

На правах рукописи



Метленкин Дмитрий Андреевич

Разработка методических подходов применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов

4.3.3. Пищевые системы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре товарной экспертизы и таможенного дела в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», г. Москва.

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Платов Юрий Тихонович

**Официальные
оппоненты:** **Балабанов Павел Владимирович**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет», кафедра «Мехатроника и
технологические измерения», заведующий кафедрой

Нугманов Альберт Хамед-Харисович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный
университет – МСХА имени К.А.Тимирязева»,
кафедра технологии хранения и переработки
плодоовощной и растениеводческой продукции,
профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
аграрный университет имени императора Петра I»,
г. Воронеж

Защита состоится 4 июля 2024 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.372.05 на базе ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» по адресу: 115054, г. Москва, Стремянный пер., д. 36, корп. 3, ауд. 353.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в Научно-информационном библиотечном центре им. академика Л.И. Абалкина ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» по адресу: 115054, г. Москва, ул. Зацепа, д. 43 и на сайте организации: <http://ords.rea.ru/>

Автореферат разослан « » 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент

Жиркова Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Подтверждение подлинности и контроль качества пищевых товаров осуществляются на основе органолептических и инструментальных методов анализа, включая ядерный магнитный резонанс (ЯМР), масс-спектрометрия (МС), газовая и жидкостная хроматография (ГХ и ЖХ), полимеразная цепная реакция (ПЦР) и другие (Artavia G. et al., 2021). Указанные методы являются высокоточными и востребованными, но трудоемкие, разрушающие, а для их применения необходима высокая квалификация оператора.

Поэтому большое практическое применение имеют неразрушающие методы, учитывая их метрологические и эксплуатационные характеристики (информативность, оперативность, чувствительность, точность и стоимость анализа), которые позволяют оценить качество быстро, в режиме реального времени и на месте.

Среди неразрушающих методов наиболее востребованы методы оптической спектроскопии и анализа изображений. Для мониторинга качества пищевых продуктов распространено использование спектроскопии в инфракрасной и ближней инфракрасной области (ИК-, БИК-спектроскопия), спектроскопии в видимом диапазоне, включая спектрофотометрию и спектроколориметрию, а также спектроскопии комбинационного рассеяния. К перспективным направлениям относят машинное зрение, мультиспектральные и гиперспектральные изображения (HSI) в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, полученные с помощью цифровых камер (Velesaca H.O. et al., 2021). Гиперспектральное изображение обладает преимуществами оптической спектроскопии и предоставляет спектрально-пространственную информацию об объектах исследования (Manley M., 2014), что увеличивает число возможных приложений (дистанционная съемка, установка камер на сортировочные линии).

В результате сбора информации формируется база спектральных данных: 2D- или 3D-матрицы, на основании которых с помощью многомерных методов строятся компьютерные модели. Такие компьютерные модели позволяют решать две основные задачи: идентификация пищевой продукции методами классификации и дискриминации; прогнозирование свойств пищевой продукции многомерными методами.

Сочетание методов оптической спектроскопии, гиперспектрального изображения совместно с многомерными методами является перспективным направлением для оперативного контроля пищевых продуктов на всех этапах технологического жизненного цикла товаров (ISO 14001).

Степень разработанности темы исследования. Исследования по разработке и применению методов оптической спектроскопии и гиперспектральных изображений совместно с методами многомерного анализа проведены многими отечественными и зарубежными учеными, а именно: О.Е.Родионовой, А.Л.Померанцевым, Ю.Б.Монаховой, Ю.В.Зонтовым, J.Straus, S.Kreft, K.M.G.Lima, V.Baeten, L.E.Rodriguez-Saona и другими. Известны работы по анализу гиперспектральных изображений для идентификации и классификации продуктов питания, которые проводились Б.М.Шурыгиным, А.Е.Соловченко, E.Hurtado-Fernández, J.Pinto, A.Anne Frank Joe, A.Gopal, H.Croft, B.Jia, W.Wang и другими.

Вместе с тем применение методов оптической спектроскопии и анализа изображений, включая неразрушающие методы и использование портативных камер, для мониторинга качества пищевых товаров изучено недостаточно. Для возможности цифровизации процедуры идентификации и контроля качества пищевых продуктов необходимо разработать методические подходы разработки компьютерных моделей с использованием методов оптической спектроскопии, анализа изображений и многомерного анализа.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработка методических подходов применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества отдельных видов пищевых продуктов.

Для осуществления цели поставлены и решены следующие задачи:

-научное и теоретическое обоснование методических подходов применения методов оптической спектроскопии, гиперспектральных изображений и многомерного анализа для разработки компьютерных моделей идентификации и контроля качества пищевой продукции;

-формирование и анализ базы спектральных данных: выявление характеристических частот спектра методами декомпозиции (метод главных компонент) и деконволюции, связанных с физико-химическим состоянием (степень созревания, сроки хранения, наличие дефектов) отдельных видов пищевых продуктов;

-разработка моделей классификации пищевых товаров на категории качества: гречневой крупы по времени урожая (весенний, осенний), размера ядра и в зависимости от гидротермической обработки; зернового кофе по ботаническому виду, обжарке и географическому региону произрастания;

-разработка компьютерных моделей мониторинга качества пищевых товаров (плоды авокадо по наличию дефектов и зрелости, зерно гречихи по степени выполненности) с применением гиперспектральных изображений в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне;

-разработка и апробация калибровочных моделей прогнозирования свойств пищевых товаров (сливочное масло, гречневая крупа).

Научная новизна. Диссертационная работа содержит элементы научной новизны по пунктам 19, 29 паспорта специальности 4.3.3.

Разработан методический подход применения гиперспектральных изображений, полученных использованием портативной (400-1000 нм) и лабораторной (935-1720 нм) камер, для контроля качества пищевой продукции:

-разработаны компьютерные модели классификации плодов авокадо по наличию визуально не выявляемых дефектов методами PLS-DA (partial least squares discriminant analysis), SIMCA (soft independent modelling of class analogies). Осуществлена визуализация гиперспектральных изображений изменения состояния плодов авокадо в процессе хранения с применением в качестве псевдоцветов длин волн спектра и главных компонент, определенных многомерными методами, в программном комплексе Альбеда 4.0.23. (МФТИ, Россия);

-разработаны калибровочные модели определения сухого вещества в составе плодов авокадо по гиперспектральным изображениям. При формировании базы спектральных данных применены два подхода: отбор спектральных сигнатур HSI

случайным образом или всей поверхности изображения HSI плодов как области интереса (ROI);

-модификация и расчет вегетационных индексов (PWI и NDVI757/679 соответственно) и визуализация по их значениям гиперспектрального изображения плодов авокадо по степени зрелости;

-идентификация и классификация зерна гречихи по степени выполненности сочетанием методов микрофокусной рентгенографии, гиперспектрального изображения в диапазоне 935-1720 нм и построение классификационной модели методом PLS-DA.

Выявлены критерии идентификации по данным UV-VIS-NIR-спектров и координат колориметрической системы CIE L*a*b* методами многомерного анализа гречневой крупы от времени сбора крупы (осень/весна), гидротермической обработки (ГТО) и срока хранения;

Разработаны компьютерные модели по ИК-спектрам: определения содержания пальмового масла в составе сливочного и растительно-сливочного масла методом ПЛС (проекция на латентные структуры); определения кислотного числа жира гречневой крупы методом ПЛС;

Установлены зависимости изменения спектральных характеристик в диапазоне «красный край» (690-780 нм, red edge) и в диапазоне первого обертона колебаний ОН (900-970 нм) от степени созревания и изменения качества пищевой продукции (на примере плодов авокадо и гречневой крупы).

Теоретическая значимость

Разработан и апробирован методический подход применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов.

Выявлены полосы поглощения с максимальной дисперсией в видимой и инфракрасной областях спектра, являющиеся критериями идентификации исследованных пищевых продуктов.

Продемонстрирован подход обработки 3D-матриц данных на примере гиперспектральных изображений, включая сегментацию изображений, отбор спектральных данных, визуализацию с использованием псевдоцветов для разработки компьютерных моделей идентификации пищевых продуктов.

Практическая значимость

Разработан методический подход применения методов оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов на примере зернового кофе, гречневой крупы, сочной плодоовощной продукции и молочной жиросодержащей продукции.

Результаты работы прошли апробацию в лаборатории качества *Q-lab* сети «Азбука Вкуса», совместно с сотрудниками лаборатории были разработаны и применены хемометрические модели для определения степени зрелости и внутренних дефектов авокадо.

Результаты работы, связанные с разработкой и применением компьютерных моделей мониторинга качества пищевых товаров, используются при проведении лекционных и практических занятий, подготовке курсовых и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров в рамках учебного процесса по

направлениям подготовки «Товарный менеджмент и экспертиза», «Пищевые инновации и продакт-дизайн» ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

Методология и методы исследования. Исследования проводились с использованием специально разработанного методического подхода, в котором предложено научное обоснование и разработка компьютерных моделей идентификации и контроля качества пищевых продуктов с применением инструментальных (оптическая спектроскопия, гиперспектральное изображение) и математико-статистических методов.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие положения:

-методические подходы применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов: регистрация цифровых сигналов, построение базы данных, предварительная обработка спектральных данных, выбор спектральных диапазонов, обнаружение выбросов и определение числа латентных переменных при предварительном анализе компьютерной модели, верификация модели;

-компьютерные модели мониторинга качества пищевых товаров (плоды авокадо по наличию дефектов и зрелости, зерно гречихи по степени выполненности) с применением гиперспектральных изображений в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне;

-модели классификации пищевых товаров на категории качества: гречневой крупы по времени урожая (весенний, осенний) и в зависимости от гидротермической обработки; зернового кофе по ботаническому виду, обжарке и географическому региону произрастания;

-калибровочные модели прогнозирования свойств (гречневая крупа) и возможной фальсификации пищевых товаров (сливочное масло).

