identification of pork for halal authentication using the electronic nose and gas chromatography mass spectrometer with headspace analyzer / M. Nurjuliana [et al.] // Meat Science. – 2011. – Vol. 88. – № 4. – P. 638-644.

144. Effects of high pressure processing on fatty acid composition and volatile compounds in Korean native black goat meat / G. Kang [et al.] // Meat Science. – 2013. – Vol. 94. – № 4. – P. 495-499.

145. Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat / T. Rajamäki [et al.] // Food Control. – 2006. – Vol. 17. – № 1. – P. 5-13.

146. Detection of rancidity in freeze stored turkey meat using a commercial gas-sensor array system / J.E. Haugen [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2006. – Vol. 116. – № 1-2. – P. 78-84.

147. Differentiation of products derived from Iberian breed swine by electronic olfactometry (electronic nose) / I. González-Martín [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2000. – Vol. 424. – № 2. – P. 279-287.

148. García M. Electronic nose for the identification of spoiled Iberian hams / M. García, M. Aleixandre, M.C. Horrillo // 2005 Spanish Conference on Electron Devices, Proceedings. – 2005. – P. 537-540.

149. Electronic nose for ham discrimination / M. García [et al.] // Sensors and

Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 114. – P. 418-422.

150. Analysis of dry salami by means of an electronic nose and correlation with microbiological methods / A.M. Taurino [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical B: Chemical. – 2003. – Vol. 95. – P. 123-131.

151. Monitoring sausage fermentation using an electronic nose / T. Eklöv [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 1998. – Vol. 76. – № 4. – P. 525-532.

152. Sensory and electronic nose analysis of porcine meat loaf in relation to ingredient quality / T. Hansen [et al.] // Proceedings of IEEE Sensors. – 2002. – Vol. 1. – P. 736-740.

153. Rapid measuring and modelling flavour quality changes of oxidised chicken fat by electronic nose profiles through the partial least squares regression analysis / S. Song [et al.] // Food Chemistry. – 2013. – Vol. 141. – № 4. – P. 4278-4288.

154. Pioggia G. Towards a real-time transduction and classification of chemoresistive sensor array signals / G. Pioggia, M. Ferro, F. Di Francesco // IEEE Sensors Journal. – 2007. – Vol. 7. – № 2. – P. 237-244.

155. Lacoste F. Is it possible to use an “electronic nose” for the detection of sensorial defects in virgin olive oil? / F. Lacoste, F. Bosque, R. Raoux // Oilseeds and Fats, Crops and Lipids. – 2001. – Vol. 8. – № 1. – P. 78-81.

156. Escuderosa M.E. Virgin olive oil sensory evaluation by an artificial olfactory system, based on quartz crystal microbalance (QCM) sensors / M.E. Escuderosa, S. Sánchezb, A. Jiméneza // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2010. – Vol. 147. – № 1. – P. 159-164.

157. Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural networks / M.S. Cosio [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2006. – Vol. 567. – № 2. – P. 202-210.

158. Relationship of electronic nose analyses and sensory evaluation of vegetable oils during storage / N. Shen [et al.] // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2001. – Vol. 78. – № 9. – P. 937-940.

159. Classification of fresh edible oils using a coated piezoelectric sensor array-based electronic nose with soft computing approach for pattern recognition / D. James [et al.] // Transactions of the Institute of Measurement and Control. – 2004. – Vol. 26. –



№ 1. – P. 3-18.

160. Hai Z. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil / Z. Hai, J. Wang // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2006. – Vol. 119. – № 2. – P. 449-455.

161. Wijaya D.R. Noise filtering framework for electronic nose signals: An application for beef quality monitoring / D.R. Wijaya, R. Sarno, E. Zulaika // *Computers and Electronics in Agriculture*. – 2019. – Vol. 157. – № December 2018. – P. 305-321.

162. Drift compensation of gas sensor array data by common principal component analysis / A. Ziyatdinov [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2010. – Vol. 146. – № 2. – P. 460-465.

163. Electronic nose feature extraction methods: A review / J. Yan [et al.] // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15. – № 11. – P. 27804-27831.

164. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). Том II. / М. Отто; ed. перевод под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2004. – 288 с.

165. Демиденко Е.З. Линейная и нелинейная регрессии / Е.З. Демиденко. – М., 1981. – 304 с.

166. Калініченко А.О. Мас-чутливий сенсорний масив та метод регресії на латентні структури для експрес-визначення загальної кількості мікроорганізмів ковбас / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. – 2019. – Vol. 41. – № 1. – С. 68-75.

167. Пушкарева Я.Н. Решение задач качественного химического анализа с помощью искусственных нейронных сетей: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Я.Н. Пушкарева. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2013. – 190 с.

168. On the study of feature extraction methods for an electronic nose / C. Distanto [et al.] // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2002. – Vol. 87. – P. 274-288.

169. A powerful method for feature extraction and compression of electronic nose responses / A. Leone [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – Vol. 105. – P. 378-392.

170. Приемы извлечения аналитической информации о составе смесей при относительно селективной сорбции паров органических соединений в тонкие пленки полимеров / Т.А. Кучменко [et al.] // *Разделение и концентрирование в*

аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент. – 04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар. – 2014. – С. 276.

171. Feature extraction of chemical sensors in phase space / E. Martinelli [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – Vol. 95. – № 1-3. – P. 132-139.

172. Feature extraction of metal oxide gas sensors using dynamic moments / A. Vergara [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2007. – Vol. 122. – № 1. – P. 219-226.

173. Enhancing electronic nose performance: A novel feature selection approach using dynamic social impact theory and moving window time slicing for classification of Kangra orthodox black tea (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) / R. Kaur [et al.] // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2012. – Vols. 166-167. – P. 309-319.

174. Botre B.A. Embedded electronic nose and supporting software tool for its parameter optimization / B.A. Botre, D.C. Gharpure, A.D. Shaligram // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – Vol. 146. – № 2. – P. 453-459.

175. Feature extraction from sensor data for detection of wound pathogen based on electronic nose / J. Yan [et al.] // *Sensors and Materials*. – 2012. – Vol. 24. – № 2. – P. 57-73.

176. Eklöv T. Enhanced selectivity of MOSFET gas sensors by systematical analysis of transient parameters / T. Eklöv, P. Mårtensson, I. Lundström // *Analytica Chimica Acta*. – 1997. – Vol. 353. – № 2-3. – P. 291-300.

177. Brudzewski K. An effective method for analysis of dynamic electronic nose responses / K. Brudzewski, J. Ulaczyk // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 140. – № 1. – P. 43-50.

178. Electronic nose with a new feature reduction method and a multi-linear classifier for Chinese liquor classification / Y. Jing [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2014. – Vol. 85. – № 5. – P. 0550041-05500410.

179. Wei Z. Detecting internal quality of peanuts during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods / Z. Wei, J. Wang, W. Zhang // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 177. – P. 89-96.

180. A sensor array optimization method of electronic nose based on elimination transform of Wilks statistic for discrimination of three kinds of vinegars / Y. Yin [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2014. – Vol. 127. – P. 43-48.

181. Delpha C. An electronic nose using time reduced modelling parameters for a reliable discrimination of Forane 134a / C. Delpha, M. Siadat, M. Lumbreras // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – Vol. 77. – P. 517-524.
182. Hines E.L. Electronic noses: a review of signal processing techniques / E.L. Hines, E. Llobet, J.W. Gardner // *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.* – 1999. – Vol. 146. – № 6. – P. 297-310.
183. A feature extraction method for chemical sensors in electronic noses / L. Carmel [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2003. – Vol. 93. – № 1-3. – P. 67-76.
184. Bacteria classification based on feature extraction from sensor data / M. Holmberg [et al.] // *Biotechnology Techniques*. – 1998. – Vol. 12. – № 4. – P. 319-324.
185. Numerical recipes: the art of scientific computing / H.W. Press [et al.]. – Cambridge University Press; 3 edition, 2007. – 1262 p.
186. Signal conditioning and pre-processing / R. Gutierrez-Osuna [et al.] // *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*. – Weinheim, 2002. – P. 105-132.
187. A portable electronic nose based on embedded PC technology and GNU/Linux: hardware, software and applications / A. Perera [et al.] // *IEEE SENSORS JOURNAL*. – 2002. – Vol. 2. – № 3. – P. 235-246.
188. Beale M.H. Neural Network Toolbox User's Guide / M.H. Beale, M.T. Hagan, H.B. Demuth. – The MathWorks Inc., 2016. – 416 p.
189. Glantz S.A. Primer of biostatistics / S.A. Glantz. – McGraw-Hill Education / Medical, 2011. – 320 p.
190. Cárdenas S. Analytical features in qualitative analysis / S. Cárdenas, M. Valcárcel // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 24. – № 6. – P. 477-487.
191. Quality assurance of qualitative analysis in the framework of the European project "MEQUALAN" / A. Ríos [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. – 2003. – Vol. 8. – № 2. – P. 68-77.
192. Metrology of qualitative chemical analysis / M. Valcárcel [et al.]. – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2002. – 172 p.
193. Classification of Pecorino cheeses using electronic nose combined with artificial neural network and comparison with GC-MS analysis of volatile compounds /

C. Cevoli [et al.] // Food Chemistry. – 2011. – Vol. 129. – № 3. – P. 1315-1319.

194. Evaluation of peach quality indices using an electronic nose by MLR, QPST and BP network / H. Zhang [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2008. – Vol. 134. – № 1. – P. 332-338.

195. Characterization of olive oil classes using a ChemSensor and pattern recognition techniques / F. Peña [et al.] // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2002. – Vol. 79. – № 11. – P. 1103-1108.

196. Brereton R.G. Chemometrics for Pattern Recognition. Chemom. Pattern Recognit. / R.G. Brereton. – John Wiley & Sons, Ltd., 2009. – 1-504 p.

197. Qiu S. Classification and regression of ELM, LVQ and SVM for E-nose data of strawberry juice / S. Qiu, L. Gao, J. Wang // Journal of Food Engineering. – 2015. – Vol. 144. – P. 77-85.

198. Nunes C.A. Vibrational spectroscopy and chemometrics to assess authenticity, adulteration and intrinsic quality parameters of edible oils and fats / C.A. Nunes // Food Research International. – 2014. – Vol. 60. – P. 255-261.

199. Correlating chemical parameters of controlled oxidation tallow to gas chromatography-mass spectrometry profiles and e-nose responses using partial least squares regression analysis / S. Song [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2010. – Vol. 147. – № 2. – P. 660-668.

200. Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy / A.M. Mouazen [et al.] // Geoderma. – 2010. – Vol. 158. – № 1-2. – P. 23-31.

201. Краснянчин Я.Н. Надежность идентификации аналитов с помощью искусственных нейронных сетей / Я.Н. Краснянчин, А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин // Вісник Харківського національного університету: Хімія. – 2010. – Vol. 18. – № 41. – С. 39-47.

202. Pushkarova Y. The classification of solvents based on solvatochromic characteristics: The choice of optimal parameters for artificial neural networks / Y. Pushkarova, Y. Kholin // Central European Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 10. – № 4. – P. 1318-1327.

203. Pushkarova Y.N. Identification of water samples from different springs and rivers of Kharkiv: comparison of methods for multivariate data analysis / Y.N. Pushkarova, Y. V. Kholin // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2013. – Vol. 68. – № 1. – P. 60-66.
204. Loutfi A. Odor recognition for intelligent systems / A. Loutfi, S. Coradeschi // *IEEE Intelligent Systems*. – 2008. – Vol. 23. – № 1. – P. 41-48.
205. Loutfi A. Smell, think and act: A cognitive robot discriminating odours / A. Loutfi, S. Coradeschi // *Autonomous Robots*. – 2006. – Vol. 20. – № 3. – P. 239-249.
206. Electronic noses: from advanced materials to sensors aided with data processing / W. Hu [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2019. – Vol. 4. – № 1800488. – P. 1-38.
207. Wilson A.D. Applications and advances in electronic-nose technologies / A.D. Wilson, M. Baietto // *Sensors*. – 2009. – Vol. 9. – № 7. – P. 5099-5148.
208. A review of gas sensors employed in electronic nose applications / K. Arshak [et al.] // *Sensor Review*. – 2004. – Vol. 24. – № 2. – P. 181-198.
209. Vanneste E. Commercial Electronic Nose Instruments / E. Vanneste, H.J. Geise // *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology* / eds. T.C. Pearce [et al.]. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – P. 161-179.
210. Röck F. Electronic nose: Current status and future trends / F. Röck, N. Barsan, U. Weimar // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108. – № 2. – P. 705-725.
211. Selection of optimal sensor/temperature conditions for winegrape analysis using generalized additive modeling of thermally cycled metal oxide sensors / A.Z. Berna [et al.] // *Proceedings of IEEE Sensors*. – 2009. – P. 1117-1120.
212. Use of smart nose and GC/MS/O analysis to define volatile fingerprint of a goatskin bag cheese “Bouhezza” / O.A. Zitoun-Hamama [et al.] // *Emirates Journal of Food and Agriculture*. – 2016. – Vol. 28. – № 11. – P. 746-754.
213. Evaluation of the Food Sniffer electronic nose for assessing the shelf life of fresh pork meat compared to physicochemical measurements of meat quality / H.L. Ramírez [et al.] // *European Food Research and Technology*. – 2018. – Vol. 244. – № 6. – P. 1047-1055.
214. Arnold C. Air quality monitoring and fire detection with the karlsruhe

electronic micronose KAMINA / C. Arnold, M. Harms, J. Goschnick // IEEE Sensors Journal. – 2002. – Vol. 2. – № 3. – P. 179-187.

215. Chemsensing: a colorimetric array detector / K.S. Suslick [et al.] // Proc. Int. Soc. Olfaction & Electronic Noses. – 2003. – P. 46-52.

216. Bioassays and biosensors for food analysis / A. Vasilescu [et al.] // Commercial Biosensors and Their Applications. – Elsevier Inc., 2020. – P. 217-258.

217. Evaluation of smart portable device for food diagnostics: a preliminary study on Cape Hake fillets (*M. Capensis* and *M. Paradoxus*) / M. Castrica [et al.] // Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 2019. – № 2904724. – P. 1-7.

218. Jiang S. Gas sensors for volatile compounds analysis in muscle foods: A review / S. Jiang, Y. Liu // TrAC - Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 126. – № 115877. – P. 1-10.

219. Highly conductive polymer composites based on controlled agglomeration of carbon nanotubes / L. Gao [et al.] // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – № 9. – P. 2649-2651.

220. Design of electrically conducting polymer hybrid composites based on polyvinyl chloride and polyethylene / Y. Kuryptya [et al.] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – Vol. 3. – № 6-81. – P. 26-32.

221. Ryman S.K. Temporal responses of chemically diverse sensor arrays for machine olfaction using artificial intelligence / S.K. Ryman, N.D.B. Bruce, M.S. Freund // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2016. – Vol. 231. – P. 666-674.

222. Chemical diversity in electrochemically deposited conducting polymer-based sensor arrays / M. Ramesh Kumar [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2014. – Vol. 202. – P. 600-608.

223. Application of sensor arrays based on thin films of conducting polymers for chemical recognition of volatile organic solvents / A.L. Kukla [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2009. – Vol. 135. – № 2. – P. 541-551.

224. Lange U. Conducting polymers in chemical sensors and arrays / U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky // Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 614. – № 1. – P. 1-26.

225. Кучменко Т.А. Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе: дис. докт. хим. наук: 02.00.02 / Т.А. Кучменко. –

Воронежская государственная технологическая академия, 2003. – 479 с.

226. Piezoelectric quartz crystal sensor array with optimized oscillator circuit for analysis of organic vapors mixtures / R. Ni [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – Vol. 88. – № 2. – P. 198-204.

227. Escuderos M.E. Application of a quartz crystal microbalance (QCM) system coated with chromatographic adsorbents for the detection of olive oil volatile compounds / M.E. Escuderos, S. Sánchez, A. Jiménez // *Journal of Sensor Technology*. – 2011. – Vol. 01. – № 01. – P. 1-8.

228. Wyszynski B. Highly sensitive QCM odor-sensors functionalized with self-assembled lipid-derivatives and GC materials / B. Wyszynski, P. Somboon, T. Nakamoto // *Proceedings of IEEE Sensors*. – 2008. – P. 1552-1555.

229. Калач А.В. Новые поверхностно-модифицированные пьезорезонаторы и мультисенсорные системы на их основе для определения низкомолекулярных органических соединений: дис. докт. хим. наук: 02.00.02 / А.В. Калач. – ФГБОУ ВПО ВГУ, 2011. – 315 с.

230. Oprea A. High sensitivity polyacrylic acid films for ammonia detection with field effect devices / A. Oprea, U. Weimar // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2005. – Vols. 111-112. – P. 572-576.

231. Carbon nanotubes modified with porphyrin units for gaseous phase chemical sensing / L. Lvova [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2012. – Vol. 170. – P. 163-171.

232. Fabrication of a sensor array based on quartz crystal microbalance and the application in egg shelf life evaluation / F. Deng [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – Vol. 265. – P. 394-402.

233. Кучменко Т.А. Обоснование срока службы газовых пьезосенсоров при детектировании паров органических соединений / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Vol. 88. – № 12. – С. 1751-1763.

234. A software tool for large-scale synthetic experiments based on polymeric sensor arrays / A. Ziyatdinov [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2013. – Vol. 177. – P. 596-604.

235. A new method for measuring emission of odour from a rendering plant using

the Danish Odour Sensor System (DOSS) artificial nose / K. Boholt [et al.] // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2005. – Vol. 106. – P. 170-176.

236. Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors / M. Brattoli [et al.] // *Sensors*. – 2011. – Vol. 11. – № 5. – P. 5290-5322.

237. Ampuero S. The electronic nose applied to dairy products: A review / S. Ampuero, J.O. Bosset // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. – 2003. – Vol. 94. – № 1. – P. 1-12.

238. Portable nanohybrid paper-based chemiresistive sensor for free chlorine detection / Y.K. Yen [et al.] // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5. – № 39. – P. 25209-25215.

239. Клименко М.М. Технологія м'яса та м'ясних продуктів: підручн. / М.М. Клименко, Л.Г. Віннікова, І.Г. Береза; ed. М.М. За ред. Клименко. – К.: Вища освіта, 2006. – 640 с.

240. Ковбаси варені, сосиски, сардельки, хліби м'ясні. Загальні технічні умови: ДСТУ 4436:2005. – Україна: К.: Держспоживстандарт України, 2006.

241. H. Rotzsche. Stationary phases in gas chromatography. Vol. 128 / H. Rotzsche. – Elsevier Science, 1991. – 408 p.

242. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Коцев; ed. П. с болгарского. А.П.Ф.П. ред. Б. В.Г. – М.: «Мир», 1976. – 200 с.

243. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник) / А.А. Лурье. – М.: «Химия», 1978. – 440 с.

244. Sauerbrey G. Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance / G. Sauerbrey // *J. Phys.* – 1959. – Vol. 155. – № 2. – P. 206-222.

245. Жири та олії тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT): ДСТУ ISO 5508-2001. – К.: Держспоживстандарт України, 2002.

246. Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 5509:2000, IDT): ДСТУ ISO 5509-2002. – К.: Держспоживстандарт України, 2002.

247. Влияние толщины и природы пленки сорбента на эффективность раздельного концентрирования паров органических соединений из воздуха / Т.А. Кучменко [et al.] // *Разделение и концентрирование в аналитической химии и*



радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент.–04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар. – 2014. – С. 55.

248. Продукти м'ясні. Органолептичне оцінювання показників якості. Частина 2. Загальні вимоги: ДСТУ 4823.2:2007. – ТІММ УААН, 2017.

249. М'ясо та м'ясні продукти. Метод визначення вмісту вологи (контрольний метод) (ISO 1442:1997, IDT): ДСТУ ISO 1442:2005. – Україна: ТІММ УААН, 2008.

250. Вироби ковбасні та продукти з м'яса. Методи визначення мікробного забруднення: ДСТУ 8720:2017. – Україна: К.: ДП «УкрНДНЦ», 2017.

251. Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества *Staphylococcus aureus*: ГОСТ 10444.2-94. – ВНИИКОП, ТК 93, 1996.

252. Журавская Н.К. Исследование и контроль качества мяса и мясопродуктов / Н.К. Журавская, Л.Т. Алехина, Л.М. Отряшенкова. – М.: Агропромиздат, 1985. – 296 с.

253. Олії. Методи відбирання проб (ISO 5555:1991, NEQ): ДСТУ 4349:2004. – К.: Держспоживстандарт України, 2005.

254. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту вологи та летких речовин: ДСТУ ISO 662:2004. – К.: Держспоживстандарт України, 2005.

255. Жири рослинні та олії. Метод визначення пероксидного числа: ДСТУ 4570:2006. – Україна: К.: Держспоживстандарт України, 2007.

256. Олії. Методи визначання кислотного числа: ДСТУ 4350:2004. – К.: Держспоживстандарт України, 2004.

257. Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення анізидинового числа: ДСТУ EN ISO 6885:2019 (EN ISO 6885:2016, IDT; ISO 6885:2016, IDT). – Україна: К.: ДП «УкрНДНЦ», 2019.

258. Масла растительные. Определение запаха, цвета и прозрачности: ГОСТ 5472-50. – Минпищепром СССР, 1950.

259. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 47 с.

260. Калініченко А.О. Свідотство про реєстрацію авторського права на твір № 67555. Комп'ютерна програма «eNose Curve Parameters» / А.О. Калініченко,

О.С. Муратов, Л.Ю. Арсеньєва. – від 02.09.2016 р.

261. Калініченко А.О. Свідотство про реєстрацію авторського права на твір № 72089. Комп'ютерна програма «Розпізнавання образів запахів» / А.О. Калініченко. – від 18.05.2017 р.

262. Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы / Золотов Ю.А. // Вестник РАН. – 1997. – Vol. 67. – № 6. – С. 508-513.

263. A colorimetry based, semi-automated portable sensor device for the detection of arsenic in drinking water / A. Bonyár [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2017. – Vol. 251. – P. 1042-1049.

264. A portable embedded toxic gas detection device based on a cross-responsive sensor array / C. Hou [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2012. – Vol. 161. – № 1. – P. 244-250.

265. Lateral flow aptamer assay integrated smartphone-based portable device for simultaneous detection of multiple targets using upconversion nanoparticles / B. Jin [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2018. – Vol. 276. – P. 48-56.

266. Correlation of Gaseous Emissions to Water Stress in Tomato and Maize Crops: from field to laboratory and back / B. Fabbri [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – № 127227.

267. Metal oxide based multisensor array and portable database for field analysis of antioxidants / E. Sharpe [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2014. – Vol. 193. – P. 552-562.

268. Kalinichenko A.A. Intelligent Multisensor System For Analytical Control Of Sausages / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2019. – Vol. 14. – № 2. – P. 57-72.

269. Reliable Strategy for Analysis of Complex Biosensor Data / P. Forssén [et al.] // Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 90. – № 8. – P. 5366-5374.

270. Application of electronic tongue for qualitative and quantitative analysis of complex liquid media / A. Legin [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2000. – Vol. 65. – № 1. – P. 232-234.

271. Construction of multi-channel fluorescence sensor array and its application for accurate identification and sensitive quantification of multiple metal ions / C. Linfeng

[et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – Vol. 303. – P. 127277.

272. Boatright W. L. L.Q. Headspace Evaluation of Methanethiol and Dimethyl Trisulfide in Aqueous Solutions of Soy-protein Isolates / L.Q. Boatright W. L. // Journal of food science: Food Chemistry and Toxicology. – 2000. – Vol. 65. – № 5. – P. 819-821.

