

На правах рукописи

ЧИГАСОВ АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ

**МЕТОДОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ ГРУПП КАЛИБРОВОЧНЫХ
ОБРАЗЦОВ СУХИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ БЛИЖНЕЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

Специальность 05.18.04 – технология мясных, молочных и рыбных
продуктов и холодильных производств

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва 2012

Работа выполнена в Государственном научном учреждении Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии)

Научный руководитель: **Доктор технических наук, профессор
Харитонов Владимир Дмитриевич**

Официальные оппоненты: **Доктор технических наук
Петров Андрей Николаевич**

**Кандидат технических наук
Волокитина Зинаида Владимировна**

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО Кемеровский Технологический Институт Пищевой Промышленности**

Защита диссертации состоится «__» _____ 2012 г. в __ часов на заседании диссертационного совета ДМ 006.021.01 при Государственном научном учреждении Всероссийский научно-исследовательский институт мясной промышленности им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии (ГНУ ВНИМИ им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии) по адресу: 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просим направлять в адрес ученого секретаря объединенного Диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНУ ВНИМИ им. В.М. Горбатова Россельхозакадемии.

Автореферат разослан «__» _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник

А. Н. Захаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Состав молока - основополагающий фактор в применении молочного сырья при его переработке в молочной промышленности. Существенное влияние на него оказывают породный состав скота, рацион кормления, режим содержания, сезонность, климатические условия. По составу молока определяют эффективность использования ресурсов животноводческих хозяйств, текущие вопросы проведения селекции и изменения рационов. Ежедневное определение состава молочного сырья и готовой продукции является важным информационным источником для принятия решений, направленных на поддержание качества вырабатываемой продукции. Точность анализа молочного сырья и готовой продукции важна для определения эффективности работы предприятий молочной промышленности, принятия решений по разнообразным вопросам технологии производства.

Знание состава молока очень важно, но не менее важно знать, что результаты применяемых методов анализа достоверны, воспроизводимы и находятся в рамках определенных погрешностей, что были выбраны оптимальные методики для проведения испытаний, а сами испытания проведены согласно должных алгоритмов. Информацию относительно состава молока необходимо воспринимать, в том числе, и в контексте погрешностей методов испытаний.

Развитие машинного доения на молочных фермах, систем входного контроля молочного сырья и выходного контроля готовой продукции предприятий перерабатывающей промышленности, рост производства и реализации молочной продукции – все это требует организации современной эффективной многоступенчатой оперативной системы контроля качества.

Классические методы, обычно применяемые при определении состава молока, характеризуются высокой точностью результатов измерений, но в целом далеко не всегда эффективны. Их использование обычно совмещено с рядом неудобных моментов: высокой себестоимостью проведения анализов и низким потенциалом к ее снижению; высокой время- и трудоемкостью; низ-

кими характеристиками поточности выполнения измерений; разрушением структуры продукта; высокими требованиями к квалификации штатного персонала; отсутствием потенциала включения в технологические производственные циклы; низкой экологичностью, вредным воздействием на здоровье персонала. По этим причинам получаемая информация дорога и не всегда оперативна.

Большими потенциальными возможностями в решении вышеобозначенных проблем обладает метод спектроскопии в ближней области инфракрасного спектра (БИК-спектроскопия). Он доказал свою эффективность при анализе пищевой продукции и при правильном использовании способен решать поставленные выше задачи. На данный момент из-за ряда проблем метод не имеет в России столь широкого применения, как в странах Центральной и Западной Европы, США, Японии, Китая и др.

Большой вклад в развитие данного направления исследований внесли российские и зарубежные исследователи Зинченко В.С., Беляев Н.В., Пинчук М.В., Калинин А.В., Крашенинников В.Н., Крищенко В.П., Родионова О.Е., Фетисов Е.А., Barbano D.M., Baumgartner M., Cen H, Di Wu, Goulden J.D., Kaylegian K.E., Laporte M.F., Lynch J.M., Tsenkova R., Van de Voort F.R. и др.

Сейчас в РФ ИК-спектроскопия ближней области спектра может применяться только для внутреннего контроля на предприятиях при условии калибровки по арбитражному методу (из числа стандартизированных) и проведении сравнительных измерений. Проработка вопроса построения калибровочных групп расширит возможности БИК-спектроскопии.

Недостаточную изученность вопроса проведения калибровочных мероприятий в ИК-спектроскопии ближней области спектра нужно отметить особо. На сегодняшний день официальной методики подготовки групп калибровочных образцов по физико-химическим показателям для построения калибровочных зависимостей в БИК-спектрометрии не существует. В связи с этим, необходимость проведения исследований в данной области является весьма актуальной.

Цель работы - разработка «Методики подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра» для осуществления калибровочных мероприятий производственными и испытательными лабораториями при выполнении измерений показателей качества.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

- разработать алгоритм приготовления калибровочных образцов (из исходных образцов СОМ, СЦМ, ССО и СС) и определить влияние подбора таких образцов в состав калибровочных групп на точность результатов спектрального анализа;

- уточнить алгоритм проведения калибровочных мероприятий и получить калибровочные зависимости для БИК-спектроскопии по показателям массовых долей жира, белка, лактозы и сухих веществ;

- уточнить алгоритмы проведения процедуры оценки калибровок;

- установить закономерности влияния таких факторов как качественный и количественный состав калибровочной группы, использование приготовленных калибровочных образцов (с применением искусственных компонентов и без) на эффективность калибровочной модели;

- по результатам исследований разработать «Методику подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра».

Научная новизна работы. Сформулированы правила приготовления и использования калибровочных образцов сухих молочных продуктов для калибровочных мероприятий БИК-анализа в производственных и испытательных лабораториях.

Установлено, что качественный состав образцов калибровочной группы влияет на характеристики калибровочной зависимости гораздо больше, чем количественный. Показано негативное влияние использования искусственных компонентов при изготовлении калибровочных образцов на характеристики калибровочных зависимостей.

Основопологающей идеей работы стало выдвижение гипотезы об эффективности подбора исходных образцов для приготовления калибровочных по результатам их оценки стартовой калибровкой. Это позволило вести поиск нового подхода при формировании калибровочных групп по принципу соблюдения однородности спектральных свойств образцов. Эксперименты подтвердили гипотезу об эффективности подбора приготовленных образцов в состав калибровочной группы по физико-химическим характеристикам, что позволило разработать методику подготовки групп калибровочных образцов для построения калибровочных зависимостей в БИК-спектрометрии.

