

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации



**ФГАНУ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ ХЛЕБОПЕКАРНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ БУДУЩЕГО:  
ИННОВАЦИОННЫЕ ИДЕИ, НАУЧНЫЙ  
ПОИСК, КРЕАТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ**

**МЕЖДУНАРОДНАЯ  
НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ  
МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,  
ПОСВЯЩЕННАЯ ПАМЯТИ  
Р.Д. ПОЛАНДОВОЙ**

**Сборник материалов конференции**

**5 июня 2020 г.  
Москва**

УДК 543.27; 543.068.8; 664.34

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНОГО ЧИСЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ МАССИВОМ ПОЛИМЕРНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ В СОЧЕТАНИИ С МАШИННЫМ ОБУЧЕНИЕМ

*Калиниченко А. А., асист., Арсеньева Л. Ю., д.т.н., профессор*

Национальный университет пищевых технологий, Украина, г. Киев

**Аннотация.** Разработана методика определения перекисного числа масел с использованием нового алгоритма распознавания визуальных образов запахов электронного носа в сочетании с методом проекции на латентные структуры для проведения экспресс-анализа качества тыквенного, кунжутного и подсолнечного масел с относительной погрешностью измерения в пределах 7–10%.

**Ключевые слова.** Растительные масла, перекисное число, пьезокварцевые сенсоры, прогнозирование, регрессия на латентные структуры

## DETERMINATION OF PEROXIDE VALUE IN VEGETABLE OILS BY POLYMER-BASED GAS SENSOR ARRAY COMBINED WITH MACHINE LEARNING

*Kalinichenko A. A., Arseniyeva L. U.*

National University of Food Technologies, Ukraine, Kyiv.

**Abstract.** A new analytical technique for the determination of peroxide value in vegetable oils with the use of new algorithm of odor pattern recognition combined with partial least squares regression was developed. The approach that based on electronic nose patterns and PLSR allows to assess the quality of pumpkin, sesame and sunflower oils with a relative measurement error in the range of 7–10%.

**Keywords.** Vegetable oils, peroxide value, quartz crystal microbalance sensors, prediction, partial least squares regression.

Измерение перекисного числа (ПЧ) остается самым распространенным химическим методом оценки окислительной порчи растительных масел. Сложный механизм окисления липидов зависит от множества факторов: концентрации кислорода и площади поверхности взаимодействия с продуктом, состава жирных кислот липидов, температуры хранения, содержания эндогенных антиоксидантов и катализаторов окисления и т.д., которые влияют на одновременное образование ряда соединений и их концентрацию [1–3].

Продуктами разложения пероксидов и гидропероксидов являются смеси летучих и нелетучих веществ, которые также вступают в реакцию с другими продуктами окисления липидов. Как правило, метод определения ПЧ совмещают с другими методами мониторинга образования вторичных продуктов окисления для получения полной картины процесса окисления.

Парофазный анализ с использованием массива газовых сенсоров может позволить комплексно оценить состояние матрицы образца без использования сложных способов пробоподготовки и химических реагентов.

Наши исследования свидетельствуют о том, что во время окисления масел уменьшается массовая доля влаги и легколетучих веществ (в свежих образцах составляет 0,1–0,2 масс. %) и увеличивается содержание липофильных летучих соединений. Поэтому при анализе масел для оценки степени их окисления применяли динамическую экстракцию с целью извлечения большего количества летучих соединений в широком диапазоне летучести. Обоснование выбора способа пробоподготовки и пробоотбора, оптимизация условий анализа масел, выбор покрытий сенсоров для формирования массива с необходимыми дискриминационными характеристиками относительно летучих маркеров окисления масел приведены в других работах авторов [4; 5].

Для детектирования летучих веществ масел использовали разработанный массив из восьми пьезосенсоров с покрытиями различной полярности и сорбционной активности относительно летучих маркеров окисления липидов: полиэтиленгликоль сукцинат (PEG suc – сенсор 1), полиэтиленгликоль адипинат (PEG ad – сенсор 2), полиэтиленгликоль себацинат (PEG seb – сенсор 3), Tween 80 (Tween 80 – сенсор 4), Triton X-100 (TX-100 – сенсор 5), дициклогексано-18-краун- 6 (DCG18k6 – сенсор 6), триоктилфосфин оксид (TOPO – сенсор 7), пчелиный воск (BW – сенсор 8).

Для обработки исходных откликов и выделения признаков для дальнейшего распознавания образов использовали разработанные нами программы «eNose Curve Parameters» и «Odor pattern recognition».

Метод регрессии на латентные структуры (PLSR) использовали для многомерной калибровки матриц параметров электронного носа и прогнозируемого показателя качества масел (ПЧ).

