

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Калініченко Асі Олександрівни* на тему «Інтелектуальна мультисенсорна система для ідентифікації та оцінки якості харчових продуктів», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія

Дисертаційна робота *Калініченко А.О.* присвячена дослідженню сорбції летких сполук харчових продуктів універсальними та селективними плівками п'єзокварцових сенсорів та вивченню принципів побудови інтелектуальної мультисенсорної системи розпізнавання хімічних образів, а також розробці методик її використання для аналізу харчових продуктів. У роботі представлено нові масиви сенсорів, лабораторні установки та макет приладу, алгоритми і програми для аналізу даних мультисенсорних систем.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи

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. За складом газової фази можна робити висновок про стан матриці живої системи. Новий підхід комплексного аналізу харчового продукту для створення його метаболічного профілю з метою одночасної ідентифікації, оцінки якості та безпечності продемонстровано багатьма науковцями 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. 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. На вирішення даної задачі і спрямована дисертаційна робота Калініченко А.О.

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).

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.

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

Перший розділ «Робастні інтелектуальні мультисенсорні системи в аналізі харчової продукції» присвячено систематизації літературних даних 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 і

мультисенсорних систем для розв'язання задач оцінки автентичності, якості та безпечності різних груп харчових продуктів. Проаналізовано переваги і 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.

В другому розділі «Об'єкти, методики та методи досліджень» обґрунтовано вибір хімічних та харчових об'єктів, матеріалів для виготовлення п'єзокварцових сенсорів, методів і 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 і формування оптимальних наборів параметрів, їх попередньої обробки і статистичного аналізу, побудови та розпізнавання хімічних образів об'єктів, ідентифікації та дискримінації останніх. Обґрунтовано вибір хеометричних методів обробки багатовимірних масивів даних.

Третій розділ «Формування масивів сенсорів та розробка портативного електронного носа для аналізу різних груп харчових продуктів» містить 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.

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, які розраховуються після перетворення полярних координат в декартові координати зображення.

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.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів

Дисертаційна робота добре продумана і спланована, експериментальна частина роботи виконана коректно, що у поєднанні із сучасними методами дослідження і сучасного лабораторного обладнання є запорукою достовірності одержаних результатів.

При апробації методик визначення аніонів, автор проводить статистичну обробку результатів дослідження, правильність одержаних результатів підтверджується порівнянням одержаних результатів із результатами, які одержані за стандартними методиками. Автор, також, проводить апробацію методик на модельних (виготовлених автором) зразках. Тому, обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації не викликає сумніву.

Узагальнення одержаних результатів з урахуванням наукової новизни дозволяє стверджувати, що у дисертаційній роботі Калініченко А.О. вирішено актуальне аналітичне завдання – досліджено процес формування багатовимірного 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.

Це дозволило автору розробити 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 та оптимізації процедур навчання для побудови класифікаційних та регресійних моделей на основі багатовимірних даних п'єзоелектронного носа. За результатами цих досліджень розроблені методики експресної оцінки автентичності харчових продуктів, визначення масового вмісту соєвого замінича в ковбасних виробках, мікробного забруднення м'ясних та ковбасних виробів, пероксидного числа олій, створенням інтелектуального портативного електронного носа з різними системами пробовідбору, що може застосовуватися для експресного аналізу газів у харчовій та хімічних промисловостях, медицині та під час екологічного моніторингу.

У дисертаційній роботі Калініченко А.О. вперше:

- 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;

- 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;

- 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;

- 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;

- 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.

3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог. Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації

Результати дисертаційної роботи Калініченко А.О. достатньо повно відображені у наукових публікаціях автора. За результатами роботи опубліковано 33 наукові праці, 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 різного рівня.

Зміст автореферату дисертації відображає основні положення, які представлені у дисертаційній роботі.

4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень

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 себацінат, 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 виробках з використанням оптимізованої моделі імовірнісної нейронної мережі та параметрів ΔF_{imax} 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.

5. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення

1. На мою думку, у пункті «Наукова новизна одержаних результатів» слід було більш чітко відобразити, що автором зроблено вперше.

2. Для одержання покриття сенсорів, автор як розчинники застосовує ацетон і толуен, які є прекурсорами. Чи можна прекурсори замінити іншими розчинниками?

3. У таблиці 9.2А (табл. 5 автореферату), яка присвячена порівнянню результатів визначення пероксидного числа в оліях розробленим і стандартним методом представлено різну кількість значущих цифр.

4. В таблицях 8.1А (табл. 4 автореферату) і 9.2А (табл. 5 автореферату) автор представляє символ Δx . Що від означає? Якщо це довірливий інтервал, тоді він має позначатися по іншому (наприклад, δ або $t_{f,p} \times S_x$).

5. При порівнянні розроблених і стандартних методів аналізу доцільно було б представити значення відносного стандартного відхилення (S_r) і для результатів, які одержані за стандартною методикою (табл. 8.1А і 9.2А).

6. Зауваження по оформленню роботи:

- у роботі зустрічаються невдалі вислови, які є наслідком некоректного перекладу з російської мови. Наприклад, подекуди зустрічається фраза «в якості...», тоді як має бути «як...». Автор недостатньо використовує родовий відмінок у тексті;

- для характеристики аналітів (табл. 2.1) автор представляє молярну масу речовин і температуру кипіння. Що це практично дає для їх ідентифікації?

Виказані зауваження не є принциповими. Вони не стосуються основних положень дисертації і не зменшують наукової значимості дисертаційної роботи Калініченко Асі Олександрівни.

6. Загальний висновок по дисертаційній роботі

В цілому, дисертаційна робота *Калініченко Асі Олександрівни* на тему «Інтелектуальна мультисенсорна система для ідентифікації та оцінки якості харчових продуктів», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія, є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо кандидатських дисертацій, зокрема Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567 (із змінами) та спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія, а її автор, Калініченко Ася Олександрівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук із спеціальності 02.00.02 – аналітична хімія.

Офіційний опонент:

завідувач кафедри екології та охорони
навколишнього середовища ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»,
доктор хімічних наук, професор



Сухарев С.М.

22.04.2021 р.

Підпис д.х.н., проф. Сухарева С.М. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ «УжНУ»



к.т.н., доц. Мельник О.О.