Практическая значимость работы. Систематизированы и обобщены теоретические и экспериментальные материалы по определению рациональных подходов к подготовке и использованию образцов для калибровочных мероприятий в БИК-анализе.

В рамках разработанной «Методики подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра» предложен оптимальный алгоритм проведения калибровочных мероприятий для сухих молочных продуктов в целях увеличения точности контроля, осуществляемого БИК-анализаторами производственных и независимых испытательных лабораторий. Созданы предпосылки к сокращению и оптимизации трудозатрат при получении достоверных калибровочных зависимостей.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на конференции-конкурсе научно-инновационных работ молодых ученых и специалистов Отделения «Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии за 2007 и 2008 г, ГНУ ВНИИМП Россельхозакадемии, г. Москва; конференции «Современные технологии создания пищевых продуктов в рамках требований государственной политики в области здорового питания» 2009 г, ГНУ НИИММП Россельхозакадемии, г. Волгоград; юбилейной конференции «Научно практические аспекты совершенствования качества продуктов детского и геродиетического питания» 2009 г, НИИДП, г. Истра; международной научно-практической конференции «Инновационные

пути в разработке ресурсосберегающих технологий производства и переработки сельскохозяйственной продукции» 2010 г, ГНУ НИИММП Россельхозакадемии, г. Волгоград; 4-ой конференции молодых ученых и специалистов «Научно-инновационные технологии как основа продовольственной безопасности Российской Федерации» 2010 г., ГНУ ГосНИИХП Россельхозакадемии, г. Москва.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты работы по определению правил подготовки и использования калибровочных образцов сухих молочных продуктов по физико-химическим показателям для проведения калибровочных мероприятий.

Механизм формирования калибровочной группы сухих молочных продуктов без внесения искусственных и посторонних компонентов.

Результаты работы по формированию алгоритма проведения калибровочных мероприятий для сухих молочных продуктов.

Результаты работы по изучению влияния использования искусственных компонентов в рецептуре калибровочных образцов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе одна в изданиях рекомендуемых ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы и 2 приложений, содержит 30 рисунков, 18 таблиц. Список литературы включает 156 источников. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста.

Содержание работы

Во введении обоснованы актуальность, указана научная новизна и практическая значимость работы. На основании литературных данных сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе рассмотрены история развития и совершенствования БИК-анализа. Изложены основы ИК-анализа ближней области спектра, в том числе как критерия использования искусственных компонентов для приготовления калибровочных образцов заданного физико-химического состава.

Рассмотрены основные элементы реализации БИК-анализа в системе контроля качества молочной продукции и применения образцов молочных продуктов для проведения калибровочных мероприятий ИК-анализаторов ближней области спектра, а так же некоторые важные особенности сложившейся практики в построении калибровочных зависимостей.

Во второй главе изложены методы исследований, представлена схема проведения исследований (рис. 1).



Рис. 1 Схема экспериментальных исследований

Объекты исследования. Объектами исследований являлись:

- образцы продуктов сухих молочных (СОМ, СЦМ, ССО, СС) («Технический регламент на молоко и молочную продукцию» №88-ФЗ от 12 июня 2008 г.);

- калибровочные образцы продуктов сухих молочных, приготовленных с применением искусственных компонентов (лактоза химически чистая, казеинат натрия ГУ49721-85);

- калибровочные образцы продуктов сухих молочных, приготовленных без применения искусственных компонентов;

- калибровки на продукты молочные сухие;

- массив данных арбитражных анализов калибровочных образцов;

- массивы данных перекрестной проверки калибровок;

- массивы данных проверки калибровок по тестовой группе образцов (группа образцов, фиксированная по составу и численности, используемая для сравнения калибровок с помощью показателей R^2 и СМОПТГ).

Методы исследования. Физико-химические испытания проводились с применением стандартизованных методик выполнения измерений:

- определение массовой доли жира проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 29247-91;

- массовой доли белка - в соответствии с требованиями ГОСТ 30648.2-99;

- определение массовой доли лактозы - в соответствии с требованиями ГОСТ 23621-79;

- определение массовой доли влаги - в соответствии с требованиями ГОСТ 29246-91.

Спектральные исследования сухих молочных продуктов были проведены с помощью модуля интегрирующей сферы ИК-анализатора МРА немецкой фирмы Bruker (рис. 2) и программного приложения Opus Lab пакета OPUS 6.5. и 6.0. Исследования проводили в диапазоне длин волн 12500 – 4000 см^{-1} (800 – 2400 нм), относящемуся к ближней области инфракрасного спектра (БИК-диапазон, NIR – англ.). Калибровочные зависимости строили в программном приложении Quant 2 пакета Opus 6.5. и 6.0.

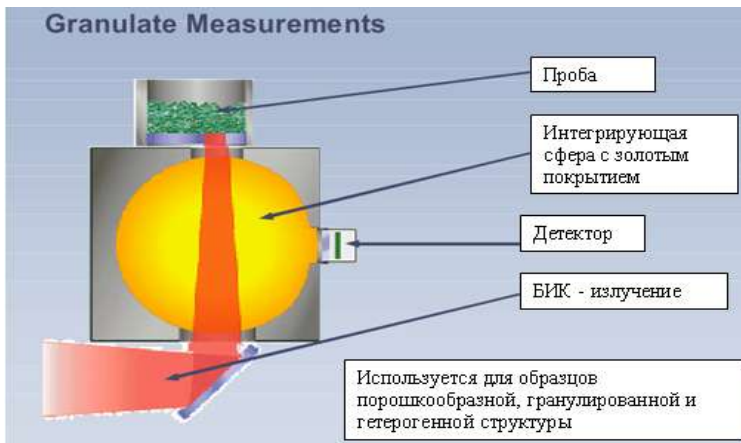


Рис. 2 Схема работы модуля интегрирующей сферы Фурье БИК-анализатора МРА Bruker

Все результаты физико-химических испытаний получены путем определения среднего арифметического результатами двух параллельных измерений. При проведении спектрального анализа результат рассчитывался как среднее арифметическое между результатами трех параллельных измерений.

Математическая обработка данных производилась с помощью программ Microsoft Excel и приложения Quant 2 программного пакета Opus 6.5.

В третьей главе изложены основные результаты экспериментальных исследований, обосновывающие возможность разработки «Методики подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра».

