

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

КАЛІНІЧЕНКО АСЯ ОЛЕКСАНДРІВНА



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

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

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експертизи харчових продуктів Національного університету харчових технологій.

Науковий керівник: Доктор технічних наук, професор
Арсеньєва Лариса Юрїївна,
Національний університет харчових технологій,
професор кафедри експертизи харчових продуктів
м. Київ

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, професор,
Сухарев Сергій Миколайович,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
завідувач кафедри екології та охорони навколишнього
середовища
м. Ужгород

Кандидат хімічних наук, доцент,
Лівенцова Олена Олегівна,
Одеська національна академія харчових технологій,
доцент кафедри харчової хімії та експертизи
м. Одеса

Захист відбудеться «7» травня 2021 р. о 13⁰⁰ год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000 (ауд.201).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «02» квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Аналітичний контроль складних багатопараметричних об'єктів, таких як харчові продукти, передбачає визначення сукупності показників відповідно до нормативних документів, що пов'язано з багатфакторністю 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 носія. 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 багатовимірних сигналів системи для розроблення математичних моделей відгуків, алгоритмів вилучення інформативних ознак, алгоритму формування та розпізнавання типових хімічних образів, розроблення інтелектуальної системи розпізнавання образів електронного носія 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 багатовимірних відгуків 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 багатокомпонентної 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 виробах, 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 замінильника в ковбасних виробах з використанням оптимізованої моделі імовірнісної нейронної мережі та параметрів ΔF_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 носа 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. В.М. Ткачем 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 pp.), IV Всеросійському симпозіумі з міжнародною участю «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, Росія, 2014), Міжнародній науково-практичній конференції «Иновационное 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 тексту – 168 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі «Робастні інтелектуальні мультисенсорні системи в аналізі харчової продукції» систематизовано літературні дані стосовно існуючих підходів та методів встановлення походження, складу та стану харчових об'єктів за газовою фазою з використанням хроматографів, хромато-мас-спектрометрів, газоаналізаторів на основі селективних хімічних сенсорів та мультисенсорних систем для розв'язання задач оцінки автентичності, якості та безпечності різних груп харчових продуктів. Проаналізовано переваги та недоліки комерційних газоаналізаторів типу електронний ніс, наведено відомості про матеріали і технології сенсорних масивів, розглянуто підходи та алгоритми вилучення інформативних ознак з багатовимірного сигналу, сучасні методи машинного навчання, в тому числі алгоритми нейронних мереж.

У другому розділі «Об'єкти, методики та методи досліджень» обґрунтовано вибір хімічних та харчових об'єктів, матеріалів для виготовлення п'єзокварцових сенсорів, методів та методик досліджень, наведено характеристику приладів. Описано методики виготовлення сенсорів, дослідження морфології поверхонь плівок та їх сорбційних характеристик, п'єзокварцового мікрозважування летких сполук, підготовки зразків та умови реєстрації параметрів в ході фізико-хімічних досліджень плівок масивів сенсорів. Наведено методики парофазного газохроматографічного аналізу різних груп харчових об'єктів та інші референтні методи аналізу їх складу, якості та безпечності. Описано особливості використання розроблених програм «eNose Curve Parameters» та «Odor pattern recognition» для вилучення інформативних ознак та формування оптимальних наборів параметрів, їх попередньої обробки і статистичного аналізу, побудови та розпізнавання хімічних образів об'єктів, ідентифікації та дискримінації останніх. Обґрунтовано вибір хемометричних методів обробки багатовимірних масивів даних, що реалізовані в середовищі Matlab та The Unscrambler (Camo Analytics), для прогнозування якісних та кількісних характеристик об'єктів.

У третьому розділі «Формування масивів сенсорів та розробка портативного електронного носа для аналізу різних груп харчових продуктів» наведено результати дослідження сорбційних властивостей плівок п'єзокварцових сенсорів на основі сорбентів різної полярності та селективності (поліетиленгліколю себацинату (PEG seb), поліетиленгліколю адипінату (PEG ad), дициклогексано-18-краун-6 (DCG18c6), тритону X-100 (TX-100), поліетиленгліколю 2000 (PEG-2000), полідиетиленгліколю сукцинату (PDEG suc), полівінілпіролідону (PVP), поліетиленгліколю сукцинату (PEG suc), Tween 80, триоктилфосфін оксиду (TOPO), бджолиного воску (BW), прополісу (Propolis), вазелінового масла (Vaseline), OV-17, OV-210) стосовно основних летких маркерів харчових продуктів, а також експлуатаційних характеристик сенсорів в статичних та динамічних умовах аналізу. Обґрунтовано вибір оптимальних сенсорних масивів, що проявляють перехресну чутливість, для аналізу різних груп харчових продуктів, запропоновані покриття наведено в табл. 1. Газочутливі плівки сенсорів формували способом рівномірного пошарового нанесення на поверхні електродів мікрошприцем необхідного об'єму розчинів сорбентів в легколетких розчинниках з концентрацією 5,0 г/л.

Оптимальний масив сенсорів для ідентифікації та виявлення фальсифікації ковбасних виробів соєвим ізолятом, оцінки мікробіологічної безпечності м'ясних виробів у статичних умовах включає покриття 7 сенсорів різними речовинами: PEG seb, PEG ad, DCG18k6, TX-100, PEG-2000, PDEG suc та PVP масою по 10-20 мкг відповідно. Для динамічного аналізу летких продуктів окиснення ліпідів запропоновано масив сенсорів з покриттями PEG suc, PEG ad, PEG seb, Tween 80, TX-100, DCG18c6, ТОРО, BW масою по 5-15 мкг.

Таблиця 1

Перелік покриттів запропонованих сенсорів

№	Абревіатура сорбенту (розчинник)	Хімічна структура сорбенту	№	Абревіатура сорбенту (розчинник)	Хімічна структура сорбенту
1	PEG seb (ацетон)		7	PVP (етанол)	
2	PEG ad (ацетон)		8	PEG suc (ацетон)	
3	DCG18c6 (толуол)		9	Tween 80 (хлороформ)	
4	TX-100 (ацетон)		10	ТОРО (толуол)	
5	PEG-2000 (ацетон)		11	BW (толуол)	—
6	PDEG suc (ацетон)				

Аналіз морфології поверхонь покриттів сенсорів методом скануючої електронної мікроскопії підтвердив рівномірне нанесення плівок з розвиненим рельєфом, шорсткою та неперервною поверхнею, що є передумовою адсорбційної активності. Сенсори з покриттями PDEG suc (a), TX-100 (b), DCG18c6 (c), PEG seb (d) із різною морфологією поверхні наведено на рис. 1 із збільшенням 10000. Плівка PDEG suc характеризується високою пористістю (рис. 1, a) і, як наслідок, ефективною поверхнею для сорбції аналітів, що підтверджує результати визначення масової чутливості сенсора. Найбільші

середні розміри частинок агрегатів покриття у сенсорів PDEG suc та TOPO – 0,7 та 0,89 мкм², найменші розміри – у покриттів DCG18c6 та BW – 0,37 та 0,32 мкм² відповідно. Особливості морфології покриття DCG18c6 та BW пов'язані з природою використаного розчинника толуолу, що призвело до збільшення щільності полімерів і відповідно слабких відгуків сенсорів.