273. Volatile aroma components of soy protein isolate and acid-hydrolysed vegetable protein / M. Solina [et al.] // Food Chemistry. – 2005. – Vol. 90. – № 4. – P. 861-873.

274. Effect of malondialdehyde modification on the binding of aroma compounds to soy protein isolates / J. Wang [et al.] // Food Research International. – 2018. – Vol. 105. – № August 2017. – P. 150-158.

275. Boatright W.L. Odor and flavor contribution of 2-pentyl pyridine to soy protein isolates / W.L. Boatright, A.D. Crum // JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1997. – Vol. 74. – № 12. – P. 1575-1581.

276. Lovestead T.M. Detection of poultry spoilage markers from headspace analysis with cryoadsorption on a short alumina PLOT column / T.M. Lovestead, T.J. Bruno // Food Chemistry. – 2010. – Vol. 121. – № 4. – P. 1274-1282.

277. Varlet V. Review. sulfur-containing volatile compounds in seafood: Occurrence, odorant properties and mechanisms of formation / V. Varlet, X. Fernandez // Food Science and Technology International. – 2010. – Vol. 16. – № 6. – P. 463-503.

278. Rapid detection of meat spoilage by measuring volatile organic compounds by using proton transfer reaction mass spectrometry / D. Mayr [et al.] // Applied and Environmental Microbiology. – 2003. – Vol. 69. – № 8. – P. 4697-4705.

279. Fincheira P. Microbial volatiles as plant growth inducers / P. Fincheira, A. Quiroz // Microbiological Research. – 2018. – Vol. 208. – № January. – P. 63-75.

280. Шпичка А.И. Сравнительная характеристика микроорганизмов, синтезирующих de novo летучие душистые вещества / А.И. Шпичка, Е.Ф. Семенова // Фундаментальные исследования: Биологические науки. – 2013. – Vol. 8. – № 5. – С. 1113-1124.

281. Identification and quantification of volatile chemical spoilage indexes associated with bacterial growth dynamics in aerobically stored Chicken / M. Mikš-Krajník [et al.] // Journal of food science. – 2016. – Vol. 81. – № 8. – P. M2006-M2014.

282. Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multisensor systems for spoilage examination in foods / M. Ghasemi-Varnamkhasti [et al.] // Trends in Food Science and Technology. – 2018. – Vol. 80. – P. 71-92.

283. Food spoilage microorganisms / ed. C. de W. Blackburn. – Woodhead Publishing, 2006. – 736 p.

284. Лисицын А.Н. Развитие теоретических основ процесса окисления растительных масел и разработка рекомендаций по повышению их стабильности к окислению: дис. докт. техн. наук: 05.18.06 / А.Н. Лисицын. – ВНИИЖиров, 2006. – 343 с.

285. Application of an electronic nose for the evaluation of rancidity and shelf life in virgin olive oil / M. Savarese [et al.] // Electronic International Interdisciplinary Conference. – 2013. – Vol. 6. – P. 361-366.

286. Determination of hexanal as an oxidative marker in vegetable oils using an automated dynamic headspace sampler coupled to a gas chromatograph / mass spectrometer / H.A. Jaeho [et al.] // Analytical Sciences. – 2011. – Vol. 27. – № September. – P. 873-878.

287. Gromadzka J. Trends in edible vegetable oils analysis. Part B. Application of different analytical techniques / J. Gromadzka, W. Wardencki // Polish Journal of Food and Nutrition Sciences. – 2011. – Vol. 61. – № 2. – P. 89-99.

288. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils / Z. Haiyan [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100. – № 4. – P. 1544-1551.

289. Estimation of the state of biological samples by the composition of the headspace using a multisensor system / T.A. Kuchmenko [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 69. – № 5. – P. 485-494.

290. Kuchmenko T.A. Peculiarities of microweighing of trace quantities of alkylamines on polymer and solid-state thin films / T.A. Kuchmenko, R.U. Umarkhanov // Journal of Analytical Chemistry. – 2013. – Vol. 68. – № 4. – P. 368-375.

291. Volatile compounds monitoring as indicative of female cattle fertile period using electronic nose / A. Manzoli [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2019. – Vol. 282. – № September 2018. – P. 609-616.

292. Increasing the sensitivity of piezoelectric odour sensors based on molecularly imprinted polymers / H.S. Ji [et al.] // Biosensors and Bioelectronics. – 2000. – Vol. 15. –

№ 7-8. – P. 403-409.

293. Калініченко А.О. Формування оптимальних масивів сенсорів на основі полімерних покриттів для аналізу харчових продуктів / А.О. Калініченко // Всеукраїнська наукова конференція «Аналітична хімія – методи та інструменти», 17 трав. 2019 р. – Ужгород: Ужгородський національний університет, хім. ф-т. – 2019. – С. 48.

294. Optical humidity sensor based on in situ and ex situ synthesized nAg/0.1%PVP composite coated on self supported PVP substrate / P.D. Mahapure [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29. – № 15. – P. 12543-12552.

295. Порядина Д.А. Химические пьезосенсоры для оценки качества пищевых белковых систем: дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Д.А. Порядина. – Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2014. – 251 с.

296. Gas-phase pre-concentration for a quartz crystal microbalance based electronic nose / Z. Ali [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – Vol. 71. – № 1. – P. 163-171.

297. Huber J.F.K. Characterization and selection of stationary phases for gas-liquid chromatography by pattern recognition methods / J.F.K. Huber, G. Reich // Journal of Chromatography A. – 1984. – Vol. 294. – № C. – P. 15-29.

298. Kartsova L.A. Quantitative evaluation of interactions of organic compounds with 18-crown ethers and  $\beta$ -cyclodextrin as components of stationary phases for gas chromatography / L.A. Kartsova, A.A. Makarov, A.M. Popova // Journal of Analytical Chemistry. – 2007. – Vol. 62. – № 3. – P. 245-250.

299. Watson E.K. A review of the industrial and recent potential applications of trioctylphosphine / E.K. Watson, W.A. Rickelton // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1992. – Vol. 10. – № 5. – P. 37-41.

300. Kalinichenko A. Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arseniyeva // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – № 127250. – P. 1-10.

301. Preparation of modified beeswax and its influence on the surface properties of compressed poplarwood / L. Ren [et al.] // Materials. – 2016. – Vol. 9. – № 4. – P. 1-11.

302. SEM-Based Structural and Chemical Analysis of Paraffin Wax and Beeswax for Petroleum Applications / M.E. Hossain [et al.] // Journal of Characterization and Development of Novel Materials. – 2009. – Vol. 1. – № 1. – P. 21-38.

303. Trioctylphosphine-assisted morphology control of ZnO nanoparticles / Y.K. Hong [et al.] // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 29. – № 22. – P. 1-17.

304. Kalinichenko A. Morphology characterization of quartz-microbalance polymeric coatings for sorption of volatile compounds from food products / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 86 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 2–3 квіт. 2020 р.: тези доп. Ч.1. – К.: НУХТ. – 2020. – С. 85.

305. Thermal properties of PEG/graphene nanoplatelets (GNPs) composite phase change materials with enhanced thermal conductivity and photo-thermal performance / L. He [et al.] // Applied Sciences (Switzerland). – 2018. – Vol. 8. – № 12. – P. 1-14.

306. The effect of poly (glycerol sebacate) incorporation within hybrid chitin-lignin sol-gel nanofibrous scaffolds / T. Abudula [et al.] // Materials. – 2018. – Vol. 11. – № 3. – P. 1-12.

307. Kerativitayanan P. Elastomeric and mechanically stiff nanocomposites from poly(glycerol sebacate) and bioactive nanosilicates / P. Kerativitayanan, A.K. Gaharwar // Acta Biomaterialia. – 2015. – Vol. 26. – P. 34-44.

308. Influence of synthesis conditions on microstructure and NO<sub>2</sub> sensing properties of WO<sub>3</sub> porous films synthesized by non-hydrolytic Sol–Gel method / S. Zhao [et al.] // Nanomaterials. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 1-13.

309. Biodegradable and elastomeric poly(glycerol sebacate) as a coating material for nitinol bare stent / M.J. Kim [et al.] // BioMed Research International. – 2014. – Vol. 1. – P. 1-7.

310. Souissi R. Ethanol sensing properties of sprayed B-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films / R. Souissi, N. Bouguila, A. Labidi // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2018. – Vol. 261. – P. 522-530.

311. Калініченко А.О. Чутливість та селективність масиву п'єзосенсорів до летких маркерів харчових продуктів / А.О. Калініченко // IV Міжнародна науково-практична конференція «Якість і безпека харчових продуктів», 20–21 лист. 2019 р. –

К.: HYXT. – 2019. – С. 196–197.

312. Alphus Dan Wilson A.D. Recent progress in the design and clinical development of electronic-nose technologies / A.D. Alphus Dan Wilson // Nanobiosensors in Disease Diagnosis. – 2016. – Vol. 5. – P. 15-27.

313. Electronic Nose and Electronic Tongue / Y. Zou [et al.] // Bioinspired Smell and Taste Sensors. – 2015. – P. 19-44.

314. Electronic noses and tongues: Applications for the food and pharmaceutical industries / E.A. Baldwin [et al.] // Sensors. – 2011. – Vol. 11. – № 5. – P. 4744-4766.

315. Santos J.P. Real time detection of beer defects with a hand held electronic nose / J.P. Santos, J. Lozano // 2015 10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE). – 2015.

316. Santos J.P. WINOSE: wireless electronic nose for outdoors applications / J.P. Santos, M. Aleixandre, M.C. Horrillo // Chemical Engineering Transactions. – 2010. – Vol. 23. – P. 159-164.

317. Amari A. Conception and development of a portable electronic nose system for classification of raw milk using principal component analysis approach / A. Amari, B. Bouchikhi, N. Elbari // Sensors & Transducers Journal. – 2009. – Vol. 102. – № 3. – P. 33-44.

318. Кучменко Т.А. Пат. 2327984 Российская Федерация, МПК G01N 33/00. Многоканальный «электронный нос» на пьезосенсорах. / Т.А. Кучменко, В.А. Сельманщук. – патентообл. Гос. образ. учрежд. высш. проф. образ. Воронежская гос. технолог. акад.: – № 2007106335/28; заяв. 19.02.2007; опубл. 27.06.2008, Бюл. № 18, .

319. Кучменко Т.А. Пат. 2571280 Российская Федерация, МПК G01N 33/00, G01N 27/12. Портативный анализатор газов с массивом пьезосенсоров. / Т.А. Кучменко, Е.В. Дроздова. – патентообл. ФГБОУ ВПО ВГУИТ: – № 2014132682/15; заявл. 07.08.2014; опубл. 20.12.2015, Бюл. № 35.

320. Кучменко Т.А. Пат. 2374632 Российская Федерация, МПК G01N 27/00. Миниатюрная ячейка детектирования газов в потоке. / Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов. – Гос. образ. учрежд. высш. проф. образ. Воронежская гос. технолог. акад.: – № 2008140005/28; заяв. 08.10.2008; опубл. 27.11.2009, Бюл. № 33.

321. Способ экспрессного определения отдельных показателей качества

масла грецкого ореха по сигналам анализатора «электронный нос» / А.А. Калиниченко [et al.] // Вестник ВГУИТ. – 2014. – Vol. 1. – № 59. – С. 153-159.

322. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review / С.М. Kalua [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100. – № 1. – P. 273-286.

323. Калініченко А.О. Методологічні особливості парофазного аналізу олій з використанням “електронного носа” на базі п’єзокварцових мікроваг / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті: 82 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 13–14 квіт. 2016 р.: тези доп. – К.: НУХТ. – 2016. – С. 123.

324. Salas J.J. The decrease of virgin olive oil flavor produced by high malaxation temperature is due to inactivation of hydroperoxide / J.J. Salas, J. Sánchez // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1999. – Vol. 47. – № 3. – P. 809-812.

325. COI/T.20/Doc. no. 22. Method for the organoleptic assessment of extra virgin olive oil applying to use a designation of origin. – Spain: International Olive Council, 2005.

326. COI/T.20/Doc. No 15/Rev. 6. Sensory analysis of olive oil method for the organoleptic assessment of virgin olive oil. – Spain: International Olive Council, 2013.

327. Sensory analysis of virgin olive oils / A. Bendini [et al.] // Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions / ed. Dr. Dimitrios Boskou. – InTech, 2012. – P. 109-130.

328. Витенберг А.Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе: парофазный анализ и родственные методы / А.Г. Витенберг, Б.В. Иоффе. – Л.: Химия, 1982. – 56–64 с.

329. Калініченко А.О. Пат. 116495 Україна, МПК G01N 35/10, G01N 33/02. Портативний «електронний ніс» з різними системами пробовідбору / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва, С.О. Калініченко. – заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій.: № а201608242; заявл. 26.07.2016; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6, 2018.

330. Ropodi A.I. Data mining derived from food analyses using non-invasive/non-destructive analytical techniques; determination of food authenticity, quality & safety in tandem with computer science disciplines. Vol. 50 / A.I. Ropodi, E.Z. Panagou, G.J.E. Nychas. – Elsevier Ltd, 2016.



331. Mellenthin O. Analysis of Polyphenols Using Capillary Zone Electrophoresis and HPLC: Detection of Soy, Lupin, and Pea Protein in Meat Products / O. Mellenthin, R. Galensa. – 1999. – Vol. 47. – P. 594-602.
332. Horwitz W. Official methods of analysis of AOAC International / W. Horwitz, G.W. Latimer. – 2005.
333. Montowska M. Detection of peptide markers of soy, milk and egg white allergenic proteins in poultry products by LC-Q-TOF-MS/MS / M. Montowska, E. Fornal // LWT - Food Science and Technology. – 2018. – Vol. 87. – P. 310-317.
334. М'ясо та м'ясні продукти. Прискорений метод визначення складу сировини: ДСТУ 8379:2015. – Україна: НААН ІПР, ТК 140, 2017.
335. A sensitive HPLC-MS/MS screening method for the simultaneous detection of lupine, pea, and soy proteins in meat products / B. Hoffmann [et al.] // Food Control. – 2017. – Vol. 71. – P. 200-209.
336. Прошкин Л.В. Ветеринарно-санитарная экспертиза и методы определения качества и безопасности колбасных изделий / Л.В. Прошкин. – С.-Петерб. гос. акад. вет. медицины, 2011. – 151 с.
337. Quantification of soy protein using the isotope method ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) for commercial brands of beef hamburger / R. Ducatti [et al.] // Meat Science. – 2016. – Vol. 122. – P. 97-100.
338. ГОСТ 31475-2012. Мясо и мясные продукты. Определение массовой доли растительного (соевого) белка методом электрофореза. – Россия: Росстандарт, 2013.
339. Qiu S. The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics / S. Qiu, J. Wang // Food Chemistry. – 2017. – Vol. 230. – P. 208-214.
340. Пат. 111254 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/00. Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах / Л.Ю. Арсеньєва [et al.]. – заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій.: № a201407716; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.
341. Пат. 111253 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/60. Спосіб виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами / Л.Ю. Арсеньєва [et al.]. – заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій.: № a201407714; заявл.

09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.

342. A screening method of oil-soluble synthetic dyes in chilli products based on multi-wavelength chromatographic fingerprints comparison / Y. Zhu [et al.] // *Food Chemistry*. – 2016. – Vol. 192. – P. 441-451.

343. Deconinck E. Chemometrics and chromatographic fingerprints to classify plant food supplements according to the content of regulated plants / E. Deconinck, C.A. Sokeng Djiogo, P. Courselle // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2017. – Vol. 143. – P. 48-55.

344. Food fingerprints – a valuable tool to monitor food authenticity and safety. Vol. 278 / S. Medina [et al.]. – Elsevier Ltd, 2019. – 144-162 p.

345. Калініченко А.О. Експрес-аналіз ковбасних виробів за “візуальними відбитками” їх запаху / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // *Якість і безпека харчових продуктів: II міжнар. наук.-практ. конф., 12–13 листоп. 2015 р.: тези доп.* – К.: НУХТ. – 2015. – С. 256–258.

346. Horning E.C. Human metabolic profiles obtained by GC and QC/MS / E.C. Horning, M.G. Horning // *Journal of Chromatographic Science*. – 1971. – Vol. 9. – № 3. – P. 129-140.

347. Cifuentes A. Food analysis: present, future, and foodomics / A. Cifuentes // *ISRN Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-16.

348. Калініченко А.О. Новий метод ідентифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // *Товарознавство та ринок споживчих товарів: реалії та перспективи: II всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. студ., асп. та молодих вчен., 20–21 листоп. 2013 р.: тези доп.* – Донецьк: ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського. – 2013. – С. 189–192.

349. Foodomics: MS-based strategies in modern food science and nutrition / M. Herrero [et al.] // *Mass Spectroscopy Reviews*. – 2012. – Vol. 31. – № 1. – P. 49-69.

350. A comprehensive strategy using chromatographic profiles combined with chemometric methods: Application to quality control of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc / F. Gao [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2016. – Vol. 1466. – P. 67-75.

351. Benchmarking machine learning methods for comprehensive chemical fingerprinting and pattern recognition / S.E. Reichenbach [et al.] // *Journal of*

Chromatography A. – 2019. – Vol. 1595. – P. 158-167.

352. Chromatographic fingerprint analysis of secondary metabolites in citrus fruits peels using gas chromatography-mass spectrometry combined with advanced chemometric methods / H. Parastar [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1251. – P. 176-187.

353. Сравнительная характеристика сорбционной способности неподвижных хроматографических фаз по отношению к летучим веществам различной природы / С.М. Лещев [et al.] // Вестник БГУ. – 2012. – Vol. 2. – № 2. – С. 21-26.

354. Critical value determination on similarity of fingerprints / K.T. Fang [et al.] // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2006. – Vol. 82. – № 1-2 SPEC. ISS. – P. 236-240.

355. Azarbad M.H. Determination of hexanal—an indicator of lipid oxidation by static headspace gas chromatography (SHS-GC) in fat-rich food matrices / M.H. Azarbad, H. Jeleń // Food Analytical Methods. – 2015. – Vol. 8. – № 7. – P. 1727-1733.

356. Effects of cooking methods on changes in fatty acids contents, lipid oxidation and volatile compounds of rabbit meat / E. Rasinska [et al.] // Lwt. – 2019. – Vol. 110. – P. 64-70.

357. Demuth H. Neural Network Toolbox User's Guide / H. Demuth, M. Beale. – The MathWorks Inc., 2002. – 840 p.

358. Application of probabilistic neural networks in modelling structural deterioration of stormwater pipes / D.H. Tran [et al.] // Urban Water Journal. – 2006. – Vol. 3. – № 3. – P. 175-184.

359. Specht D. Probabilistic neural networks / D. Specht // Neural Networks. – 1990. – Vol. 3. – № 1. – P. 109-118.

360. Калініченко А. Використання електронного носа та ймовірнісної нейронної мережі для ідентифікації ковбас / А. Калініченко, Л. Арсеньєва, В. Пасічний // Вісник Київського національного університету імені Т.Шевченка. – 2017. – Vol. 2. – № 54. – С. 47-51.

361. Калініченко А.О. Підходи до аналізу багатовимірних даних від «електронного носа» в задачах ідентифікації та виявлення фальсифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Проблеми формування асортименту,

якості і екологічної безпечності товарів: III міжнар. наук.-практ. конф., 12 листоп. 2015 р.: тези доп. – Л.: ЛКА. – 2015. – С. 209–212.

362. Kohonen T. Statistical pattern recognition with neural networks: benchmarking studies / T. Kohonen, G. Barna, R. Chrisley // Proceedings of the Second Annual IEEE International Conference on Neural Networks. – 1988. – P. 61-68.

363. Kalinichenko A. Comparison of classification algorithms for the multiclass discrimination of sausages using electronic nose data / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // The 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016), 23–26 May 2016: Book of Abstracts. – К., NUFT. – 2016. – P. 28.

364. Калініченко А.О. Оптимізація імовірнісної нейронної мережі для класифікації даних електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: міжнар. наук.-техн. конф., 7–8 лист. 2017 р.: тези доп. – К.: НУХТ. – 2017. – С. 85–86.

365. Kohonen T. Improved versions of learning vector quantization / T. Kohonen // 1990 IJCNN International Joint Conference on Neural Networks. – 1990. – P. 545-550.

366. Dixon S.J. Comparison of performance of five common classifiers represented as boundary methods: Euclidean Distance to Centroids, Linear Discriminant Analysis, Quadratic Discriminant Analysis, Learning Vector Quantization and Support Vector Machines, as dependent on / S.J. Dixon, R.G. Brereton // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2009. – Vol. 95. – № 1. – P. 1-17.

367. Калиниченко А.А. Обнаружение фальсификации вареных колбасных изделий соевыми продуктами по составу легколетучей фракции запаха / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева // Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства: междунар. науч.-практ. конф., 16–17 октября 2014 г.: тезисы докл. – Алматы, Республика Казахстан: АТУ. – 2014. – С. 108–110.

368. Kohonen T. Self-Organizing Maps / T. Kohonen. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. – 502 p.

369. Gu S. Early discrimination and growth tracking of *Aspergillus* spp.

contamination in rice kernels using electronic nose / S. Gu, J. Wang, Y. Wang // Food Chemistry. – 2019. – Vol. 292. – P. 325-335.

370. Omatu S. E-nose system by using neural networks / S. Omatu, M. Yano // Neurocomputing. – 2016. – Vol. 172. – P. 394-398.

371. On the feasibility of metal oxide gas sensor based electronic nose software modification to characterize rice ageing during storage / H. Rahimzadeh [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2019. – Vol. 245. – P. 1-10.

372. A review of algorithms for SAW sensors e-nose based volatile compound identification / O. Hotel [et al.] // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2018. – Vol. 255. – P. 2472-2482.

373. Jiang S. Internal quality detection of Chinese pecans (*Carya cathayensis*) during storage using electronic nose responses combined with physicochemical methods / S. Jiang, J. Wang // Postharvest Biology and Technology. – 2016. – Vol. 118. – P. 17-25.

374. Dutta S. Identification of ECG beats from cross-spectrum information aided learning vector quantization / S. Dutta, A. Chatterjee, S. Munshi // Measurement. – 2011. – Vol. 44. – № 10. – P. 2020-2027.

375. Structure-based classification of active and inactive estrogenic compounds by decision tree, LVQ and kNN methods / A. Asikainen [et al.] // Chemosphere. – 2006. – Vol. 62. – № 4. – P. 658-673.

376. Ghosh A. Performance analysis of LVQ algorithms: a statistical physics approach / A. Ghosh, M. Biehl, B. Hammer // Neural Networks. – 2006. – Vol. 19. – № 6-7. – P. 817-829.

377. Nonstationary power signal time series data classification using LVQ classifier / B. Biswal [et al.] // Applied Soft Computing Journal. – 2014. – Vol. 18. – P. 158-166.

378. Yousef A. A novel method based on new adaptive LVQ neural network for predicting protein-protein interactions from protein sequences / A. Yousef, N. Moghadam Charkari // Journal of Theoretical Biology. – 2013. – Vol. 336. – P. 231-239.

379. Mean particle size prediction in rock blast fragmentation using neural networks / P.H.S.W. Kulatilake [et al.] // Engineering Geology. – 2010. – Vol. 114. – № 3-4. – P. 298-311.