На сегодняшний день в хемометрике самым популярным методом многомерной калибровки и прогнозирования является метод проекции на латентные структуры (partial least squares regression, PLSR), который в отличие от метода регрессия на главные компоненты (principal component regression, PCR), осуществляет одновременную декомпозиции матриц X (матрицы предикторов) и Y (матрицы откликов, значений прогнозируемого показателя). Проекции строятся таким образом, чтобы максимизировать корреляцию между соответствующими векторами X и Y счетов, что позволяет лучше описать сложные связи, используя меньшее количество главных компонент [6]. За счет робастности и возможности наглядной интерпретации результатов алгоритм PLS является основой для многих методов калибровки: SIMPLS, PMN, Ridge PLS, QPLS, GIFI-PLS и т.д. [7].

PLSR алгоритм осуществляет декомпозицию матриц X (матрицы параметров сенсоров) и Y (матрицы значений показателя перекисного числа, ПЧ).

По результатам сравнения четырех подходов выделения признаков для построения надежной прогностической модели показателя ПЧ с использованием метода проекции на латентные структуры был выбран подход, который заключается в построении визуального образа запаха образца и его распознавании новыми геометрическими параметрами (Sm, R и

G) [4]. Предложено количественно оценивать визуальные образы (профили) запахов с помощью коэффициента звездности (G), который рассчитывается по полярным координатам графика; коэффициента негладкости фигуры (Sm), а также периметра (P, у. е.), который рассчитывается после преобразования полярных координат в декартовые координаты изображения.

Объем обучающей выборки для построения PLSR моделей прогнозирования ПЧ тыквенного масла (A) составил 30 образцов, кунжутного масла (B) – 24 образца, подсолнечного масла (C) – 26 образцов. Калибровочные модели проверяли с помощью перекрестной проверки с числом сегментов 12–15. Пригодность моделей для прогнозирования оценивали по тестовым наборам из 11–17 новых образцов. Строили обобщенную калибровочную модель для прогнозирования ПЧ любого вида масла (ABC), используя обучающую выборку из 80 образцов с перекрестной проверкой с числом сегментов 20. Точность построенной модели оценивали по тестовому набору из 22 новых образцов.

Для PLS моделей прогнозирования ПЧ тыквенного масла использовали 2 ГК с 99% X и 93% Y объясненными (остаточными) дисперсиями, кунжутного масла – 2 значимые ГК (100%, 88%), подсолнечного масла – 2 ГК (100%, 94%), общей модели ABC – 3 ГК (99%, 46%).

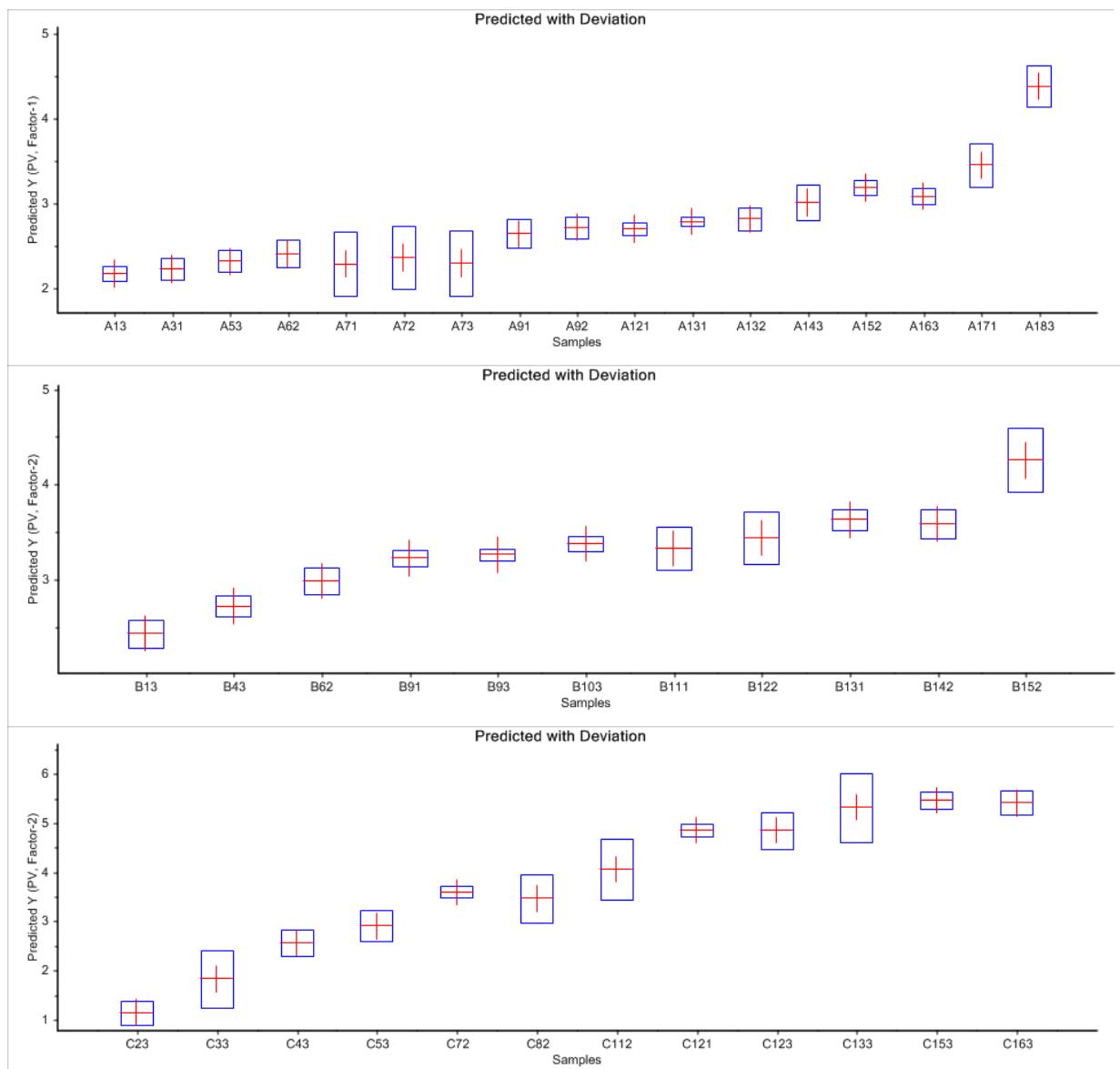
Сравнение точности аппроксимации четырех калибровочных моделей и пригодность их для прогнозирования ПЧ по новым тестовым образцам приведены в табл. 1 и рис. 1.