Кількісною ознакою розвиненості рельєфу та неоднорідності (шорсткості) поверхні є крива розкиду білих та чорних пікселів зображення, спроектованих на фронтальну проекцію, яку було запропоновано оцінювати за робастним параметром – довжиною вектору даних кривої інтенсивності пікселів за площею СЕМ зображення, яка зменшується в наступній послідовності: TOPO > PDEG suc > BW > TX-100 >

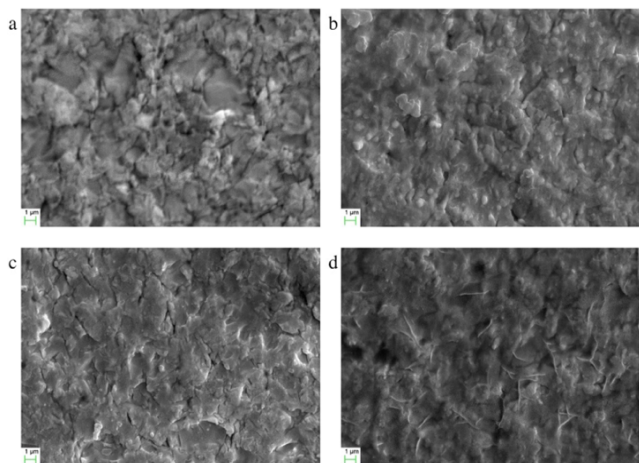


Рис. 1. СЕМ зображення сенсорів з покриттями: а – PDEG suc, б – TX-100, с – DCG18c6, д – PEG seb

PEG seb > DCG18c6. Найбільші зміни характеристик плівок сенсорів відбуваються протягом 2-3 тижнів формування стійких реакцій на аналіти. Дослідження деградації полімерних покриттів з плином часу (ефекту старіння полімерів), що супроводжується зменшенням маси покриттів, зміною морфології поверхонь та сорбційних характеристик плівок, вказують на можливість отримання статистично надійних результатів аналізу аналітів протягом 6 місяців експлуатації сенсорів за різних умов. Запропоновані сенсори

характеризуються стабільністю експлуатаційних та метрологічних характеристик протягом зазначеного терміну: зміна маси покриттів за 50 сорбційно-десорбційних циклів становить менше 1 % (рис. 2), 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 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 паровфазному аналізі.

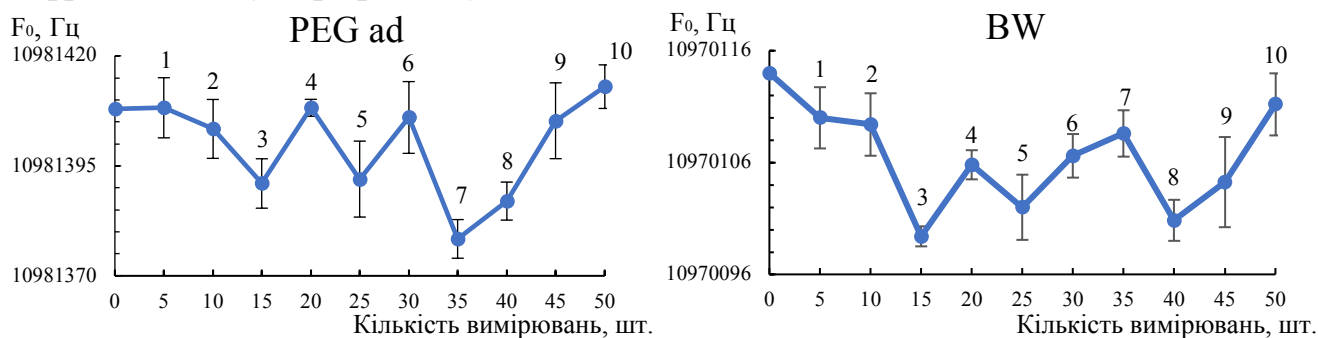


Рис. 2. Зміна базових ліній сенсорів PEG ad та BW під час сорбційно-десорбційних циклів взаємодії з насиченими парами аналітів (n=5): 1 – ацетон, 2 – октен-3-ол, 3 – гексаналь, 4 – 2-пентилфуран, 5 – етанол, 6 – диметилтрисульфід, 7 – вода, 8 – пропанол-1, 9 – бутанол-1, 10 – гексан.

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. 2). Рекомендовано під час аналізу харчових продуктів з вмістом вологи більше 40-50 мас. % збільшити час осушення комірки детектування (1–2 хв.) та тривалість стабілізації базових ліній (5-10 хв.).

Для запропонованих плівок масивів п'єзосенсорів розраховані параметри умовної сорбційної ємності, масової чутливості мікрозважування аналітів та коефіцієнта відносної селективності з урахуванням впливу заважаючих компонентів рівноважної газової фази (РГФ) в статичних умовах. Отримані результати газочутливих характеристик плівок дозволяють обґрунтувати та оцінити внесок певного сенсора в створенні хімічного образу досліджуваної багатокомпонентної проби.