Для выявления наиболее эффективных алгоритмов построения калибровочных групп было построено несколько экспериментальных калибровочных зависимостей (табл. 1).

Таблица 1

Перечень экспериментальных калибровочных зависимостей

Количество образцов в калибровке	Калибровка			
	с формированием	без формирования	с формированием	
	калибровочной группы приготовленными образцами		калибровочной группы искусственными образцами, приготовленными с добавлением	
			химически чистой лактозы	казеината натрия
26	-	+	-	-
52	-	+	-	-
74	+	+	-	-
100	+	+	-	-
125	+	+	-	-
154	+	+	+	+

На основе гипотезы об эффективности подбора исходных образцов для приготовления калибровочных по результатам оценки стартовой калибровки и литературных данных, предложена последовательность формирования калибровочной группы по результатам перекрестной проверки и по тестовой группе образцов (рис. 3).



Рис. 3 Алгоритм формирования калибровочной группы образцов

Приготовление образцов при формировании калибровочной группы осуществляли с учетом необходимости полного и равномерного заполнения калибровочных диапазонов, сохранения на прежнем уровне или повышения характеристик калибровки (по перекрестной проверке и по тестовой группе образцов). Общий алгоритм приготовления калибровочных образцов показан на рис. 4.

Калибровочный диапазон по м.д. жира был заполнен от 0 до 25.0 %, по м.д. белка от 10.0 % до 32.28 %, по м.д. лактозы от 37.12 % до 68.67 %, по м.д. сухих веществ от 96,74 до 97,54 %.

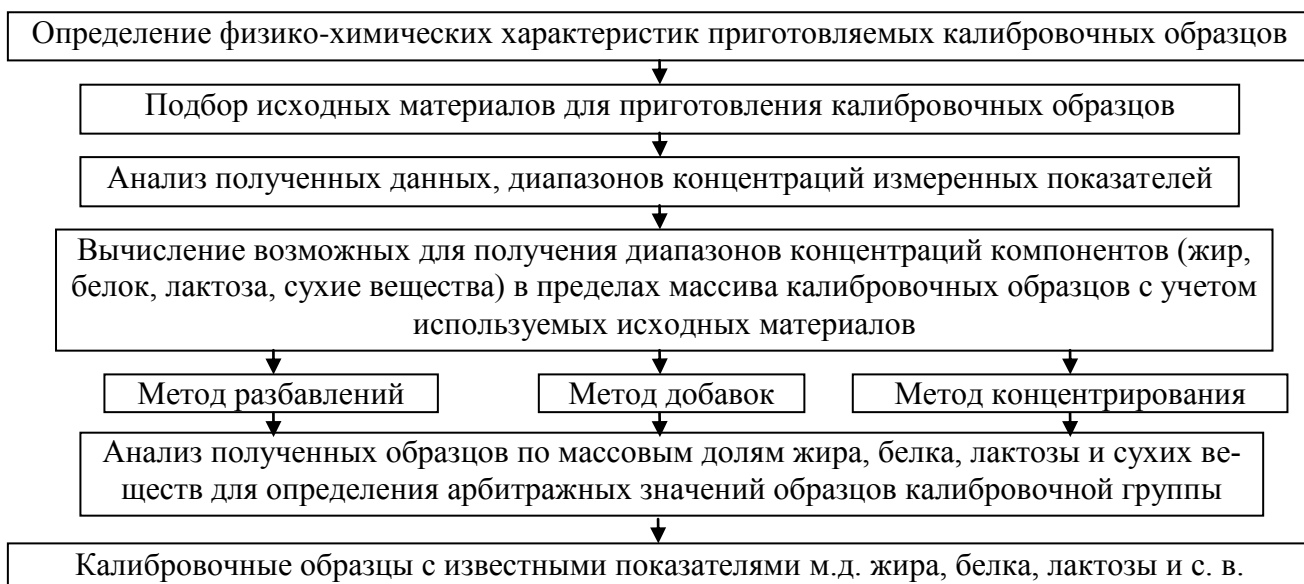


Рис. 4 Общий алгоритм приготовления калибровочных образцов

Расчет рецептуры приготовления калибровочных образцов, состоящих из двух исходных, производился по следующим уравнениям:

$$y = \frac{|a - c| \times 100\%}{|a - b|} \quad (1); \quad x = \frac{|c - b| \times 100\%}{|a - b|}, \quad (2)$$

, где a – массовая доля компонента в первом исходном образце, %; b – массовая доля компонента во втором исходном образце, %; c – массовая доля изучаемого компонента в приготавливаемом образце, %; x и y – концентрации смешиваемых исходных образцов в процентах. Подбор навесок для смешивания производился с точностью до 0,001 г.

Для разработки методики подготовки групп калибровочных образцов по физико-химическим показателям при построении калибровочных зависимостей в БИК-спектрометрии были проведены исследования построенных калибровок (табл. 1) по массовым долям жира, белка, лактозы и сухих веществ. Построение каждой из калибровочных зависимостей состояло из математического анализа данных арбитражного анализа показателей качества к соответствующим спектрам образцов и завершалось процедурой оптимизации (поиск наилучшей калибровки через подбор анализируемых областей спектров и математических моделей их обработки). Работы с ошибочными спектрами, поиск и удаление образцов с экстремальными свойствами и дополнительные оптимизации не проводились, чтобы обеспечить корректность

сравнения характеристик калибровок. Формирование калибровочных групп приготовленными калибровочными образцами привело к улучшению характеристик калибровочных зависимостей по R^2 и СМОПП перекрестной проверки (рис. 5, рис. 6).