Степень достоверности и апробация результатов. Исследования проводились в течение 5 лет (2017-2022 г.г.). Достоверность результатов определялась методами математико-статистической и многомерной обработки с помощью программного обеспечения Statistica Ver. 10, Unscrambler X 10.0.4, Origin 2018b, Matlab 2018b, Prediktera Breeze ver. 2021.1.0. Основные результаты исследований обсуждены и доложены на VI Международной научно-практической конференции «Церевитиновские чтения – 2019» (ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», г. Москва, 22.03.2019 г.); международной научно-практической конференции «Качество, контроль и экспертиза на стокисте» (Экономический университет – Варна, Болгария, 31.05.2019 г.); международной научно-практической конференции «Качество и сертификация на продукте» (Экономический университет – Варна, Болгария, 13.03.2020 г.); III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Региональные рынки потребительских товаров: качество, экологичность, ответственность бизнеса» (Сибирский федеральный университет, Красноярск, 10.12.2020 г.); международной научно-практической конференции «XXXIV Международные плехановские чтения» (ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», г. Москва, 24.03.2021 г.); международной научно-практической конференции «Питание и здоровье: инновационные технологии» (ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова», г. Москва, 31.03.2021 г.).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, включая 5 публикаций в рецензируемых научных изданиях, из них 2 публикации категории К1 и 1 публикация категории К2, а также 2 публикации в журналах, индексируемых в наукометрической базе данных «Scopus» (Q3 и Q4), и зарегистрирована база данных (№ 2023620470, дата регистрации 20.02.2023).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Содержание представлено на 164 страницах машинописного текста, включая 43 рисунка, 17 таблиц и 188 источников литературы, в том числе 160 зарубежных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение Во введении представлено обоснование актуальности проблемы, сформулированы цель, задачи, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Идентификация пищевых продуктов методами оптической спектроскопии и анализа изображений. В первой главе представлен обзор отечественной и мировой научной литературы, посвященной применению методов оптической спектроскопии и анализа изображений для идентификации пищевых товаров. Приведена характеристика многомерных методов анализа. Приведен обзор современных приложений методов оптической спектроскопии и анализа изображений для идентификации зерновых культур, животных и растительных масел, плодоовощной продукции.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Дано описание этапов исследования, используемых методов. Объектами исследования явились: сливочное масло, гречневая крупа и зерно гречихи, зерновой кофе, плоды авокадо сорта Хасс.

Использование многомерных методов в решении задач классификации и прогнозирования свойств рассмотрено в работах отечественных ученых (О.Е.Родионова, А.Л.Померанцев, Ю.Б.Монахова, А.Ю.Богомоллов). Данные работы посвящены решению задач в области аналитической химии, а работы, посвященные решению задач идентификации и контроля пищевых продуктов, немногочисленны и не получили достаточного внимания.

В настоящей работе предложены методические подходы применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов (рис. 1). В зависимости от объекта контроля и решаемой задачи предложено использование различных инструментальных методов (спектроколориметрия, ИК-Фурье спектроскопия, UV-VIS-NIR-спектроскопия, гиперспектральное изображение в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах) и многомерных методов (методы количественного анализа и классификации).

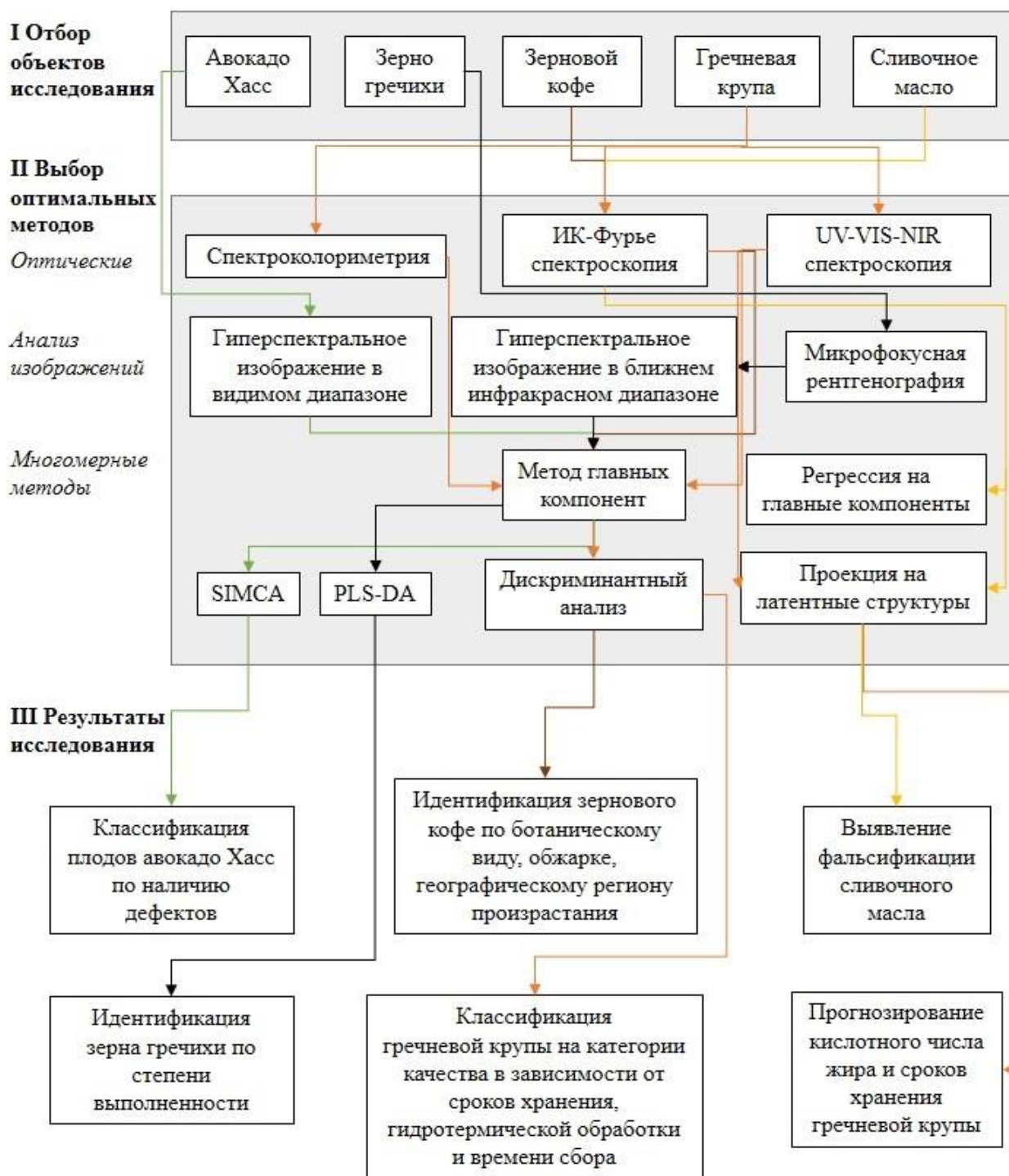


Рисунок 1 – Комплексная схема методических подходов применения оптической спектроскопии и гиперспектрального изображения для идентификации и контроля качества пищевых продуктов.

Глава 3. Разработка моделей классификации пищевых товаров: гречневой крупы по времени урожая (весенний, осенний), размера ядра и в зависимости от гидротермической обработки; зернового кофе по ботаническому виду, обжарке и географическому региону произрастания.

Измерение UV-VIS-NIR-спектров диффузного отражения в диапазоне 350-2500 нм позволило: с одной стороны, определить по VIS-диапазону цветовые характеристики и центры окраски, с другой — идентифицировать по NIR-диапазону функциональные группы компонентов химического состава гречневой крупы.

При анализе UV-VIS-NIR-спектров образцов гречневой крупы (рис. 2) выявлено, что интенсивность полос поглощения (ПП) 1933 нм выше у образцов весеннего урожая по сравнению с образцами осеннего урожая, что свидетельствует о большем содержании в таких образцах влаги; образцы осеннего урожая имеют более высокую интенсивность ПП 1205, 1570, 1770, 2110 и 2310 нм, ответственных за содержание белка, крахмала и липидов. В зависимости от размера ядра и времени урожая интенсивность ПП с максимумом при 1460 нм изменяется следующим образом: при размере ядра крупы 4,2—4,5 мм интенсивность в среднем выше, чем при размере <4,2 мм; для образцов с размером ядра 4,2—4,5 мм интенсивность этой полосы у образцов осеннего урожая выше, чем весеннего.