380. Kůrková V. Kolmogorov's theorem and multilayer neural networks / V. Kůrková // *Neural Networks*. – 1992. – Vol. 5. – № 3. – P. 501-506.
381. Sprecher D.A. A universal mapping for kolmogorov's superposition theorem / D.A. Sprecher // *Neural Networks*. – 1993. – Vol. 6. – № 8. – P. 1089-1094.
382. Sheela K.G. Review on methods to fix number of hidden neurons in neural networks / K.G. Sheela, S.N. Deepa // *Mathematical Problems in Engineering*. – 2013. – P. 1-11.
383. Jinchuan K. Empirical analysis of optimal hidden neurons in neural network modeling for stock prediction / K. Jinchuan, L. Xinzhe // *Proceedings - 2008 Pacific-Asia Workshop on Computational Intelligence and Industrial Application, PACIIA*. – 2008. – Vol. 2. – P. 828-832.
384. Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis / O.S. Papadopoulou [et al.] // *Food Research International*. – 2013. – Vol. 50. – № 1. – P. 241-249.
385. Electronic nose and its application to microbiological food spoilage screening / M. Falasconi [et al.] // *Sensing Technology: Current Status and Future Trends II*. – Springer International Publishing Switzerland, 2014. – P. 119-140.
386. ДСТУ 8720:2017. Вироби ковбасні та продукти з м'яса. Методи визначення мікробного забруднення. – Україна: ТК 140, 2019.
387. Kuchmenko T.A. Application of principal component analysis and discriminant analysis using latent structure regression to the identification of highly volatile organic compounds in gas mixtures based on piezoelectric quartz microweighing parameters / T.A. Kuchmenko, D.A. Pogrebnaya, A.A. Shuba // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 68. – № 7. – P. 652-661.
388. Hoskuldsson A. PLS regression methods / A. Hoskuldsson // *Journal of chemometrics*. – 1988. – Vol. 2. – № August 1987. – P. 211-228.
389. Kalinichenko A.A. Feature extraction methods for electronic nose responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2017. – Vol. 12. – № 3. – P. 112-122.
390. Prochaska K. Estimation of trioctylphosphine oxide (TOPO) diffusion coefficients by dynamic adsorption measurements in model extraction systems / K.

Prochaska, M. Walczak, K. Staszak // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 248. – № 1. – P. 143-148.

391. Bingemann D. Femtosecond solvation dynamics determining the band shape of stimulated emission from a polar styryl dye / D. Bingemann, N.P. Ernsting // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102. – № 7. – P. 2691-2700.

392. Кун М. Предиктивное моделирование на практике / М. Кун, К. Джонсон. – Спб.: Питер, 2016. – 640 с.

393. Калініченко А.О. Підходи до аналізу відгуків електронного носа: нові параметри та моделі / А.О. Калініченко, Ю.П. Буценко, С.О. Калініченко // *Математика в сучасному технічному університеті: п'ята міжнар. наук.-практ. конф.*, 29–30 груд. 2016 р.: тези доп. – К.: НТУУ «КПІ». – 2016. – С. 64–67.

394. Олія соняшникова. Технічні умови: ДСТУ 4492:2017. – Україна: К.: ДП «УкрНДНЦ», 2018.

395. Калініченко А.О. Вилучення інформативних параметрів з динамічного сигналу електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // *Сучасні тенденції 2016: київська конф. з аналітичної хімії*, 18–22 жовт. 2016 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т. – 2016. – С. 111.

396. Жири та олії тваринні й рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT): ДСТУ ISO 5508-2001. – К.: Держспоживстандарт України, 2001.

397. Калініченко А.О. Алгоритм розпізнавання образів запахів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // *Сучасні тенденції 2017: київська конф. з аналітичної хімії*, 18–21 жовт. 2017 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т. – 2017. – С. 128–129.

398. Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils / H.R. Katragadda [et al.] // *Food Chemistry*. – 2010. – Vol. 120. – № 1. – P. 59-65.

399. Characterization of volatile compounds in Macedonian edible oils / V. Ivanova-Petropulos [et al.] // *Food Research International*. – 2015. – Vol. 77. – № 3. – P. 506-514.

400. Multivariate data analysis of thermally treated sicilian extravirgin olive oils. Coupling of electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry and rheology techniques

/ M. Amenta [et al.] // The Open Food Science Journal. – 2012. – Vol. 6. – P. 24-32.

401. Применение системы «электронный нос» на селективных пьезовесах для контроля хранимоспособности вареных колбас / А.А. Калиниченко [et al.] // Сучасні тенденції 2014: кийвська конф. з аналітичної хімії, 9–12 черв. 2014 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т. – 2014. – С. 115–116.

402. Калініченко А.О. Експрес-спосіб комплексної оцінки якості та безпеки варених ковбасних виробів із використанням мультисенсорного аналізатора газів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємства: наукові пошуки молоді: всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. і студ., 26 берез. 2014 р.: тези доп. – Х.: ХДУХТ. – 2014. – С. 186.

403. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка якості олій масивом п'єзосенсорів / Л.Ю. Арсеньєва, А.О. Калініченко, С.В. Іванов // Якість і безпека харчових продуктів: міжнар. наук.-техн. конф., 14–15 листоп. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ. – 2013. – С. 86–87.

404. Калініченко А.О. Експрес-спосіб визначення ступеня окиснення олій / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей: III міжнар. наук.-техн. конф., 25–26 берез. 2014 р.: тези доп. – К.: НУХТ. – 2014. – С. 164–165.

405. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка стійкості олії волоського горіха до окиснення протягом зберігання із використанням «електронного носа» / Л.Ю. Арсеньєва, А.О. Калініченко // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність: міжнар. наук.-практ. конф., 22 травня 2014 р.: тези доп. – Харків: ХДУХТ. – 2014. – С. 204–205.



## Додаток 1

Таблиця 1.1А

## Аналіз харчових матриць з використанням хроматографічних та сенсорних хімічних образів

Харчовий об'єкт	Аналіти, домінуючі класи сполук/ к-сть ідентифікованих сполук, шт. або час запису профілю, хв.	Аналітична задача	Метод аналізу/ посилання
1	2	3	4
М'ясна та рибна продукція			
М'ясні та ковбасні вироби	Леткі сполуки/ 35	Характеристика запаху виробів, дослідження сприйняття їх аромату, впливу термічної обробки та умов зберігання на зміни складу летких сполук	HS-SPME/GC-MS, SIFT-MS [22]
Свіжа та заморожена свинина	Леткі сполуки	Розроблення методу виявлення фальсифікації товару під час продажу розмороженого м'яса як свіжого	Електронний ніс-UFGC [47]
Яловичина	Леткі сполуки, а тому числі метаболіти, що продукуються під час зберігання м'яса	Оцінка мікробіологічного псування м'яса	Електронний ніс [48]
Яловичина	Леткі метаболіти, що продукуються Salmonella	Скринінг мікробіологічного забруднення харчових продуктів	HS-SPME/GC-FID [49]
Яловичина	Леткі сполуки	Оцінка мікробіологічного псування вакуумованої яловичини	Електронний ніс [50]
Сушене м'ясо «Сесіна»	Леткі сполуки (кислоти, спирти, альдегіди, естери, фурани, вуглеводні, кетони, нітрогеновмісні сполуки, феноли)/ 110	Органолептична характеристика продукту в залежності від виду тварини (оленина, яловичина, конина, козяче м'ясо)	DHS/GC-MS [51]
Шинка сиров'ялена	Леткі сполуки (спирти, альдегіди, вуглеводні, кетони)/ 30	Визначення географічного походження продукції та породи тварини	HS-SPME/GC-FID, GC-MS [52]
Шинка сиров'ялена	Леткі сполуки (кислоти, спирти, альдегіди, вуглеводні, кетони, лактони, нітрогеновмісні сполуки, сірковмісні сполуки)/ 107	Моніторинг часу дозрівання шинки	SPME/GC-MS [53]
В'ялена корейка	Леткі сполуки (кислоти, спирти, альдегіди, естери, фурани, вуглеводні, кетони, нітрогеновмісні сполуки, сірковмісні сполуки, терпеноїди)/ 133	Органолептична оцінка продукції, дослідження впливу породи свиней та їх раціону на формування запаху виробу	HS-SPME/GC-MS [54]

Продовження табл. 1.1А

1	2	3	4
Сосиски	Леткі сполуки, (кислоти, спирти, альдегіди, складні ефіри, вуглеводні, кетони)/ 90	Визначення складу газової фази виробу	HS-SPME/GC-MS [55]
Сардини	Леткі сполуки, що погіршують запах (альдегіди, кетони)/ 24	Оцінка свіжості риби під час зберігання; ідентифікація сполук, що впливають на появу неприємних запахів	SE, HS-SPME/GC-FID, GC-O [56]
Фрукти та овочі			
Яблука	Ароматичні сполуки (спирти, альдегіди, естери)/ 39	Дослідження впливу 1-метилциклопропену на зміни складу та концентрації летких сполук під час зберігання яблук	HS-SPME/GC-MS [57]
Яблука	Леткі сполуки/ профіль – 46 хв.	Класифікація сортів яблук	HS-SPME/GC-MS [58]
Банани	Індивідуальні аналіти/ 15	Дослідження впливу умов зберігання, дозрівання та сушіння, географічного походження на зміну запаху бананів; ідентифікація маркерів якості	HS-SPME/GC-FID, GC-MS, GC-O [59]
Груші	Леткі сполуки/ 7	Дослідження впливу умов зберігання та стадії зрілості фруктів на зміну їх запаху	Електронний ніс, HS/GC-FID, GC-MS [60]
Картопля	Леткі метаболіти, що продукуються патогенними мікроорганізмами/ профіль – 60 хв.	Виявлення мікробної забрудненості картоплі під час зберігання	DHS/GC-FID [61]
Гриби	Леткі сполуки/ профіль – 121 хв.	Дискримінація видів грибів	HS-SPME/GC-(IT)MS [62]
Гарбузове насіння	Леткі сполуки, що утворюються під час термічної деградації (спирти, альдегіди, фурани, кетони, нітрогеновмісні сполуки)/ 34	Дослідження впливу процесу обсмажування насіння на формування складу летких сполук під час виробництва олії, сприйняття запаху	HS-SPME/ GC-MS [63]
Олії			
Оливкова олія	Леткі сполуки/ 60	Виявлення фальсифікації оливкової олії іншими видами олій	Електронний ніс [64], HS-MS [65].
Оливкова олія	Леткі сполуки (спирти, альдегіди, естери, кетони)/ 50	Органолептична оцінка продукту	DHS, HS-SPME/ GC-FID, GC-MS [66]
Оливкова олія EVOO	Леткі сполуки/ профіль – 63 хв.	Ідентифікація географічного походження	HS-SPME/ GC-MS [67],
	Леткі сполуки/ профіль – 67 хв.		HS-SPME/ GC-MS [68]

Продовження табл. 1.1А

1	2	3	4
Олії	Леткі сполуки/ 114	Характеристика соєвої, арахісової, ріпакової та соняшникової олії з метою ідентифікації та виявлення фальсифікації	HS-GC, GC-(TOF)MS [34]
Оливкова олія	Леткі сполуки	Дослідження впливу органічного вирощування насіння на якість олій	Електронні носи на базі метал-оксидних та п'єзокварцових сенсорів [69]
Оливкова олія	Леткі сполуки/ 51	Розроблення методу оцінки запаху як фізико-хімічної характеристики олії під час сортової ідентифікації (EVOO)	DHS-TD, GC-MS [70]
Оливкова олія	Леткі сполуки/ профіль –10 хв.	Класифікація олій різного географічного походження	Електронний ніс, електронний язик [71]
Кунжутна олія	Леткі сполуки (піразини, фурани, кислоти, спирти, альдегіди, кетони)/ 62	Дослідження впливу виду кунжуту, особливостей технології на формування профілів запахів олій	HS-SPME, GC-MS [35]
Соняшникова олія	Леткі сполуки/ 82	Дослідження процесів окиснення олії	SPME, GC-MS, ІЧ-Фур'є спектроскопія [17]
Молочна продукція			
Сири	Леткі сполуки (кислоти, похідні бензолу, естери, фурани, кетони, лактони, нітрогеновмісні сполуки, сірковмісні сполуки, терпеноїди)/ 73	Характеристика різних видів сирів, ідентифікація ключових летких сполук, що відповідають за специфічні види запахів	HS-SPME/GC-O, GC-FID, GC-MS [72]
Сир Фета	Леткі сполуки (спирти, альдегіди, естери, вуглеводні, кетони)/ 54	Дослідження впливу різних бактеріальних культур та штамів дріжджів на формування запаху сирів	DHS/GC-MS [73]
Твердий і напівтвердий сири	Гідрофільні сполуки з невеликою молекулярною масою/ профіль – 18 хв.	Побудова моделей прогнозування органолептичних характеристик	GC-FID, GC-(TOF)MS [74]
Алкогільні напої			
Вино Fino	Леткі сполуки (кислоти, спирти, естери)/ 34	Характеристика продукту	LLCE, HS-SPME/ GC-FID, GC-MS [75]
Вино Port wine	Леткі сполуки/ профіль – 121 хв.	Класифікація вина за витримкою	GC-FID [76]
Біле вино	Леткі сполуки/ профіль – 48 хв.	Ідентифікація сорту винограду	HS-SPME/GC-MS [77]

Продовження табл. 1.1А

1	2	3	4
Шампанське	Леткі сполуки/ 14	Дослідження зміни запаху, пов'язані з фотодеградацією	HS-SPME/GC-MS [78]
Рисове вино	Леткі сполуки/ 60 та профіль без ідентифікації сполук – 100 хв.	Класифікація вина за витримкою 1-5 років	SBSE/GC-MS Електронний ніс-GC-FID [43]
Вино з вишні	Леткі сполуки/ профіль – 49 хв.	Дискримінація вин, виготовлених з вишні	HS-SPME/GC-MS [79]
Пиво	Леткі сполуки/ профіль – 18 хв.	Класифікація пива відповідно до технології виготовлення та пивоварень, за смаками	HS-SPME/ GC-FID [80]
Інші групи продукції			
Хліб	Леткі сполуки/ 105	Характеристика запаху хліба «Altamura»	DHS/GC-MS [81]
Яблучний сік	Леткі сполуки/ профіль – 40 хв.	Дискримінація соків за сортами яблук та географічним походженням	HS-SPME/ GC-MS [82]
Бальзамічні оцти	Леткі сполуки/ профіль – 63 хв.	Прогнозування сенсорних характеристик	HS-SPME/ GC-MS [83]
Бальзамічні оцти	Леткі сполуки/ профіль – 59 хв.	Визначення складу летких сполук під час дозрівання та старіння оцту	HS-SPME/ GC-FID [85]
Зелений чай	Первинні гідрофільні метаболіти/ профіль – 25 хв.	Класифікація сортів японського зеленого чаю	GC-(TOF)MS [86]
Зелений чай	Леткі сполуки/ профіль – 70 хв.	Класифікація гатунків японського зеленого чаю (Sen-cha)	GC-MS [87]
Зелений чай	Леткі сполуки/ профіль – 63 хв.	Ідентифікація та контроль якості зеленого чаю Pu-Erh	HS-SPME/GC-MS [88]
Кава	Леткі сполуки/ профіль – 45 хв.	Ідентифікація специфічних запахів кави	GC-MS [84]
Кава	Леткі сполуки/ профіль – 26 хв.	Побудова моделей прогнозування органолептичних характеристик	SPME/GC-FID [89]
Кава	Леткі сполуки/ профіль – 70 хв.	Виявлення фальсифікації та визначення вмісту замінника	HS-SPME/GC-MS [90]

Таблиця 1.2А

Опис моделей кривих, апроксимованих математичними функціями

Модель відгуку	Формула	Пос.
Поліноміальна модель (апроксимуючий поліном третього ступеня)	$Y = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3$	[175; 176]
Експоненційна функція	$Y = A(1 - e^{-\frac{x}{T}})$	[175; 176]
Подвійна експоненційна функція	$Y = A_0 + A_1 \left(1 - e^{-\frac{x}{T_1}}\right) + A_2(1 - e^{-\frac{x}{T_2}})$	[175; 176; 181]
Авторегресійна модель (ARX model)	$y(t) = a_1y(t-1) + a_2y(t-2) + bu(t-1)$	[176; 182]
Дробова функція	$Y = \frac{x}{Ax + B}$	[175]
Функція арктангенсу	$Y = A \cdot \arctan\left(\frac{x}{B}\right)$	[175]
Функція гіперболічного тангенсу	$Y = A \cdot \tanh\left(\frac{x}{B}\right)$	[175]
Експоненційна модель*	$R_i(t) = \begin{cases} 0, & t < t_i, \\ \beta_i \tau_i (1 - e^{-\frac{t-t_i}{\tau_i}}), & t_i \leq t \leq t_i + T, \\ \beta_i \tau_i \left(e^{\frac{T}{\tau_i}} - 1\right) e^{-\frac{t-t_i}{\tau_i}}, & t > t_i + T. \end{cases}$	[183]
Лоренцева модель*	$R_i(t) = \begin{cases} 0, & t < t_i, \\ \beta_i \tau_i \tan^{-1}\left(\frac{t-t_i}{\tau_i}\right), & t_i \leq t \leq t_i + T, \\ \beta_i \tau_i \left[\tan^{-1}\left(\frac{t-t_i}{\tau_i}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{t-t_i-T}{\tau_i}\right)\right], & t > t_i + T. \end{cases}$	[1; 183]
Подвійна сигмоїдна модель	$R_i(t) = \frac{\alpha_i}{\pi} \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{t-\beta_i}{\gamma_i} + \epsilon_i\right)^{\delta_i}\right)\right]^{\eta_i} \times \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1}\left(\frac{t-\mu_i}{\nu_i}\right)\right]^{\mu_i}$	[183]
Сигмоїдальна функція*	$f(k; \theta) = \theta_1 \cdot \frac{1}{1 + e^{\theta_2 \cdot (\theta_3 - k)}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{\theta_4 \cdot (\theta_5 - k)}}\right)$	[184]

\*параметри мають фізичне зміст, описують різні форми відгуків за тривалістю стимулу (статичні, динамічні) як для QMB, так і для MOS сенсорів

Таблиця 1.3А

## Характеристика комерційних електронний носів

Модель приладу	Характеристика системи	Виробник/ країна
1	2	3
Електронні носи на базі одного або декількох типів сенсорів		
PEN, i-PEN, PEN-EDU, PEN2, PEN3	6, 10 MOS сенсорів в масиві; портативні прилади	AIRSENSE Analytics GmbH, Німеччина
FOX 2000, 3000, 4000	6, 12 та 18 MOS сенсорів в масиві; стаціонарні прилади	Alfa MOS, Франція
NST 3320	10 MOSFET, 12 MOS, 1 IR (інфрачервоний), 1 сенсор вологості; стаціонарний прилад	Applied Sensor, Нідерланди, Швеція, США
VOCseries	4 MOS, 8 QCM сенсорів	
VOCcheck	QCM сенсори; портативний прилад	
SamDetect FF2, SamDetect FF2D, SamDetect GFDI	Інтелектуальні системи з 6 MOS сенсорів для раннього детектування диму під час пожежі та витоку газів; портативні прилади	RST Rostock System-Technik GmbH, Німеччина
–	Масиви із 5, 6, 8, 14 MOS сенсорів серій TGS 815, 816, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 832, 831, 842, 880, 2600, 2610, 2611, 2620	Figaro Engineering Inc., Японія
FF1, FF-2A, FF-2020	Масиви із 6, 10, 10 MOS сенсорів, відповідно; стаціонарні прилади	Fragrance & Flavor Analyzer, Shimadzu, Японія
The Karlsruhe Micro Nose (KAMINA)	38 MOS сенсорів (покриття SnO <sub>2</sub> або WO <sub>3</sub> товщиною 150 нм), що розташовані на площі 4 на 8 мм <sup>2</sup> ; портативний мікроніс	Thermo Fisher Scientific, США
ScenTrak	Матриця MOS сенсорів з покриттями на основі запатентованих ДНК матеріалів; портативний прилад для визначення небезпечних легких сполук, плісняви тощо.	CogniSent Inc., США
EOS Ambiente, EOS (835)	6 MOS сенсорів; автоматичні портативні прилади для постійного моніторингу на відкритому повітрі	Sacmi, Італія
Bloodhound BH114, Bloodhound ST214	14 CP сенсорів, портативні системи	Scensive Technologies Ltd., Великобританія
Cyranose 320	32 CP сенсорів з полімерними покриттями, що поєднанні з компонентами технічного вуглецю; портативний прилад	Sensigent, США
Chemsensing	Технологія Smell-Seeing™, 36 оптичних (колориметричних) сенсорів з покриттями на основі кислотно-основних індикаторів	Chemsensing Inc., США
NOSE (Neotronics Olfactory Sensing Equipment)	12 CP сенсорів	Neotronics Scientific Ltd., Stanstead, Великобританія
AromaScan A32S	32 CP електропровідних сенсорів з полімерними композитами поліпіролу, поліаналіну та політіофену; стаціонарний прилад	Osmetech Inc., США

Продовження табл. 1.3А

1	2	3
EEV (Neotronics)	12 CP сенсорів; стаціонарний прилад	Neotronics, Великобританія
DUOSCAN, EXPLOSCAN, LIQUISCAN, CHEMSENSE	8 QCM сенсорів; портативні прилади для аналізу наркотичних, вибухових речовин тощо. CHEMSENSE – кишеньковий детектор для аналізу харчової сировини та продукції	MS Tech, США
QCM6	6 QCM сенсорів	HKR-Sensorsysteme GmbH, Technical University of Munich, Німеччина
Hazmatcad	3 SAW сенсорів (250 МГц) з полімерними покриттями, портативний прилад	Microsensor Systems, США
Fuel Sniffer	SAW мікросенсор, портативний прилад	
SAW MiniCAD mk II	2 SAW мікросенсорів, портативний прилад	
LibraNose 2.1	Масив QCM сенсорів на базі резонаторів з золотими електродами та базовою частотою 20 МГц, покриття – композити поліпіролу та металопорфіринів	Technobiochip, Tor Vergata University, Італія
QTS-3	Масив QCM сенсорів з покриттями на основі полінілхлориду з триоктилметилхлоридом амонію (PVC+TOMA), що нанесені на підложку, що обертається (методом центрифугування або spin coating)	Quartz Technology, Великобританія
Danish Odour Sensor System (DOSS)	Гібридна система складається з 6 QMB, 6 MOS сенсорів (модифікована серія Figaro 2600), сенсора вологості, електрохімічного на O <sub>2</sub> та 2 IR сенсорів на CO, CO <sub>2</sub>	PBI-Dansensor A/S, dk-TEKNIK ENERGY & ENVIRONMENT, FORCE, Technology, Risø National Laboratory, Данія
MOSES II (MODular SEnsor System)	8 QCM та 8 MOS (SnO <sub>2</sub> ) сенсорів в масиві; стаціонарний прилад	Lennartz Electronic GmbH, Німеччина
Sagas	MOS, SAW сенсори; портативний прилад	Karlsruhe Institute of Technology, Німеччина
FOODsniffer	2 MOS сенсора вимірюють концентрацію амоніаку та інших летких сполук, 2 сенсора – вологість та температуру. Портативний кишеньковий прилад для оцінки мікробіологічної безпеки м'яса, птиці, риби.	ARS.LAB Inc., США
MPM280, MPM289, MPM281VC	Одиничні SAW сенсори, що застосовується для вимірювання гідростатичного тиску під час аналізу повітря, води, газів, олій тощо.	Microsensor Systems, США

Продовження табл. 1.3А

1	2	3
Гібридні прилади на основі хроматографії та мас-спектрометрії		
VOC Meter	PID – детектор фотоіонізації; портативний прилад	Research Instruments Ltd., Великобританія
HERACLES Neo	Технологія флеш-газової хроматографії; стаціонарний прилад	Alfa MOS, Франція
Prometheus	Мас-спектрометр для побудови візуальних відбитків запахів в поєднанні з системою FOX 3000 на базі масиву 12 MOS сенсорів	
RQ Box	Польові електронні носи на основі MOS та оптичних сенсорів, PID детектора для безперервного моніторингу запахів та забруднюючих газів	
SMart Nose	Стаціонарний прилад на основі мас-спектрометра та автоматичної системи пробовідбору, дає змогу аналізувати леткі сполуки без хроматографічного розділення	SMart Nose Inc., Швейцарія
MS-Sensor	MS детектор, програмне забезпечення QMBSOFT NT (HKR Sensorsysteme GmbH, Німеччина)	Perkin-Elmer, США
GDA (моделі First Response, Explosives, Fumigation, Personal)	Портативні прилади, що поєднують різні типи детекторів: два MOS сенсорів, IMS спектрометр, PID, детектор електронного захоплення; дають змогу швидко аналізувати небезпечні гази	AIRSENSE Analytics GmbH, Німеччина
zNose 4200, 4300, 4500, 7100	4200 – портативний zNose, 4300 – модель, що працює від батареї, 7100 – стаціонарний прилад, що поєднує газову хроматографію (GC) та масив SAW сенсорів	Electronic Sensor Technology, США
Hazmatcad Plus	Портативний прилад на основі масиву SAW сенсорів з полімерними покриттями та детектора електронного захоплення (EC)	Microsensor Systems Inc., США
CW Sentry, CW Sentry 3G	Високо селективна гібридна технологія, що поєднує SAW сенсори та детектор електронного захоплення; портативний автоматизований прилад для постійного моніторингу витоку небезпечних хімічних сполук	
AreaRAE Plus (PGM-6520), AreaRAE Pro (PGM-6560)	Прилади складаються з 7 газових сенсорів, NDIR сенсора на CO <sub>2</sub> , сенсора вологості, PID та інші; портативні прилади	RAE Systems, США
IAQRAE	Прилад моніторингу повітря в приміщенні, що складається з 1-5 газових сенсорів, а також сенсорів для вимірювання температури та вологості, CO <sub>2</sub> , PID детектора та інші.	