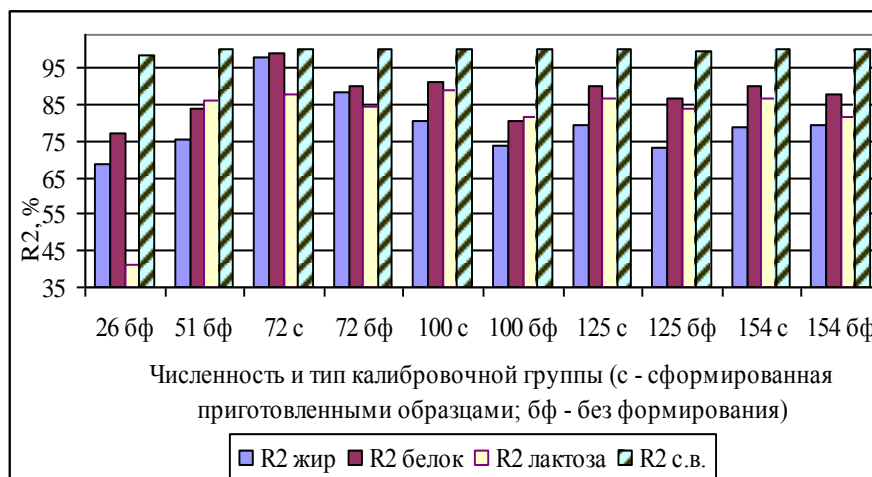


Рис. 5. Зависимость величины R^2 перекрестной проверки от качественного и количественного состава образцов

Калибровочные группы из 26 и 51 образцов имели низкие результаты оценок по всем типам проверок и малую достоверность полученных данных. Однако, уже для калибровки из 72 образцов, в составе которой 46 случайно подобранных калибровочных образцов заменены на приготовленные, результаты перекрестной проверки были значительно лучше. У калибровки, состоящей из 72 образцов, полученной простым подбором образцов в состав калибровочной группы, характеристики улучшились незначительно (рис. 6).

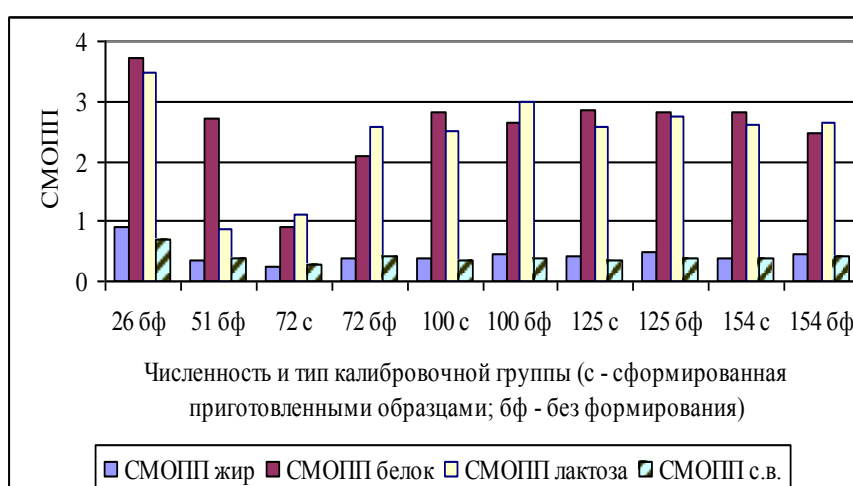


Рис. 6. Зависимость СМОПП величины перекрестной проверки от качественного и количественного состава образцов

В то же время полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение численности калибровочной группы не улучшает характеристики калибровочной зависимости. Закономерность была справедлива для всех ис-

следованных калибровочных зависимостей, начиная с 72 образцов в группе. Увеличение численности калибровочной группы вело к разбалансированности калибровок, их характеристики снижались или оставались на прежнем уровне, но не росли (рис. 5).

При определении эффективности формирования калибровочной группы приготовленными образцами использование данных перекрестной проверки было недостаточным, поэтому была проведена проверка по тестовой группе из 22 образцов.

Преимущество калибровок с применением приготовленных образцов так же видно и по данным проверки по тестовой группе (рис.7, рис. 8). Вместе с тем, оценка по тестовой группе подтвердила ухудшение характеристик калибровочной модели при увеличении численности калибровочной группы до 100, 125 и 154 образцов.

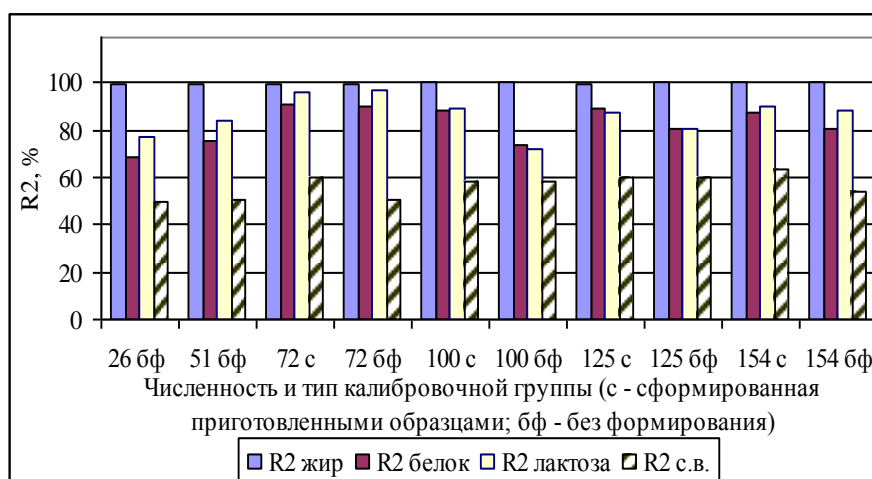


Рис. 7. Зависимость величины R^2 проверки по тестовой группе образцов от качественного и количественного состава образцов

Для всех сформированных калибровочных групп величина R^2 больше в среднем на 4,6 %, величина ошибки СМОПТГ меньше по сравнению с калибровочной группой той же численности в среднем на 0,254, полученной без приготовленных калибровочных образцов (рис.7, рис. 8). Это говорит о том, что в каждой паре калибровочных зависимостей с одинаковой численностью калибровочных групп лучшей была та, где применялось формирование группы приготовленными образцами.

Важно отметить, что без формирования калибровочных групп приготовленными образцами калибровочные диапазоны невозможно было заполнить полностью.