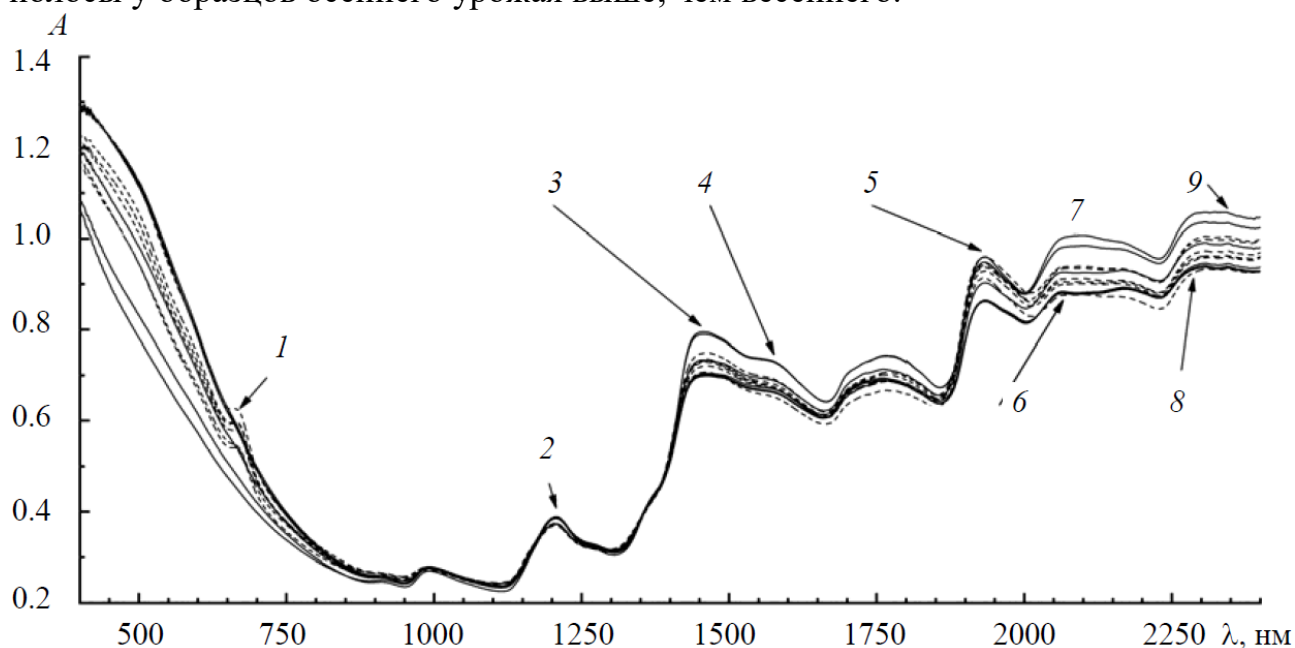


Рисунок 2. Профиль спектров в UV-VIS-NIR-диапазоне 380—2400 нм образцов весеннего (сплошные линии) и осеннего (штриховые) урожаев: 1 — 666 нм, феофитин; 2 — 1205 нм, валентные колебания C=O, белок, липиды; 3 — 1460 нм, первый обертона валентных колебаний O–H, крахмал; 4 — 1570 нм, первый обертона валентных колебаний N–H, белок; 5 — 1933 нм, комбинация валентных и деформационных колебаний O–H, крахмал; 6 — 2060 нм, второй обертона комбинации валентных и деформационных колебаний N–H, белок; 7 — 2110 нм, комбинация деформационных колебаний O–H и валентных колебаний C–O, крахмал; 8 — 2310 нм, второй обертона деформационных колебаний C–H, деформационные колебания CH₂, липиды; 9 — 2350 нм, валентные колебания C=O, липиды.

Выявлены различия в интенсивностях отдельных ПП, приписываемых функциональным группам компонент состава гречневой крупы в зависимости от процесса ГТО. Среди образцов непропаренной гречневой крупы интенсивности ПП 2310 и 2350 нм (липиды) меньше у образцов непропаренной гречневой крупы

длительного хранения, что свидетельствует о протекании процесса окисления липидов.

Выявлены изменения спектров образцов гречневой крупы в видимом диапазоне, связанные с качественным изменением содержания хлорофилла. Так, в спектрах непропаренной гречневой крупы проявляются две полосы поглощения с максимумами при 650 и 678 нм, соответствующих хлорофиллу *b* и *a* (рис. 3в), в спектрах пропаренной гречневой крупы и крупы весеннего урожая присутствует полоса поглощения феофитина *a* при 666 нм (рис. 3а), а в спектрах крупы осеннего урожая полоса поглощения в этом диапазоне отсутствует (рис. 3б).

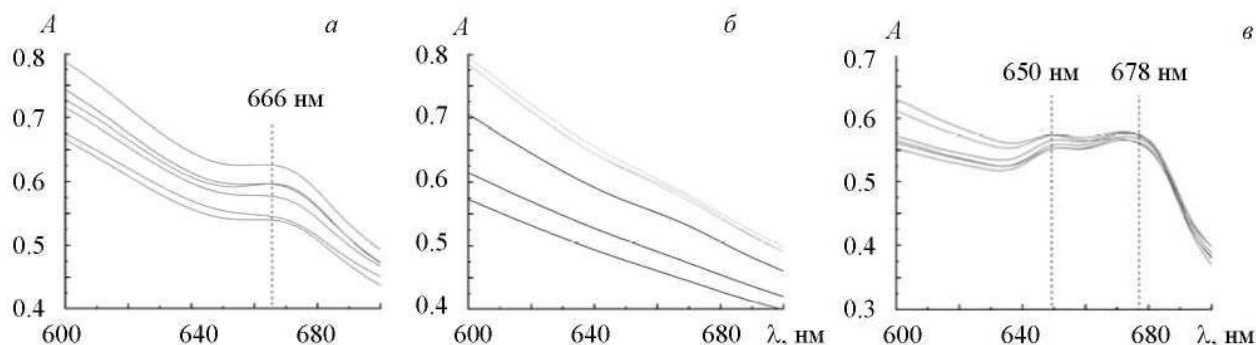


Рисунок 3. UV-VIS-NIR-спектры образцов гречневой крупы в диапазоне 640 – 680 нм: весеннего урожая (а), осеннего урожая (б), непропаренной гречневой крупы (в).

По VIS-диапазону спектра рассчитывали цветовые характеристики в колориметрической системе CIEL*a*b* образцов гречневой крупы различных фракций весеннего и осеннего урожая (табл. 1). Выявлено, что с увеличением размера ядра крупы повышаются значения светлоты L^* и понижаются значения красноты a^* . Коричневая окраска пропаренной гречневой крупы, фиксируемая через повышение координат цветности, преимущественно красноты ($+a^*$), связана как с реакциями карамелизации сахаров и меланоидинообразования, так и с образованием феофитина *a* из хлорофилла *a*.

Таблица 1 – Различия образцов гречневой крупы различных фракций осеннего, весеннего урожая по размерам ядра и цветовым характеристикам

Условное обозначение	Размер ядра фракции гречневой крупы, мм	Цветовые координаты		
		$L^*(O^*/V^{**})$	$a^*(O^*/V^{**})$	$b^*(O^*/V^{**})$
O6*,V6**	4,5	48,0/44,3	8,0/9,5	20,4/19,7
O5,V5	4,2	45,5/44,1	8,5/10,4	19,3/20,7
O4,V4	4,0	41,2/43,2	11,2/10,2	19,9/19,4
O3,V3	3,8	36,6/42,1	13,5/10,7	19,9/19,4
O2,V2	3,6	37,4/40,5	13,9/11,5	20,8/19,9
O1,V1	3,4	38,8/40,4	13,1/12,0	20,4/19,7

*O – осенний урожай; **V – весенний урожай

Методом кластерного анализа (КА) образцы гречневой крупы, различающиеся временем урожая, размерами ядра, способом гидротермической обработки и сроками хранения, разделены на группы. Методом главных компонент выявлены полосы поглощения спектров, соответствующие функциональным

группам компонентов состава и вносящие наибольший вклад в разделение образцов на категории качества гречневой крупы. С помощью методов КА и метода главных компонент (МГК) проведено разделение образцов на группы и определены длины волн с максимальным значением факторных нагрузок: 520, 678, 1444 и 1933 нм, которые были использованы в качестве дискриминантных переменных при построении классификационной функции методом дискриминантного анализа.

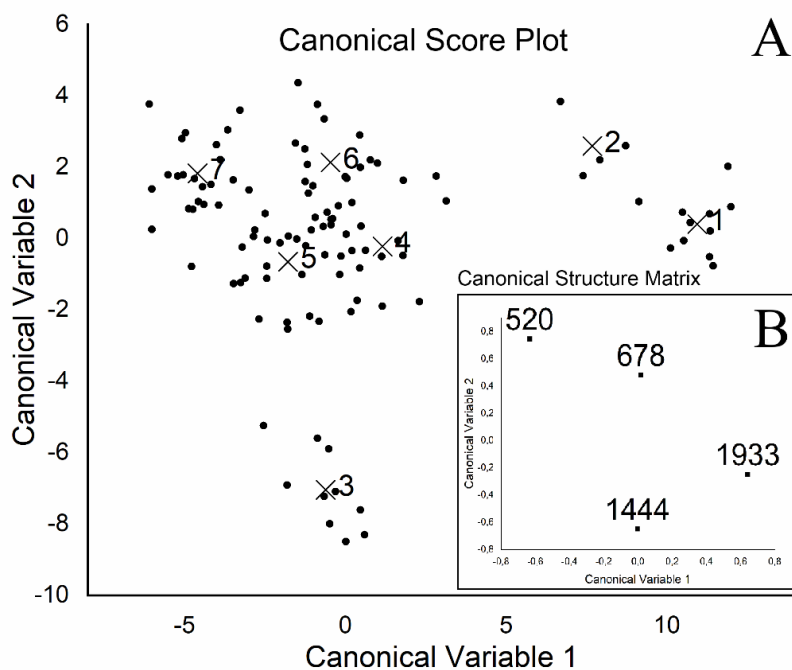


Рисунок 4. Расположение точек, соответствующих образцам различных групп гречневой крупы (А), и структурных коэффициентов (В) в координатах двух канонических дискриминантных переменных.