Таблиця 1.4А

## Характеристика сенсорів в системах електронний ніс

Характеристика	MOS	MOSFET	CP	QMB	SAW
Принцип вимірювання	Провідність	Зміна порогової напруги	Провідність	П'єзоелектричність (приріст маси)	П'єзоелектричність (приріст маси)
Спосіб виготовлення	Трафаретний друк, радіочастотне розпилення, термічне наплення, мікроелектронні технології, хімічне або електрохімічне осадження	Мікроелектронні технології, термічне наплення	Електрохімічна, хімічна полімеризація, технологія мікродрука	Технологія нанесення мікроплівок способом занурення, розпилення, струменевого друка, статичного випаровування каплі, на підложку, що обертається (спінове покриття)	Фотолітографія, технологія нанесення мікроплівок способом занурення, розпилення, спінове покриття
Селективність	Помірна	Помірна	Помірна	Висока	Висока
Межа виявлення	> 0,1 ppm	> 0,1 ppm	> 0,05 ppm	> 0,1 ppm	ppb
Робоча температура, °C	250-400	100-200	навколишнє середовище	20-40	навколишнє середовище
Час відгуку, с	0,5	0,5-5,0	20,0-50,0	0,5-5,0	20,0-50,0
Час відновлення	Швидко	Швидко	Повільно	Повільно	Повільно
Термін служби, роки	3-5	1-4	1-2	> 1	< 2
Переваги	Висока чутливість, швидкий відгук та час відновлення, низька вартість	Невеликий розмір, низька вартість, інтегрований та відтворюваний КМОН транзистор	Висока чутливість, широкий вибір покриттів, низька вартість	Висока чутливість та селективність, різноманітний вибір покриттів, невеликий розмір	Висока чутливість та селективність, різноманітний вибір покриттів, інтегральна мікросхема
Недоліки	Висока робоча температура, низька стійкість до отруєння сіркою та кислотами, обмежений вибір покриттів	Високе енергоспоживання, необхідність контролювання умов аналізу, дрейф базових ліній	Висока чутливість до температури та вологості, дрейф базових ліній	Низькі шумові характеристики (співвідношення сигнал/шум), складна мікросхема, висока чутливість до вологості та помірна до температури	Низька відтворюваність показань для партії сенсорів, складна мікросхема, висока чутливість до температури та помірна до вологості

## Додаток 2

Таблиця 2.1А

Масова чутливість ( $S_m$ , Гц·м<sup>3</sup>/Г) сенсорів до парів аналітів\*

Аналіти	Покриття сенсорів							
	PEG suc	PEG ad	PEG seb	Tween 80	TX-100	DCG 18c6	ТОРО	BW
Ацетон	<b>1,54</b>	<b>1,47</b>	1,10	0,81	1,10	0,37	0,81	0,59
Гексан	0,32	0,16	0,24	0,32	0,41	0,24	<b>0,89</b>	<b>0,73</b>
Етанол	<b>8,15</b>	5,56	4,82	3,70	4,07	1,85	<b>8,52</b>	1,85
Пропанол-1	<b>8,76</b>	6,57	<b>7,30</b>	6,57	<b>8,03</b>	2,92	<b>16,07</b>	2,92
Бутанол-1	13,83	12,10	<b>15,56</b>	13,83	<b>17,29</b>	6,92	<b>34,58</b>	5,19
1-октен-3-ол	63,60	95,39	<b>127,19</b>	<b>127,19</b>	<b>158,99</b>	95,39	<b>286,18</b>	95,39
Гексаналь	<b>8,37</b>	5,23	5,23	5,23	<b>6,28</b>	4,18	4,18	3,14
2-пентилфуран	<b>95,63</b>	41,84	35,86	41,84	53,79	29,88	<b>119,54</b>	35,86
Диметилтрисульфід	<b>49,73</b>	35,52	35,52	42,63	<b>49,73</b>	28,42	<b>49,73</b>	28,42
Оцтова кислота	<b>307,56</b>	104,80	84,24	99,91	108,72	55,83	<b>240,95</b>	12,73
Амоніак	<b>3,53</b>	0,61	0,36	0,18	0,17	0,16	0,41	0,15
Вода	<b>35,18</b>	<b>15,08</b>	10,05	10,05	10,05	5,03	12,57	5,03

\* концентрація парів аналітів в комірі детектування електронного носа наведено в табл. 3.3.

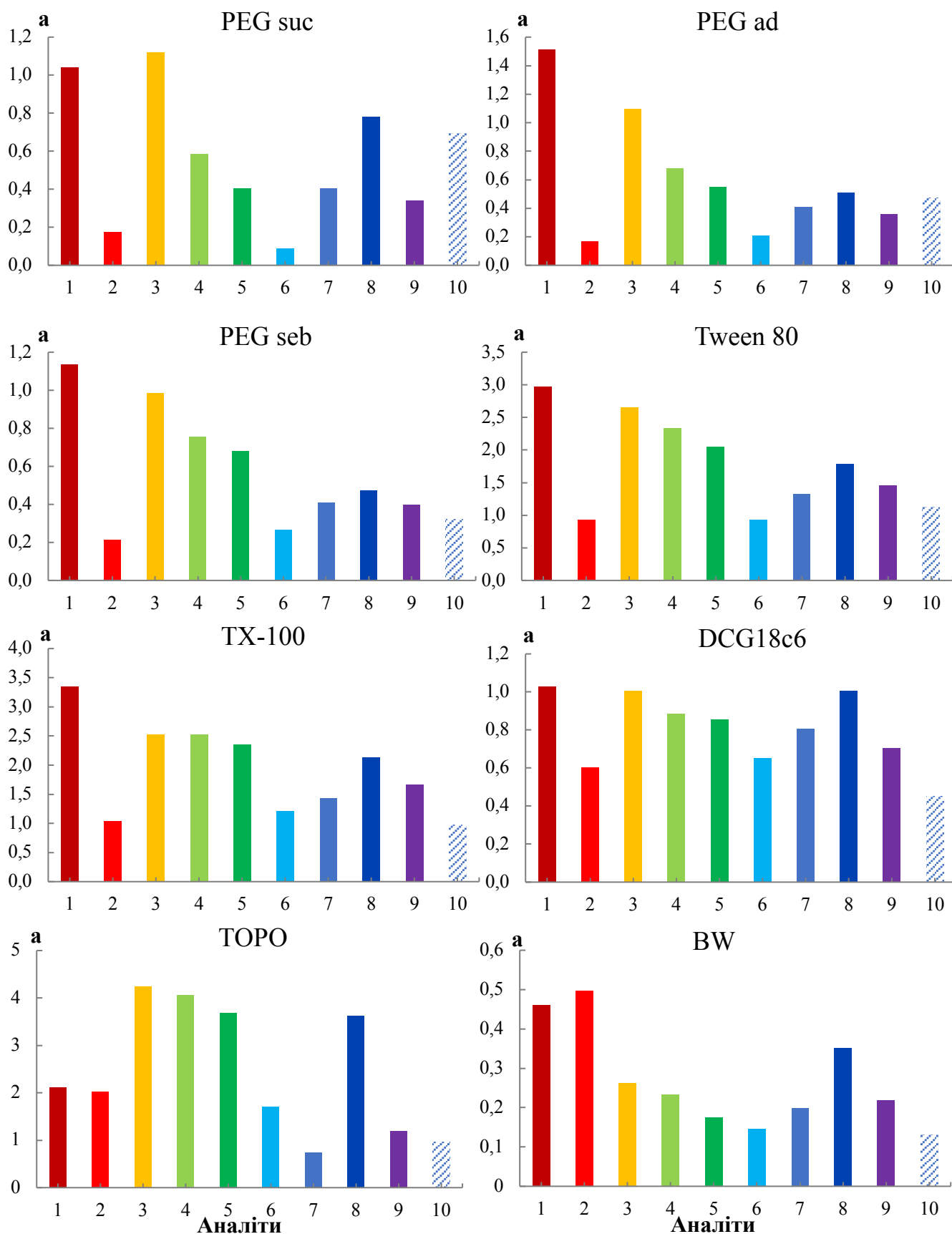


Рис. 2.1А. Гістограми сорбційної ємності плівок сенсорів до насичених парів аналітів: 1 – ацетон, 2 – гексан, 3 – етанол, 4 – пропанол-1, 5 – бутанол-1, 6 – 1-октен-3-ол, 7 – гексаналь, 8 – 2-пентилфуран, 9 – диметилтрисульфід, 10 – вода.

Коефіцієнти селективності ( $S_s$ ) сенсорів в масиві до насичених парів аналітів

Аналіти	Покриття сенсорів							
	PEG suc	PEG ad	PEG seb	Tween 80	TX-100	DCG 18c6	ТОРО	BW
Ацетон	1,5	3,3	<b>3,8*</b>	2,8	<b>3,8</b>	2,5	2,1	<b>4,0</b>
Гексан	0,3	0,3	0,8	1,0	1,3	1,5	<b>2,1</b>	<b>4,5</b>
Етанол	1,6	2,5	<b>3,3</b>	2,5	<b>2,8</b>	2,5	<b>4,4</b>	2,5
Пропанол-1	0,9	1,5	<b>2,5</b>	2,3	<b>2,8</b>	2,0	<b>4,2</b>	2,0
Бутанол-1	0,6	1,2	2,3	2,0	<b>2,5</b>	2,0	<b>3,8</b>	1,5
1-октен-3-ол	0,1	0,5	1,0	1,0	1,3	<b>1,5</b>	<b>1,7</b>	<b>1,5</b>
Гексаналь	0,6	0,8	1,3	1,3	<b>1,5</b>	<b>2,0</b>	0,8	<b>1,5</b>
2-пентилфуран	1,1	1,2	1,5	1,8	2,3	2,5	<b>3,8</b>	<b>3,0</b>
Диметилтрисульфід	0,5	0,8	1,3	1,5	<b>1,8</b>	<b>2,0</b>	1,3	<b>2,0</b>
Оцтова кислота	22,4	17,8	21,5	<b>25,5</b>	<b>27,8</b>	<b>28,5</b>	<b>46,9</b>	6,5
Амоніак	<b>31,0</b>	12,5	11,0	5,5	5,3	10,0	9,5	9,0

\* виділені коефіцієнти для сенсорів, що дозволяють селективно визначати аналіти

Основний заважаючий компонент РГФ об'єктів дослідження вважали пари води.

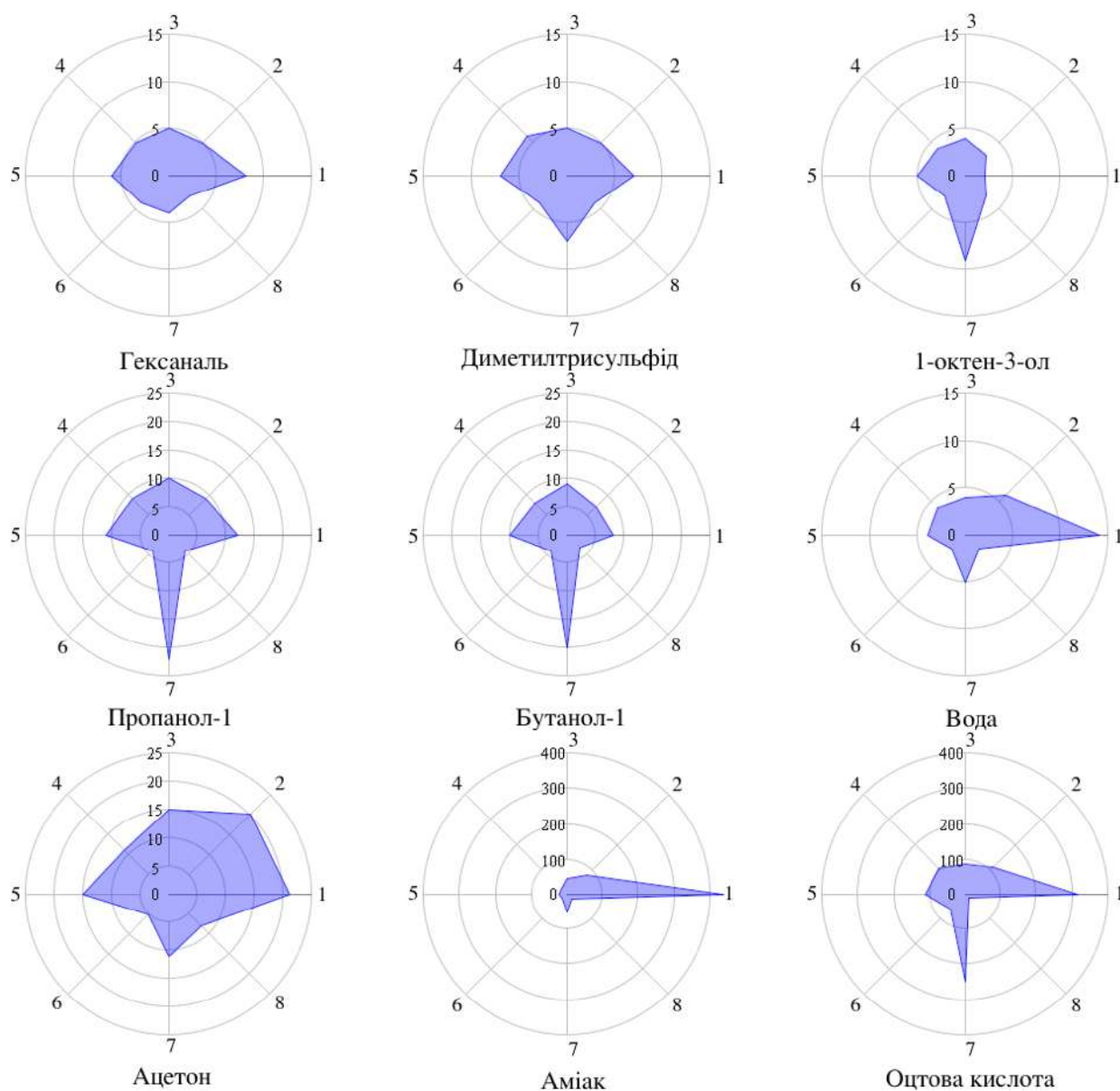


Рис. 2.2А. Типові діаграми максимальних змін частот коливання сенсорів на насичені пари аналітів. На осях задані середні значення  $\Delta F_i^{\max}$  сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c, 7 – TOPO, 8 – BW.

## Додаток 3

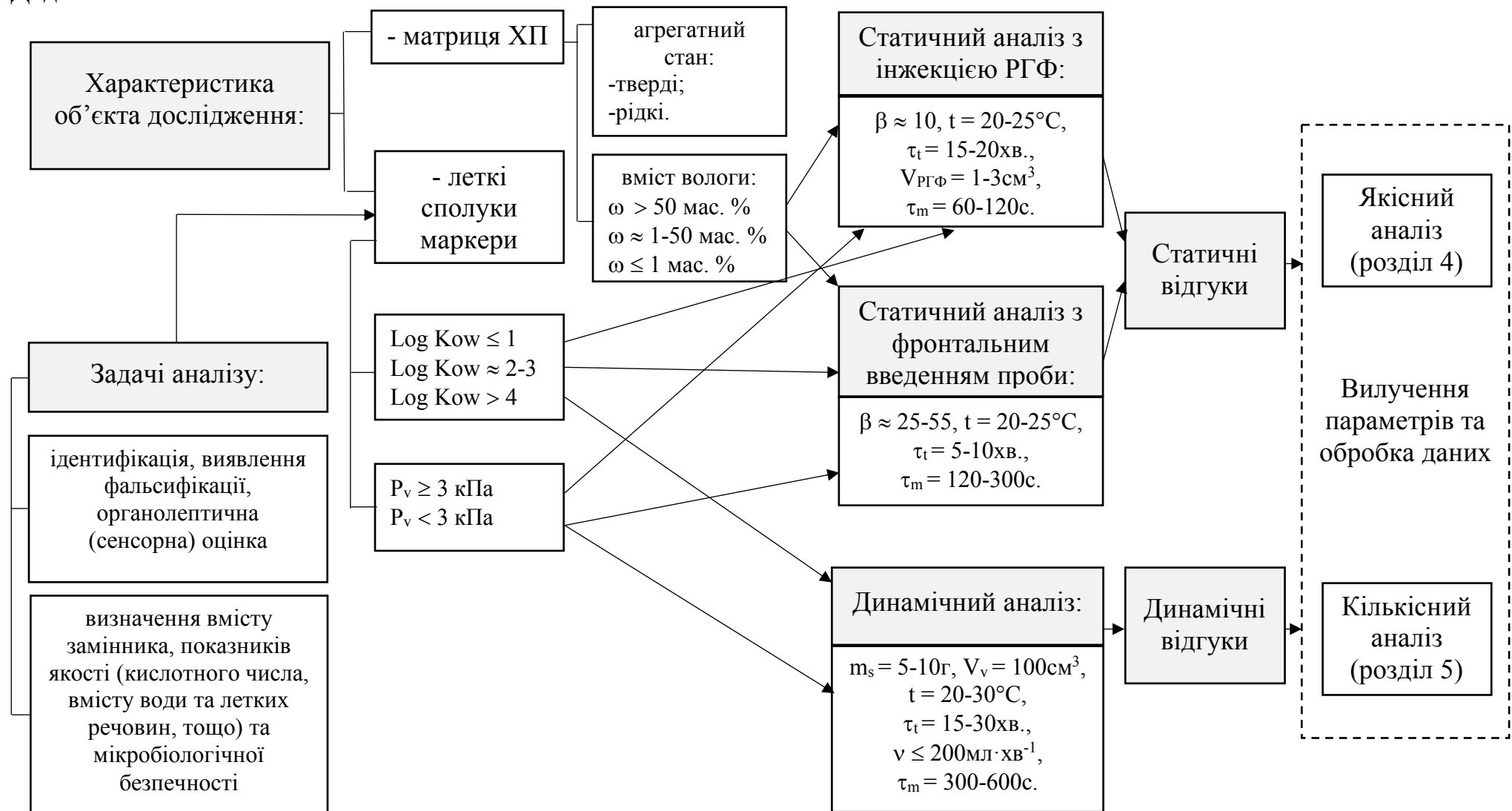


Рис. 3.1А. Методологічна схема аналізу газової фази харчових продуктів (ХП) масивом п'єзосенсорів

$\beta$  – співвідношення фаз, а саме  $V_g/V_s$ , об'ємів газової фази та фази проби відповідно;  $\tau_t$  – час встановлення рівноважної газової фази, або час термостатування, хв.;  $V_v$  – об'єм склянки Дрекслея,  $\text{см}^3$ ;  $\tau_m$  – час вимірювання, с

## Додаток 4

Таблиця 4.1А

Кількісна оцінка РГФ ковбасних виробів на початку (b) та наприкінці зберігання (e) за параметрами сенсорів  $S_i$ 

Параметри відгуків сенсорів	Варена ковбаса в.с., 0 мас.% СІ		Варена ковбаса з 10 мас.% СІ		Варена ковбаса з 20 мас.% СІ		Варена ковбаса з 30 мас.% СІ	
	1 клас		2 клас		3 клас		4 клас	
	b	e	b	e	b	e	b	e
S PEGseb	840 ± 14*	770 ± 7	797 ± 9	735 ± 9	805 ± 14	766 ± 10	785 ± 23	770 ± 10
S PEGad	836 ± 13	730 ± 10	746 ± 8	654 ± 9	706 ± 9	715 ± 14	736 ± 12	642 ± 18
S DCG18c6	775 ± 4	939 ± 14	834 ± 24	868 ± 23	700 ± 10	885 ± 14	699 ± 14	863 ± 25
S TX-100	1435 ± 13	1517 ± 23	1452 ± 18	1467 ± 10	1364 ± 23	1505 ± 13	1432 ± 20	1513 ± 12
S PEG-2000	1313 ± 11	1233 ± 8	1241 ± 11	1301 ± 11	1237 ± 8	1313 ± 12	1322 ± 18	1348 ± 18
S PDEGsuc	1679 ± 5	1548 ± 8	1480 ± 9	1574 ± 6	1545 ± 12	1723 ± 21	1664 ± 7	1688 ± 4
S PVP	4555 ± 8	4353 ± 18	4466 ± 51	4287 ± 58	4924 ± 64	4814 ± 30	4970 ± 68	4864 ± 19

\*Середнє значення ± стандартне відхилення.

Таблиця 4.2А

Кількісна оцінка РГФ ковбасних виробів на початку (b) та наприкінці зберігання (e) за параметрами сенсорів  $\Delta F_i^{\max}$ 

Параметри відгуків сенсорів	Варена ковбаса в.с., 0 мас.% СІ		Варена ковбаса з 10 мас.% СІ		Варена ковбаса з 20 мас.% СІ		Варена ковбаса з 30 мас.% СІ	
	1 клас		2 клас		3 клас		4 клас	
	b	e	b	e	b	e	b	e
$\Delta F_i^{\max}$ PEGseb	19*	16	16	16	18	17	18	17
$\Delta F_i^{\max}$ PEGad	19	16	17	15	17	17	17	16
$\Delta F_i^{\max}$ DCG18c6	18	21	18	19	17	20	17	18
$\Delta F_i^{\max}$ TX-100	32	37	30	34	29	31	30	31
$\Delta F_i^{\max}$ PEG-2000	27	28	25	31	26	31	30	34
$\Delta F_i^{\max}$ PDEGsuc	33	38	35	40	42	49	45	52
$\Delta F_i^{\max}$ PVP	110	90	96	85	126	122	126	112

\*Середнє значення.