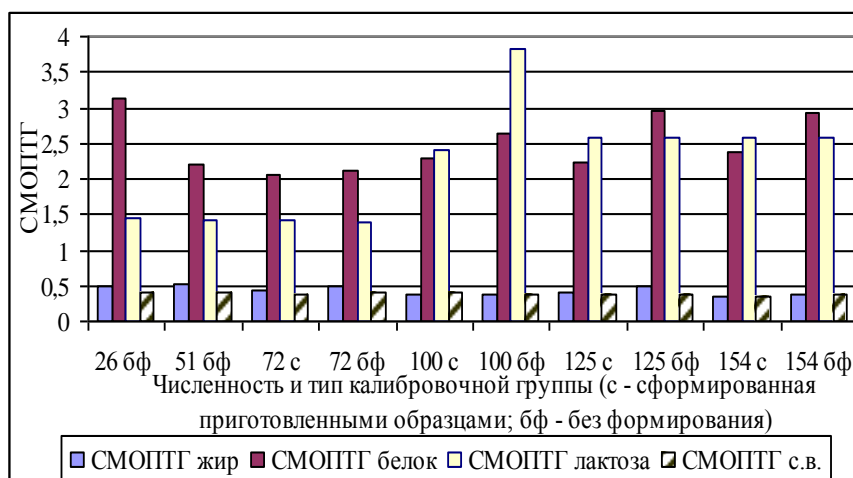


Рис. 8. Зависимость величины СМОПТГ проверки по тестовой группе образцов от качественного и количественного состава образцов

Рассмотрение зависимости показателей R^2 и СМОПТГ (рис.5, рис. 6) перекрестной проверки, R^2 и СМОПТГ проверки по тестовой группе образцов от качественного и количественного состава образцов (рис.7, рис. 8) показывает, что при возрастании численности калибровочной группы и снижении доли приготовленных образцов в калибровке, ее точность падает. Формирование калибровочной группы приготовленными образцами повышает характеристики калибровочной зависимости.

В целом, стабильность показателей каждой из типов проверок для калибровок по м.д. жира показывает, что для этого показателя формирование калибровочной группы практически не имеет значения. Точность всех калибровок для данного показателя почти равнозначна

Полученные результаты показывают необходимость формирования калибровочных групп сухих молочных продуктов приготовленными образцами в диапазоне от 72 до 154 образцов. В диапазоне менее 72 или более 154 образцов формирование калибровочной группы с наибольшей вероятностью будет эффективным при использовании не менее 60 % приготовленных образцов от общей численности калибровочной группы.

Показатели перекрестной проверки не смогли оценить калибровочные зависимости в достаточной мере. Оценка эффективности формирования ка-

калибровочных групп молочных продуктов по физико-химическим показателям должна проводиться в обязательном порядке при помощи перекрестной проверки и проверки по тестовой группе образцов одновременно. Помимо применения двух описанных систем оценки, весьма полезным оказалось сравнение распределения основных массивов калибровочных точек по рабочему диапазону разных калибровочных зависимостей (рис. 9). Калибровочные зависимости, имеющие равномерное распределение калибровочных точек по рабочему диапазону без скученности, больших разреженных промежутков и выбросов, с большой долей вероятности будут иметь лучшие характеристики.



Рис. 9 Калибровочная зависимость для определения м.д. белка в продуктах сухих молочных, построенная с применением приготовленных калибровочных образцов

Увеличение численности калибровочной группы не приводит к улучшению характеристик калибровочных зависимостей. Целесообразно формировать калибровочную группу приготовленными образцами на 60 – 70 % от ее общей численности.

Для исследования влияния искусственных компонентов на работу калибровочных зависимостей было приготовлено несколько образцов методом сухого смешивания, в которых в качестве данных компонентов использовались казеинат натрия и химически чистая лактоза (табл. 2). В образцах с 1 по 9-й последовательно увеличивали м.д. лактозы, используя химически чистую лактозу. В образцах с 11 по 19 последовательно увеличивали м.д. белка, используя казеинат натрия.

Таблица 2

Значения показателей м.д. жира, белка, лактозы и сухих веществ в искусственных образцах, полученные арбитражным методом

№ образцов	м.д. жира, %	м.д. белка, %	м.д. лактозы, %	м.д. с.в., %	содержание искусственного компонента, %
1	0.69	31.10	51.42	94.90	1.50
2	0.68	30.63	52.13	94.97	3,00
3	0.67	30.16	52.85	95.05	4.50
4	0.66	29.68	53.58	95.13	6,00
5	0.65	29.21	54.30	95.21	7.50
6	0.64	28.73	55.03	95.29	9,00
7	0.63	28.26	55.75	95.36	10.50
8	0.62	27.79	56.48	95.44	12,00
9	0.61	27.32	57.20	95.52	13.50
11	0.01	34.35	51.26	95.0	2,00
12	0.03	35.25	49.33	94.98	4,00
13	0.04	36.14	48.39	94.96	6,00
14	0.06	37.03	47.45	94.94	8,00
15	0.07	37.92	46.52	94.92	10,00
16	0.08	38.81	45.58	94.90	12,00
17	0.09	39.70	44.64	94.88	14,00
18	0.11	40.59	43.70	94.85	16,00
19	0.13	41.48	42.76	94.83	18,00

Отклонения значений показателей качества, полученных спектральным анализом, от арбитражных данных отображены на рис. 10 и 11.

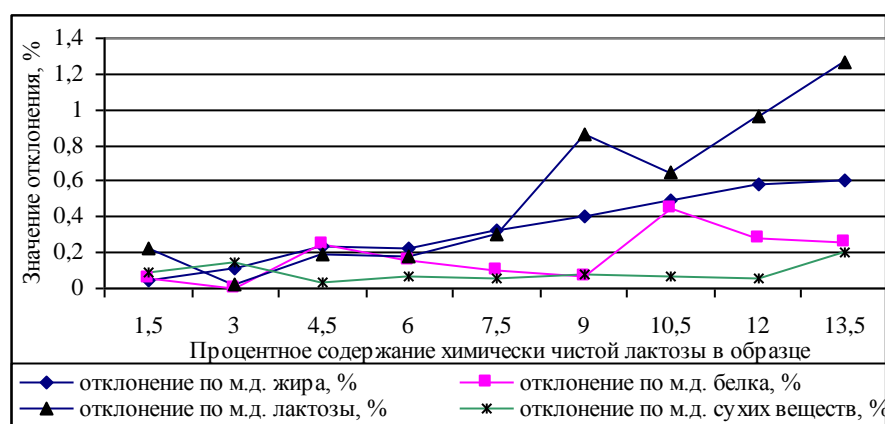


Рис. 10 Зависимость отклонений результатов спектрального анализа искусственных образцов по м.д. жира, белка, лактозы и с.в. от процентного содержания добавленной химически чистой лактозы в образце (образцы 1 – 9)

Полученные результаты показали увеличение абсолютной погрешности результатов измерений при увеличении процентного содержания искусственного компонента в образце при измерении на БИК-анализаторе (рис.10). Для образцов с добавлением казеината натрия данная тенденция выглядит слабой (рис. 11).