Согласно результатам моделирования спектральных данных методом дискриминантного анализа подтверждена гипотеза о разделении образцов гречневой крупы на группы (рис. 4). Классификация образцов гречневой крупы, различающейся по размеру ядра, времени урожая, сроку хранения, в зависимости от ГТО, сведена к нахождению системы классификационных функций.

Идентификация зернового кофе по ботаническому виду, географическому месту произрастания и обжарке с применением ИК-Фурье спектроскопии и многомерного анализа. Несмотря на то, что ботанический вид и обжарка определяются органолептически, сортировка измельченного зернового кофе по таким идентификационным признакам является затруднительной, особенно при контроле «микс» кофе с добавлением Арабики и Робусты в различных пропорциях.

В качестве объектов исследования были отобраны образцы кофе, различающиеся по ботаническому виду – Арабика и Робуста, по географическому месту произрастания – Азия (Индия, Мьянма, Вьетнам), Америка (Бразилия, Перу, Колумбия, Сальвадор), Африка (Танзания, Уганда, Эфиопия), по обжарке – не обжаренное и обжаренное. ИК-спектры кофе регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker ALPHA с алмазным модулем НПВО в диапазоне 4000-400 см⁻¹, по результатам измерения сформирована матрица данных.

Классификацию зернового кофе по ботаническому виду (Арабика/Робуста) и обжарке (обжаренное и не обжаренное), используя матрицу ИК-спектров, осуществляли методом главных компонент. Три главные компоненты (ГК) объясняют 99% от общей дисперсии (84, 12 и 3% соответственно). В координатах 1 и 2 ГК образцы кофе подразделяются от обжарки: не обжаренное и обжаренное (рис.5А), а в координатах 1 и 3 ГК – от ботанического вида (Арабика/Робуста) (рис. 5В).

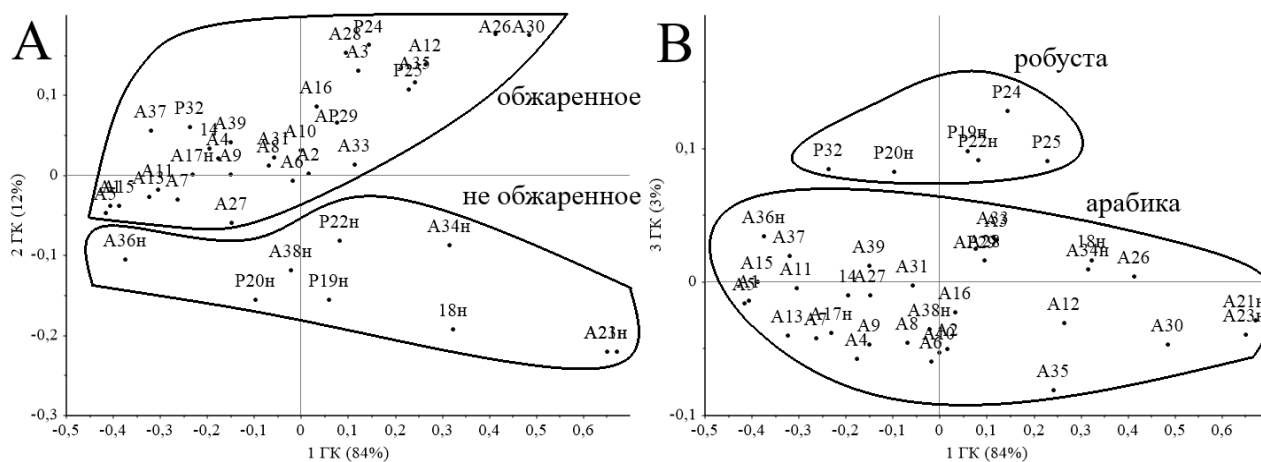


Рисунок 5. Расположение точек, соответствующих образцам кофе, в координатах 1 ГК и 2 ГК (А), в координатах 1 ГК и 3 ГК (В).

Подтверждение гипотезы о идентификации кофе в зернах по географическому месту произрастания проводили методом дискриминантного анализа (рис. 6). В качестве критериев идентификации выбрано 19 коэффициентов поглощения на волновых числах ИК-спектра: 3284, 2921, 2853, 2851, 1744, 1742, 1704, 1645, 1634, 1597, 1459, 1163, 1155, 1095, 1041, 986, 864, 759, 712 см^{-1} , которые были предварительно определены методом главных компонент.

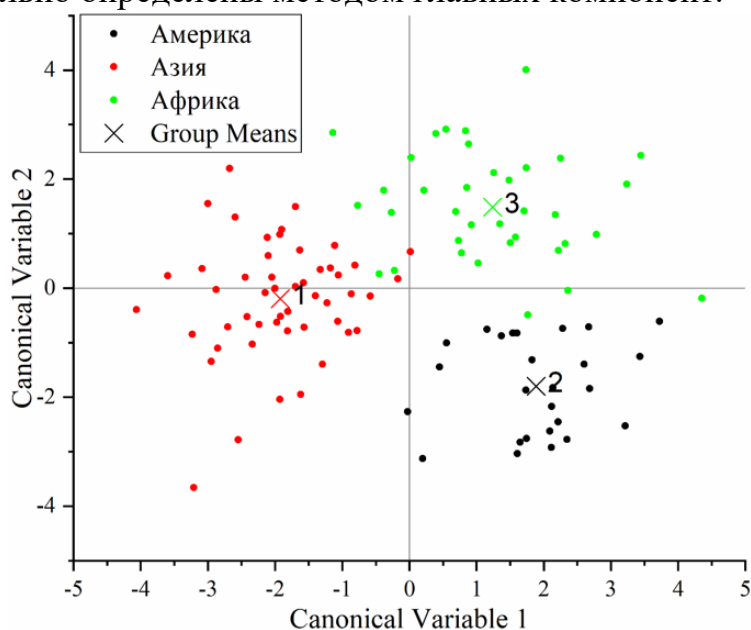


Рисунок 6. Расположение точек, соответствующих образцам 1-3 групп кофе в координатах двух дискриминантных функций.

Общее количество правильно классифицированных образцов в каждой группе варьирует от 86,8 до 100%. Определение географического места произрастания зернового кофе сведена к нахождению системы классификационных функций.

Выявлено основное различие по ИК-спектрам в диапазоне от 1700 до 700 см^{-1} между образцами кофе в зернах, кофеина, а также обжаренного и не обжаренного декофеинизированного кофе (рис. 7).

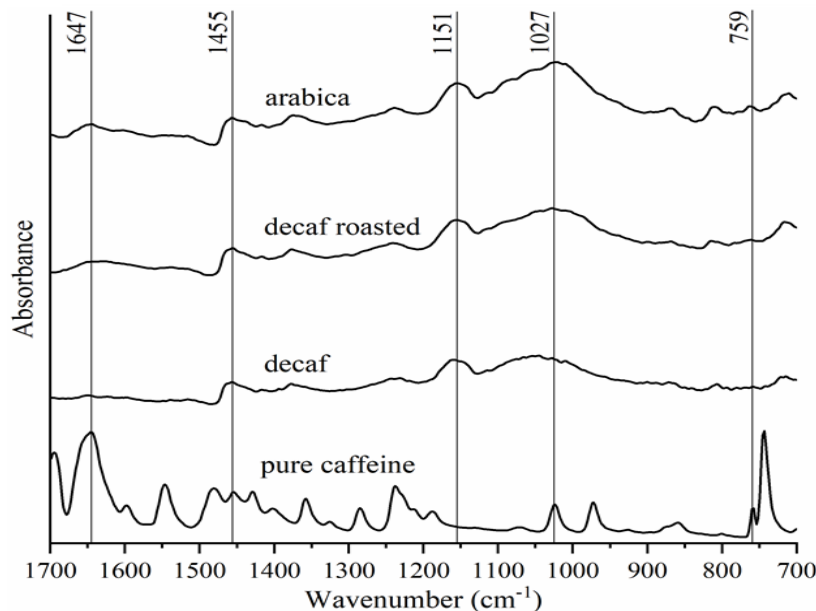


Рисунок 7. Профили ИК-спектров образцов кофеина, обжаренного и не обжаренного декофеинизированного кофе и кофе вида арабика в диапазоне 1700-700 см^{-1} .

Полоса поглощения с максимумом при 759 см^{-1} , относящаяся к области отпечатков пальцев ИК-спектра, проявляется в спектрах кофеина, кофе (Арабика) и отсутствует в спектрах декофеинизированного кофе. Полоса поглощения при 1647 см^{-1} , которая приписана колебаниям циклических амидов в молекуле кофеина, проявляется в ИК-спектрах кофеина, кофе Арабика и обжаренном декофеинизированном кофе. Соотношение интенсивностей этих двух полос поглощения ИК-спектра и ряда других (рис. 7) выбрано для идентификации кофеина в составе зернового кофе.