Стандартне відхилення для перших шести параметрів відгуків сенсорів  $\Delta F_i^{\max} \pm 1$  Hz, для  $\Delta F_i^{\max}$  PVP ± 2 Гц.

## Додаток 5

**а****б**

Рис. 5.1А. Способи статичного аналізу газової фази з використанням портативного електронного носа



**a****b**

Рис. 5.2А. Портативний електронний ніс та система динамічного пробовідбору:  
а – вид спереду, b – вид справа.

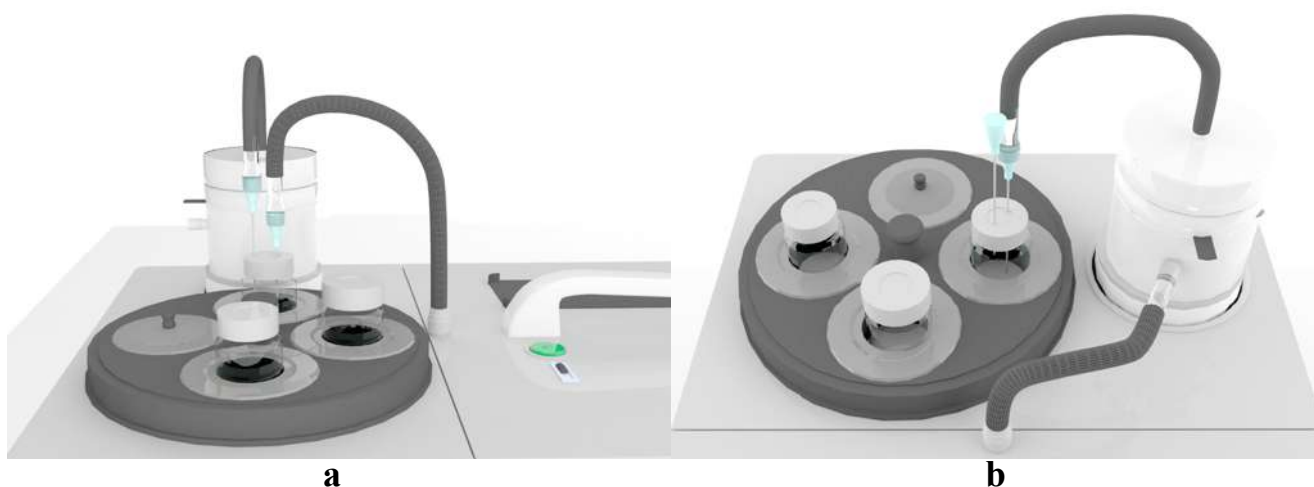
**a****b**

Рис. 5.3А. Способи динамічного аналізу газової фази з використанням портативного електронного носа та системи динамічного пробовідбору

## Додаток 6

Таблиця 6.1А

Характеристика типових хроматографічних візуальних образів м'ясних,  
соєво-м'ясних та соєвих ковбасних виробів на початку зберігання

№	t <sub>R</sub> <sup>a</sup> , хв.	Летка сполука	Ковбаса в.с., 0 мас.% СІ			10 мас.% СІ			100 мас.% СІ		
			A <sup>b</sup> , мв·хв	A <sup>c</sup> , %	C <sup>d</sup> , мкг/5г	A, мв·хв	A, %	C, мкг/5г	A, мв·хв	A, %	C, мкг/5г
1	2,26	гептан	18,30	6,37	12,20	23,11	8,80	15,41	11,00	2,32	7,34
2	3,13		13,74	4,78		11,92	4,54		9,53	1,99	
3	4,80		31,75	11,04		8,44	3,21		2,77	0,58	
4	6,06		2,96	1,03		2,75	1,05				
5	8,55		5,80	2,02		2,85	1,08		1,45	0,30	
6	9,76		7,60	2,64		2,35	0,90		1,07	0,22	
7	11,24	гексаналь	1,51	0,53	1,37	1,48	0,56	1,34	0,19	0,04	0,17
8	14,21	2-пентил- фуран	0,11	0,04	0,06	0,14	0,05	0,07	1,16	0,24	0,59
9	15,49	стирол	0,91	0,32	0,20	1,10	0,42	0,24	1,54	0,32	0,34
10	16,88		1,76	0,61		2,0	0,75		2,81	0,59	
11	17,10		—	—		2,36	0,92		2,61	0,54	
12	19,06	диметил- трисульфід	6,11	2,13	7,06	6,22	2,37	7,19	9,86	2,05	11,39
13	22,12	1-октен-3-ол	0,77	0,27	0,30	0,31	0,12	0,12	0,88	0,18	0,34
14	22,30	оцтова кислота	0,22	0,08	0,67	—	—	—	—	—	—
15	22,63		—	—		3,27	1,25		6,76	1,41	
16	23,03		6,70	2,33		15,16	5,68		7,07	1,48	
17	24,45		2,50	0,87		42,23	16,08		27,38	5,70	
18	25,54	октанол	3,34	1,16	0,45	1,73	0,66	0,23	3,14	0,65	0,42
19	27,10		—	—		6,47	2,46		10,23	2,13	
20	28,22		—	—		7,16	2,73		20,46	4,26	
21	28,82		—	—		6,85	2,56		16,81	3,51	
22	29,11		4,14	1,44		11,86	4,51		12,72	2,65	
23	30,35		12,77	4,44		8,34	3,12		21,25	4,43	
24	31,92		6,17	2,15		20,39	7,77		32,42	6,75	
25	32,42		3,29	1,14		23,82	9,07		72,90	15,18	
26	34,20		—	—		4,24	1,62		21,72	4,52	
27	34,65		5,49	1,91		3,10	1,16		15,59	3,25	
28	35,40		—	—		2,73	1,04		6,91	1,44	
29	36,60		—	—		12,14	4,62		19,04	3,97	

<sup>a</sup>t<sub>R</sub> — час утримання, хв.

<sup>b</sup>A — площа хроматографічного піка, мв·хв.

<sup>c</sup>A — відносна площа піка, розрахована для 37 хв. хроматографування зразків, %.

<sup>d</sup>C — концентрація леткої сполуки в РГФ над пробою ковбасного виробу, мкг/5г.

Таблиця 6.2А

Характеристика типових хроматографічних візуальних образів м'ясних,  
соєво-м'ясних та соєвих ковбасних виробів наприкінці терміну зберігання

№	t <sub>R</sub> , хв.	Летка сполука	Ковбаса в.с., 0 мас.% СІ			10 мас.% СІ			100 мас.% СІ		
			А, мв·хв	А, %	С, мкг/5г	А, мв·хв	А, %	С, мкг/5г	А, мв·хв	А, %	С, мкг/5г
1	2,26	гептан	15,17	6,75	10,11	12,54	2,64	8,36	11,36	3,99	7,57
2	3,13		38,84	17,28		34,19	7,21		7,44	2,62	
3	4,80		12,58	5,60		31,63	6,67		5,21	1,83	
4	6,06		4,26	1,89		4,50	0,95		0,89	0,31	
5	8,55		3,13	1,39		2,32	0,49		1,43	0,50	
6	9,76		3,23	1,44		3,83	0,81		0,86	0,30	
7	11,24	гексаналь	2,00	0,89	1,81	2,29	0,48	2,06	0,11	0,04	0,10
8	14,21	2-пентил- фуран	0,30	0,13	0,15	0,44	0,09	0,22	0,41	0,14	0,21
9	15,49	стирол	0,51	0,23	0,11	2,04	0,43	0,45	0,33	0,12	0,07
10	16,88		42,77	19,04		15,05	3,17		0,80	0,28	
11	17,10		—	—		24,54	5,17		0,35	0,12	
12	19,06	диметил- трисульфід	0,31	0,14	0,36	2,26	0,48	2,61	0,79	0,28	0,92
13	22,12	1-октен-3-ол	0,09	0,04	0,03	0,16	0,03	0,06	0,04	0,10	0,04
14	22,30	оцтова кислота	0,04	0,02	0,12	—	—	—	—	—	—
15	22,63		—	—		—	—		—	—	
16	23,03		3,46	1,54		28,36	5,98		7,49	2,63	
17	24,45		—	—		—	—		—	—	
18	25,54	октанол	0,69	0,31	0,09	0,85	0,18	0,12	1,49	0,52	0,20
19	27,10		—	—		—	—		—	—	
20	28,22		2,14	0,95		11,39	2,40		17,68	6,22	
21	28,82		3,44	1,53		24,00	5,98		31,10	10,94	
22	29,11		—	—		—	—		—	—	
23	30,35		3,01	1,34		9,16	1,93		12,47	4,38	
24	31,92		2,77	1,23		15,87	3,35		12,33	4,34	
25	32,42		17,29	7,70		68,19	14,38		26,53	9,33	
26	34,20		—	—		—	—		—	—	
27	34,65		6,22	2,77		71,62	15,10		17,64	6,20	
28	35,40		—	—		—	—		—	—	
29	36,60		7,09	3,16		28,40	5,99		15,15	5,33	
30	10,43		—	—		9,27	1,95		0,95	0,33	
31	10,87		—	—		1,88	0,40		0,59	0,21	
32	29,71		—	—		11,22	2,36		13,71	4,82	
33	30,91		1,22	0,54		5,38	1,13		10,05	3,54	

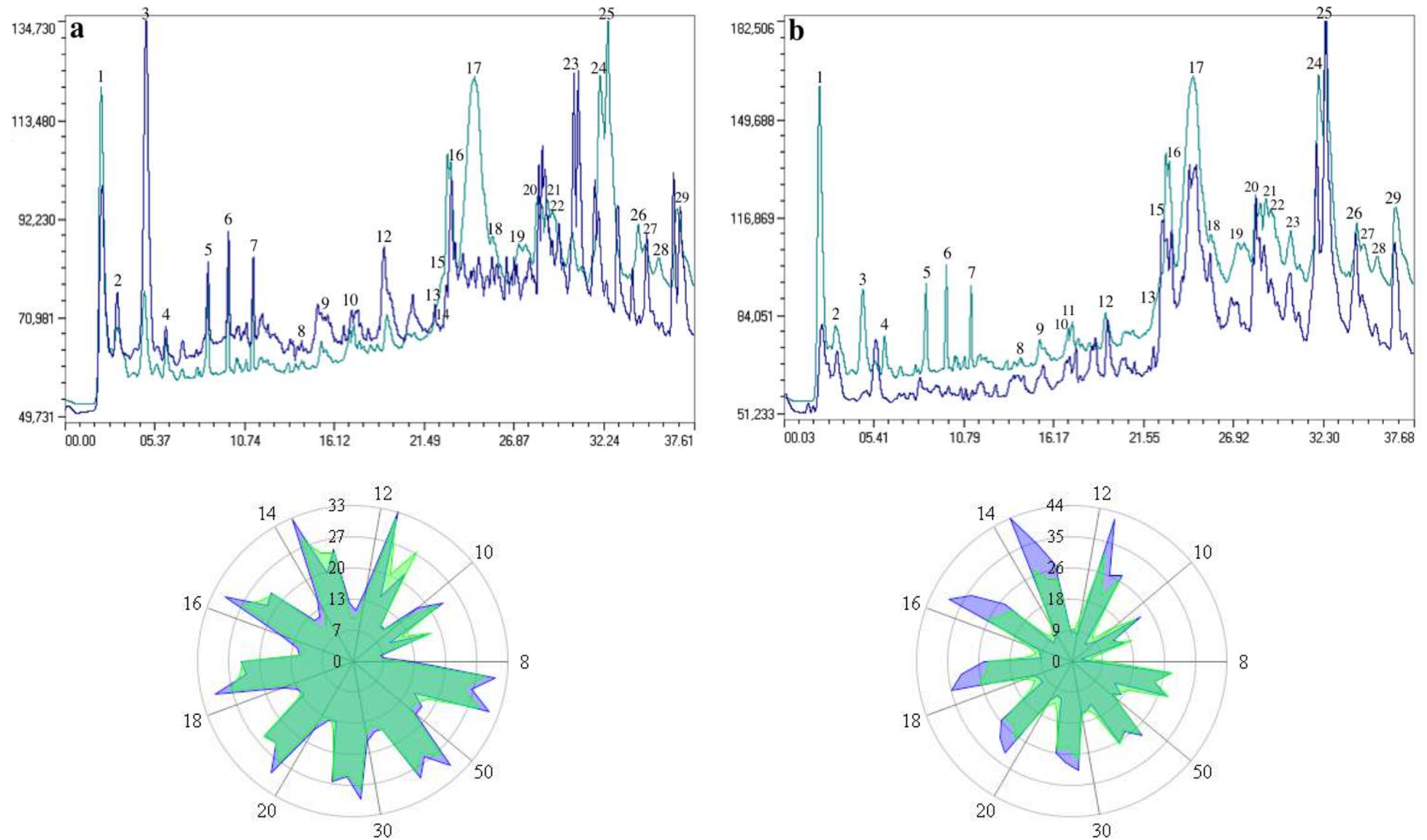


Рис. 6.1А. Типові хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів ковбас вищого сорту 0 % СІ (синій колір, а), зразків з 100 мас. % СІ (синій колір, б) та ковбас з 10 мас. % СІ (зелений колір, а та б) на початку зберігання

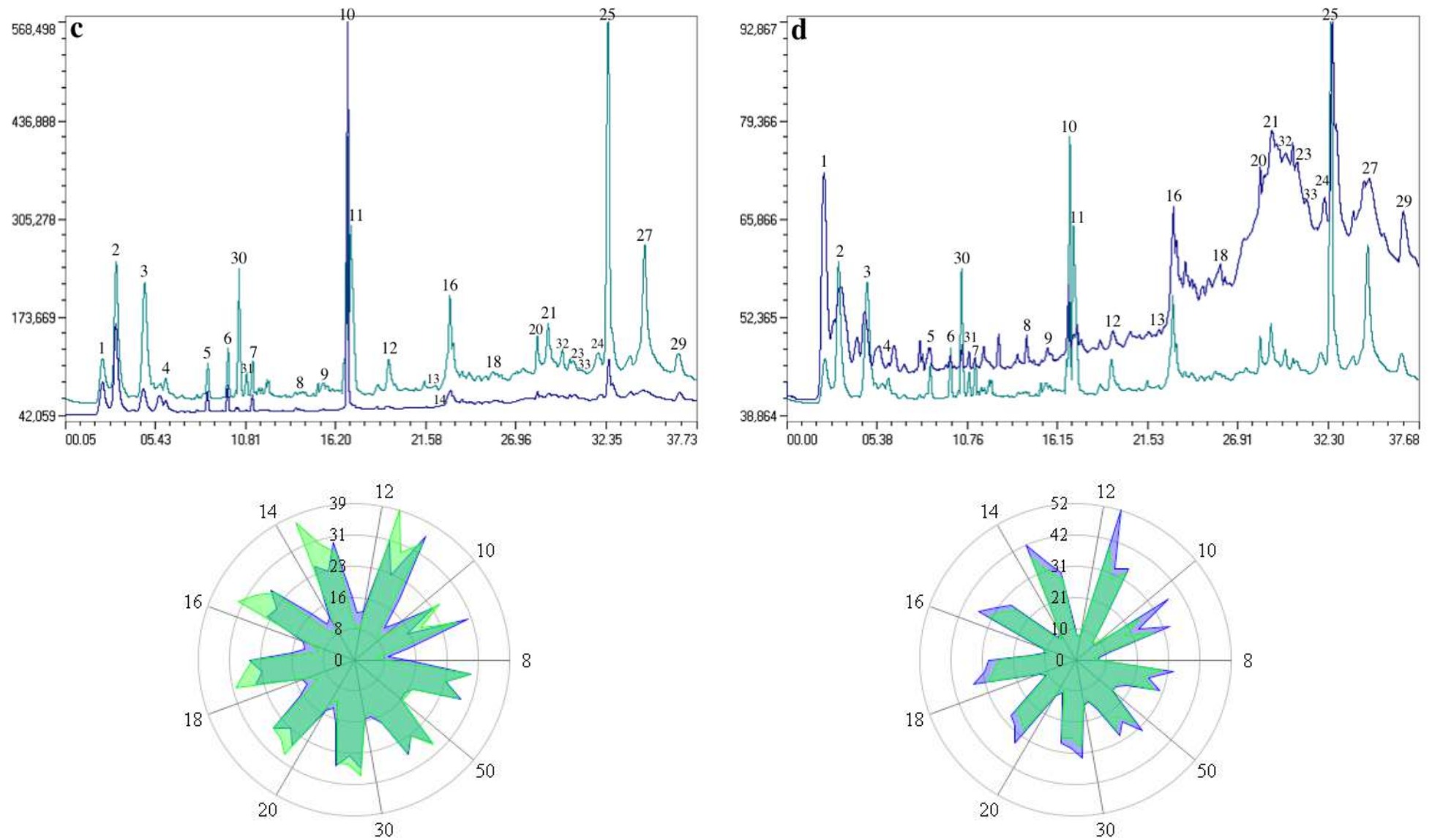


Рис. 6.2А. Типові хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів ковбас вищого сорту 0 мас. % СІ (синій колір, **c**), зразків з 100 мас. % СІ (синій колір, **d**) та ковбас з 10 мас. % СІ (зелений колір, **e** та **f**) наприкінці терміну зберігання

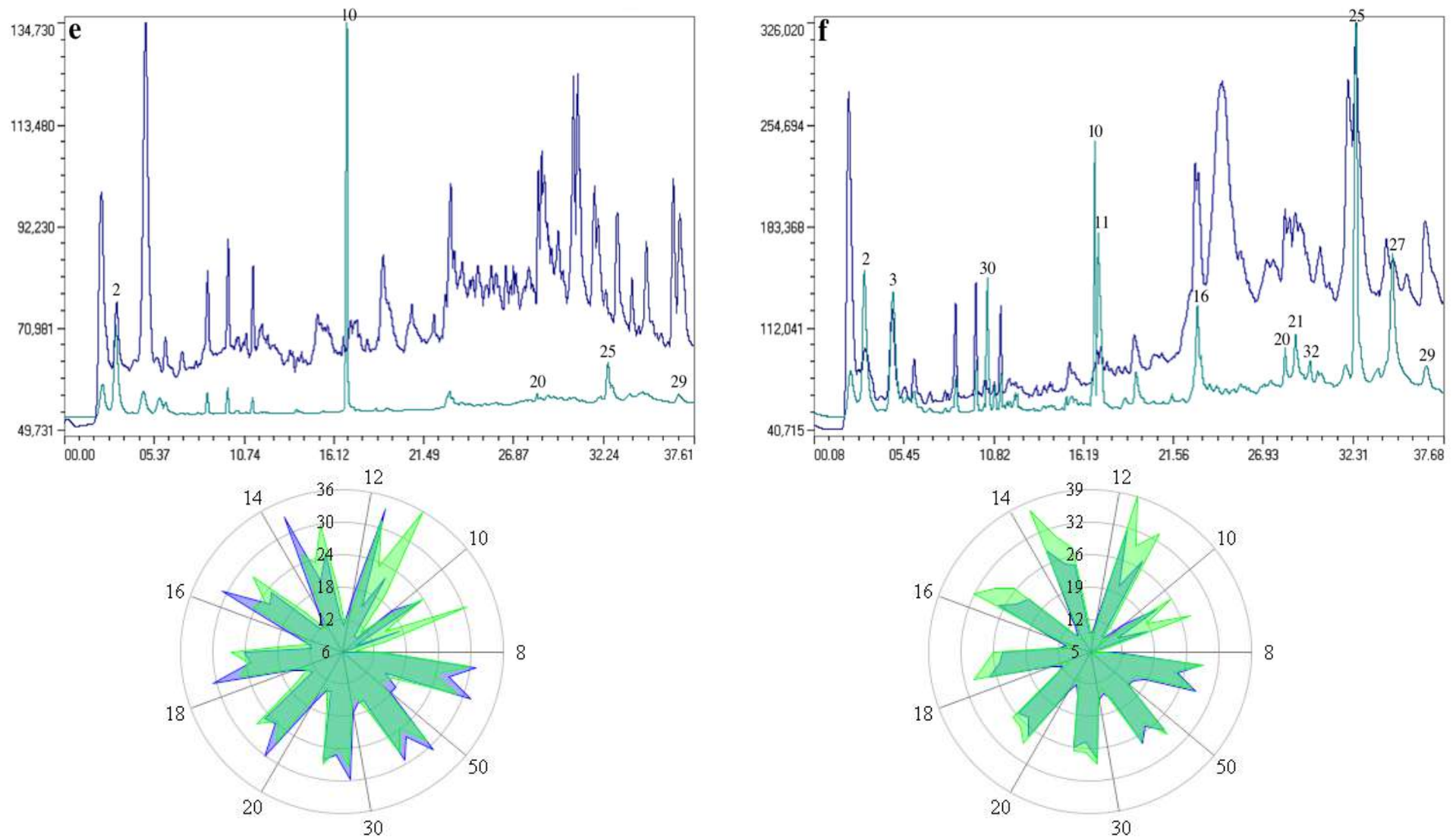
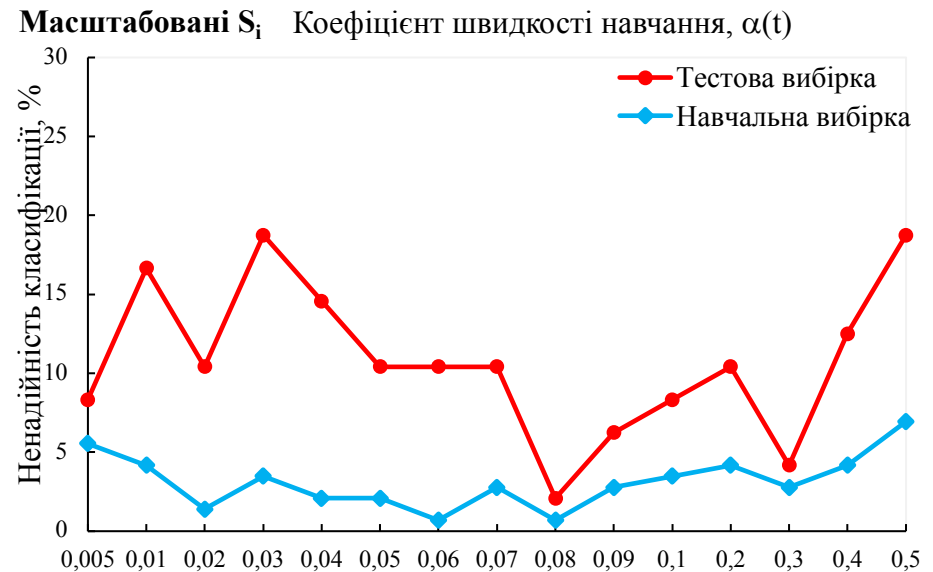
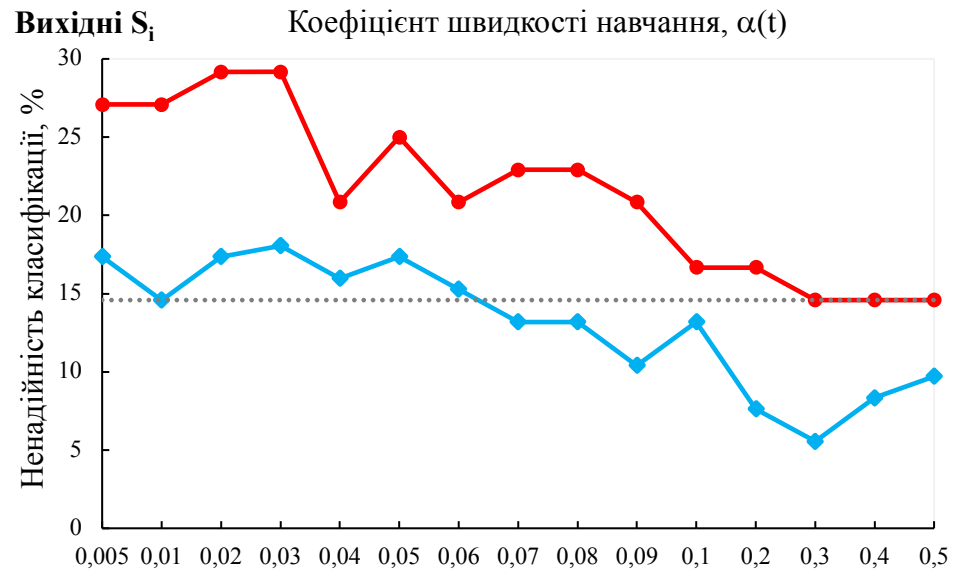
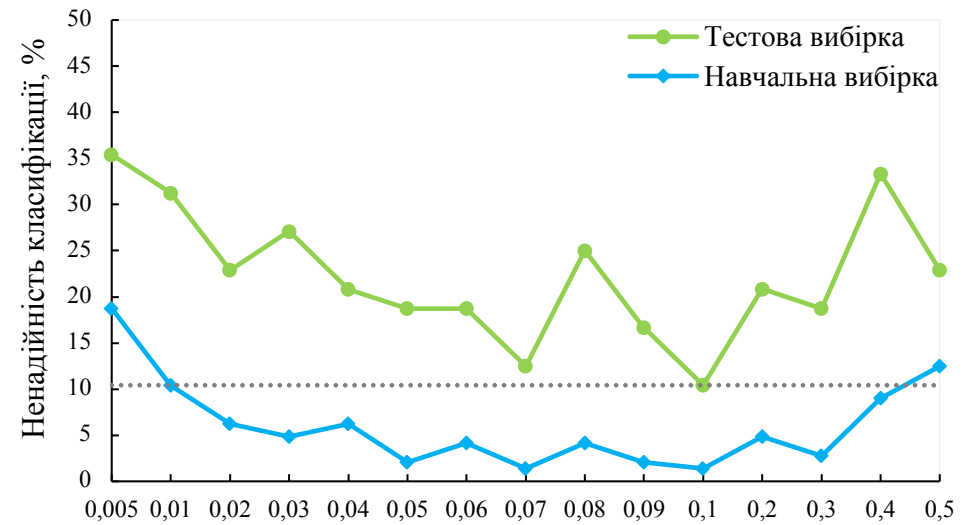
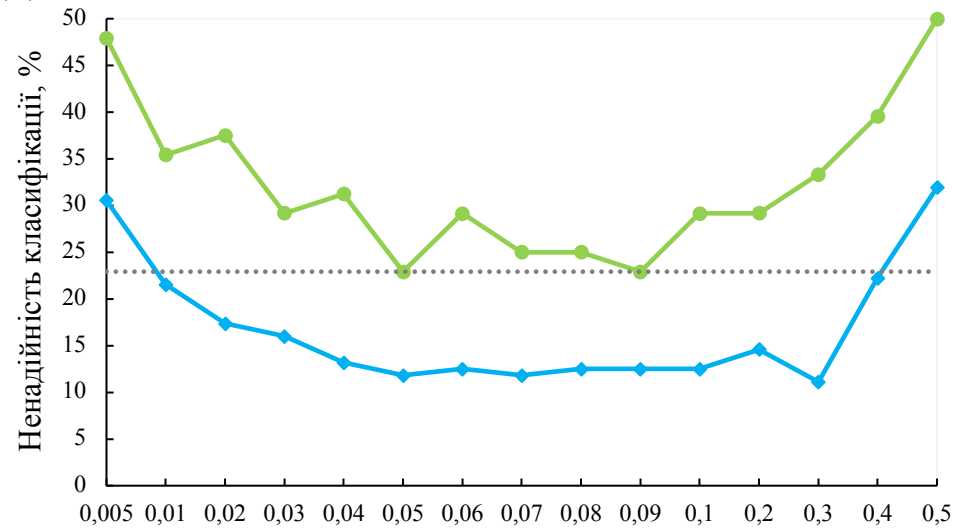