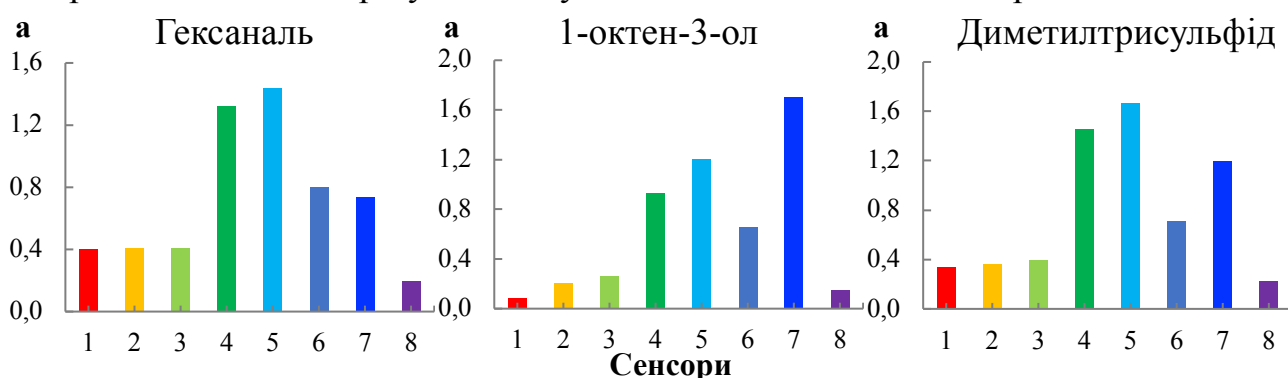


Рис. 3. Гістограми порівняння умовної сорбційної ємності (а, мкг/мкг) плівок сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c6, 7 – TOPO, 8 – BW, до насичених парів аналітів.

Пари етанолу, пропанолу-1 та бутанолу-1 ефективно сорбуються більшістю покриттів, при цьому сорбційне навантаження сенсорів зменшується зі зменшенням тиску насиченої пари та концентрації аналітів. Масова чутливість для всіх покриттів навпаки збільшується зі збільшенням константи адсорбції Генрі та молярної маси сполук в наступному ряду спиртів: етанол > пропанол-1 > бутанол-1 > 1-октен-3-ол. Сенсор BW та TOPO проявляють високу масову чутливість до парів гексану в порівнянні з іншими сенсорами масиву. Поєднання аналітичної інформації сенсорів з покриттями TOPO 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, диметилтрисульфід ефективно детектується сенсором TX-100 (рис. 3), при цьому результати умовної сорбційної ємності покриттів узгоджуються з масовою чутливістю. Всі сенсори, окрім неполярного покриття BW, характеризуються найвищими значеннями умовної сорбційної ємності до парів оцтової кислоти, що узгоджується з константою адсорбції Генрі. Амоніак максимально сорбується покриттям PEG suc (рис. 4), 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. Сенсори PEG ad, PEG seb та PEG suc можна віднести до універсальних покриттів відповідно до значень коефіцієнтів

селективності, що визначаються відношенням амплітуд відгуків сенсорів в парах аналіту та основного заважаючого компонента РГФ об'єктів дослідження (парів води).

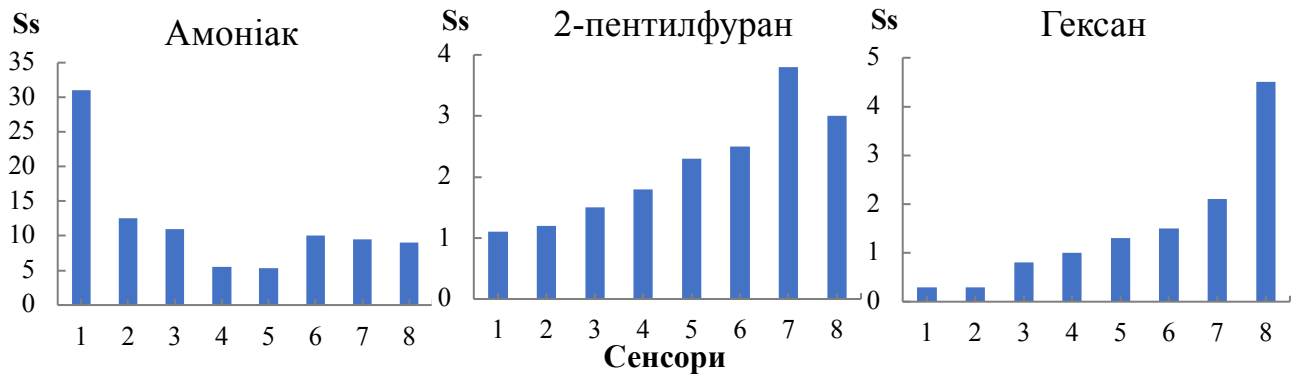


Рис. 4. Гістограми коефіцієнтів відносної селективності (S_s) плівок в масиві: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c6, 7 – ТОРО, 8 – BW, до насичених парів аналітів.

Масиви сенсорів формувались за принципом максимальної різноманітності газочутливих властивостей покриттів, що дозволило отримати відмінну дискримінуючу здатність системи для надійної ідентифікації структурно близьких речовин. Точність кількісного аналізу летких сполук зразка збільшували введенням у масив декількох сенсорів з високою масовою чутливістю до аналітів-маркерів.

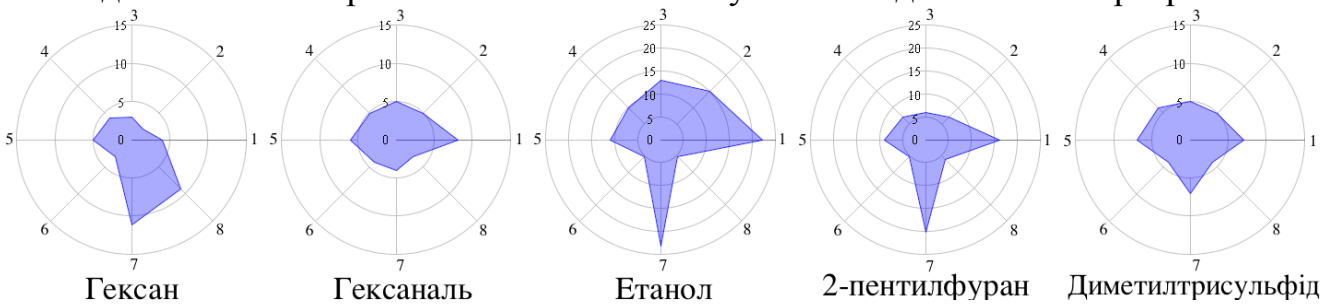


Рис. 5. Типові діаграми максимальних змін частот коливання сенсорів на насичені пари аналітів. На осях задані середні значення ΔF_i^{\max} сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c, 7 – ТОРО, 8 – BW.

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), наведено на рис.5. Аналіз дискримінантної здатності масивів сенсорів з використанням методу головних компонент (МГК) та аналітичного сигналу ΔF_i^{\max} 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.

Розроблено конструкторську документацію та макет портативного електронного носія з різними системами пробовідбору, надано алгоритм експлуатації приладу під час різних видів аналізу. Апробація приладу (рис. 6) під час неруйнівного статичного аналізу харчових продуктів та індивідуальних аналітів з фронтальним введенням проби наведено на рис. 7, отримані відтворювані вихідні відгуки сенсорів. Прилад дає змогу провести експрес-аналіз складу газової фази

різних груп харчових продуктів за рахунок можливості оптимізації способу пробопідготовки та пробовідбору в залежності від характеристик об'єкта та задач аналізу.