Глава 4. Разработка калибровочных моделей определения показателей качества пищевых продуктов сочетанием методов ИК-спектроскопии и многомерного анализа: кислотного числа жира (КЧЖ) гречневой крупы, содержания пальмового масла в составе сливочного и растительно-сливочного масла.

При построении калибровочных моделей использовали прямой подход: в качестве независимой переменной использовали КЧЖ, а в качестве откликов – ИК-спектры. Определение кислотного числа жира образцов из калибровочного набора проводили по стандартной методике (ГОСТ 31700-2012), диапазон значений которого составил от 5,09 до 14,08 мг КОН/г. После измерения КЧЖ образца гречневой крупы регистрировали ИК-спектры каждого образца.

После предварительной обработки данных определены оптимальные спектральные диапазоны 3700-2800 и 1800-700 см^{-1} . В указанных диапазонах проявляются колебания связей в виде полос поглощения спектра, приписываемых липидам (CH_2 , CH_3 , C=O) и OH -группам. Изменение интенсивности этих полос поглощения связаны с процессами гидролиза триглицеридов и образованием свободных жирных кислот. Показатели качества и точности калибровочных моделей представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Проверка качества и точности калибровочных моделей определения КЧЖ гречневой крупы

Метод	Спектральный интервал, см^{-1}	RMSEC/RMSEV	R_c^2/R_v^2
ПЛС	4000-400	1,19/1,57	0,89/0,81
ПЛС	3700-2800,1800-700	0,48/1,09	0,98/0,91
ПЛС	3100-2800,1800-800	0,81/1,16	0,94/0,90

Показатели качества R_c^2 и точности RMSEC оптимальной калибровочной имеют значения 0,98 и 0,48 соответственно. Качество R_v^2 и среднеквадратический остаток RMSEV валидации на основе полной перекрестной проверки составили 0,91 и 1,09 соответственно. Калибровочная модель может использоваться при контроле свежести и годности гречневой крупы.

Калибровочные модели определения содержания пальмового масла в составе сливочного и растительно-сливочного масла построены при последовательном моделировании с использованием различных алгоритмов многомерной регрессии (регрессия на главные компоненты, РГК; проекция на латентные структуры, ПЛС), сочетанием спектральных диапазонов и числа факторов (латентных переменных). Калибровочный набор составлен из смесей сливочного и пальмового масла в различных заданных концентрациях, тестовый набор - из коммерческих образцов сливочного и растительно-сливочного масла.

При анализе спектральных данных выявлены наиболее интенсивные полосы поглощения ИК-спектра при 2928, 2851, 1740 и 1161 см^{-1} , приписываемые функциональным группам белков и жиров в составе масел. Данные функциональные группы полос поглощения ИК-спектра являются критериями идентификации и могут использоваться для отличия по составу сливочных, растительно-сливочных масел и сливочных масел с возможной фальсификацией пальмовым.

Результаты проведенного моделирования представлены в табл. 3. Из двух алгоритмов многомерной регрессии получена наиболее репрезентативная модель ПЛС3, включающая два спектральных диапазона 3110-2730 и 1790-600 см^{-1} .

Таблица 3 – Проверка качества и точности компьютерных моделей идентификации сливочного масла.

Метод	Спектральный диапазон	Число факторов	Наименование выборки	RMSEC/RMSEV	R_c^2/R_v^2
РГК	3030-2780 см^{-1}	2	Обучающая	3,5149e-04	0,978
			Проверочная	4,3143e-04	0,967

Метод	Спектральный диапазон	Число факторов	Наименование выборки	$RMSEC/RMSEV$	R_c^2/R_v^2
ПЛС1	4000-400 cm^{-1}	5	Обучающая	0,018	0,986
			Проверочная	0,025	0,975
ПЛС2	3110-400 cm^{-1}	4	Обучающая	0,017	0,988
			Проверочная	0,022	0,981
ПЛС3	3110-2730, 1790-600 cm^{-1}	4	Обучающая	0,014	0,991
			Проверочная	0,017	0,989

Проверка качества и точности модели ПЛС3 была осуществлена посредством полной перекрестной валидации и при тест-валидации коммерческих образцов. Посредством использования калибровочной модели ПЛС3 определено содержание пальмового масла в коммерческих образцах. При исследовании выявлен образец из тестового набора с фальсификацией сливочного масла. Разработанная модель рекомендована для выявления фальсификации сливочного масла пальмовым.

Глава 5. Контроль качества пищевых товаров методами анализа гиперспектральных изображений. Приведены результаты разработки методического подхода для анализа гиперспектральных изображений, полученных с использованием портативной (400-1000 нм) и лабораторной (935-1720 нм) камер, для контроля качества пищевых товаров: для сортировки зерен гречихи по степени выполненности, обнаружения визуально не выявляемых дефектов авокадо, определения влажности плодов авокадо и для сортировки плодов авокадо по степени зрелости.

Идентификация и классификация зерна гречихи по степени выполненности проведена сочетанием методами микрофокусной рентгенографии и гиперспектрального изображения. Зерна гречихи ($n=81$) с помощью микрофокусной рентгенографии были разделены по степени выполненности на группы (рис. 8).

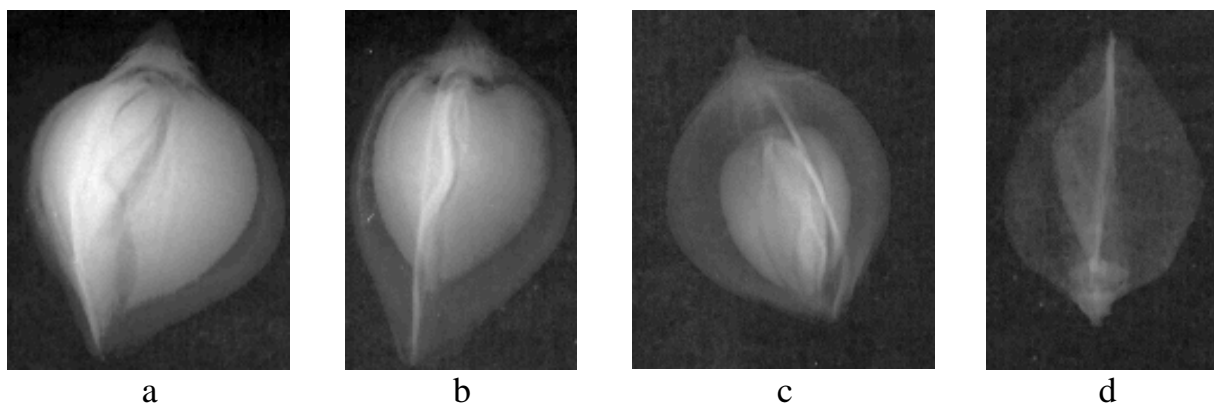


Рисунок 8. Рентгенообразы образцов зерна гречихи различных групп по степени выполненности (а - 1 группа; b – 2 группа; c – 3 группа; d – 4 группа).

Гиперспектральное изображение зерна гречихи получили с использованием гиперспектральной камеры Specim FX17e (935-1720 нм) и обрабатывали в программном комплексе Альбеда 4.0.23, с помощью которого были отобраны

усредненные спектры для каждого образца зерна, из которых составлена матрица данных.

Матрица усредненных спектров зерна гречихи, разделенных на группы по степени выполненности, была использована для разработки классификационной модели методом PLS-DA (рис. 9). Общая эффективность классификации составляет 93 %.

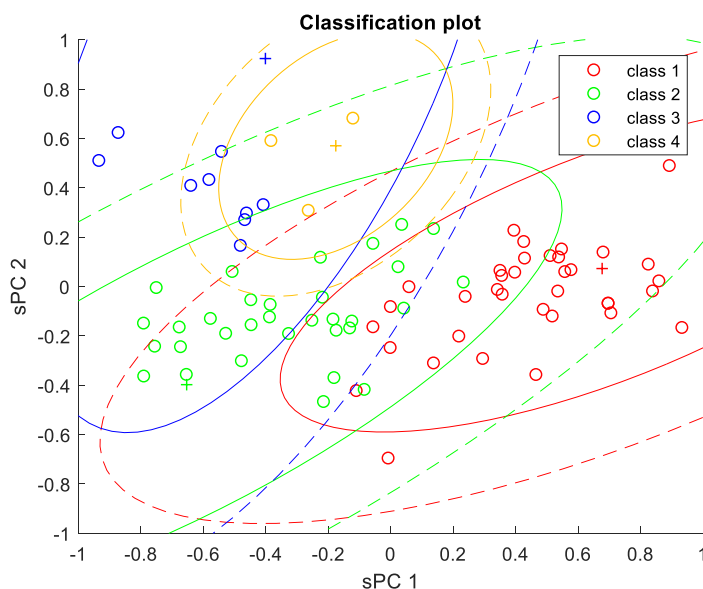


Рисунок 9. Расположение точек, соответствующих спектрам образцов 1-4 групп зерна гречихи, в координатах модели PLS-DA.

Осуществлена визуализация гиперспектральных изображений изменения состояния плодов авокадо в процессе хранения с применением в качестве псевдоцветов длин волн спектра и главных компонент, определенных многомерными методами, в программном комплексе Альбеда 4.0.23. (МФТИ, Россия). Разработаны компьютерные модели классификации плодов авокадо по наличию дефектов методами PLS-DA, SIMCA.