Рис. 6.3А. Порівняння газохроматографічних та сенсорних візуальних образів ковбас вищого сорту 0 % СІ на початку (е, синій колір) та наприкінці терміну зберігання (е, зелений колір), візуальних образів ковбас з 10 мас. % СІ на початку зберігання (f, синій колір) та наприкінці терміну зберігання (f, зелений колір)

## Додаток 7

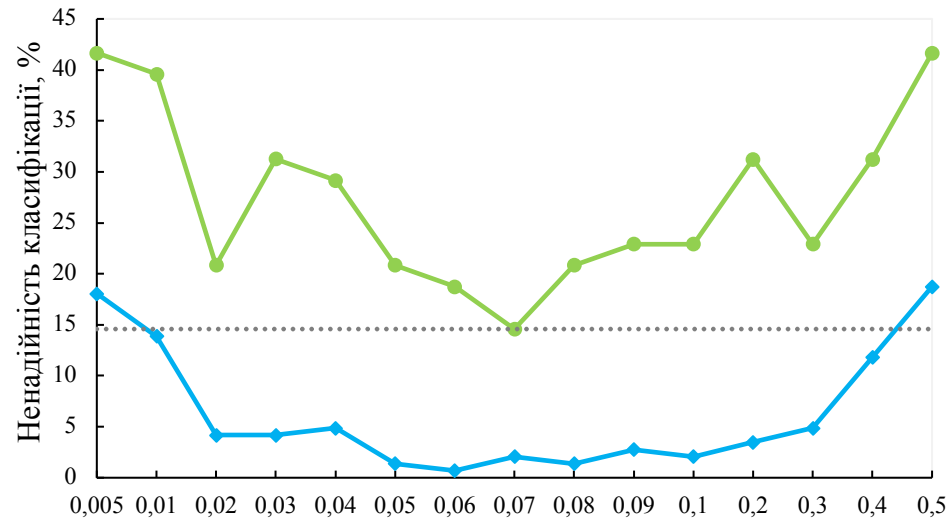


Вихідні  $F_{\max}$  Коефіцієнт швидкості навчання,  $\alpha(t)$

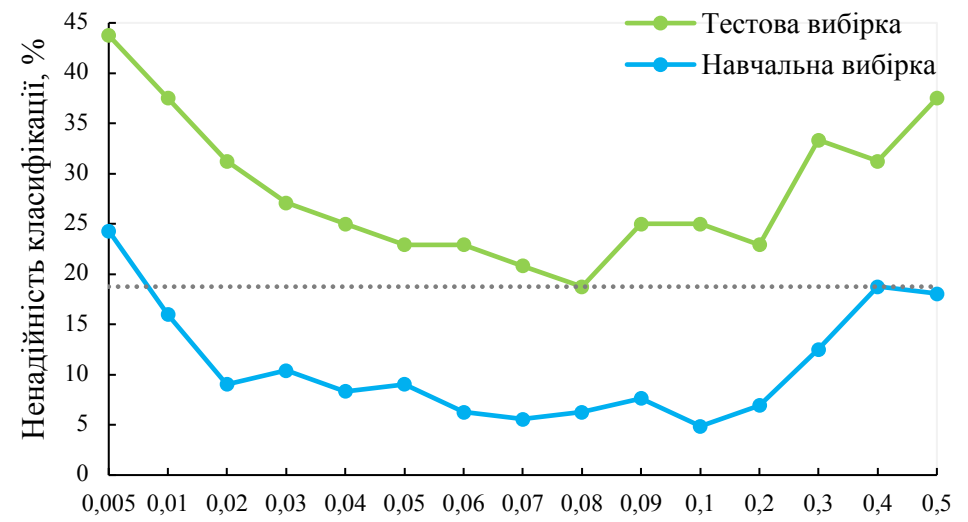
Масштабовані  $F_{\max}$  Коефіцієнт швидкості навчання,  $\alpha(t)$

Рис. 7.1А. Оцінювання ненадійності класифікації ковбас з використанням LVQ нейронної мережі та параметрів електронного носа ( $S_i$  та  $F_{\max}$ ) під час оптимізації коефіцієнта швидкості навчання  $\alpha(t)$

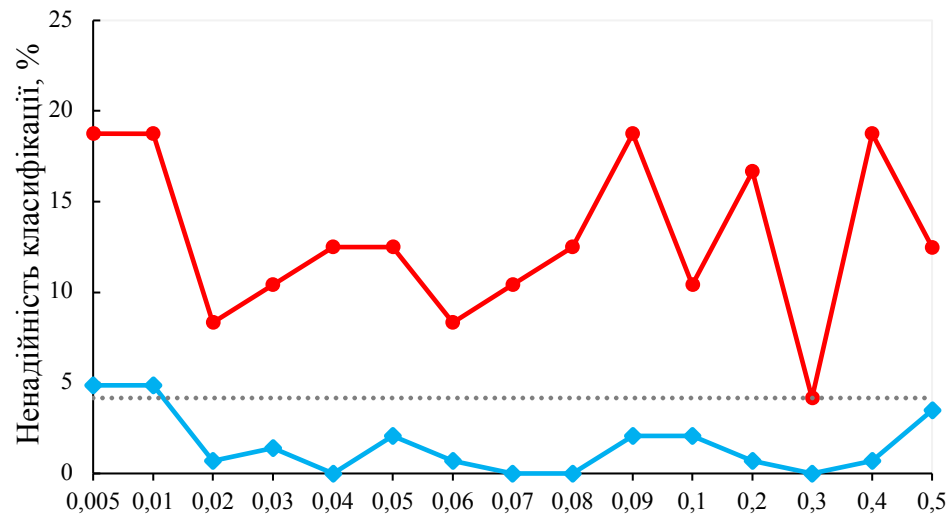




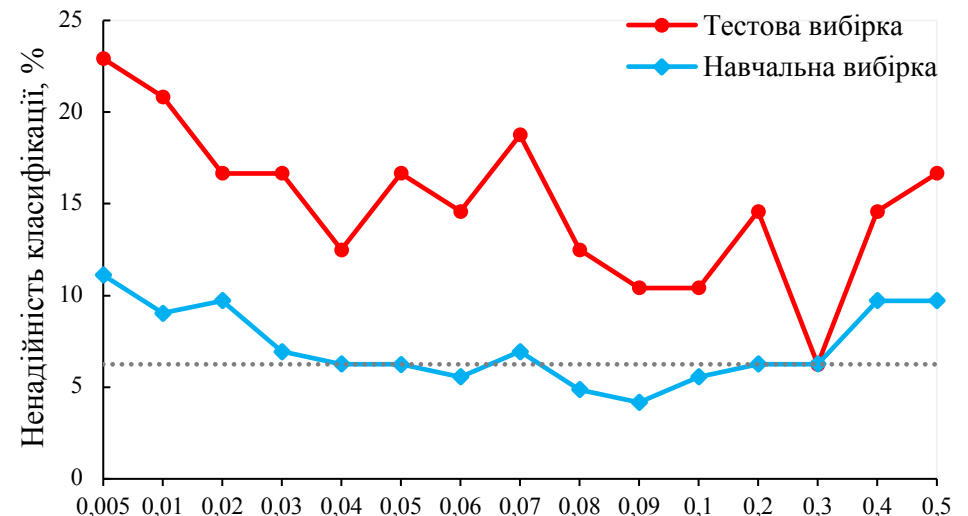
**Нормалізовані  $S_i$**  Коефіцієнт швидкості навчання  $\alpha(t)$



**МГК  $S_i$**  Коефіцієнт швидкості навчання  $\alpha(t)$



**Нормалізовані  $F_{\max}$**  Коефіцієнт швидкості навчання  $\alpha(t)$

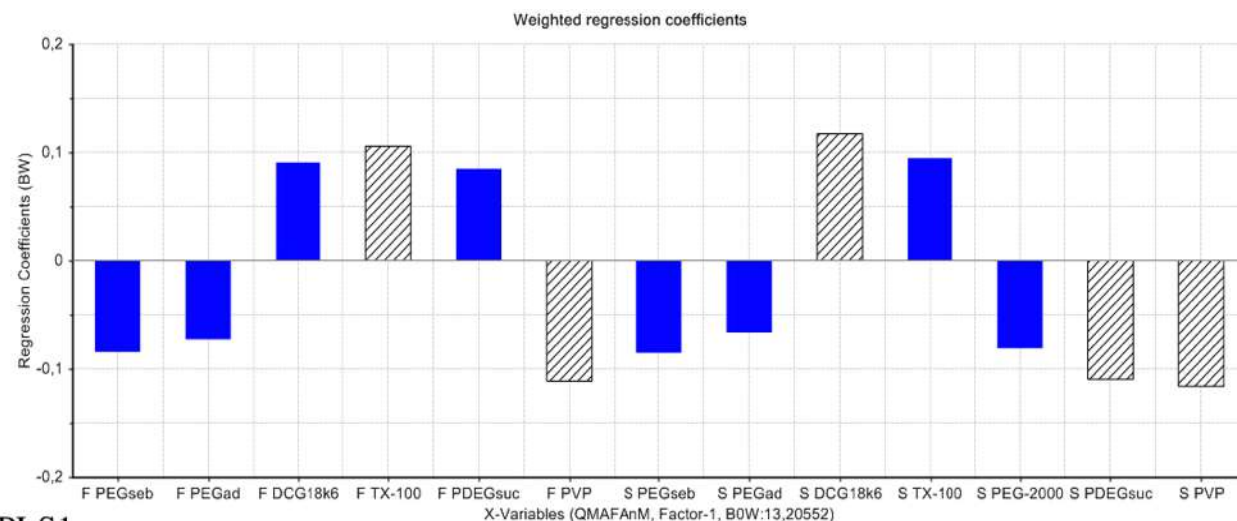


**МГК  $F_{\max}$**  Коефіцієнт швидкості навчання  $\alpha(t)$

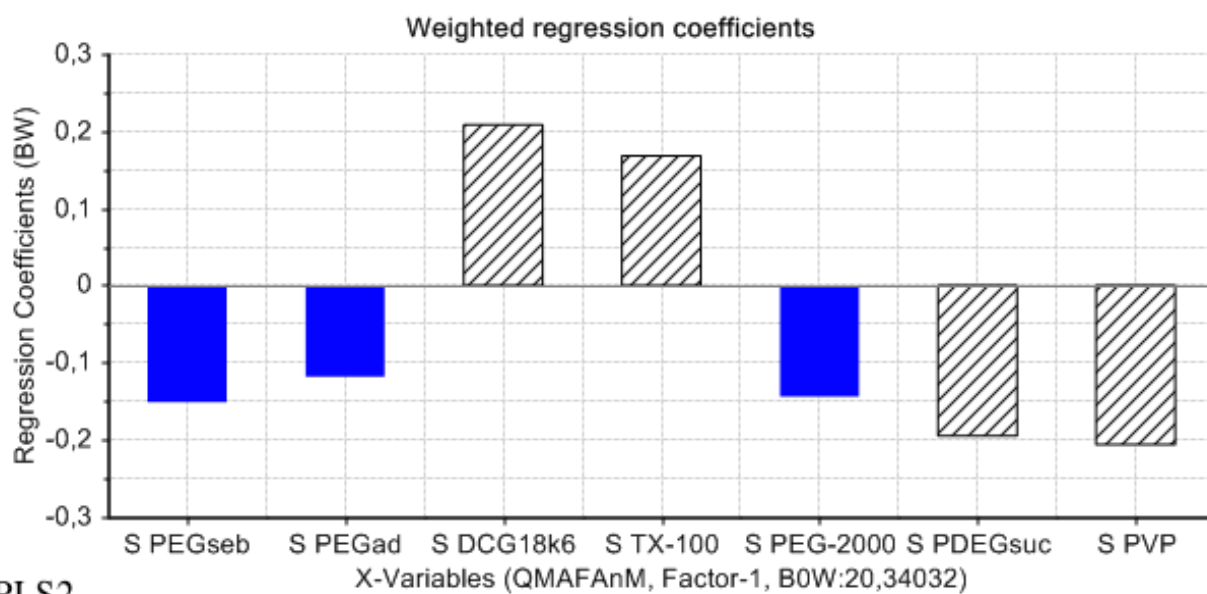
Рис. 7.2А. Оцінка ненадійності класифікації ковбасних виробів з використанням LVQ нейронної мережі та параметрів  $S_i$  та  $F_{\max}$  з різною попередньою обробкою під час пошуку оптимального коефіцієнта швидкості навчання  $\alpha(t)$



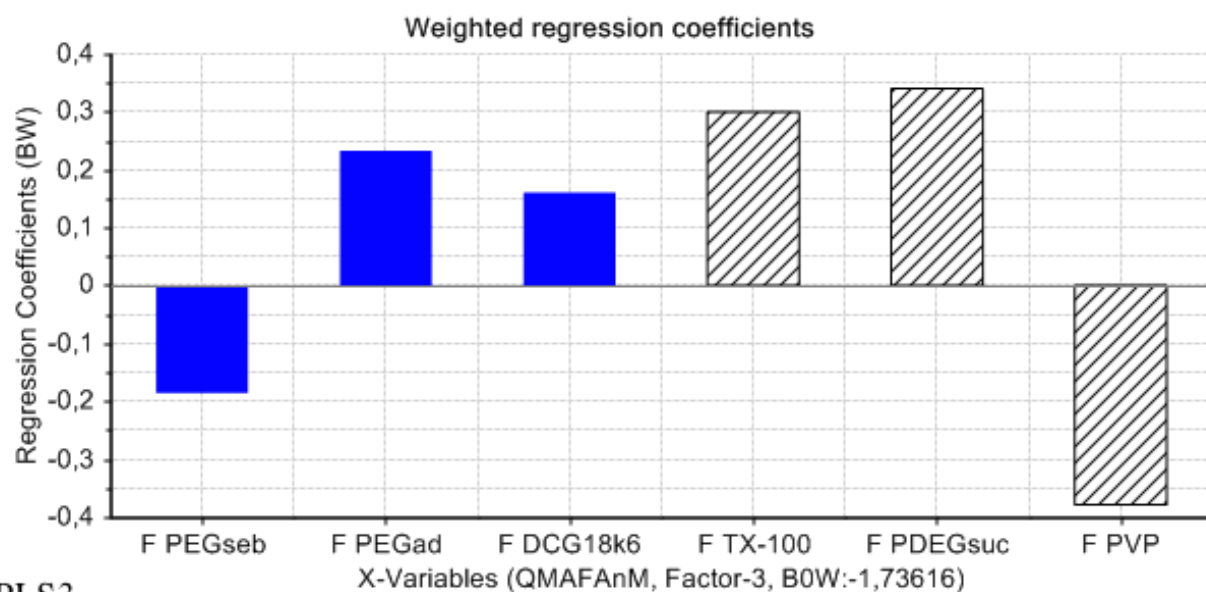
## Додаток 8



PLS1



PLS2



PLS3

Рис. 8.1А. Зважені регресійні коефіцієнти PLS моделей

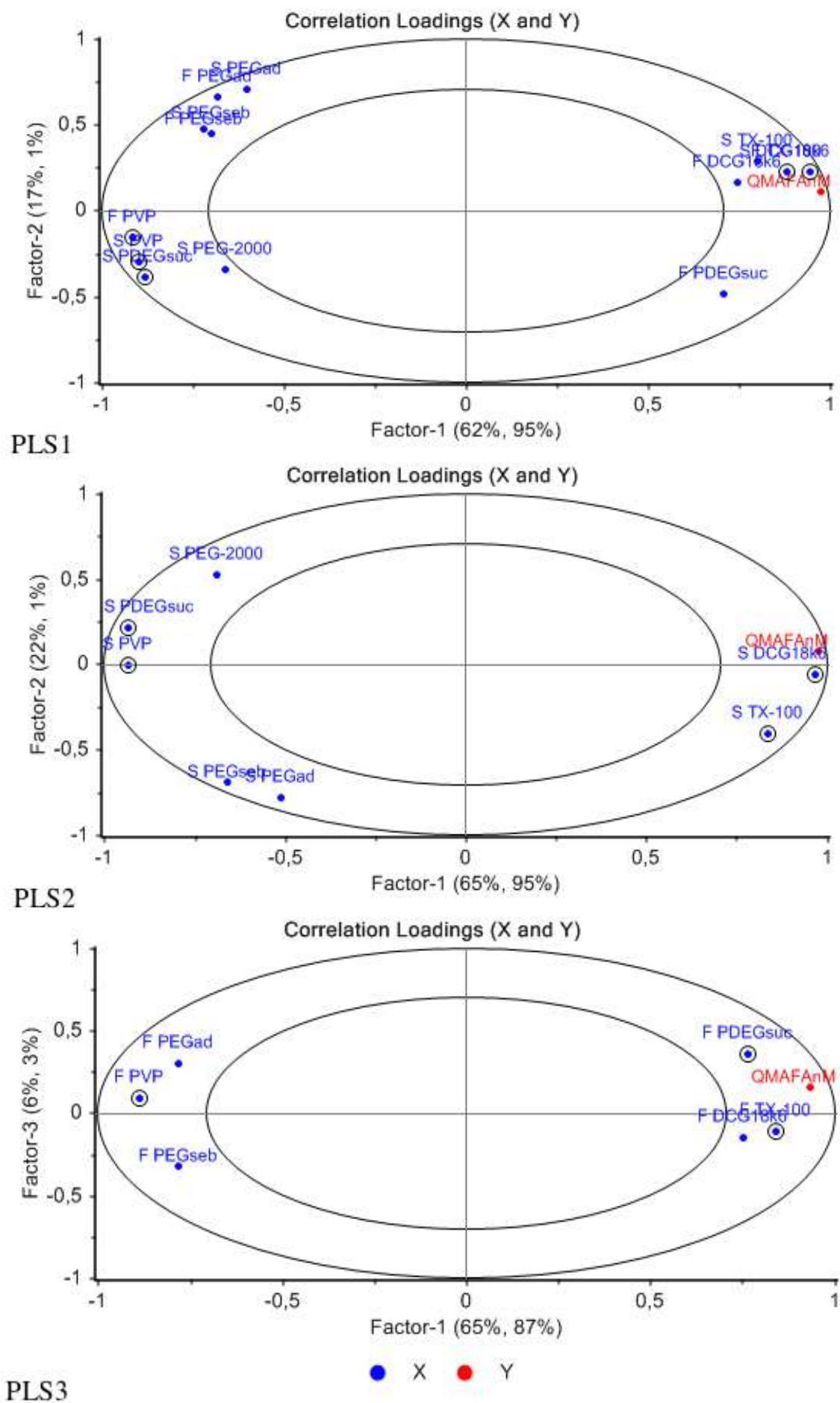


Рис. 8.2А. Графік кореляції навантажень X та Y змінних

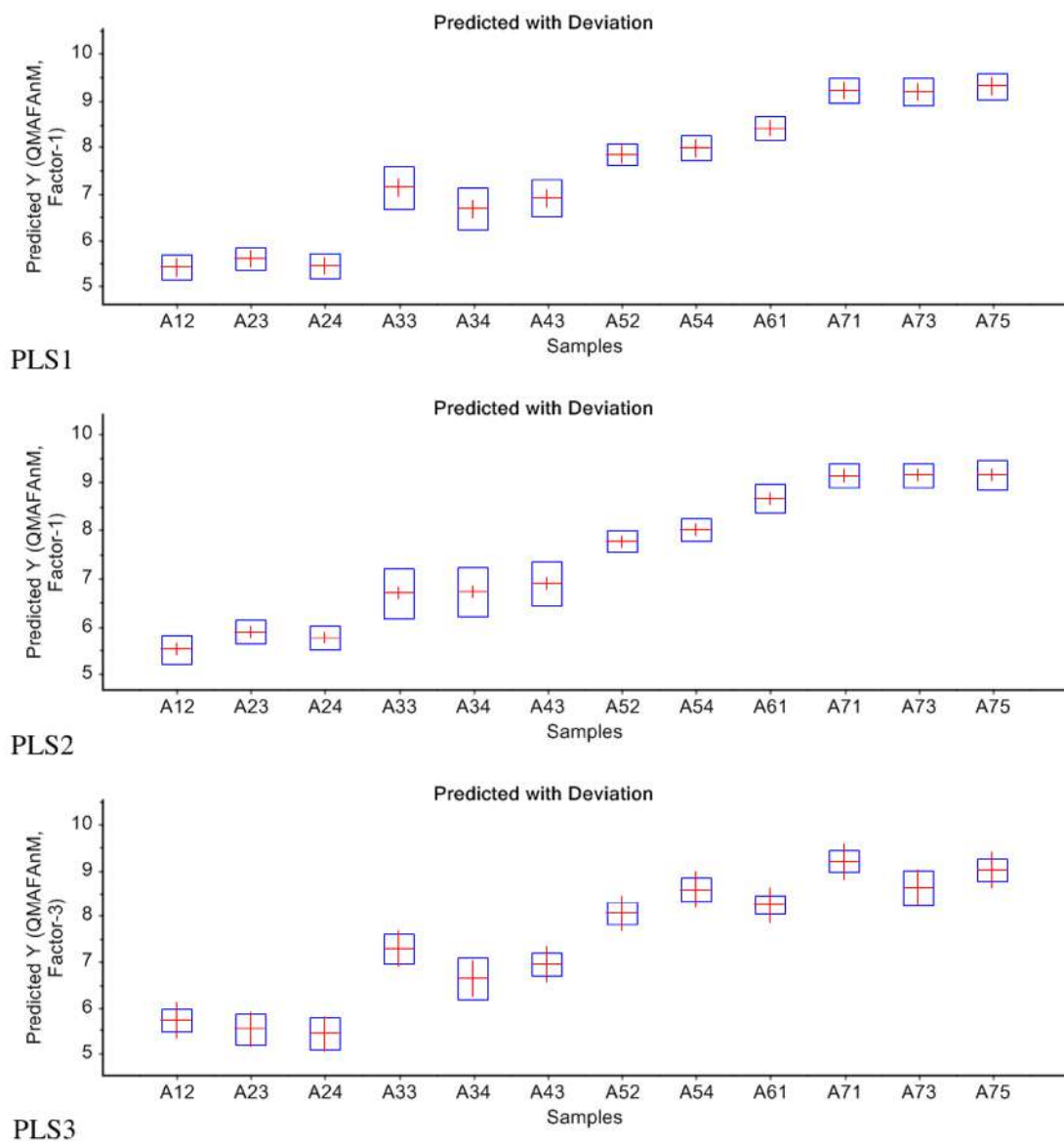


Рис. 8.3А. Результати прогнозування Іn КМАФAnM тестових зразків ковбасних виробів в.с.