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



Рис. 6. Портативний електронний ніс та система динамічного пробовідбору

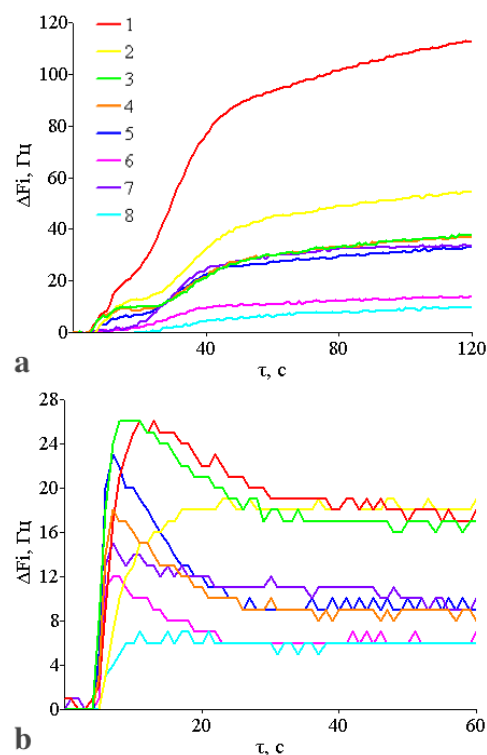


Рис. 7. Приклади типових вихідних статичних відгуків сенсорів: 1 – PEG suc, 2 – PEG ad, 3 – PEG seb, 4 – Tween 80, 5 – TX-100, 6 – DCG18c, 7 – ТОРО, 8 – BW, проб печива (а) та ацетону (б).

Четвертий розділ «Інтелектуальний електронний ніс для розв'язання задач розпізнавання хімічних образів та ідентифікації ковбасних виробів» присвячено розробленню інтелектуальної системи розпізнавання хімічних образів (багатовимірного відгуку) п'єзоелектронного носа для розв'язання задач якісного та кількісного аналізу. Приводяться рекомендації з вилучення інформативних ознак і параметрів, вибору оптимальних методів машинного навчання, їх синтезу та моделювання, навчання та оптимізації керуючих параметрів, розроблення робастних класифікаційних та регресійних моделей, нечутливих до відхилень та неоднорідностей у вибірці, що спричинені мінливістю газової фази харчових продуктів.

Розроблено алгоритм та програмне забезпечення «Odor pattern recognition» для побудови та розпізнавання візуальних образів запахів за геометричними параметрами: коефіцієнтом зірчастості (G), що розраховується за полярними координатами графіка, коефіцієнтом негладкості фігури (Sm), периметром (P , у. о.) та площею візуального образу (A , кв. у. о.), які розраховуються після перетворення полярних координат в декартові координати зображення. Візуальний образ являє собою полярний графік, де головні осі – це зріз за часом вимірювання (τ_i , вилучені інформативні секунди відгуку),

а допоміжні осі ($\Delta F_j(\tau_i)$) – це сигнали сенсорів у відповідний час вимірювання τ_i (рис. 8). Коефіцієнт зірчастості G характеризує геометричну форму фігури візуального образу запаху та розраховується як сума кількостей перетинів фігури з круговою сіткою, заданою з певним кроком (Γ 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). Алгоритм розпізнавання візуальних образів запахів дозволяє візуалізувати та оптимізувати структуру даних, зменшити розмірність багатовимірних даних електронного носа з 7×60 до $1-3 \times 1$, уникнути необхідності використання складних алгоритмів машинного навчання.

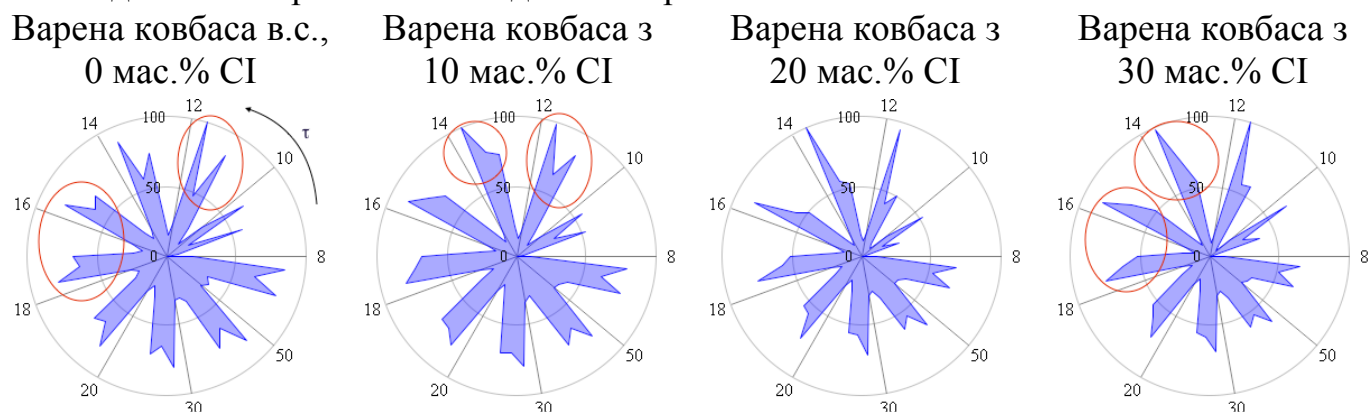


Рис. 8. Типові візуальні образи запахів варених ковбас з різним вмістом соєвого ізоляту

Варені ковбаси вищого сорту відповідно до стандарту не повинні містити білкових препаратів (соєвих, молочних), в рецептурі ковбас нижчих сортів дозволено використовувати соєві компоненти у кількостях 10-20 мас. %. Однак, виробник, замінюючи м'ясну сировину соєвими продуктами, зазвичай не вказує масовий вміст замінника і чим ковбасні вироби зазнають фальсифікації. На сьогодні відсутні методики експрес-виявлення та визначення соєвих компонентів у варених ковбасних виробах. Розроблений спосіб оцінки автентичності ковбасних виробів за коефіцієнтом зірчастості та периметром дає змогу з високою надійністю дискримінувати сорти ковбас, не потребує проведення додаткових досліджень оцінки якості зразків і є нечутливим до варіювання кількісних змін газової фази в ході зберігання продукції (табл. 2).