Для обнаружения визуально не выявляемых дефектов авокадо использовали камеру Spexim IQ (400-1000 нм). Разработка компьютерной модели классификации плодов авокадо по наличию дефектов включала несколько этапов: анализ изображений методом ANOVA и МГК, сегментация изображений (выделение ROI), предварительная обработка (SNV-коррекция, центрирование), выбор метода многомерной классификации и спектрального диапазона, проверка модели.

При анализе гиперспектрального изображения были выявлены длины волн спектра с максимальной дисперсией при 550, 740 и 965 нм. Эти длины волн были использованы как зеленый (550 нм), красный (740 нм) и синий (965 нм) псевдоцвета, после чего слиты в одно RGB-изображение (рисунок 11а). RGB-изображение с использованием псевдоцветов было использовано для сегментации гиперспектрального изображения и разработки классификационной модели.

Анализ гиперспектрального изображения образцов плодов авокадо проводился методом главных компонент. В соответствии с интерпретацией ГК по максимумам факторных нагрузок (рис. 10) и их вкладом в общую дисперсию были

выбраны три ГК, которые были отнесены к псевдоцветам (1-й ГК - красный, 3-й ГК - зеленый, 4-й ГК - синий), и было сформировано следующее RGB-изображение (рис. 11б). Согласно рисунку (рис. 11б), 4ГК определяет дефектные плоды авокадо, которые представлены синим псевдоцветом.

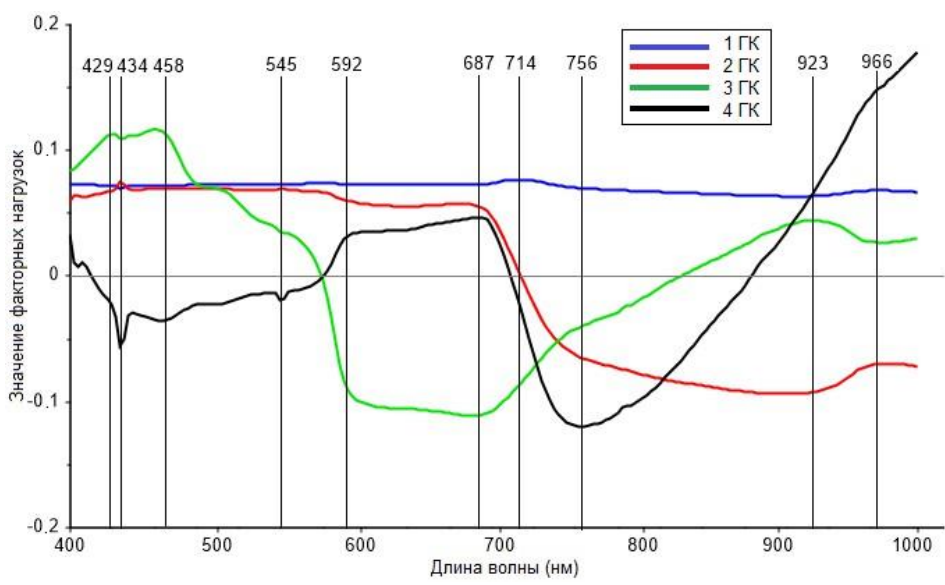


Рисунок 10. Линейный график нагрузок МГК гиперспектрального изображения образцов плодов авокадо.

На основе RGB-изображений были выделены различные области интереса (ROI) поверхности плода авокадо: целый плод, эллипсы в виде окружностей вокруг места дефекта. На рисунке 11а показана сегментация гиперспектрального изображения путем выделения целого плода в качестве ROI, на рисунке 11б ROI представляют собой эллипсы.

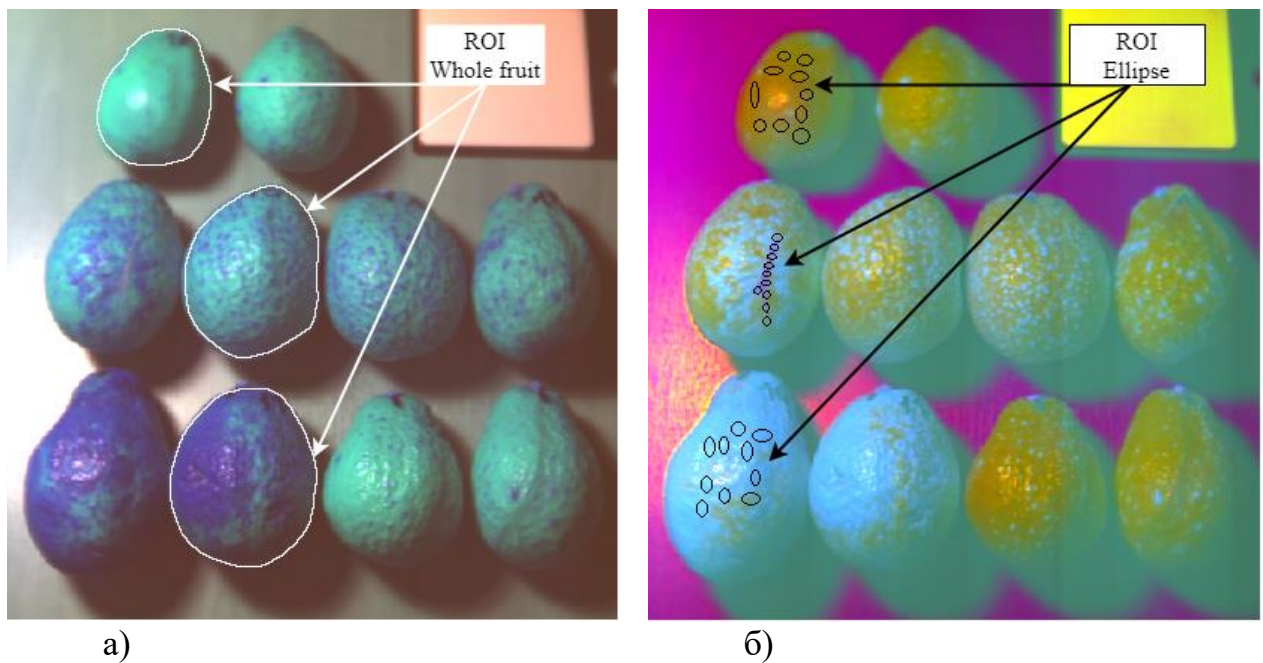


Рисунок 11. RGB-изображение плодов авокадо, в котором в качестве псевдоцветов использованы: а) длины волн спектра; б) главные компоненты.

Для обнаружения дефектов плодов авокадо, включая визуально не выявляемые, применяли различные методы многомерной классификации, ROI (целый плод или эллипсы в виде окружностей вокруг места дефекта) и спектральные диапазоны. В качестве предварительной обработки данных гиперспектрального изображения использовали SNV-коррекцию (Standard Normal Variate) и центрирование. Результаты моделирования и тест-валидации представлены в таблице 4. По результатам моделирования и тестовой проверки модель SIMCA с использованием эллипсов в качестве ROI в диапазоне 500-990 нм была выбрана как наиболее репрезентативная.

Таблица 4 – Многомерные модели классификации авокадо Хасс по дефектам.

Метод	Область интереса (ROI)	Усредненный спектр		
		Спектральный диапазон, нм	Точность калибровки, %	Точность при тест-валидации, %
PLS-DA	Целый плод	400-1000	0	0
	Целый плод	500-990	100,0	40,0
	Эллипс	400-1000	100,0	60,0
	Эллипс	500-990	100,0	80,0
SIMCA	Целый плод	400-1000	36,4	20,0
	Целый плод	500-990	36,4	20,0
	Эллипс	400-1000	93,3	80,0
	Эллипс	500-990	100,0	100,0

Разработка калибровочных по спектральным сигнатурам проведена методом ПЛС в программном комплексе Unscrambler X 10.0.4, по исходным HSI – в perClass Mira 3.1 (perClass BV, Netherlands). Для определения сухого остатка плодов авокадо по гиперспектральным изображениям в диапазоне 400-1000 нм сформирован набор плодов авокадо. Содержание сухого остатка (DM,%), измеренное с использованием влагомера, использовали в качестве откликов для разработки калибровочных моделей: посредством отбора спектральных сигнатур HSI случайным образом с поверхности плодов; использование всей площади поверхности HSI плодов авокадо в качестве ROI. В отличие от калибровочных моделей по спектральным сигнатурам ($R_c^2=0,89$), выбранным случайным образом с поверхности плодов, против моделей с использованием всей площади поверхности HSI достигается более высокая точность ($R_c^2=0,99$) за счет увеличения спектральных данных - числа пикселей с площади изображения каждого плода авокадо из набора.

Для сортировки плодов авокадо по степени зрелости по данным гиперспектральных изображений использовали вегетационные индексы. Из полученных изображений отобраны спектральные сигнатуры, по которым вычислены усредненные спектры для плодов различных категорий: свежие образцы – fresh, образцы на 7,9,12 день хранения – 7d, 9d, 12d соответственно. В диапазоне 400-620 нм видимой области спектры слабо различимы (рис. 12), что подтверждается органолептической оценкой окраски плодов (ниже порога визуального различения). Но при этом, спектры значительно различаются в диапазоне «красного края» (red-edge) 680-780 нм и в ближней инфракрасной области.

