

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу Калініченко Асі Олександрівни «Інтелектуальна мультисенсорна система для ідентифікації та оцінки якості харчових продуктів», що подано на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Сенсорні системи є зручним аналітичним інструментом, який являє інтерес для дослідників і практиків. Постійний розвиток досліджень у галузі сенсорів призводить до створення нових сенсорів, вдосконалення теорії їхнього функціонування, розширення областей застосування, впровадження нових методичних рішень. Одним із можливих шляхів вирішення проблеми багатокомпонентного аналізу реальних середовищ є розробка и використання мультисенсорних систем замість окремих сенсорів. Мультисенсорні прилади привертають увагу своєю доступною вартістю, невеликим розміром, можливістю в спеціальних умовах отримати багатовимірний хімічний образ об'єкта як в лабораторному, так і позалабораторному застосуванні, з також проводити дистанційні вимірювання. Особливе значення використання мультисенсорних систем на теперішній час приділяють в контролі якості та безпечності харчових продуктів. Харчові продукти є складними об'єктами аналізу у зв'язку з мінливістю газової фази, що ускладняє надійну ідентифікацію, оцінки якості та безпечності. Розроблення мультисенсорної системи з оптимальною дискримінаційною здатністю масивів для побудови типових хімічних образів харчових продуктів, формуванню бази даних зразків з урахуванням можливих змін та відхилень їх багатокомпонентних газових проб, розробленню інтелектуальної системи розпізнавання образів з використанням робастних алгоритмів, оптимізованих для обробки багатовимірних даних електронного носа для одночасного розв'язання задач якісного та кількісного аналізу харчових продуктів, що зумовлює актуальність теми дисертаційної роботи Калініченко А.О.

Формулювання мети та завдань дослідження цілком коректні і практично відповідають всім досить успішно вирішеним задачам дисертанта.

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі експертизи харчових продуктів Національного університету харчових технологій (м. Київ) 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).

**До наукової новизни роботи Калінінченко А.О. слід віднести наступне:**

– Встановлено сорбційні властивості запропонованих полімерних та специфічних плівок сенсорів відносно летких маркерів харчових продуктів, що дозволило запропонувати оптимальні за дискримінаційною здатністю сенсорні масиви.

- 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.

- 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.

- Розроблено рекомендації з побудови моделей нейронних мереж для вирішення задач класифікації багатовимірних даних п'єзоелектронного носа: 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).

- 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.

До позитивних якостей роботи слід віднести використання великого асортименту різних інструментальних методів аналізу. Це засвідчує високу хіміко-аналітичну кваліфікацію здобувача, а також підтверджує достовірність отриманих експериментальних даних.

**Не викликає сумнівів практичне значення дисертації Калініченко А.О.,** у якій в результаті проведених досліджень розроблено нові масиви сенсорів, лабораторні установки та макет приладу, алгоритми та програми для аналізу даних мультисенсорних систем, методики аналізу харчових продуктів, серед них найбільш вагомі:

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

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

- Методика визначення вмісту соєвого замітника в ковбасних виробках з використанням оптимізованої моделі імовірнісної нейронної мережі та параметрів

$\Delta F_{\text{imax}}$  масиву сенсорів як вхідних 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.

#### **Повнота висвітлення результатів дослідження в опублікованих працях.**

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 33 наукові праці, серед яких 6 статей у наукових фахових виданнях України та закордонних, з них 3 входять до міжнародної наукометричної бази Scopus та Web of Science, 3 патенти України на винахід, 2 свідоцтва на реєстрацію авторського права на комп'ютерну програму та 22 – тези доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Наукові публікації Калінічено А.О. достатньо повно відображають зміст дисертаційної роботи. Обсяг друкованих праць, їх кількість та кваліфікаційний рівень відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Ознайомлення із змістом публікацій здобувача свідчить, що наукові праці висвітлюють кожний розділ дисертації. Зміст автореферату відображає основні положення дисертаційної роботи.

**Оцінка викладення й оформлення дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списків використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 262 сторінки, з них основного друкованого тексту – 168 сторінок. Робота містить 27 таблиць і 37 рисунків, 10 додатків на 45 сторінках.

У вступі, відповідно до вимог, подана загальна характеристика роботи, обґрунтована актуальність теми дисертації, розкриті суть і стан наукової проблеми, її значущість, викладений зв'язок роботи з науковими програмами та темами, чітко сформульовані мета та задачі дослідження, визначені об'єкт і предмет дослідження, відображені методи дослідження, розкриті наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, вказаний особистий внесок здобувача, а також представлені відомості щодо апробації результатів досліджень та кількості публікацій.

У розділі 1. Робастні інтелектуальні мультисенсорні системи в аналізі харчових продуктів, наведено предметний аналіз літературних даних, який свідчить про достатньо високу хіміко-аналітичну кваліфікацію автора.

Виготовлення газочутливих плівок мас-чутливих сенсорів на базі кварцових резонаторів та методики дослідження їх сорбційних характеристик з використанням хемометричного підходу до аналізу даних для вирішення різних завдань великої кількості даних різного роду закономірностей наведено у II розділі.

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 стосовно основних летких маркерів харчових продуктів, а також експлуатаційних характеристик сенсорів в статичних та динамічних умовах аналізу. На підставі проведених досліджень розроблено прилад та масиви сенсорів, які можуть бути запропоновані для експрес-аналізу складу летких сполук різних груп харчових продуктів для ідентифікації, оцінки якості та безпечності в харчовій промисловості, медицині для експресного визначення основних метаболітів в біорідинах та летких сполук, продукуємих органами дихання людини; в екології та біотехнології, санітарно-ветеринарних лабораторіях.