Таблиця 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 ₁₂ = 10,31	t ₂₃ = 14,61	t ₃₄ = 2,92	
P параметр*			
1430 ± 62	1320 ± 36	1205 ± 31	1180 ± 23
t ₁₂ = 9,14	t ₂₃ = 14,39	t ₃₄ = 3,86	

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

Спостережувані розбіжності між класами ковбас за геометричними параметрами (G та P) є статистично значимими за t-критерієм Стюдента ($t_{\text{розрах.}} > t_{\text{табл.}}$).

Результати порівняння хроматографічних та сенсорних візуальних образів під час оцінки автентичності ковбас різного складу (рис. 9) свідчать про значні зміни складу РГФ при заміні м'ясної сировини на соєвий ізолят (СІ) вже на рівні 10 мас. % за математичними параметрами подібності (параметром евклідової відстані між двома візуальними образами, коефіцієнтом кореляції Пірсона, косинусом подібності, або коефіцієнтом конгруентності). Хроматографічні дослідження РГФ підтвердили інформацію електронного носа про суттєву зміну якісного та кількісного складу летких сполук ковбас під час їх зберігання.

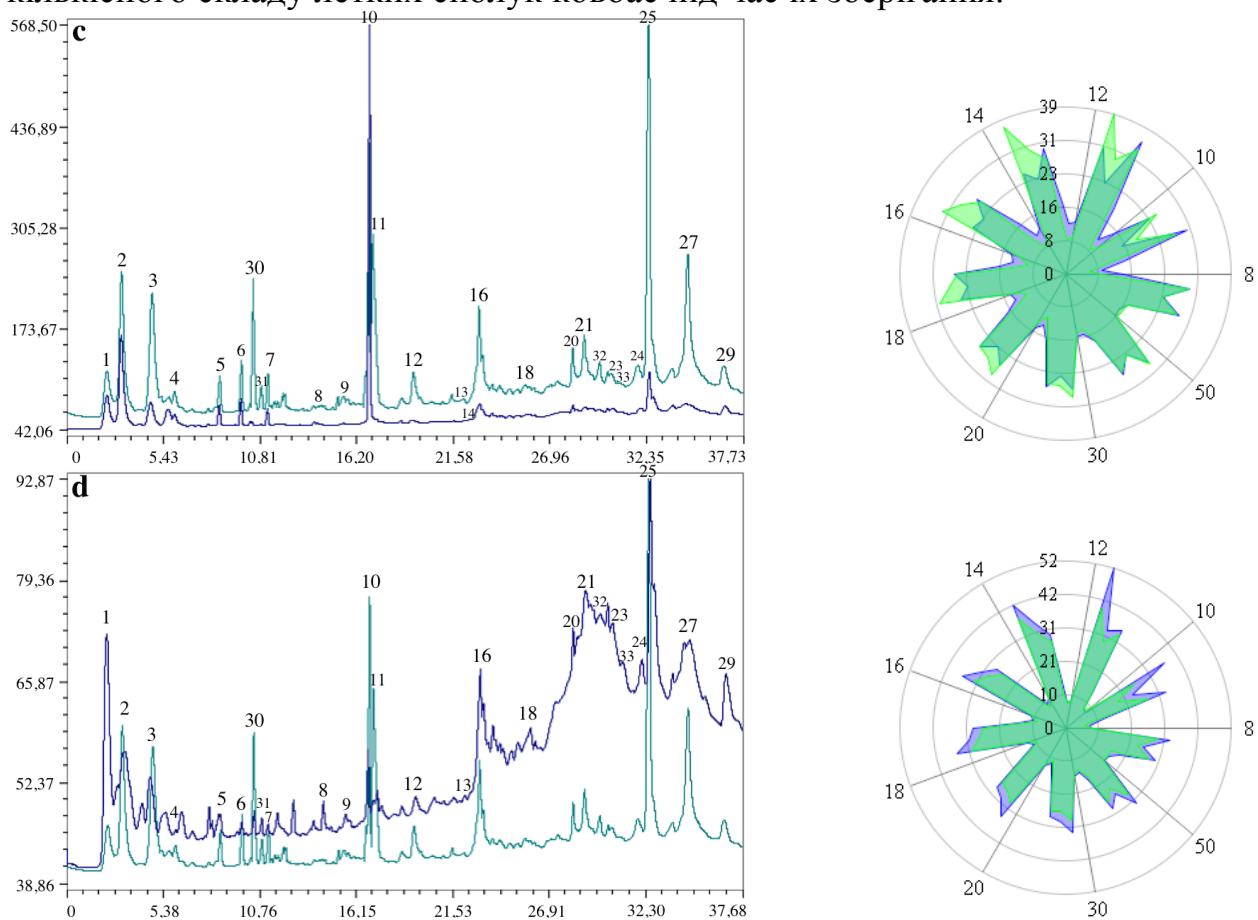


Рис. 9. Типові хроматографічні та сенсорні візуальні образи запахів ковбас вищого сорту 0 мас. % СІ (синій колір, с), зразків з 100 мас. % СІ (синій колір, d) та ковбас з 10 мас. % СІ (зелений колір, с та d) наприкінці терміну зберігання

Рекомендовано для пошуку спільних ознак зразків різної якості та взаємозв'язків в даних використовувати методи машинного навчання під час розроблення робастної методики визначення вмісту соєвого ізоляту в ковбасних виробках.

Надані рекомендації з синтезу нейронних мереж різної архітектури, вибору алгоритмів навчання та функцій активації нейронів, здійснено параметричну оптимізацію для класифікації даних п'єзоелектронного носа (табл. 3). Ефективність функціонування алгоритмів та надійність класифікаційних моделей суттєво залежить від вибору оптимальних параметрів електронного носа як вхідних векторів нейронних мереж, що містять інформативні ознаки зразків, та їх попередньої обробки (рис. 10, табл. 3).

Надійність класифікаційних моделей оцінювали методом 4-кратної (сегментованої) перехресної перевірки. Оптимальний об'єм навчальної вибірки (параметрів S_i та ΔF_i^{\max}) склав 75 %, тестової вибірки – 25 % для ідентифікації 4 класів ковбас ($n=144$).

