

УДК 543.27+543.068.8+543.061:637.06

Калініченко А.О., асист.; Арсеньєва Л.Ю., д.т.н., проф.

МАС-ЧУТЛИВИЙ СЕНСОРНИЙ МАСИВ ТА МЕТОД РЕГРЕСІЇ НА ЛАТЕНТНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ЕКСПРЕС-ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ КІЛЬКОСТІ МІКРООРГАНІЗМІВ КОВБАС

Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська 68, Київ, Україна, 01601; e-mail: asya.kalini4enko@gmail.com

Визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів (показника КМАФАнМ, КУО/г) ковбасних виробів за стандартом є тривалим (понад 72 год.), трудомістким та суб'єктивним аналізом, що потребує багатоетапної підготовки проби та поживного середовища [1]. Нові підходи до розроблення моделей прогнозування мікробіологічного псування м'ясних та ковбасних виробів ставлять за мету прискорення визначення кількості мікроорганізмів псування або патогенів харчового походження за рахунок вимірювання оптичної густини, імпедансу та провідності, біолоюмінесценції, ферментативної активності, кількості летких сполук [2]. Найчастіше з псуванням м'ясних продуктів та погіршенням органолептичних властивостей асоціюють метаболізм вільних амінокислот псевдомонадами та відповідно збільшення концентрації аміаку, що активізує утворення інших продуктів метаболізму амінокислот – амінів, індолу, скатола та сульфідів, що призводить до появи характерного неприємного запаху та збільшення значення рН. Запахи, що утворюються під час мікробіологічного псування м'ясних продуктів описують як слабкий молочний, або жирний, сирний за 10^7 КУО/г, збільшення вмісту мікроорганізмів та вичерпання запасів глюкози, та інших низькомолекулярних сполук призводить до появи більш характерних запахів, а саме нудотно-солодкого запаху розпаду біля 10^8 КУО/г, гнильного за 10^9 КУО/г [2]. Саме дві останні стадії розмноження бактерій розпізнаються та описуються споживачем як безсумнівно органолептичне псування, однак такі значення мікробіологічного показника далеко за межами норм стандарту (не більше ніж $1,0 \times 10^3$ КУО/г).

Активно використовують хімічні сенсорні системи для скринінгу газової фази з метою встановлення ідентичності та відмінностей складу, кількісної оцінки вмісту груп або класів летких сполук, в т. ч. продукуючих мікроорганізмами під час псування харчових продуктів [3-7].

Відмінною характеристикою сенсорних систем типу електронний ніс є перехресна чутливість сенсорів до складових компонентів досліджуваних зразків, що дозволяє вилучити великий об'єм інформації про властивості об'єкта та особливості вимірювальної системи. Селективність аналізу електронного носа забезпечується багатоканальністю надходження інформації та застосуванням методів обробки багатовимірних даних. Отриманий багатовимірний відгук системи представляє собою характерний відбиток, або хімічний образ запаху зразка. Однак, простота підходу потребує дослідження структури даних та виділення інформативної складової, моделювання та оптимізації алгоритмів обробки багатовимірних даних.

На сьогодні в хемометриці найбільш популярним методом багатовимірного калібрування та прогнозування нових значень є метод проєкції на латентні структури (partial least squares regression, PLSR), на відміну від методу регресія на головні компоненти (PLS), здійснює одночасну декомпозицію матриць X (матриці предикторів) та Y (матриці відгуків, значень прогнозованого показника). Проєкції будуються таким чином, щоб максимізувати кореляцію X та Y рахунків, що дає змогу краще описати складні зв'язки, використовуючи меншу кількість головних компонентів [8]. За рахунок робастності та можливості наочної інтерпретації результатів алгоритм PLS є основою для багатьох методів калібру-

вання, що використовуються в хемометриці: SIMPLS, PMN, Ridge PLS, QPLS, GIF-PLS, тощо [9].