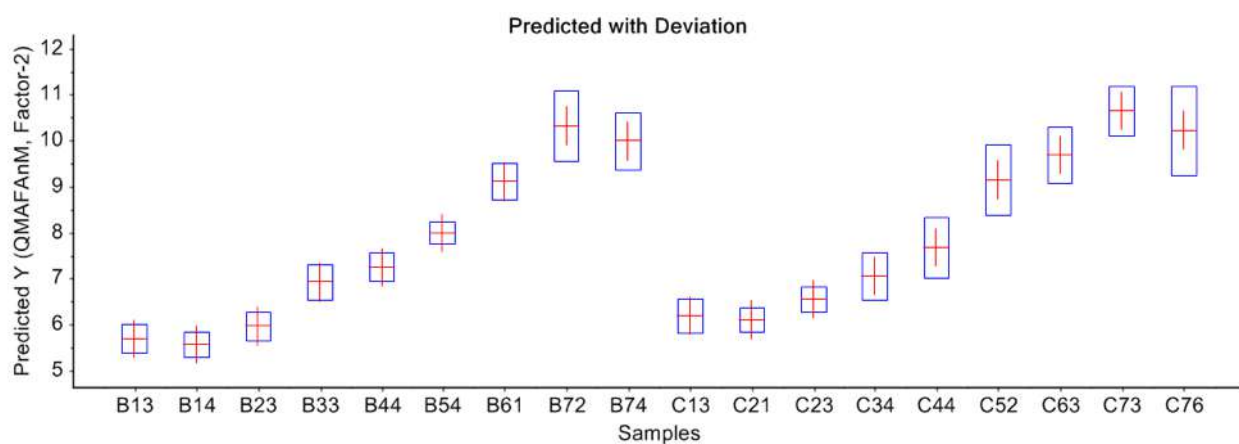


Рис. 8.4А. Результати прогнозування Іn КМАФAnM тестових зразків ковбасних виробів з 10 мас. % CI (B) та 20 мас. % CI (C)

Таблиця 8.1А

Результати референтного (в одиницях КУО/г) та пропонованого альтернативного (із використанням адаптованих до аналогічних одиниць параметрів  $S_i$  електронного носа) методів визначення показника КМАФАнМ ( $n=3$ ,  $p=0,95$ )

Зразок	Стандартний метод, $\bar{x} \pm \Delta x$	Пропонований експрес-метод	
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S <sub>r</sub>
Варена ковбаса в.с.			
№1	320±36	340±33	0,04
№2	1000±100	919±42	0,02
№3	2400±150	2460±200	0,03
№4	9900±120	9700±150	0,01
М'ясо-соеві ковбаси (1-3 сортів)			
№5, (10% CI)	270±30	278±34	0,05
№6, (10% CI)	22000±920	22300±1020	0,02
№7, (20% CI)	570±20	564±52	0,04
№8, (20% CI)	28000±1100	28050±1030	0,01

в дужка вказано вміст соєвого ізоляту (CI).

## Додаток 9

Таблиця 9.1А

Значення коефіцієнтів кореляції параметрів електронного носа  
з пероксидним числом

Параметри відгуків сенсорів	<i>r</i>	Параметри відгуків сенсорів	<i>r</i>	Параметри відгуків сенсорів	<i>r</i>
1	2	3	4	5	6
<i>I матриця параметрів, вилучених з вихідних цифрових сигналів одиничних сенсорів</i>					
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 1$	0,88	$K_{kurt} 4$	0,51	$v 8$	0,86
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 2$	0,72	$K_{kurt} 5$	0,39	$L 1$	-0,84
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 3$	0,65	$K_{kurt} 6$	0,36	$L 2$	-0,82
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 4$	0,76	$K_{kurt} 7$	-0,36	$L 3$	-0,80
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 5$	0,78	$K_{kurt} 8$	0,32	$L 4$	-0,81
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 6$	0,85	$\alpha_{0,95} 1$	0,89	$L 5$	-0,83
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 7$	0,90	$\alpha_{0,95} 2$	0,91	$L 6$	-0,80
$\tau 1/2 \Delta F_j^{\max} 8$	0,38	$\alpha_{0,95} 3$	0,89	$L 7$	-0,80
$K_{skew} 1$	0,83	$\alpha_{0,95} 4$	0,86	$L 8$	-0,41
$K_{skew} 2$	0,34	$\alpha_{0,95} 6$	0,86	$R 1$	0,89
$K_{skew} 3$	0,35	$\alpha_{0,95} 7$	0,73	$R 2$	0,81
$K_{skew} 4$	0,58	$\alpha_{0,95} 8$	0,86	$R 3$	0,86
$K_{skew} 5$	0,40	$v 1$	0,89	$R 4$	0,89
$K_{skew} 6$	0,70	$v 2$	0,87	$R 5$	0,82
$K_{skew} 7$	-0,02	$v 3$	0,88	$R 6$	0,89
$K_{skew} 8$	0,33	$v 4$	0,87	$R 7$	-0,23
$K_{kurt} 1$	0,78	$v 5$	0,86	$R 8$	0,41
$K_{kurt} 2$	0,47	$v 6$	0,88		
$K_{kurt} 3$	0,26	$v 7$	0,76		
<i>II матриця параметрів, вилучених з моделей сигналів, апроксимованих лог-нормальною функцією</i>					
$\Delta 1$	0,80	$\Delta 4$	0,60	$\Delta 7$	0,76
$b 1$	0,84	$b 4$	0,69	$b 7$	0,80
$\Delta 2$	0,61	$\Delta 5$	0,69	$\Delta 8$	0,33
$b 2$	0,44	$b 5$	0,52	$b 8$	0,29
$\Delta 3$	0,54	$\Delta 6$	0,76		
$b 3$	0,46	$b 6$	0,71		

Продовження табл. 9.1А

1	2	3	4	5	6
<i>III матриця параметрів, вилучених з моделей сигналів, апроксимованих поліноміальною функцією</i>					
1p1	-0,01	3p8	0,09	6p5	-0,07
1p2	0,02	3p9	-0,22	6p6	0,11
1p3	-0,04	3p10	0,34	6p7	-0,17
1p4	0,06	4p1	0,24	6p8	0,24
1p5	-0,09	4p2	-0,23	6p9	-0,34
1p6	0,12	4p3	0,21	6p10	0,43
1p7	-0,17	4p4	-0,18	7p1	-0,11
1p8	0,23	4p5	0,15	7p2	0,12
1p9	-0,32	4p6	-0,10	7p3	-0,12
1p10	0,41	4p7	0,03	7p4	0,13
2p1	0,35	4p8	0,06	7p5	-0,14
2p2	-0,34	4p9	-0,21	7p6	0,16
2p3	0,31	4p10	0,36	7p7	-0,18
2p4	-0,29	5p1	0,06	7p8	0,21
2p5	0,25	5p2	-0,04	7p9	-0,25
2p6	-0,20	5p3	0,02	7p10	0,29
2p7	0,14	5p4	0,01	8p1	0,41
2p8	-0,05	5p5	-0,04	8p2	-0,40
2p9	-0,09	5p6	0,08	8p3	0,38
2p10	0,23	5p7	-0,13	8p4	-0,36
3p1	0,20	5p8	0,21	8p5	0,33
3p2	-0,18	5p9	-0,32	8p6	-0,29
3p3	0,16	5p10	0,42	8p7	0,24
3p4	-0,13	6p1	0,02	8p8	-0,16
3p5	0,10	6p2	0,00	8p9	0,03
3p6	-0,06	6p3	-0,02	8p10	0,11
3p7	-0,01	6p4	0,04		
<i>IV матриця параметрів, вилучених з візуального образу запаху</i>					
G	0,98	Sm	0,97	P	0,96

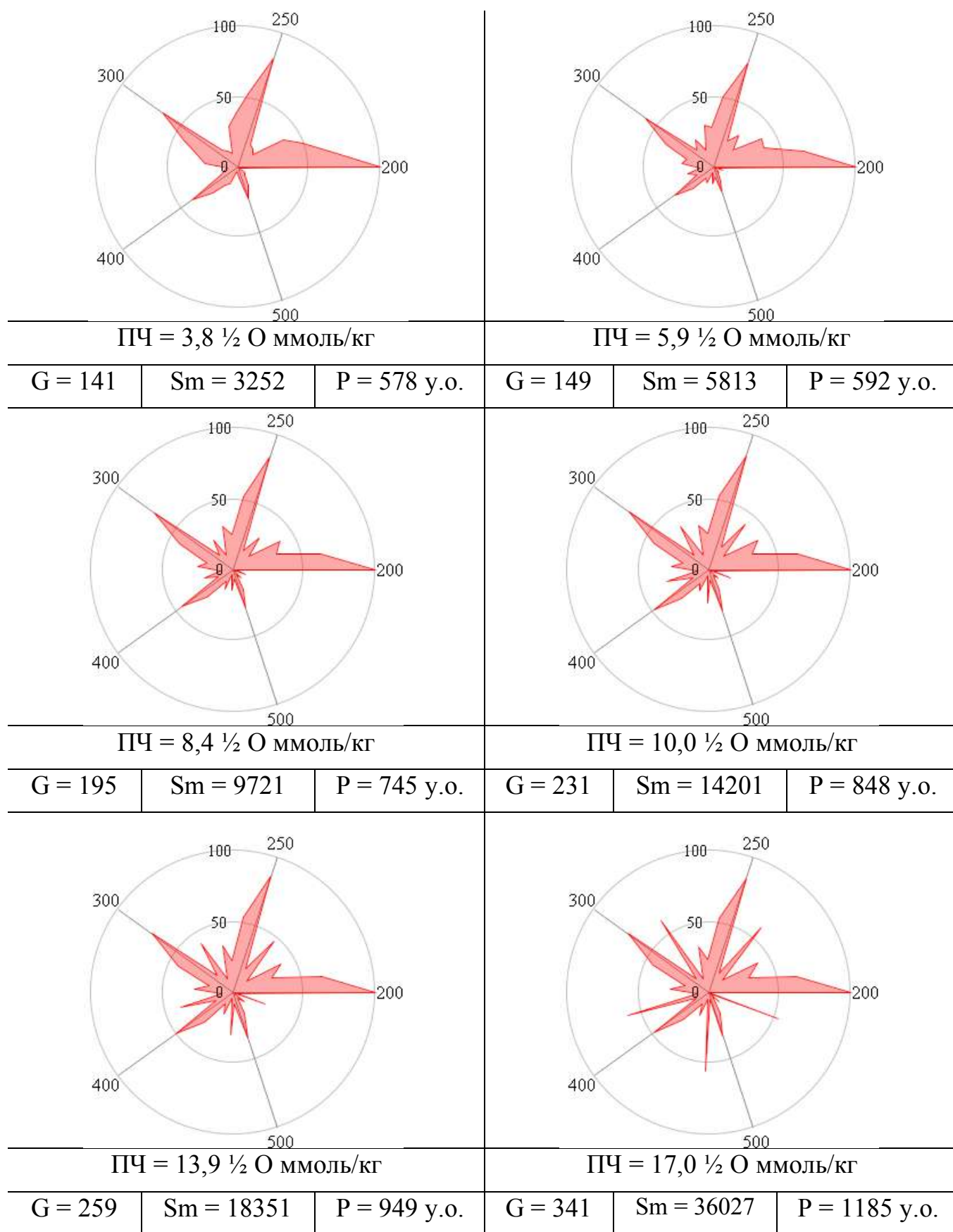


Рис. 9.1А. Зразки гарбузової олії різної якості та параметри оцінки зміни геометричної форми профілів

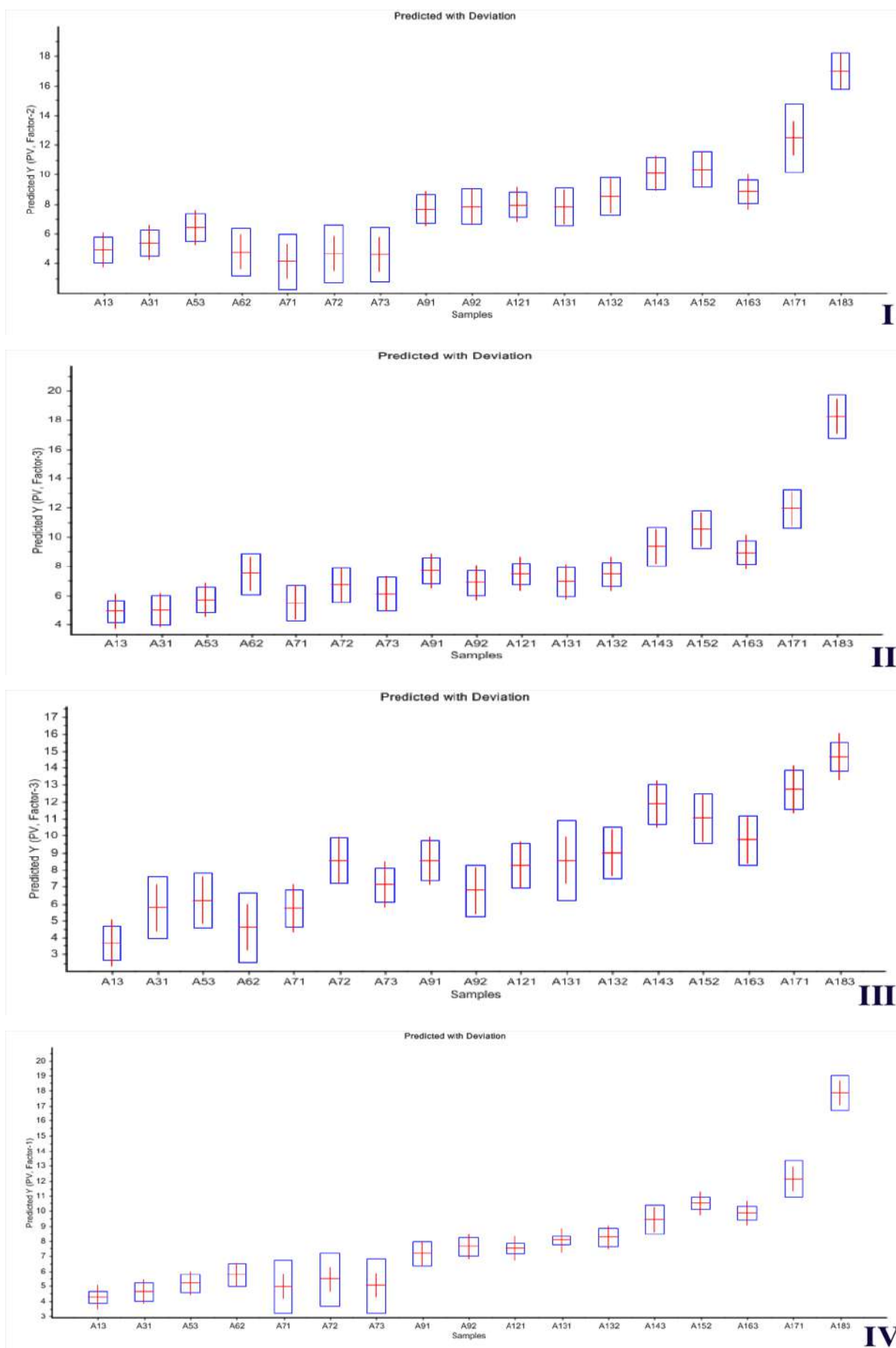


Рис. 9.2А. Результати прогнозування ПЧ тестових зразків гарбузової олії



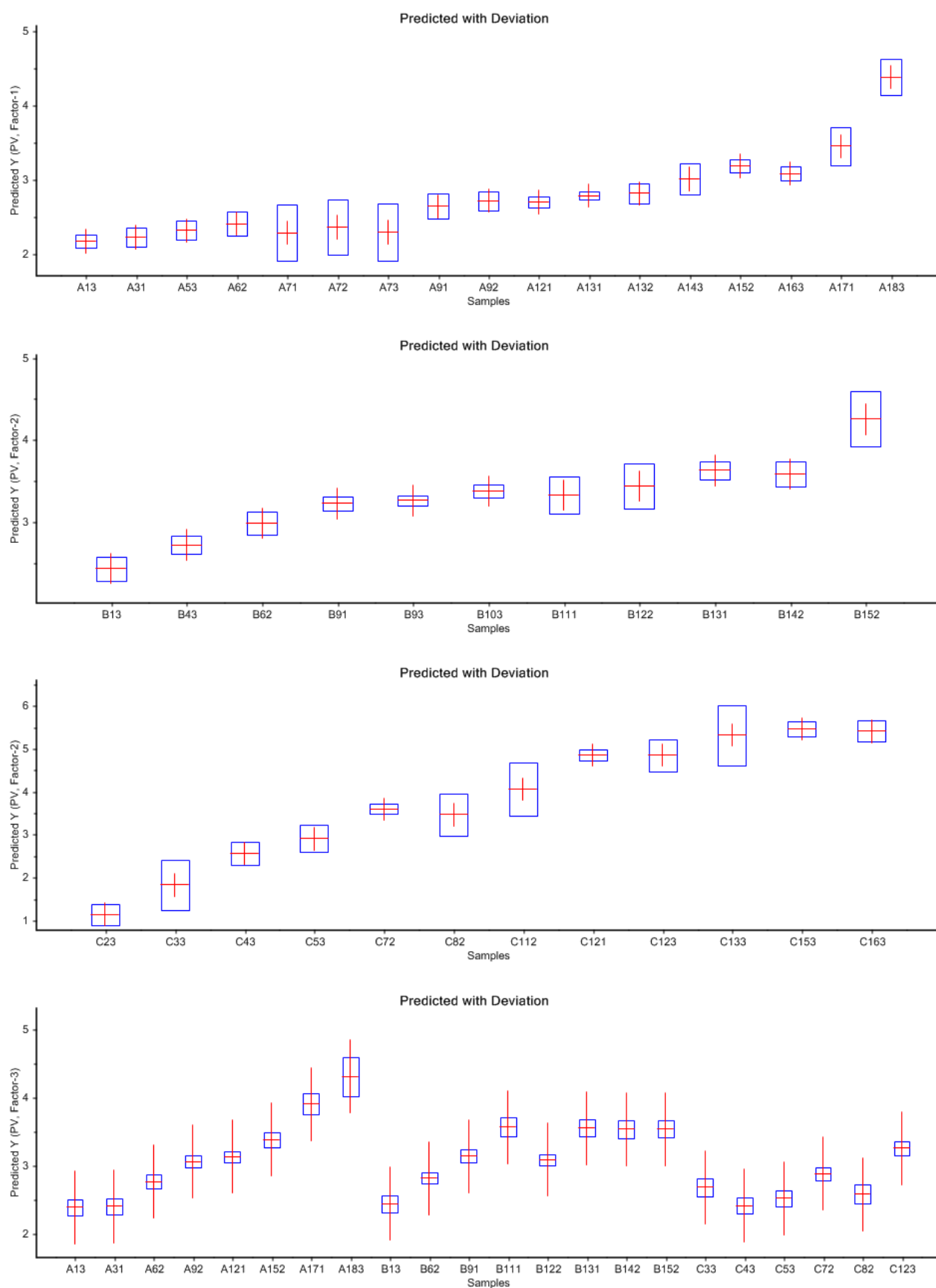


Рис. 9.3А. Результати прогнозування ПЧ тестових зразків з використанням моделей гарбузової (А), кунжутної (В), соняшникової олій(С) та загальної моделі (АВС)

Таблиця 9.2А

Результати визначення показника пероксидного числа (в  $\frac{1}{2}$  О ммоль/кг), отримані стандартним та пропонованим, із використанням корельованих параметрів електронного носа (Sm, G, P), методами  
(n=3, p=0,95)

Зразок олії	Стандартний метод, $\bar{x} \pm \Delta x$	Пропонований альтернативний метод	
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S <sub>r</sub>
Гарбузова олія			
№1	5,9±0,06	5,7±0,46	0,03
№2	8,4±0,07	8,2±0,20	0,01
№3	11,5±0,01	11,6±0,49	0,02
Кунжутна олія			
№4	5,7,±0,05	5,9±0,14	0,01
№5	7,0±0,13	7,3±0,51	0,03
№6	18,1±0,18	18,2±0,33	0,01
Соняшникова олія			
№7	3,6±0,13	3,5±0,32	0,04
№8	8,5±0,10	8,4±0,25	0,01
№9	25,4±0,09	24,8±0,99	0,02