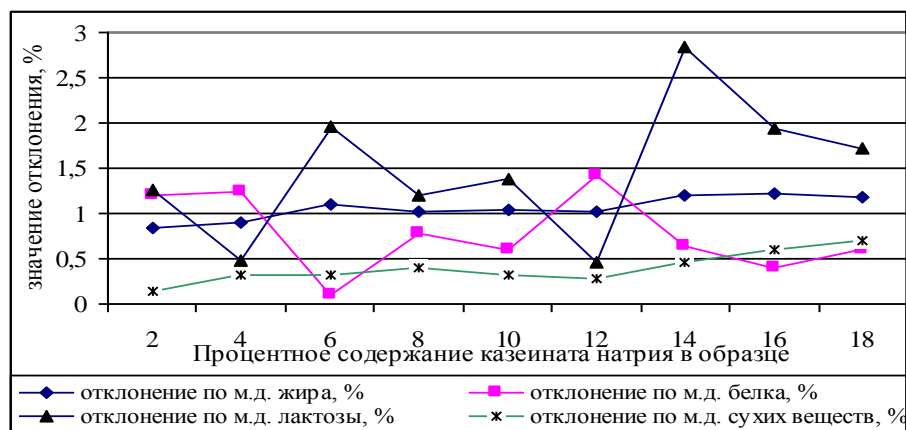


Рис. 11 Зависимость отклонений результатов спектрального анализа искусственных образцов по м.д. жира, белка, лактозы и с.в. от процентного содержания добавленного казеината натрия в образце (образцы 11 – 19)

Однако, если проследить за изменением меры спектрального подобия (МСП) для образцов 11 – 19 (рис. 12), то выяснится что она имеет растущую тенденцию для каждого калибруемого показателя. Это означает, что мера интерполяции в работе калибровочной модели увеличивается от одного образца к другому по мере возрастания процентного содержания казеината натрия.

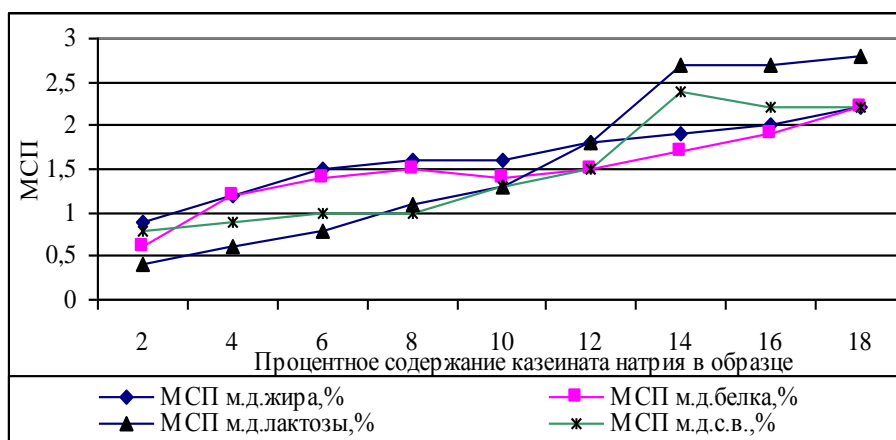


Рис. 12 Зависимость показателя МСП для образцов 11 – 19 по м.д. жира, белка, лактозы и с. в. от процентного содержания добавленного казеината натрия в образце

МСП образцов 1 – 9 так же имеет тенденцию к росту (рис.13). От 4-го к 9-го образца тенденция роста МСП очевидна, что говорит об ухудшении достоверности данных от одного образца к другому, по мере возрастания массовой доли химически чистой лактозы.

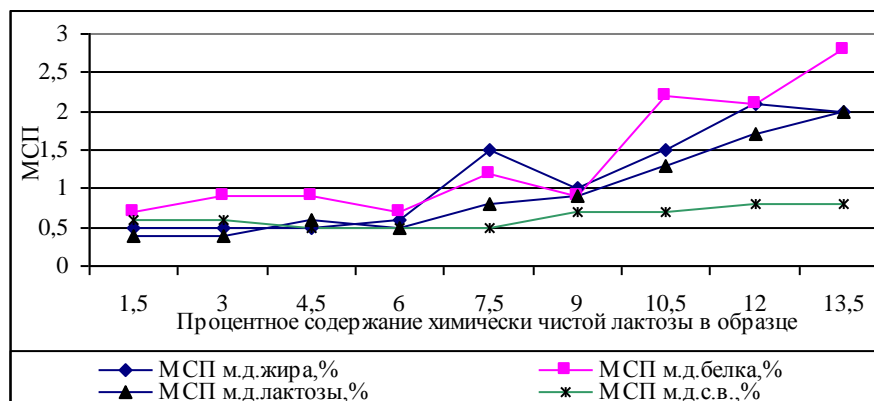


Рис. 13 Зависимость показателя МСП для образцов 1 – 9 по м.д. жира, белка, лактозы и с.в. от процентного содержания добавленной химически чистой лактозы в образце

Проведенные исследования показали необходимость подбора образцов в состав калибровочной группы по однородности спектральных характеристик. Необходим тщательный анализ каждого из образцов, включаемых в калибровочную группу, так как совокупность образцов готовой калибровочной группы определяет точность и воспроизводимость спектрального анализа.

К основным факторам, снижающим точность спектрального анализа, относятся недостаточная пробоподготовка образца, грубое нарушение правил снятия спектров, несвоевременное снятие фона.

Данные исследований показали, что ошибочные спектры легко обнаружить при оценке калибровочной группы. Однако, гораздо чаще ошибки спектров или арбитражных данных получаются небольшими, но многочисленными. По результатам редактирования калибровок было выяснено, что ошибочные спектры серьезно влияют на результат спектрального анализа. Наилучших результатов удалось достигнуть при редактировании калибровки с удалением ошибочных спектров с помощью перекрестной проверки (рис.14).