Таким чином, метою роботи є розроблення експрес-способу визначення загальної кількості мікроорганізмів варених ковбас (прогнозування показника КМАФАнМ) з використанням масиву мас-чутливих сенсорів в поєднанні з методом проєкції на латентні структури, що включає дослідження інформативності похідних параметрів з відгуків сенсорів, побудову та оптимізацію регресійних моделей.

Експериментальна частина

Готували стандартні зразки ковбасних виробів за рецептурою вареної ковбаси Лікарської вищого сорту. Моделювали мікробіологічне псування ковбас за температури 20 ± 1 °C протягом 4 діб. Вимірювали показник кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів (КМАФАнМ) [1] протягом зберігання зразків, а також контролювали відповідність фізико-хімічних та мікробіологічних показників ковбас вимогам стандартів. Загалом було аналізовано 36 зразків ковбасних виробів у трьох повторностях.

Формували мас-чутливий сенсорний масив з використанням кварцових резонаторів АТ-зрізу з основною частотою коливання 10 МГц з срібними електродами діаметром 5 мм (ВАТ «Г'єзо», Москва, РФ). Для створення покриттів сенсорів використовували розчини хроматографічних фаз в ацетоні та хлороформі, що характеризуються різною полярністю, стабільністю та селективністю по відношенню до летких маркерів м'ясних та соєвих продуктів: поліетиленгліколь себацінат (PEG seb – сенсор 1), поліетиленгліколь адипінат (PEG ad – сенсор 2), дициклогексано-18-краун-6 (DCG18k6 – сенсор 3), Triton X-100 (TX-100 – сенсор 4), поліетиленгліколь 2000 (PEG-2000 – сенсор 5), полідиетиленгліколь сукцинат (PDEG suc – сенсор 6), полівінілпіролідон (PVP – сенсор 7), виготовлені компанією Sigma-Aldrich Chemie GmbH (ТОВ «Алсі», Київ, Україна). Формували покриття сенсорів масою 10-20 мкг способом статичного випаровування каплі.

Експериментальні умови статичного парофазного аналізу ковбас з використанням електронного носа: проби масою $5,0 \pm 0,1$ г поміщували в пробовідбірники об'ємом 60 см^3 , індивідуальним шприцем відбирали 3 см^3 рівноважної газової фази (РГФ) та вводили в комірку детектування зі швидкістю $60 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Час вимірювання складав 60 с з інтервалом 1 с. Комірку детектування електронного носа очищували потоком осушеного повітря протягом 3 хв. до інжекції нової проби.

З вихідних статичних відгуків сенсорів вилучали похідні параметри та досліджували їх інформативність для прогнозування кількості метаболітів як індикаторів псування ковбас, а саме площі кривих одиничних сенсорів та осі абсциси часу їх обмежуючих (S_i , Гц \times с) та максимальні зміни частот коливання сенсорів за час вимірювання (ΔF_i^{max} , Гц). Параметр ΔF_i^{max} представляє максимальну ступінь реакції сенсора на пробу газової фази, в той час як S_i характеризує всю криву відгуку та відображає кінетичні аспекти адсорбції летких сполук на покритті сенсора (взаємодію летких сполук з плівкою сенсора та дифузію на поверхні). Відмінності у формі кривих відгуків містять інформацію про чутливість та селективність сенсорів до летких маркерів або груп летких сполук.

Регресійні моделі будували із використанням методу проєкції на латентні структури, що реалізовано в програмному забезпеченні The Unscrambler 10.4 software (CAMO Software AS., Oslo, Norway).