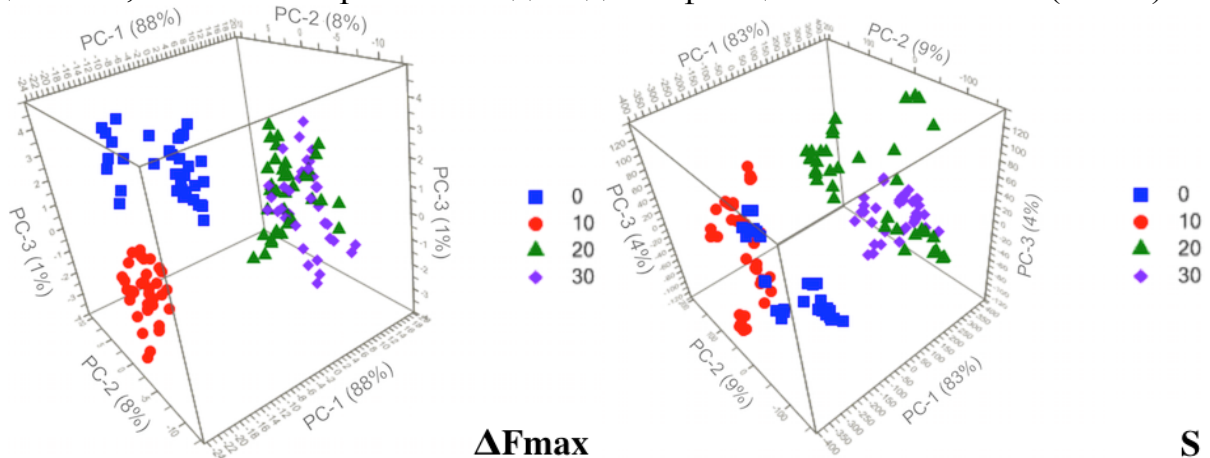


Рис. 10. 3D графіки рахунків МГК під час аналізу ковбасних виробів із різним вмістом соєвого ізоляту 0-30 мас. %. за вихідними параметрами сенсорів (ΔF_i^{\max} та S_i)

Дослідження надійності нейронних мереж та інформативності параметрів електронного носа дозволили рекомендувати PNN мережу як найбільш простий та робастний алгоритм в порівнянні з FFNN, LVQ мережами та параметри ΔF_i^{\max} , що містять інформативні дискримінаційні ознаки зразків.

Таблиця 3

Порівняльний аналіз оптимізованих нейронних мереж для ідентифікації 4 класів ковбас з використанням параметрів п'єзоелектронного носа

Тип нейронної мережі	Функції активації	Обробка даних, параметри та алгоритми	U_T , %	R , %
S_i				
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
ΔF_i^{\max}				
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

Розроблено спосіб експресного визначення вмісту соєвого заміника в ковбасних виробах із використанням параметрів максимальних сигналів сенсорів електронного носа та імовірнісної нейронної мережі з високою надійністю.

Для оцінки мікробіологічної безпечності ковбас необхідно понад 72 год., що робить неможливим скринінг об'єктів. Визначення показника загального мікробного

числа (КМАФАнМ, КУО/г) ковбасних виробів за арбітражною методикою є трудомістким та суб'єктивним аналізом, який потребує багатоетапної підготовки проби та поживного середовища.

Розроблені альтернативні методики прогнозування показника КМАФАнМ ковбасних виробів із використанням оптимізованих матриць параметрів площ кривих одиничних сенсорів електронного носа (S_i) в поєднанні з методом проєкції на латентні структури (PLS) з відносною похибкою прогнозування менше 12% (табл. 4), що є достатньою точністю в порівнянні з арбітражним методом.

Таблиця 4

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 _r
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-соєві 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)

Точність референтного методу варіюється в межах від 12 до 37 % ($p=0,95$). Пропоновані методи є правильними порівняно із стандартним методом: t -критерій = 0,11 (2,08) для методу визначення показника КМАФАнМ в варених ковбасах в.с. (0% CI), $t = 0,02$ (2,04) – у випадку м'ясо-соевих ковбасних виробів, в дужках зазначені критичні значення t -критерію Ст'юдента ($p=0,95$). Впровадження нових методик дозволить суттєво зменшити тривалість аналізу та знизити собівартість, уникнути суб'єктивності оцінки результатів.

Запропоновано методику інтелектуального аналізу багатовимірних даних п'єзоелектронного носа для одночасної ідентифікації,

виявлення фальсифікації та оцінки безпечності ковбасних виробів за рахунок вилучення різних інформативних параметрів з вихідних відгуків сенсорів, що мають фізико-хімічний та кількісний взаємозв'язок з необхідними властивостями об'єкта, та параметричної оптимізації алгоритмів обробки багатовимірних даних під час їх синтезу.

П'ятий розділ «Розробка способів оцінки якості олій із використанням масиву п'єзосенсорів та алгоритмів кількісного аналізу» 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; наведено метрологічні характеристики розробленої альтернативної методики визначення пероксидного числа (ПЧ) олій, приводяться результати апробації.

Запропоновано чотири підходи до вилучення похідних ознак з вихідних динамічних відгуків електронного носа (I), з оптимізованих математичних моделей для відтворення відгуків з використанням лог-нормальної (II) та поліноміальної функцій (III),

з візуального образу запаху, побудованого з використанням скорочених вихідних відгуків масиву сенсорів (IV). 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.

Модель сигналу, апроксимованого лог-нормальною функцією визначається рівнянням:

$$y(\tau) = \begin{cases} h \exp \left\{ -\ln 2 \left(\frac{\ln[1 + 2b(\tau - \tau_c)/\Delta]^2}{b} \right) \right\}, & \frac{2b(\tau - \tau_c)}{\Delta} > -1 \\ 0, & \text{інакше} \end{cases} \quad (1)$$

де h – амплітуда сигналу, Гц; b – натуральний логарифм коефіцієнта асиметрії; τ_c – центр, положення якого відповідає амплітуді сигналу, с; Δ – ширина розподілу даних.

Лог-нормальна модель відповідає простому фізичному опису процесу вимірювання, використовуються чотири параметри з точним фізичним змістом. Модель відтворює характерні геометричні риси відгуків (рис. 11, а), але не так точно проходить через дискретні точки експериментальної кривої в порівнянні з поліноміальною моделлю. Поліноміальна модель з використанням апроксимуючого полінома дев'ятого ступеня забезпечує точне відображення характеру сигналу під час оброблення експериментальних даних (рис. 11, б).

$$y = p_1 x^9 + p_2 x^8 + p_3 x^7 + p_4 x^6 + p_5 x^5 + p_6 x^4 + p_7 x^3 + p_8 x^2 + p_9 x + p_{10} \quad (2)$$

де p_i – коефіцієнти полінома.