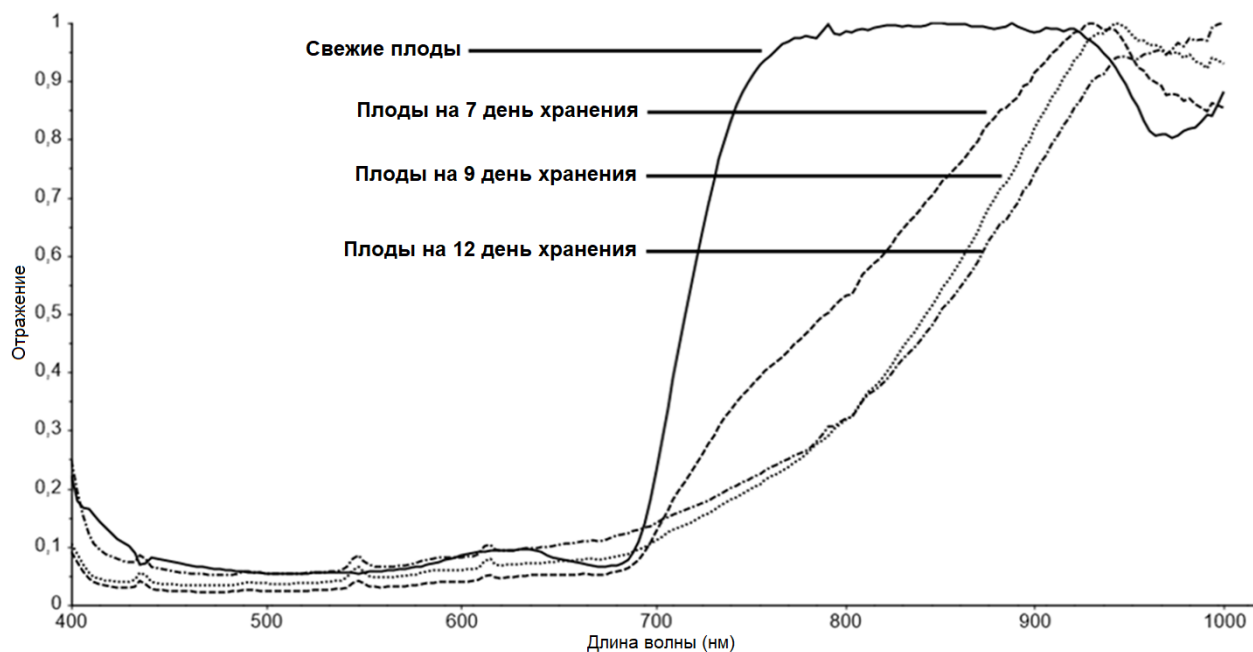


Рисунок 12. Средние значения спектральных сигнатур четырех категорий плодов авокадо различного срока хранения: свежие плоды, плоды на 7,9,12 день хранения.

Методом главных компонент выявлены наиболее информативные спектральные области (679-757 нм и 900-970 нм), которые использованы для расчета и модификации вегетационных индексов:

-на основе анализа факторных нагрузок длин волн спектра проведена модификация индекса нормализованного различия произрастания NDVI (Normalized Difference Vegetation Index).

$$NDVI_{757/679} = \frac{R_{757} - R_{679}}{R_{757} + R_{679}},$$

где R_{757} и R_{679} – это спектральное отражение на 757 нм и на 679 нм соответственно;

-индекс вегетации растительной воды или Plant Water Index (PWI) количественно показывает содержание воды в исследуемых образцах и рассчитывается по формуле:

$$PWI = \frac{R_{970}}{R_{900}},$$

где R_{970} и R_{900} – спектральное отражение на 970 нм и на 900 нм соответственно.

При увеличении срока хранения образцов значение вегетационных индексов NDVI и $NDVI_{757/679}$ уменьшаются, а значение индекса растительной воды PWI – увеличивается (рис. 13).

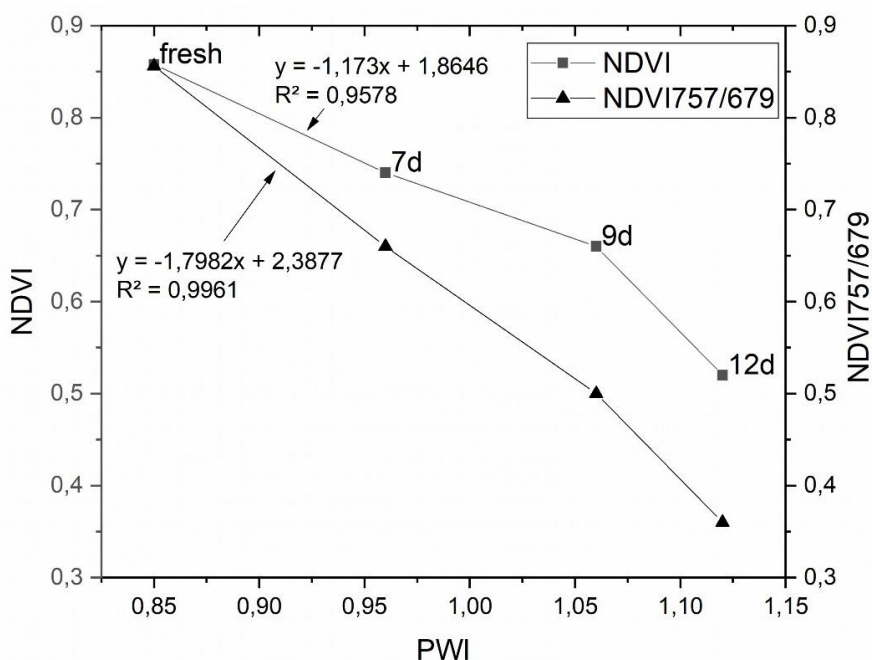


Рисунок 13. Изменение соотношения значения индексов NDVI, NDVI 757/679 и PWI от срока хранения плодов авокадо на 7, 9 и 12 день хранения.

Визуализация гиперспектральных изображений плодов авокадо различного срока хранения проведена с использованием двух вегетационных индексов: PWI (рис. 14) и усовершенствованного NDVI757/679 (рис. 15), в оттенках серого цвета (от темно-серого с минимальными значениями индексов до светло-серого с максимальными значениями индексов).

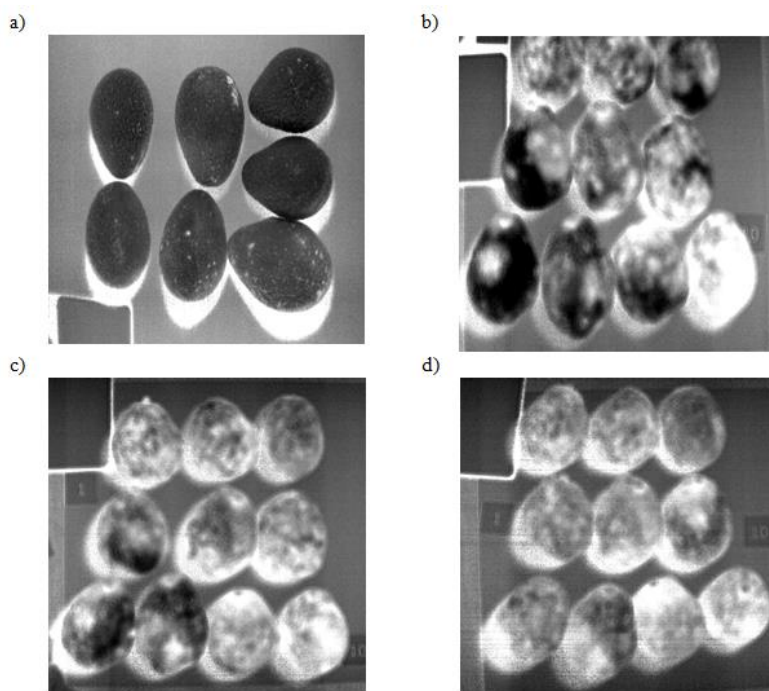


Рисунок 14. Гиперспектральные изображения плодов авокадо после применения индекса PWI: а – образцы fresh; б – образцы на 7-й день хранения; с – образцы на 9 день хранения; д – образцы на 12 день хранения.

Повышение площади светлых участков на поверхности плодов с увеличением срока хранения (рис. 14) соответствует увеличению содержания влаги в верхних слоях плодов.

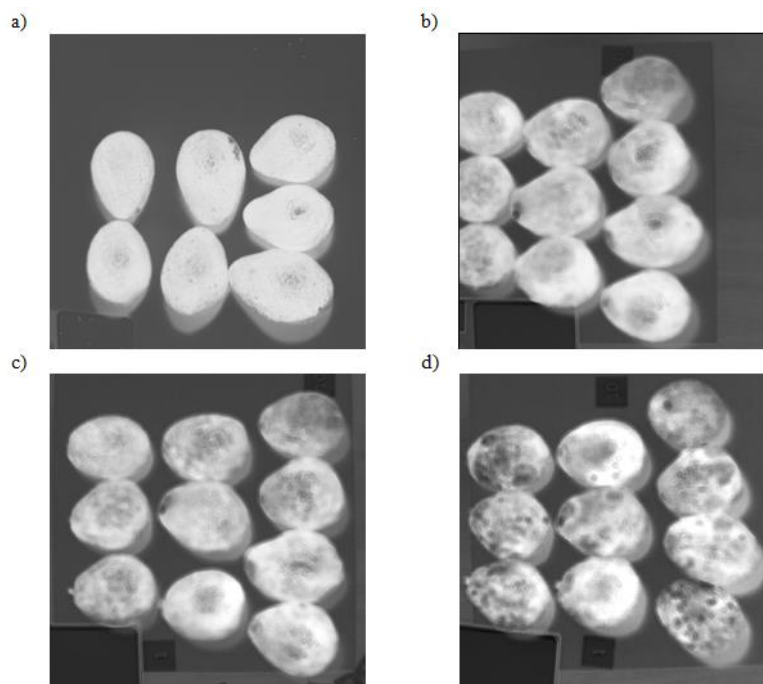


Рисунок 15. Гиперспектральные изображения плодов авокадо после применения индекса NDVI757/679: а – образцы fresh; б – образцы на 7-й день хранения; с – образцы на 9 день хранения; д – образцы на 12 день хранения.