Результати та обговорення

Надмірність масиву даних електронного носа усувається за рахунок вилучення інформативних параметрів з вихідних відгуків сенсорів. Вибір оптимальних параметрів залежить від задачі аналізу, структури даних, а також від вибору методу обробки багатовимірних даних. За відсутності інформації про взаємозв'язок параметрів з необхідними властивостями об'єкта пошук оптимальних параметрів проводять експериментальним шляхом, ітераційно оптимізуючи алгоритми для кращого описання даних. Отже, з хімічних образів запахів ковбасних виробів, отриманих з використанням статичних відгуків мас-

чутливих сенсорів електронного носа вилучили похідні параметри:

- площі кривих одиничних сенсорів (S_i , Гц×с);

- максимальні зміни частот коливання за час вимірювання (ΔF_i^{\max} , Гц), які використовували для моделювання регресійних моделей для прогнозування загального мікробного числа ковбасних виробів.

Однією з умов успішного використання методу проєкції на латентні структури (PLS) є лінійність даних. Однак, Y (матриця відгуків, значень прогнозованого мікробіологічного показника КМАФАнМ) може бути лінійною функцією від комбінації декількох нелінійних змінних X (матриці предикторів, параметрів сенсорів), тому нелінійна структура даних матриці предикторів може не стати пробле-

мою під час побудови багатовимірної регресійної моделі.

Значення мікробіологічного показника розподілені асиметрично, тому застосовували логарифмічне перетворення вихідних даних для подальшого аналізу. Таким чином, під час побудови моделей використовували натуральний логарифм загального мікробного числа ковбас (\ln КМАФАнМ).

На першому етапі побудови регресійної моделі для прогнозування загального мікробного числа ковбас формували матрицю предикторів, які б суттєво корелювали з мікробіологічним показником, вилучали предиктори із значеннями коефіцієнтів кореляції нижче критичного значення коефіцієнта кореляції Пірсона для набору даних $r_{36, 0.05} = 0.33$ (табл. 1).

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів кореляції параметрів електронного носа з мікробіологічним показником КМАФАнМ ковбас

Параметри відгуків сенсорів	r	Параметри відгуків сенсорів	r
ΔF^{\max} PEGseb	-0.73	S PEGseb	-0.65
ΔF^{\max} PEGad	-0.67	S PEGad	-0.53
ΔF^{\max} DCG18k6	0.76	S DCG18k6	0.94
ΔF^{\max} TX-100	0.87	S TX-100	0.79
ΔF^{\max} PEG-2000	0.23	S PEG-2000	-0.67
ΔF^{\max} PDEGsuc	0.67	S PDEGsuc	-0.89
ΔF^{\max} PVP	-0.92	S PVP	-0.92

Таким чином, з матриці предикторів вилучили неінформативний параметр ΔF^{\max} PEG-2000. Найбільш сильно корелює з показником \ln КМАФАнМ параметри сенсорів з покриттями полівінілпіролідон, полідиетиленгліколь сукцинат та дициклогексано-18-краун-6, що проявляють високу чутливість до парів амінів та кислот [10], що продукуються мікроорганізмами під час псування ковбас. Потрібно зазначити, що одновимірний кореляційний аналіз є лише розвідувальним дослідженням, та результати можуть відрізнятися від взаємозв'язку X та Y змінних в просторі рахунків багатовимірної калібрувальної моделі.

Моделювали три регресійних моделі для порівняння інформативності X -матриць предикторів для прогнозування загального мікробного числа (Y):

- PLS1 з використанням семи параметрів S_i та шести ΔF_i^{\max} ;

- PLS2 з сімома параметрами S_i електронного носа;

- PLS3 з використанням шести параметрів ΔF_i^{\max} .

В багатовимірному регресійному аналізі завжди використовується надмірна кількість параметрів, що часто стає причиною побудови нестабільних моделей, непридатних для практичного застосування.

Важливо запропонувати оптимальну кількість предикторів, що містять інформацію про кількість продукуємих метаболітів, що в свою чергу має бути безпосередньо пов'язано із збільшенням загальної кількості мікроорганізмів протягом псування ковбас.

Матриці даних X та Y автошкалували ($1/Sdev$) для отримання одиничної дисперсії всіх змінних та уникнення домінуючого впливу на модель через порядок величини.