Поліноміальна модель є суто емпіричною, апроксимує динамічні сигнали різної форми з високою точністю, але за рахунок використання десяти параметрів не має фізичної інтерпретації. Модель, окрім набору коефіцієнтів, може також використовуватися для інтерполяції та згладжування сигналу з наступним вилученням параметрів, які неможливо розрахувати за дискретним сигналом.

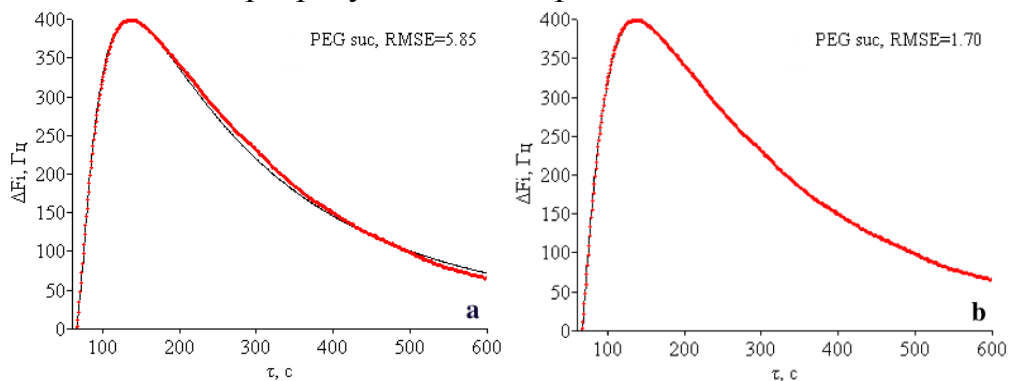
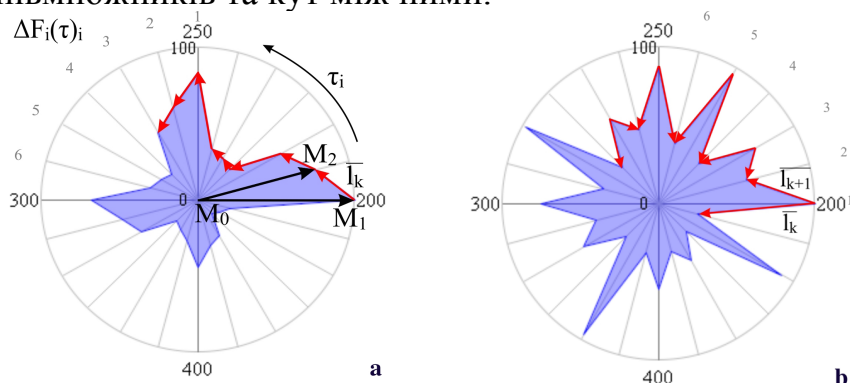


Рис. 11. Дискретний вихідний відгук сенсора (+ + +), лог-нормальна (а) та поліноміальна моделі (б) сигналів (—) для зразків гарбузової олії

Візуальні образи (профілі) олій кількісно оцінювали за допомогою коефіцієнта зірчастості (G), коефіцієнта негладкості фігури (Sm) та периметра (P, у. о.).

Запропонований параметр негладкості візуального образу запаху розраховується в декілька етапів (рис. 12): знаходимо вектори, що характеризують контур фігури (рис. 12, а) та величини їх скалярних добутків (рис. 12, б), що

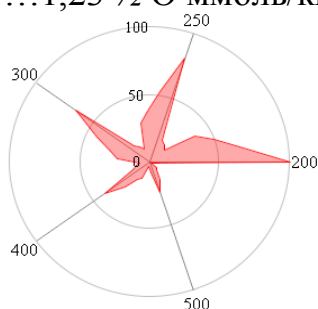
служують мірою близькості векторів, характеризують довжини векторів-співмножників та кут між ними.



$$S_m = \sum_{k=1}^n \overline{l_k} \cdot \overline{l_{k+1}}$$

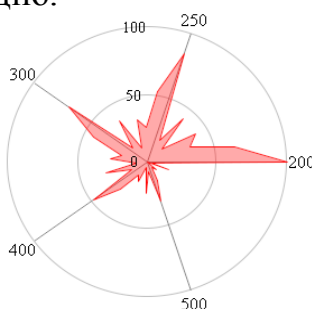
Рис. 12. Візуалізація етапів розрахунку параметра негладкості фігури (S_m) та формула розрахунку сумарних зміни її контуру

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 прогнозування пероксидного числа олій отримано із використанням матриць навчальних параметрів, вилучених з лог-нормальної моделі (коефіцієнта асиметрії та ширини розподілу даних кожного сенсора масиву) та геометричних параметрів візуальних хімічних образів (коефіцієнта зірчастості, коефіцієнта негладкості та периметра фігури) з похибкою RMSE 0,77...0,85 ½ О ммоль/кг та 1,03...1,23 ½ О ммоль/кг, відповідно.



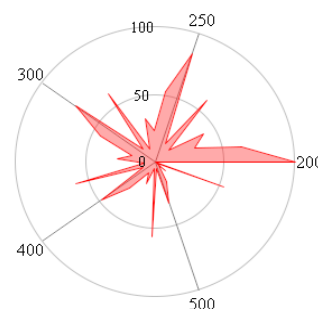
ПЧ = 3,8 ½ О ммоль/кг

G = 141, S_m = 3252,
P = 578 у.о.



ПЧ = 10,0 ½ О ммоль/кг

G = 231, S_m = 14201,
P = 848 у.о.



ПЧ = 17,0 ½ О ммоль/кг

G = 341, S_m = 36027,
P = 1185 у.о.

Рис. 13. Зразки гарбузової олії різної якості та параметри оцінки зміни геометричної форми профілів

Запропоновано новий метод 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 $\geq 3,0$ ½ О ммоль/кг. Метрологічні характеристики запропонованих незалежних методик свідчать про високу точність в порівнянні з арбітражним методом – 4–8%. Альтернативні методи є правильними порівняно із стандартним: t-критерій Стюдента = 0,20 (2,04) для методу визначення ПЧ гарбузової олії, t = 0,06 (2,09) для методу визначення ПЧ кунжутної та t=0,16 (2,08) для соняшникової олій. Результати визначення показника пероксидного числа різних видів олій з використанням

референтного та пропонованих альтернативних методів наведені в табл. 5. Перевагами розроблених методів є можливість проведення позалабораторного аналізу без застосування хімічних реактивів.

Таблиця 5

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 _r
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

Результати хроматографічного аналізу летких сполук олій з метою оцінки ступеня їх окиснення підтверджують результати електронного носа. Спільними ознаками окиснених профілів олій є збільшення низькомолекулярних сполук в процесі псування. В газовій фазі окиснених олій домінують спирти та вуглеводні, що узгоджується з результатами аналізу масовою чутливістю та селективності сенсорів ТОРО та BW.