Установлено, что кривые калибровки и валидации данных моделей A, B и C имеют линейное распределение ( $R^2=0,9$ ) и небольшую среднеквадратичную ошибку RMSE (0,2–0,4  $\mu$  О ммоль/кг). Прогностические модели A, B и C имеют среднюю относительную погрешность измерения 5–7%, в отличие от общей модели ABC. Обобщенная модель характеризуется низкой линейностью распределения данных ( $R^2=0,4$ –0,5), большой ошибкой калибровки данных (RMSE=0,5), что повлияло на надежность модели и ошибку прогнозирования новых тестовых образцов (рис. 1, красная вертикальная линия RMSEP = 0,54).

Регрессионная модель ABC не позволяет надежно прогнозировать ПЧ всех видов масел из-за невозможности обобщения единой характеристики (содержания пероксидов и гидропероксидов, соединений с активной формой кислорода) для образцов разного жирно-кислотного состава, что в свою очередь влияет на реологические характеристики масел (вязкость), протекание свободно-радикального механизма окисления с образованием преобладающих летучих продуктов. Методика определения ПЧ для всех видов масел предусматривает одинаковые условия пробоподготовки и пробоотбора, массив сенсоров, алгоритм извлечения информативного набора параметров, следовательно, необходимость применения различных прогностических моделей на практике не будет проблемой.

Таблица 1 – Результаты построения регрессионных моделей и прогнозирование перекисного числа масел

Статистические параметры и метрологические характеристики метода	Модели прогнозирования ПЧ			
	Тыквенное масло, А	Кунжутное масло, В	Подсолнечное масло, С	Общая модель, ABC
<i>Точность регрессионных моделей</i>				
RMSE cal	0,15	0,20	0,33	0,49
RMSE val	0,18	0,21	0,37	0,53
R <sup>2</sup> cal	0,92	0,88	0,94	0,47
R <sup>2</sup> val	0,91	0,88	0,93	0,42
<i>Точность прогнозирования новых образцов</i>				
RMSEP	0,16	0,19	0,26	0,54
Относительная ошибка RMSEP, %	3,8...7,6	4,5...7,9	4,4...17,5	10,7...27,9
Относительная ошибка, %	4,5	5,0	6,7	12,1