Об'єм навчальної вибірки для побудови PLSR моделей прогнозування \ln КМАФАнМ ковбасних виробів в.с. становив 24 зразка. Всі

калібрувальні моделі перевіряли за допомогою перехресної валідація з числом сегментів 12.

За результатами аналізу пояснюваль-ної дисперсії обрано кількість значущих головних компонент (ГК) або факторів для кожної моделі: PLS1 – 1 ГК (62%, 95%), PLS2 – 1 ГК (65%, 95%), PLS3 – 3 ГК (89%, 94%), де в дужках зазначені відсоток X та Y дисперсій. Перші компоненти описують найбільші зміни значень в Y, тому є найбільш інформативними. Зазначимо, що додавання надлишкових компонент покращує точність калібрувальних моделей PLS1 та PLS2, однак ГК2 описує тільки 1% варіації Y в обох випадках. Для майбутнього прогнозування більш важливим є отримання робастних моделей, що описують системні зміни в даних. Проблема збалансованого опису даних також розглядається в роботах А. Хоскюдссона, який запропонував концепцію моделювання –

H-принцип, згідно якого поліпшення точності моделювання спричиняє погіршення точності прогнозування [11].

Для обраної кількості ГК розраховуються значення регресійних коефіцієнтів (\hat{b}_0 та \hat{b}), що будуть використовуватися в рівнянні прогнозування показника ln КМАФАНМ:

$$\hat{y} = 1\hat{b}_0 + X\hat{b} \quad (1)$$

Регресійні коефіцієнти підсумовують взаємозв'язки між усіма предикторами X та відкликом Y, надають інформацію про вагомість вкладу кожної X-змінної в регресійну модель (табл. 2). У випадку PLS3 підсумовуються взаємозв'язки між предикторами та відкликом для трьох факторів разом. Зважені регресійні коефіцієнти (b) враховують ваги, що застосовувалися до предикторів, в даному випадку 1/SDev (автошкалування).

Таблиця 2. Значення зважених регресійних коефіцієнтів X-змінних PLS моделей прогнозування мікробіологічного псування ковбас

Параметри електронного носа	b	Параметри електронного носа	b
PLS1, Factor-1, b_0 : 13.2055			
ΔF^{\max} PEGseb	-0.0841	S PEGseb	-0.0850
ΔF^{\max} PEGad	-0.0725	S PEGad	-0.0663
ΔF^{\max} DCG18k6	0.0907	S DCG18k6	0.1173
ΔF^{\max} TX-100	0.1057	S TX-100	0.0947
ΔF^{\max} PDEGsuc	0.0851	S PEG-2000	-0.0808
ΔF^{\max} PVP	-0.1113	S PDEGsuc	-0.1096
		S PVP	-0.1160
PLS2, Factor-1, b_0 : 20.3403			
S PEGseb	-0.1509	S PEG-2000	-0.1434
S PEGad	-0.1177	S PDEGsuc	-0.1947
S DCG18k6	0.2082	S PVP	-0.2060
S TX-100	0.1682		
PLS3, Factor-3, b_0 : -1.7361			
ΔF^{\max} PEGseb	-0.1857	ΔF^{\max} TX-100	0.3002
ΔF^{\max} PEGad	0.2333	ΔF^{\max} PDEGsuc	0.3402
ΔF^{\max} DCG18k6	0.1611	ΔF^{\max} PVP	-0.3788

Найбільш вагомі коефіцієнти для всіх моделей є параметри сенсорів з покриттями дициклогексано-18-краун-6 та тритон X-100 (позитивна кореляція з показником ln КМАФАНМ), а також полівінілпіролідон та полідиетиленгліколь сукцинат (від'ємна кореляція з показником ln КМАФАНМ).

Зважені регресійні коефіцієнти PLS1 мають майже однаковий вплив на модель, PLS2 та PLS3 містять домінуючі предиктори, однак перерахунок моделей без менш значущих параметрів непотрібен.