Сопоставляя результаты анализа данных, представленных на рис. 14 и 15, можно отметить, что гиперспектральные изображения, построенные по вегетационному индексу PWI обратны по псевдоцвету в оттенках серого индексу NDVI757/679. Эти обратно связанные вегетационные индексы хорошо отражают изменение состояния плодов авокадо от срока их хранения, что обусловлено увеличением влажности.

Выводы

1. Разработан и научно обоснован методический подход применения неразрушающих методов оптической спектроскопии, гиперспектральных изображений и многомерного анализа для разработки компьютерных моделей идентификации и контроля качества пищевой продукции (зерно гречихи, гречневая крупа, плоды авокадо, зерновой кофе, сливочное масло).

2. Сформированы базы данных: UV-VIS-NIR-спектров (350-2500 нм), ИК-спектров ($4000-400\text{ см}^{-1}$) и цветовых характеристик в системе CIE $L^*a^*b^*$, гиперспектральных изображений в видимом (400-1000 нм) и ближнем инфракрасном диапазоне (935-1720 нм) отдельных видов пищевых продуктов. Анализ 2D-матриц спектрометрии и 3D-матриц гиперспектральных изображений проведен методами многомерной классификации (МГК, ДА, SIMCA, PLS-DA, PCA-DA) и градуировки (РГК, ПЛС). При использовании гиперспектральных изображений отработан следующий методический подход: отбор спектральных

сигнатур ROI, сегментация изображений, визуализация гиперспектральных изображений с использованием в качестве псевдоцветов длин волн и главных компонент.

3. Продемонстрировано применение оптической спектроскопии и многомерного анализа для разработки моделей классификации пищевых продуктов на категории качества: гречневой крупы по времени урожая (весенний, осенний) и в зависимости от гидротермической обработки; зернового кофе по ботаническому виду, обжарке и географическому региону произрастания (Америка, Азия, Африка);

4. Отработан методический подход применения гиперспектральных изображений в видимой области для разработки компьютерных моделей идентификации пищевой продукции: анализ дисперсии данных гиперспектрального изображения плодов авокадо Хасс позволил выявить полосы и диапазоны спектра в видимой области, объясняющие физиологическое состояние плодов и являющиеся критериями идентификации. Методом SIMCA разработана модель классификации плодов авокадо Хасс на категории качества по наличию дефектов. Разработаны калибровочные модели определения сухого вещества в составе плодов авокадо по исходным гиперспектральным изображениям. Продемонстрирован методический подход цифровой сортировки авокадо по сроку хранения с использованием вегетационных индексов и визуализации гиперспектральных изображений по их значениям; проведен анализ гиперспектральных изображений в ближнем инфракрасном диапазоне зерна гречихи. На основании рентгенообразов зерна гречихи образцы были распределены на группы по степени выполненности. С помощью отбора отдельных спектров из гиперспектрального изображения и расчета методом PLS-DA разработана многомерная классификационная модель градации зерна гречихи по степени выполненности.

5. Разработаны и апробированы калибровочные модели прогнозирования свойств пищевых продуктов: 1) модель для выявления ассортиментной фальсификации сливочного масла пальмовым; 2) модель для прогнозирования кислотного числа жира гречневой крупы.

6. Результаты работы апробированы в лаборатории качества Q-lab сети «Азбука Вкуса», при проведении лекционных и практических занятий, подготовке курсовых и выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров в рамках учебного процесса по направлениям подготовки «Товарный менеджмент и экспертиза», «Пищевые инновации и продакт-дизайн» ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».

Список публикаций по теме диссертации:

Публикации в рецензируемых научных изданиях:

1. **Метленкин Д.А.** Идентификация сливочного масла методами ИК-спектроскопии и многомерного анализа / Д.А. Метленкин, Ю.Т. Платов, А.Е. Рубцов // Пищевая промышленность. – 2020. – №. 3. – С. 58-61.

2. **Метленкин Д.А.** Спектроколориметрический метод идентификации гречневой крупы / Ю.Т. Платов, Г.А. Бобожинова, Д.А. Метленкин // Хлебопечение России. – 2020. – №. 1. – С. 24-28.

3. **Метленкин Д.А.** Идентификация кофе в зернах методами Фурье-ИК-спектроскопии и многомерного анализа / Д.А. Метленкин, Ю.Т. Платов, Р.А. Платова, А.Е.

Рубцов, А.М. Михайлова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2021. – №. 5-6. – С. 92-97.

4. **Метленкин Д.А.** Сортировка плодов авокадо по гиперспектральным изображениям / Д.А. Метленкин, Р.А. Платова, Ю.Т. Платов, О.В. Федосеенко, О.В. Садкова // Пищевые системы. – Т. 6. – № 1. – С. 46-53.

Публикации в изданиях, индексируемых БД «Scopus»:

5. **Metlenkin, D.A.** Non-destructive identification of defects and classification of Hass avocado fruits with the use of a hyperspectral image / D.A. Metlenkin, Y.T. Platov, R.A. Platova, E.V. Zhirkova, O.T. Teneva // Agronomy Research. – 2022. – 20(2) – P. 326-340. <https://doi.org/10.15159/AR.22.027>

6. Platov Y.T. Buckwheat identification by combined uv-vis-nir spectroscopy and multivariate analysis / Y.T. Platov, **D.A. Metlenkin**, R.A. Platova, V.A. Rassulov, A.I. Vereshchagin, V.A Marin // Journal of Applied Spectroscopy. – 2021. – 88. – P. 723-730. <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01231-2>

Публикации в иных изданиях:

7. **Метленкин Д.А.** Применение вегетационных индексов гиперспектральных изображений для сортировки плодов авокадо / Д.А. Метленкин, Р.А. Платова, Ю.Т. Платов, М.В. Ежова // Достижения науки и техники АПК. – 2023. – Т. 37. – № 1. – С. 41–45. https://doi.org/10.53859/02352451_2023_37_1_41.

8. **Метленкин Д.А.** Идентификация и выявление фальсификации сливочного масла сочетанием методов ИК-спектроскопии и хемометрики / Д.А. Метленкин, А.Е. Рубцов, Ю.Т. Платов // В сборнике: Церевитиновские чтения – 2019 материалы VI Международной научно-практической конференции. – Москва, 2019. – С. 104-106.

9. Platov Y.T. FTIR spectroscopy combined with chemometric tools (PCR,PLS) for adulteration of butter / Y.T. Platov, **D.A. Metlenkin**, A.E. Rubtzov // В сборнике: Качество, контрол и экспертиза на стоките Сборник с доклады от Кръгла маса с международно участие. – 2019. – С. 211-216.

10. **Метленкин Д.А.** Оценка цветовых характеристик и градация гречневой крупы методом UV-VIS-NIR-спектроскопии / Д.А. Метленкин, Ю.Т. Платов, В.А. Рассулов // В сборнике: Качество и сертификация на продуктите. – 2020. – С. 293-300.

11. **Метленкин Д.А.** Хемометрическое моделирование спектрометрических данных для идентификации и прогнозирования свойств продовольственных продуктов / Д.А. Метленкин, Ю.Т. Платов, Р.А. Платова // Региональные рынки потребительских товаров: качество, экологичность, ответственность бизнеса. Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Новосибирск, 2020. – 2021. – С. 91-95.

12. **Метленкин Д.А.** Идентификация спредов сочетанием методов ИК-спектроскопии и хемометрики / В сборнике: XXXIV Международные Плехановские чтения. Сборник статей аспирантов и молодых ученых. – Москва, 2021. – С. 254-258.

13. Ежова М.В. Оптимизация вегетационных индексов по данным гиперспектральных изображений для контроля качества плодов авокадо / М.В. Ежова, **Д.А. Метленкин**, Ю.Т. Платов // В сборнике: Церевитиновские чтения – 2022 материалы VIII Международной научно-практической конференции. – Москва, 2022. – С. 104-106.

14. Ежова М.В. Идентификация растительных масел путем использования инфракрасных спектров и многомерных методов анализа / М.В. Ежова, **Д.А. Метленкин**, Ю.Т. Платов // Наука и творчество: вклад молодежи. Сборник материалов всероссийской молодежной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Махачкала, 2022. – С.104-107.

Авторские свидетельства:

15. Свидетельство о регистрации базы данных № 2023620795, дата публикации 06.03.2023, бюллетень №3. Спектральные характеристики по данным гиперспектральных изображений плодов авокадо, различающиеся по влажности и наличию дефектов / Платов Ю.Т., Метленкин Д.А., Платова Р.А.