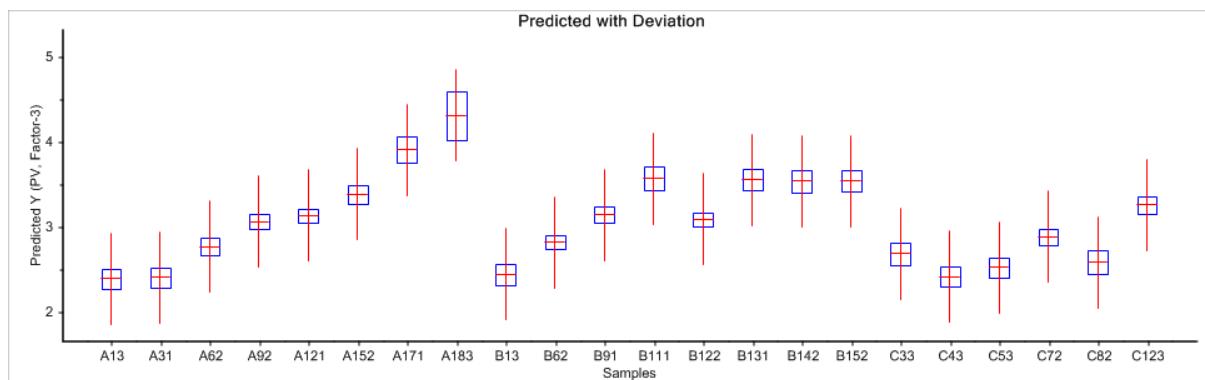


Рисунок 1 – Результаты прогнозирования ПЧ тестовых образцов с использованием моделей тыквенного (А), кунжутного (В), подсолнечного масел (С) и общей модели (ABC)

Таблица 2 – Метрологические характеристики метода прогнозирования показателя перекисного числа масел с использованием параметров электронного носа (Sm, G, P) и PLS регрессии

Значение ПЧ, ½ О ммоль/кг	Предел возможных значений относительной погрешности измерений, %		
	Тыквенное масло	Кунжутное масло	Подсолнечное масло
от 1,9 до 34,7*	7,7	9,9	12,9
не более 10,0	7,1	10,4	13,6
10,1 и более	10,7	9,4	9,5

\*среднее значение относительной погрешности измерения тестовых выборок с различным диапазоном значений ПЧ в зависимости от вида масла

Установлено, что использование матриц предикторов на основе геометрических параметров для распознавания визуальных химических образов масел в сочетании с методом проекции на латентные структуры позволяет построить точные и надежные регрессионные модели прогнозирования перекисного числа с относительной погрешностью измерения 7–10% для единичных видов масел со значениями ПЧ  $\geq 3,0 \frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$ . Метрологические характеристики новой методики после обратного преобразования данных, приведенные в табл. 2 свидетельствуют о высокой точности нового метода в сравнении с арбитражными – до 10%. Однако, в связи с чувствительностью метода пьезокварцевого микровзвешивания, учитывающий общий состав летучих соединений и состояние матриц образцов, прогнозирования ПЧ новых видов масел требует построении новых калибровочных моделей при сохранении всех других этапов методики.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.Understanding and measuring the shelf-life of food / ed. R. Steele. – Woodhead Publishing, 2004. – 448 p.
- 2.Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils / Z. Haiyan [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100. – № 4. – P. 1544-1551.
3. Characterization of volatile compounds in Macedonian edible oils / V. Ivanova-Petropulos [et al.] // Food Research International. – 2015. – Vol. 77. – № 3. – P. 506-514.
- 4.Kalinichenko A.A. Feature Extraction Methods for Electronic Nose Responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // Methods Objects Chem. Anal. – 2017. – Vol. 12. – № 3. – P. 112-122.
- 5.Kalinichenko A. Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arseniyeva // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – № 127250. – P. 1-10.
- 6.Esbensen K.H. Multivariate Data Analysis – In Practice / K.H. Esbensen, D. Guyot, L.P. Houmøller. – Oslo: Camo Process AS, 2004. – 597 p.
- 7.Родионова О.Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных / О.Е. Родионова // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Vol. L. – № 2. – P. 128-144.

## REFERENCES

1. Understanding and measuring the shelf-life of food / ed. R. Steele. – Woodhead Publishing, 2004. – 448 p.
2. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils / Z. Haiyan [et al.] // Food Chemistry. – 2007. – Vol. 100. – № 4. – P. 1544-1551.
3. Characterization of volatile compounds in Macedonian edible oils / V. Ivanova-Petropulos [et al.] // Food Research International. – 2015. – Vol. 77. – № 3. – P. 506-514.
4. Kalinichenko A.A. Feature Extraction Methods for Electronic Nose Responses / A.A. Kalinichenko, L.U. Arseniyeva, U.P. Butsenko // Methods Objects Chem. Anal. – 2017. – Vol. 12. – № 3. – P. 112-122.
5. Kalinichenko A. Electronic nose combined with chemometric approaches to assess authenticity and adulteration of sausages by soy protein / A. Kalinichenko, L. Arseniyeva // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – Vol. 303. – № 127250. – P. 1-10.
6. Esbensen K.H. Multivariate Data Analysis – In Practice / K.H. Esbensen, D. Guyot, L.P. Houmøller. – Oslo: Camo Process AS, 2004. – 597 p.
7. Rodionova O. E. Chemometric approach to the study of large arrays of chemical data / O. E. Rodionova // ROS. chem. Zh. (Zh. ROS, chem. D. I. Mendeleev University). – 2006. – Vol. L. – № 2. – P. 128-144.