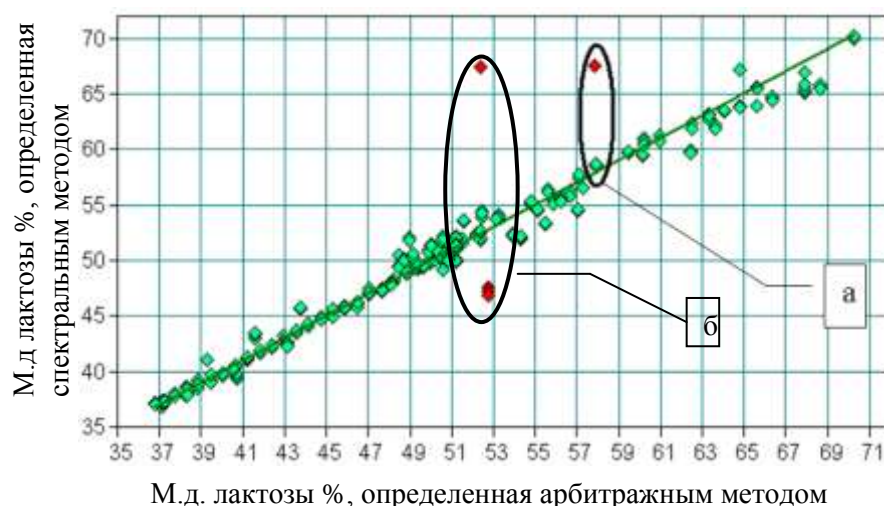


Рис. 14 Результаты перекрестной проверки калибровки для определения массовой доли лактозы в сухом молоке (группы образцов а и б явно выделяются из группы из-за ошибки при получении спектров)

Далее редактирование калибровки продолжают удалением некоторых образцов, имеющих экстремальные спектральные свойства (рис. 15). При этом необходимо следить, чтобы показатели проверок по тестовой группе образцов и перекрестной не ухудшались, а сложность калибровочной модели не повышалась. В данной ситуации усложнение калибровочной модели говорит об ухудшении ее достоверности.

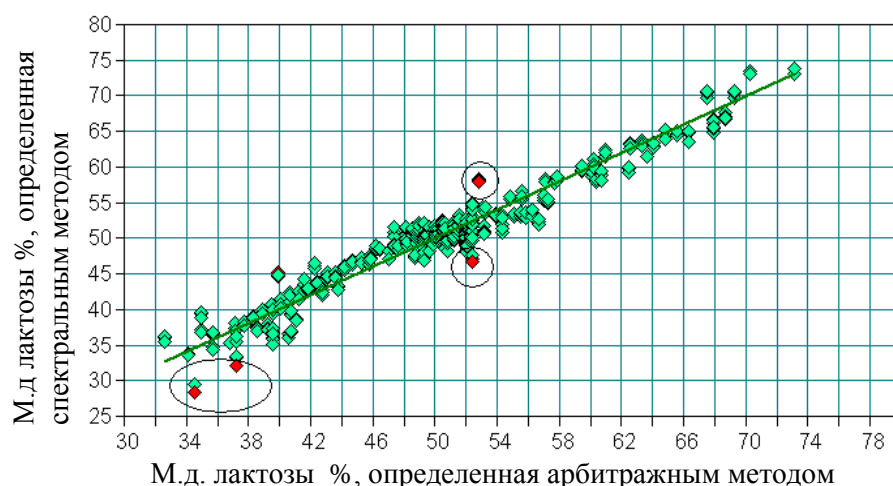


Рис. 15 Результаты перекрестной проверки калибровочной зависимости при определении массовой доли лактозы в сухом молоке

В заключении стоит отметить, что использование БИК-анализа по сравнению со стандартными методами при проведении испытаний молочной продукции по физико-химическим показателям более перспективно. Ско-

рость проведения испытаний составляет всего несколько минут, число определяемых показателей зависит только от количества используемых калибровок, затраты трудовых и материальных средств не высоки. При использовании стандартизованных методов затраты рабочего времени на анализ одного образца сухого молока по показателям массовой доли жира, белка, лактозы и сухих веществ составят около 4 человеко-часов с учетом выдержек и необходимых перерывов. При использовании спектрального анализа за такое же время можно проанализировать 50 и более образцов. При этом спектральный анализ является экологичным, не требует использования химических реактивов и сложной пробоподготовки исследуемого образца.

Чем больше образцов анализируется спектральным методом, тем ниже его себестоимость. По нашим расчетам, при анализе 250 образцов сухих молочных продуктов в сутки себестоимость одного анализа составит 14, 81 руб. Экономический эффект от самостоятельного получения калибровочных образцов и проведения калибровочных мероприятий согласно разработанной «Методики подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра» составляет 109300 руб. (для сухих молочных продуктов по показателям м.д. жира, белка, лактозы и сухих веществ).

По результатам проведенных работ были установлены закономерности влияния качественного и количественного состава калибровочной группы на эффективность калибровочной модели; показано негативное влияние искусственных компонентов на результаты калибровочных мероприятий. Гипотеза о возможности формирования калибровочных групп приготовленными образцами получила подтверждение, что позволило по результатам комплекса исследований формирования калибровочных групп приготовленными и искусственными образцами разработать «Методику подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра».

Выводы и основные результаты работы:

1. Комплекс проведенных исследований позволил установить алгоритм приготовления калибровочных образцов.

2. Подбор приготовленных образцов в состав калибровочных групп значительно улучшил характеристики калибровок, позволил достичь максимальной равномерности заполнения калибровочных диапазонов.

3. Было выявлено, что эффективный подбор в состав калибровочной группы приготовленных образцов важнее увеличения общей численности составляющих ее образцов, а так же в значительной мере определяет характеристики калибровки. Увеличение численности калибровочной группы случайно подобранными образцами не приводит к улучшению характеристик калибровочных зависимостей.

3. Полученные результаты показывают необходимость формирования калибровочных групп сухих молочных продуктов приготовленными образцами в диапазоне от 72 до 154 образцов.

4. Выявлена возможность подбора приготовленных образцов в состав калибровочной группы по итогам работы стартовой калибровки из 14 - 15 образцов.

5. Систему оценки калибровочных зависимостей целесообразно проводить при совместном применении проверки как по тестовой группе образцов, так и по перекрестной с использованием анализа заполненности калибровочных диапазонов.

6. Изучение использования искусственных компонентов при приготовлении калибровочных образцов показало их негативное влияние на определение м.д. лактозы и белка. Необходим тщательный подбор образцов, входящих в состав калибровочных групп, в том числе и по однородности спектральных характеристик. Для этой цели предложено использовать уровень показателя меры спектрального подобия (МСП), составляющий до 2,5 относительных единиц.

7. Разработана «Методика подготовки групп калибровочных образцов сухих молочных продуктов для ИК-спектроскопии ближней области спектра».

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Денисович Е.Ю., Методы определения осмотического давления/ Денисович Е.Ю., Чигасов А.И, Юрова Е.А// Молочая промышленность. – 2009. - N 1. - с. 52-53.