Побудовані типові профілі якісних та окиснених олій з використанням запропонованого масиву сенсорів дають 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 вибрані 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 виокремити 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'єзоелектронного носа та ідентифікації зразків використовувати PNN мережу як простий та робастний алгоритм, в якості вхідних векторів – параметри ΔF_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 замінильника в ковбасних виробках із використанням параметрів ΔF_i^{\max} електронного носа та імовірнісної нейронної мережі, альтернативну методику прогнозування показника загального мікробного числа з використанням алгоритму PLSR та S_i параметрів масиву сенсорів з відносною похибкою прогнозування менше 12%, альтернативну методику визначення пероксидного числа олій із використанням алгоритму розпізнавання візуальних образів запахів (параметрів Sm , 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 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. 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. 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. – Р. 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. Арсеньева // 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

(SEFood 2016), 23–26 May 2016: Book of Abstracts. – K., 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.

АНОТАЦІЯ

Калініченко А.О. Інтелектуальна мультисенсорна система для ідентифікації та оцінки якості харчових продуктів. – На правах рукопису.

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

Дисертаційна робота присвячена розробленню інтелектуальної мультисенсорної системи з методологією електронний ніс, 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 полімерних сорбентів (поліетиленгліколю себацинату, поліетиленгліколю адипінату, дициклогексано-18-краун-6, тритону Х-100, поліетиленгліколю 2000, поліетиленгліколю сукцинату, полідиетиленгліколю сукцинату, полівінілпіролідону, Tween 80, триоктилфосфін оксиду, бджолиного воску) характеризуються рівномірними, мезопоруватими та шорсткими поверхнями плівок, що не визначаються шорсткістю срібного електрода п'єзокварцового резонатора, 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) дали змогу вилучити їх ідентифікаційні ознаки в багатокомпонентній пробі під час ідентифікації, оцінки якості та безпечності об'єктів.

Досліджено процес формування багатовимірною 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.

Розроблено інтелектуальну систему хімічного розпізнавання для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу об'єктів, що включає рекомендації щодо побудови простору ознак, синтезу нейронних мереж різної архітектури (PNN, LVQ та FFNN) та оптимізації процедур навчання для побудови класифікаційних та регресійних моделей на основі багатовимірних даних п'єзоелектронного нося.

Результативність підходів підтверджено розробленими методиками експресної оцінки автентичності харчових продуктів, визначення масового вмісту соєового замінильника в ковбасних виробках, мікробного забруднення (показника КМАФАнМ) м'ясних та ковбасних виробів, пероксидного числа олій, створенням інтелектуального портативного електронного нося з різними системами пробовідбору, що може застосовуватися для експресного аналізу газів в харчовій та хімічних промисловостях, медицині та під час екологічного моніторингу.

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

АННОТАЦИЯ

Калиниченко А.А. Интеллектуальная мультисенсорная система для идентификации и оценки качества пищевых продуктов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Национальный университет пищевых технологий МОН Украины. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» МОН Украины, Ужгород, 2021.

Диссертация посвящена разработке интеллектуальной мультисенсорной системы с методологией электронный нос, что включает исследование закономерностей получения оптимальных по дискриминационной способности массивов пьезокварцевых сенсоров с перекрестной чувствительностью и анализа многомерного отклика системы с использованием методов машинного обучения. Предложенные сенсоры на основе универсальных и селективных полимерных сорбентов (полиэтиленгликоля себацината, полиэтиленгликоля адипината, дициклогексано-18-краун-6, тритона X-100, полиэтиленгликоля 2000, полиэтиленгликоля сукцината, полидиэтиленгликоля сукцината, поливинилпирролидона, Tween 80, триоктилфосфин оксида, пчелиного воска) характеризуются равномерными, мезопористыми и шероховатыми поверхностями пленок, которые не определяются шероховатостью серебряного электрода пьезокварцевого резонатора, и воспроизводимостью

сорбционных свойств. Высокая сорбционная емкость определенных сенсоров и вариация селективности в массивах к основным легколетучим маркерам и классам соединений пищевых продуктов (альдегидам, кетонам, спиртам, углеводородам, карбоновым кислотам, аминам и т.д.) позволили выделить их идентификационные признаки в многокомпонентной пробе в процессе идентификации, оценки качества и безопасности объектов.

Исследован процесс формирования многомерного сигнала системы, что отражает протекание адсорбционных процессов на покрытиях пьезокварцевых сенсоров, что позволило разработать математические модели откликов, подходы и алгоритмы выделения информативных признаков для оценки характеристик объекта, новый алгоритм формирования и распознавания типичных химических образов по геометрическим параметрам для экспресс-идентификации.

Разработана интеллектуальная система химического распознавания для одновременного решения задач качественного и количественного анализа объектов, включая рекомендации по построению пространства признаков, синтеза нейронных сетей различной архитектуры (PNN, LVQ и FFNN) и оптимизации процедур обучения для построения классификационных и регрессионных моделей на основе многомерных данных пьезоэлектронного носа.

Результативность подходов подтверждена разработанными методиками экспрессной идентификации пищевых продуктов, определения массового содержания соевого заменителя в колбасных изделиях, количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (показателя КМАФАнМ) в мясных и колбасных изделиях, перекисного числа масел, созданием интеллектуального портативного электронного носа с различными системами пробоотбора, что может применяться для экспрессного анализа газов в пищевой и химической промышленности, медицине и с целью экологического мониторинга.

Ключевые слова: полимерные пленки, пьезокварцевые сенсоры, электронный нос, выделение признаков, предварительная обработка данных, искусственные нейронные сети, распознавание образов, многомерная калибровка, летучие соединения.

SUMMARY

Kalinichenko A.O. Intelligent multisensor system for identification and quality assessment of food products. – 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, 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 allowed to extract their identification features in a multicomponent gas sample during the identification, assessment and safety of objects.

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 neural networks of different architectures (PNN, LVQ and FFNN) and optimization of learning procedures to build classification and regression models based on multidimensional electronic nose data.

The effectiveness of the approaches is confirmed by the developed methods of rapid assessment of food authenticity, detection and quantitative assessment of mass content of soy protein in sausages, microbial counts prediction (QMAFAnM) in meat and sausage products, peroxide value of vegetable oils, creation of intelligent portable electronic nose that can be used for express analysis of gases in the food and chemical industries, medicine and for environmental monitoring.

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