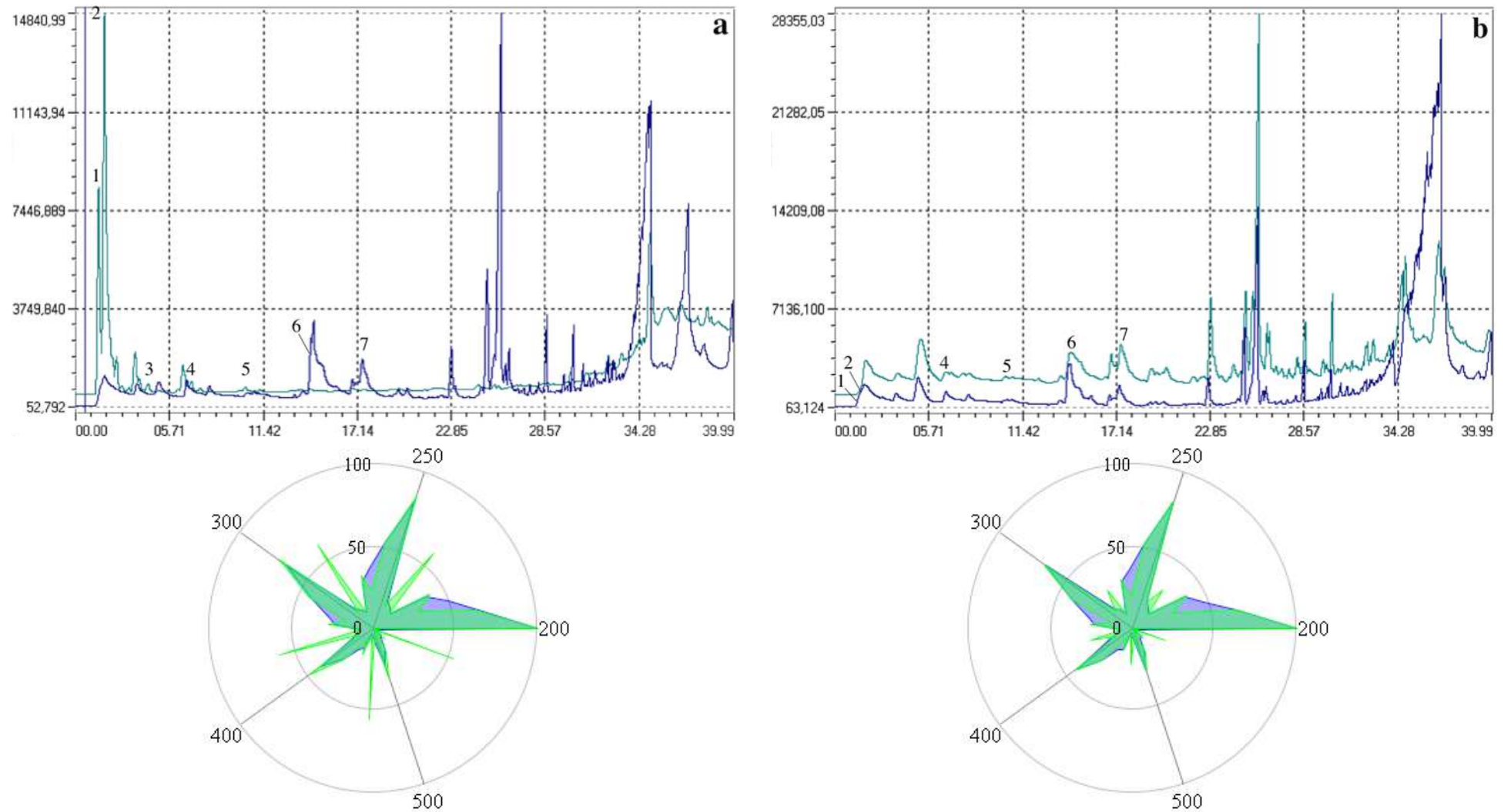


Рис. 9.4А. Типові хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів гарбузової (а) та кунжутної олій (b) різної якості (синій колір – якісні зразки з  $\text{PЧ}=3,8$  та  $\text{PЧ}=5,7 \frac{1}{2}$  О ммоль/кг, зелений колір – зразки з показниками якості за межами норми стандарту з  $\text{PЧ}=17,0$  та  $\text{PЧ}=18,1 \frac{1}{2}$  О ммоль/кг, відповідно)

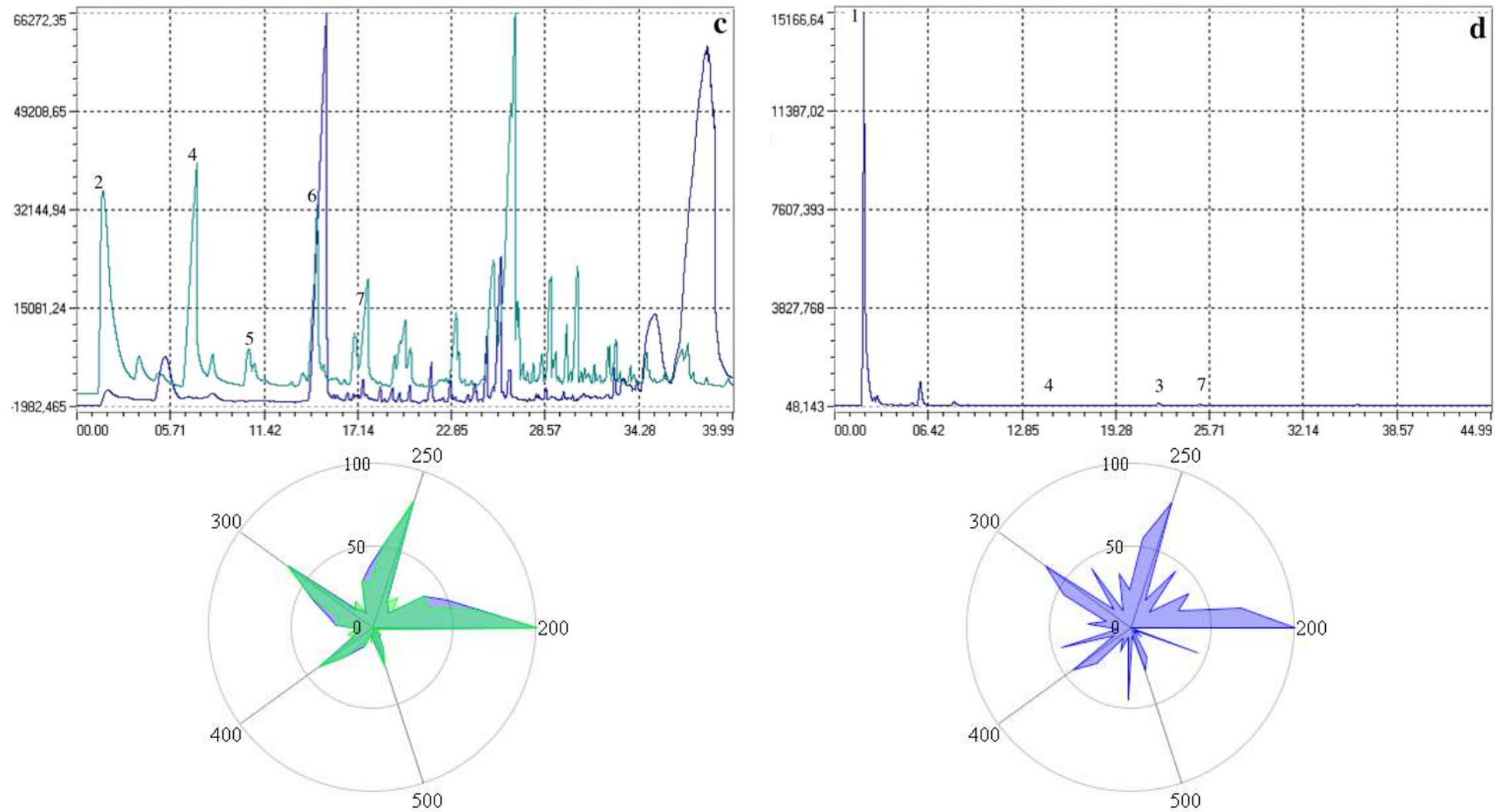


Рис. 9.5А. Типові хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів соняшникової олії різної якості: якісних зразків з ПЧ=2,0  $\frac{1}{2}$  О ммоль/кг (синій колір, с), окиснених зразків з ПЧ=19,7  $\frac{1}{2}$  О ммоль/кг (зелений колір, с) та з ПЧ=108,3  $\frac{1}{2}$  О ммоль/кг (d) за межами норми стандарту

Таблиця 9.3А

Вміст летких сполук – маркерів окиснення ліпідів, ідентифікованих під час псування олій з використанням динамічного парофазного газохроматографічного аналізу

Значення ПЧ, ½ О ммоль/кг	Вміст летких сполук*, мкг/мл						
	1	2	3	4	5	6	7
Гарбузова олія							
3,8	7,41	25,77	10,79	1,41	1,67	2,15	23,48
9,4	4,75	13,54	5,65	0,63	0,60	1,22	24,18
10,0	5,62	9,65	2,08	0,10	0,62	2,01	26,50
11,5	15,60	96,18	18,64	0,10	0,36	0,01	0,04
13,9	33,70	142,50	22,37	0,07	0,18	0,01	0,05
17,0	169,10	316,20	49,48	0,10	0,39	0,03	0,08
Кунжутна олія							
5,7	11,34	39,45	–	3,49	2,33	4,33	28,30
9,8	–	–	–	6,21	7,55	8,05	77,57
14,4	–	–	–	3,88	2,11	8,07	71,27
18,1	–	–	–	0,86	1,17	3,24	28,79
Соняшникова олія							
2,0	–	–	–	0,70	–	–	22,61
4,2	–	–	–	0,80	0,17	4,53	23,46
10,0	–	–	–	0,85	1,62	6,54	29,48
19,7	–	1261,00	–	195,20	97,34	49,06	139,50
30,6	20,42	–	–	0,77	1,19	5,75	44,27
34,7	21,47	–	–	–	0,32	4,68	38,16
108,3	1326,00	–	37,74	4,85	–	–	5,72

\* 1 – гексан, 2- гептан, 3 – оцтова кислота, 4 – гексаналь, 5 – 2-пентилфуран, 6 – 1-октен-3-ол, 7 – октанол.

Сірим кольором виділено значення ПЧ за межами норми стандарту.

## Зміна жирнокислотного складу олій протягом перебігу процесів окиснення

ПЧ, ½ О ммоль/кг	КЧ, мг КОН/г	Масова частка жирних кислот в оліях різної якості, %									
		C6:0	C8:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1ω9c*	C18:1ω9t	C18:2ω6c	C18:2ω6t	C18:3ω3c
Гарбузова олія											
3,8	3,8	0,11	0,09	8,24	0,28	—	38,35	—	37,68	—	5,79
9,4	3,9	0,02	0,06	9,73	0,07	—	21,50	20,74	38,33	—	5,89
10,0	4,1	0,03	0,02	10,30	0,13	—	27,53	14,41	38,60	—	5,87
11,5	5,3	0,03	0,03	10,23	0,25	0,14	26,80	12,68	37,69	—	5,74
13,9	5,3	0,02	0,01	10,39	0,21	0,26	18,61	19,88	38,10	—	5,43
17,0	5,4	0,02	0,04	11,43	0,16	0,11	23,79	15,29	38,35	—	6,07
Кунжутна олія											
5,7	3,0	0,06	0,05	8,57	0,02	0,45	46,70	—	37,53	—	3,18
9,8	3,5	0,18	0,98	7,32	0,29	0,53	30,24	11,82	25,73	11,13	5,85
14,4	3,6	0,70	0,02	9,33	—	0,23	28,53	18,52	22,00	11,00	3,82
18,1	3,7	0,57	0,02	9,25	—	0,13	31,00	21,36	20,15	12,84	3,28
Соняшникова олія											
2,0	2,6	0,01	0,56	4,87	0,06	0,02	21,92	—	49,26	—	9,68
4,2	2,7	0,03	0,02	4,98	0,08	0,02	13,88	—	51,76	—	7,60
10,0	2,7	0,05	0,03	4,73	0,07	0,28	13,01	8,74	58,29	—	5,61
19,7	2,9	0,46	—	5,08	0,22	—	11,12	13,56	66,77	—	0,29
30,6	3,5	0,56	0,01	7,57	—	—	9,34	—	54,26	25,81	0,26
34,7	3,6	0,51	—	6,67	—	—	6,17	—	48,37	37,42	0,16

\* c та t – позначення цис- та транс-форм ізомерів жирних кислот, відповідно.

## Додаток 10

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Калиниченко А.А.** Способ экспрессного определения отдельных показателей качества масла грецкого ореха по сигналам анализатора электронный нос / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева, С.В. Иванов // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 1 (59). – С. 153–159. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання статті.*

2. **Kalinichenko A.A.** Feature extraction methods for electronic nose responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // Methods and objects of chemical analysis. – 2017. – Vol. 12. – No. 3. – p. 112–122. *Особистий внесок здобувача: розроблення масиву сенсорів, алгоритму розпізнавання хімічних образів та нових параметрів, підходу кількісного визначення різних фракцій газової фази, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації динамічного аналізу олій, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*

3. **Калініченко А.** Використання електронного носа та ймовірнісної нейронної мережі для ідентифікації ковбас / А. Калініченко, Л. Арсеньєва, В. Пасічний // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. – 2017. – № 2 (54). – С. 47–51. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації статичного аналізу ковбасних виробів, моделювання та оптимізація процедур навчання нейронної мережі, аналіз результатів, написання статті.*

4. **Калініченко А.О.** Мас-чутливий сенсорний масив та метод регресії на латентні структури для експрес-визначення загальної кількості мікроорганізмів ковбас // А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: «Хімія». – 2019. – Т. 41. – № 1. – С.68–75. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, побудова регресійних моделей визначення показника КМАФАнМ, написання статті.*

5. **Kalinichenko A. A.** Intelligent multisensor system for analytical control of sausages / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva // Methods and objects of chemical analysis. – 2019. – Vol. 14. – No. 2. – p. 57–72. *Особистий внесок здобувача: проведення*

*експериментальних досліджень, розроблення методики інтелектуального аналізу хімічних образів мультисенсорної системи для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу, узагальнення та інтерпретацію результатів, написання статті.*

6. **Kalinichenko A.** Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – No. 127250 – p. 1–10. *Особистий внесок здобувача: модифікація сенсорів, проведення експериментальних досліджень, розроблення алгоритму розпізнавання хімічних образів та критеріїв оцінки автентичності ковбас, побудова нейромережевої моделі, аналіз результатів, написання статті.*

***Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

7. **Kalinichenko A.** Electronic nose – multisensory system for identification of juices and juice products, determination of safety and quality / A. Kalinichenko, E. Smirnova // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 79 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 15–16 квіт. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 430–431. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Усна доповідь).*

8. Ivanov S. Express method of food products analysis using electronic nose / S. Ivanov, L. Arsenieva, T. Kuchmenko, R. Umarhanov, A. Nemyrych, **A. Kalinichenko** // The Second North and East European Congress on Food – NEEFood 2013, 26–29 May 2013: Book of Abstracts. – К.: NUFT, 2013. – P. 33. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

9. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка якості олій масивом п'єзосенсорів / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко**, С. В. Іванов // Якість і безпека харчових продуктів: міжнар. наук.-техн. конф., 14–15 листоп. 2013 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2013. – С. 86–87. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Усна доповідь).*

10. **Калініченко А.О.** Новий метод ідентифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Товарознавство та ринок споживчих товарів: реалії та перспективи: II всеукр. наук.-практ. інтернет-конф. студ., асп. та молодих вчен., 20–



21 листоп. 2013 р.: тези доп. – Донецьк: ДонНУЕТ ім. М. Туган-Барановського, 2013. – С. 189–192. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

11. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб визначення ступеня окиснення олій / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей: III міжнар. наук.-техн. конф., 25–26 берез. 2014 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2014. – С. 164–165. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

12. **Калініченко А.О.** Експрес-спосіб комплексної оцінки якості та безпеки варених ковбасних виробів із використанням мультисенсорного аналізатора газів / А.О. Калініченко, Л. Ю. Арсеньєва // Інноваційні технології розвитку у сфері харчових виробництв, готельно-ресторанного бізнесу, економіки та підприємства: наукові пошуки молоді: всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. і студ., 26 берез. 2014 р.: тези доп. – Х.: ХДУХТ, 2014. – С. 186. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

13. Арсеньєва Л.Ю. Оцінка стійкості олії волоського горіха до окиснення протягом зберігання із використанням «електронного носа» / Л.Ю. Арсеньєва, **А.О. Калініченко** // Розвиток харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі: проблеми, перспективи, ефективність: міжнар. наук.-практ. конф., 22 травня 2014 р.: тези доп. – Харків: ХДУХТ, 2014. – Ч. 1. – С. 204–205. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

14. **Калиниченко А.А.** Применение системы «электронный нос» на селективных пьезовесах для контроля хранимоспособности вареных колбас / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньєва, Е.Е. Костенко // Сучасні тенденції 2014: київська конф. з аналітичної хімії, 9–12 черв. 2014 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2014. – С. 115–116. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

15. Кучменко Т.А. Приемы извлечения аналитической информации о составе смесей при относительно селективной сорбции паров органических соединений в тонкие пленки полимеров / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Е.В. Дроздова, М.А. Чернышев, **А.А. Калиниченко** // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент. – 04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 276. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

16. Кучменко Т.А. Влияние толщины и природы пленки сорбента на эффективность раздельного концентрирования паров органических соединений из воздуха / Т.А. Кучменко, А.А. Шуба, Р.У. Умарханов, Е.В. Дроздова, **А.А. Калиниченко**, Л.Ю. Арсеньева // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: IV всерос. симп. с междун. участием, 28 сент.–04 окт. 2014 г.: тезисы докл. – Краснодар, 2014. – С. 55. *Особистий внесок здобувача: аналіз та узагальнення результатів. (Заочна участь).*

17. **Калиниченко А.А.** Обнаружение фальсификации вареных колбасных изделий соевыми продуктами по составу легколетучей фракции запаха / А.А. Калиниченко, Т.А. Кучменко, Л.Ю. Арсеньева // Инновационное развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства: междунар. науч.-практ. конф., 16–17 октября 2014 г.: тезисы докл. – Алматы, Республика Казахстан: АТУ, 2014. – С. 108–110. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

18. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу багатовимірних даних від «електронного носа» в задачах ідентифікації та виявлення фальсифікації ковбасних виробів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньева // Проблеми формування асортименту, якості і екологічної безпечності товарів: III міжнар. наук.-практ. конф., 12 листоп. 2015 р.: тези доп. – Л.: ЛКА, 2015. – С. 209–212. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

19. **Калініченко А.О.** Експрес-аналіз ковбасних виробів за “візуальними відбитками” їх запаху / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньева // Якість і безпека

харчових продуктів: II міжнар. наук.-практ. конф., 12–13 листоп. 2015 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2015. – С. 256–258. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Усна доповідь).*

20. **Калініченко А.О.** Методологічні особливості парофазного аналізу олій з використанням “електронного носа” на базі п’єзокварцових мікроваг / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 82 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 13–14 квіт. 2016 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2016. – С. 123. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

21. **Kalinichenko A.** Comparison of classification algorithms for the multiclass discrimination of sausages using electronic nose data / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // The 8th Central European Congress on Food 2016 – Food Science for Well-being (CEFood 2016), 23–26 May 2016: Book of Abstracts. – К., NUFT, 2016. – P. 28. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Усна доповідь).*

22. **Калініченко А.О.** Вилучення інформативних параметрів з динамічного сигналу електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2016: київська конф. з аналітичної хімії, 18–22 жовт. 2016 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2016. – С. 111. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна доповідь).*

23. **Калініченко А.О.** Підходи до аналізу відгуків електронного носа: нові параметри та моделі / А.О. Калініченко, Ю.П. Буценко, С.О. Калініченко // Математика в сучасному технічному університеті: п’ята міжнар. наук.-практ. конф., 29–30 груд. 2016 р.: тези доп. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – С. 64–67. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

24. **Калініченко А.О.** Алгоритм розпізнавання образів запахів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Сучасні тенденції 2017: київська конф. з

аналітичної хімії, 18–21 жовт. 2017 р.: тези доп. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, Хім. ф-т, 2017. – С. 128–129. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Усна доповідь).*

25. **Калініченко А.О.** Оптимізація імовірнісної нейронної мережі для класифікації даних електронного носа / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: міжнар. наук.-техн. конф., 7–8 лист. 2017 р.: тези доп. – К.: НУХТ, 2017. – С. 85–86. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, аналіз та узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

26. **Калініченко А.О.** Формування оптимальних масивів сенсорів на основі полімерних покриттів для аналізу харчових продуктів / А.О. Калініченко, Л.Ю. Арсеньєва // Всеукраїнська наукова конференція «Аналітична хімія – методи та інструменти», 17 трав. 2019 р. – Ужгород: Ужгородський національний університет, хім. ф-т, 2019. – С. 48. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

27. **Калініченко А.О.** Чутливість та селективність масиву п'єзосенсорів до летких маркерів харчових продуктів / А.О. Калініченко // IV Міжнародна науково-практична конференція «Якість і безпека харчових продуктів», 20–21 лист. 2019 р. – К.: НУХТ, 2019. – С. 196–197. *(Заочна участь).*

28. **Kalinichenko A.** Morphology characterization of quartz-microbalance polymeric coatings for sorption of volatile compounds from food products / A. Kalinichenko, L. Arsenyeva // Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: 86 міжнар. наук. конф. молодих вчен., асп. і студ., 2–3 квіт. 2020 р.: тези доп. Ч.1. – К.: НУХТ, 2020. – С. 85. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, узагальнення результатів, підготовка тези доповіді. (Заочна участь).*

***Праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

29. Пат. 111253 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/60. Спосіб виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами / Арсеньєва Л.Ю.,

**Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201407714; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення способу виявлення фальсифікації варених ковбасних виробів соєвими продуктами, написання патенту.*

30. Пат. 111254 Україна, МПК G01N 33/02, A23L 13/00. Спосіб визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах / Арсеньєва Л.Ю., **Калініченко А.О.**, Іванов С.В., Кучменко Т.А.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201407716; заявл. 09.07.2014; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, розроблення способу визначення вмісту соєвих продуктів в варених ковбасах, написання патенту.*

31. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 67555. Комп'ютерна програма «eNose Curve Parameters» / **Калініченко А.О.**, Муратов О.С., Арсеньєва Л.Ю. – № 67555 від 02.09.2016 р. *Особистий внесок здобувача: розроблення нових параметрів та оптимізація алгоритмів, участь в написанні вихідного коду комп'ютерної програми, підготовка матеріалів авторського свідоцтва.*

32. Пат. 116495 Україна, МПК G01N 35/10, G01N 33/02. Портативний «електронний ніс» з різними системами пробовідбору / **Калініченко А.О.**, Арсеньєва Л.Ю., Калініченко С.О.; заявник патентовласник Нац. ун-т харчових технологій. – № а201608242; заявл. 26.07.2016; опубл. 26.03.2018, Бюл. № 6. *Особистий внесок здобувача: створення приладу, проведення експериментальних досліджень щодо оптимізації пробопідготовки та пробовідбору харчових продуктів, написання патенту.*

33. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 72089. Комп'ютерна програма «Розпізнавання образів запахів» / **Калініченко А.О.** – № 72089 від 18.05.2017 р.