2. Полякова О.С., Современные высокоэффективные методы исследования показателей качества молока и молочных продуктов с применением ИК-Фурье спектроскопии/ Полякова О.С., Чигасов А.И., Юрова Е.А.// Сб. докладов «Конференция-конкурс научно-инновационных работ молодых ученых и специалистов Отделения Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии за 2007 год, -М.; Полиграф. - 2007. - с. 103-108.

3. Чигасов А.И., Влияние физико-химических показателей на осмотическое давление молока и молочных продуктов/Чигасов А.И., Юрова Е.А.// Сб. докладов «Конференция-конкурс научно-инновационных работ молодых ученых и специалистов Отделения Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии за 2008 год, -М.; Полиграф. - 2008, - с. 139-143.

4. Чигасов А.И., Подготовка стандартных образцов для совершенствования производственного и лабораторного контроля показателей качества молока и молочных продуктов с применением метода ИК-спектрометрии/ Чигасов А.И., Юрова Е.А.// Сб. научных трудов юбилейной конференции «Научно практические аспекты совершенствования качества продуктов детского и геродиетического питания», Истра, НИИДП, - 2009. - т. 2, - с. 139-142.

5. Чигасов А.И., Применение стандартных образцов молока для совершенствования лабораторного и производственного контроля/ Материалы 3-ей конференции молодых ученых и специалистов институтов Отделения Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции Россельхозакадемии «Обеспечение качества и безопасности продукции агропромышленного

комплекса в современных социально-экономических условиях» за 2009 год. - М.; Полиграф. - 2009. - с. 248-251.

6. Чигасов А.И., Возможности применения БИК-спектроскопии для анализа показателей качества и безопасности молочных продуктов/ Чигасов А.И., Юрова Е.А.// Сб. научных трудов 4-ой международной конференции «Новейшие направления развития аграрной науки в работах молодых ученых» 22-23 апреля, Новосибирск. - 2010. – с. 111-116.

7. Чигасов А.И., Применение современного метода подготовки молочных продуктов для ИК-спектрометрии ближней области спектра на основе моделирования молочной матрицы/ Чигасов А.И.// Материалы международной научно-практической конференции «Инновационные пути в разработке ресурсосберегающих технологий производства и переработки сельскохозяйственной продукции» 17-18 июня, Волгоград: ИУНЛ ВолгНТУ. – 2010. - т. 2. - с. 235-240.

8. Юрова Е.А., Определение эффективности пробоподготовки для измерения показателей качества молочных продуктов с использованием экспресс-анализатора, выявление критически влияющих факторов на результаты измерений/ Юрова Е.А., Чигасов А.И.// Сб. трудов молодых ученых и специалистов конференции-конкурса «Эстафета поколений» к 80-летию ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии. -М.: ГНУ ВНИМИ. - 2010. –с. 39-40.

9. Юрова Е.А., Разработка метода формирования групп калибровочных образцов на основе моделирования молочной матрицы для БИК-спектроскопии/ Юрова Е.А., Чигасов А.И.// Материалы 4-ой конференции молодых ученых и специалистов Отделения «Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии «Научно-инновационные технологии как основа продовольственной безопасности Российской Федерации» 9 декабря 2010 г. -М.:ГОСНИИХП. – 2010. – с. 229-230.

10. Юрова Е.А., Разработка современного высокоэффективного метода подготовки стандартных образцов молока и молочных продуктов/ Юрова

Е.А., Чигасов А.И.// «Научное обеспечение молочной промышленности». Сборник научных трудов. -М.:ГНУ ВНИМИ. – 2009. - с. 43-48.

11. Харитонов В.Д., Зависимость эффективного подбора стандартных (калибровочных) образцов от количественного состава калибровочной группы/ Харитонов В.Д., Чигасов А.И.// // «Научное обеспечение молочной промышленности». Сб. научных трудов. -М.:ГНУ ВНИМИ. – 2009. - с. 239-244.

12. Харитонов В.Д., Спектральный анализ в ближней области инфракрасного спектра / Харитонов В.Д., Чигасов А.И, Юрова Е.А// Молочная промышленность. – 2012. - N 2. - с. 34-38.

Список сокращений и определений, приведенных в работе:

СОМ – сухое обезжиренное молоко.

СЦМ – сухое цельное молоко.

ССО – сыворотка сухая обезжиренная.

СС – сливки сухие.

Искусственные образцы – образцы, приготовленные с добавлением химически чистой лактозы и казеината натрия (искусственные компоненты, использовавшиеся в данной работе).

Приготовленные калибровочные образцы – образцы с заданными значениями изучаемых физико-химических показателей, приготовленные с применением исходных образцов.

Исходные образцы – образцы СОМ, СЦМ, ССО и СС, имеющие измеренные изучаемые показатели качества. Используются для приготовления калибровочных образцов с заданными физико-химическими характеристиками.

Калибровочная зависимость (калибровочная модель) – это зависимость между данными, полученными спектральным и физико-химическим методами анализа исследуемых образцов, позволяющая математически выразить через данные спектрального анализа искомые физико-химические значения.

Оптимизация – математический поиск калибровочной модели с наилучшими характеристиками. Первую оптимизацию прделывают с пол-

ным массивом всех собранных данных (спектральных и физико-химических), последующие после коррекции или удаления тех или иных данных.

м.д. – массовая доля.

МСП – мера спектрального подобия спектра измеряемого образца или группы спектров по отношению к группе спектров калибровочной группы.

R^2 – коэффициент корреляции.

СМОПТГ – случайная математическая ошибка проверки по тестовой группе образцов.

СМОПП – случайная математическая ошибка перекрестной проверки.

Стартовая калибровка – калибровочная зависимость, выполняющая вспомогательную роль при построении основной калибровки. Служит для подбора исходных или калибровочных образцов в состав основной калибровочной группы. Состоит из 14-15 образцов, наиболее близких по свойствам к массиву образцов, которые планируется исследовать с помощью основной калибровки.

Перекрестная проверка – это математический механизм выявления наилучшей калибровочной модели, который заключается в поочередном присвоении каждому калибровочному образцу значения, соответствующему результату работы калибровки для этого образца, построенной по калибровочной группе без этого образца.

Проверка по тестовой группе образцов - математический механизм выявления наилучшей калибровочной модели, который заключается в проведении сравнительного анализа между данными спектрального и арбитражного анализа для определенной группы образцов фиксированной по составу и численности. Лучшей считается модель, где образцы тестовой группы имеют наименьшую разницу между результатами арбитражного и спектрального анализа.