У четвертому розділі «Інтелектуальний електронний ніс для розв'язання задач розпізнавання хімічних образів та ідентифікації ковбасних виробів» запропоновано алгоритм формування та розпізнавання візуальних образів запахів,



що дозволяє візуалізувати та оптимізувати структуру даних. Розроблено методики визначення показника кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів (КУО/г) ковбасних виробів із використанням оптимізованих матриць параметрів площ кривих одичних сенсорів електронного носа в поєднанні з методом проекції на латентні структури з відносною похибкою прогнозування менше 12%.

Запропоновано методику інтелектуального аналізу багатовимірних даних п'єзоелектронного носа для одночасної ідентифікації, виявлення фальсифікації та оцінки безпечності ковбасних виробів.

У п'ятому розділі «Розробка способів оцінки якості олій із використанням масиву п'єзосенсорів та алгоритмів кількісного аналізу» наведено аналіз існуючих та розроблення 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 олій, розроблено методику визначення пероксидного числа олій із використанням алгоритму розпізнавання візуальних образів запахів (параметрів коефіцієнта негладкості фігури, коефіцієнт зірчастості, периметр візуального хімічного образу) в поєднанні з методом проекції на латентні структури, що дає змогу провести експрес-аналіз якості зразків з відносною похибкою вимірювання в межах 7–10% для гарбузової, кунжутної та соняшnikової олій.

**Можна зробити висновок про достовірність отриманих автором експериментальних даних, а наукові узагальнення, зроблені на їх основі, визнати обґрунтованими та такими, що не викликають заперечень. В цілому необхідно визнати захищеність основних наукових положень роботи.**

#### **Основні зауваження до дисертаційної роботи**

До дисертаційної роботи є такі зауваження:

1. Автором проаналізовано велика кількість літературних даних, однак посилань на 1) монографію Кучменко Т.А. «Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии» Воронеж, 2001, 280 с.; 2) Проблемы аналитической химии, Т.14, Химические сенсоры (под. ред. Ю.Г. Власова), М.

Наука, 2011, 399с.; 3) Ермолаева Т.Н., Калмыкова Е.М., «Пьезокварцевые иммуносенсоры. Аналитические возможности и перспективы», Успехи химии, № 75 (5), 2006, С. 445-459; а також на роботи Я.І. Коренмана по мультисенсорним системам и мас-чутливим сенсорам, не наведено.

2. Не зрозуміло, чому автор сенсори смаку назвала «електронний рот» (стор. 21 дис.). Такі сенсори мають назву «електронний язик», а автори такої назви цих сенсорів професор Власов з італійськими вченими (см. Проблеми аналітичної хімії. Т. 14. Хімічні сенсори, 2011, 399 с.).

3. Стор. 49 (дис.) З якою метою зразки вареної ковбаси (власного виготовлення) зберігали при температурі 20°C на протязі 4 днів?

4. При виготовленні плівок для п'єзокварцевих сенсорів, як зазначено автором на стор. 50 (дис.) «на електроди пошарово наносили необхідний об'єм розчинів полімерів». Але, вказані автором реагенти, які використовували як сорбенти не відносяться до полімерів.

5. Стор. 54 (дис.) комірку електронного носа очищували потоком осушеного повітря протягом 3-10 хв. до інжекції нової проби. Як правило, в таких випадках для десорбції летких сполук з покриттів сенсорів використовують пари етанолу. Яким чином було проведено перевірку повноти десорбції?

6. На стор.75 (дис.) зазначено, що найбільша сорбційна ємність до парів гексану виявляє сорбент BW (бджолиний віск). Водночас на стор. 74, рис 3.3. – наведено, що BW – має найменшу сорбційну ємність серед зазначених плівок сенсорів, у тому числі по відношенню до гексану. Надайте пояснення до цього.

7. Чим обумовлено максимальне значення змін частот коливання сенсорів у випадку плівок на основі ТОРО? (стор.76 (дис.) рис. 3.5.)

8. Чим обумовлено зниження селективності сенсорів при зменшенні розміру комірки детектування ~ в 2 разу (до 4-5 см)? (стор. 85 (дис.))

9. На стор. 93 (дис.) рис. 3.14 (а). наведені статистичні відгуки ряду сенсорів з пасивним пробовідбором, заснованим на дифузії летких сполук проб печива. Наведіть пояснення, які леткі сполуки взаємодіяли з покриттями сенсорів.

10. На стор. 93 (дис.) рис. 3.14 (б) чому автор обрав в якості летучого компоненту ацетон, якій рідко зустрічається в харових продуктах?

11. Прокоментуйте відносну похибку RMSEP (%), яка складає 68-30,5; 8,1-36,3 % (стор. 165 (дис.), таб. 5.1.).

Наведені зауваження не мають характер принципів заперечень проти основних наукових положень та рекомендацій дисертації, яку можна визнати завершеним хіміко-аналітичним дослідженням кандидатського рівня.

Основні результати, наукові узагальнення та практичні рекомендації автора досить повно викладено в опублікованих працях. Зміст основних положень дисертації і автореферату за суттю є ідентичними. Робота цілком відповідає паспорту спеціальності 02.00.02 - аналітична хімія. Стиль викладення матеріалу можна визнати задовільним.

**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 зі 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 пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України за № 567 від 24 липня 2013 р. (зі змінами), внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України за № 656 від 19 серпня 2015 р. та за № 1159 від 30 грудня 2016 р., щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Калініченко А.О. заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія.**

Доцент кафедри харчової хімії  
та експертизи Одеської національної  
академії харчових технологій,  
кандидат хімічних наук, доцент

Олена ЛІВЕНЦОВА

Підпис Олени Лівенцової засвідчую  
Вчений секретар Одеської національної  
академії харчових технологій,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент



Юлія ФЕДЧЕНКО