Точність калібрування та крос-валідації прийнято характеризувати значеннями

середньоквадратичних помилок (RMSE cal та RMSE val). Відповідно, чим менше RMSE cal та RMSE val, тим точніше описуються дані. Крім того, якість калібрування та валідації характеризується квадратами коефіцієнтів кореляції R^2 cal та R^2 val, які розраховуються в масштабі від нуля до одиниці, де нуль вказує на відсутність кореляції, а одиниця відображає відмінну лінійну кореляцію.

На практиці регресійні моделі часто переоцінюють, точність опису калібрувальних даних буває значно краще, ніж точність прогнозування. Таким чином, точність моделювання (RMSE cal) та прогнозування (RMSEP) потрібно завжди розглядати разом.

Отримані прогностичні моделі оцінювали за тестовим набором з 12 нових зразків. RMSEP є середньоквадратичною помилкою прогнозування тестових зразків (2). Значення ln КМАФАНМ в процесі зберігання ковбас в.с. змінювалися в межах від 5.44 до 9.20, таким чином відносна похибка RMSEP розраховується як відношення максимального та мінімального значення ln КМАФАНМ до RMSEP моделі.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (2)$$

де y_i та \hat{y}_i – вихідні та прогнозовані значення ln КМАФАНМ, відповідно; N – кількість тестових зразків.

Значення RMSE cal, RMSE val та RMSEP в програмі виражається в вихідних одиницях Y , тобто в одиницях ln КМАФАНМ.

Арбітражний метод визначення загального числа мікробів в 1 г продукту не має метрологічних характеристик [1]. За кінцевий результат підрахунку кількості КМАФАНМ (КУО/г) приймають середнє арифметичне значення результатів двох розведень різної маси, таким чином точність аналізу залежить лише від кваліфікації та уважності аналітика.

Для надання метрологічних характеристик нового методу розраховували також значення середньої відносної похибки прогнозування ln КМАФАНМ зразків тестової вибірки. Порівнювали точність апроксимації трьох калібрувальних моделей та придатність їх для прогнозування (табл. 3).

Таблиця 3. Точність моделювання регресійних моделей та прогнозування ln КМАФАНМ

Статистичні параметри та метрологічні характеристики методу	PLS1	PLS2	PLS3
<i>Точність регресійних моделей</i>			
RMSE cal	0.31	0.31	0.35
RMSE val	0.34	0.34	0.44
R^2 cal	0.95	0.95	0.94
R^2 val	0.94	0.94	0.90
<i>Точність прогнозування нових зразків</i>			
RMSEP	0.19	0.12	0.39
Відносна похибка RMSEP, %	2.0...3.5	1.3...2.3	4.2...7.2
Відносна похибка вимірювання, %	2.1	1.4	4.46

Перевірка надійності моделей для прогнозування загального мікробного числа базується на визначенні схожості нового зразка до калібрувальних зразків. На графіках (рис. 1) прогнозоване значення – це червона горизонтальна лінія з червоною вертикальною лінією RMSEP, а синій прямокутник – відхилення кожного зразка. Відхилення вказує наскільки надійними є прогнозовані результати, оскільки враховує залишок та коефіцієнт впливу спостереження відносно калібрувальних даних. Встановлено, що PLS1 та PLS2 регресійні моделі достатньо точно

прогнозують загальне мікробне число ln КМАФАНМ (табл. 3, рис. 1). Велика похибка моделювання PLS3 та прогнозування нових зразків вказує на те, що параметри ΔF_i^{\max} містять недостатньо інформації про динаміку зміни газової фази в процесі псування ковбас. Додавання ΔF_i^{\max} параметрів до змінних S_i призводить до незначного погіршення точності прогнозування моделі PLS1, однак під час моделювання рекомендують використовувати найменшу оптимальну кількість змінних для уникнення нестабільності предикторів [11].

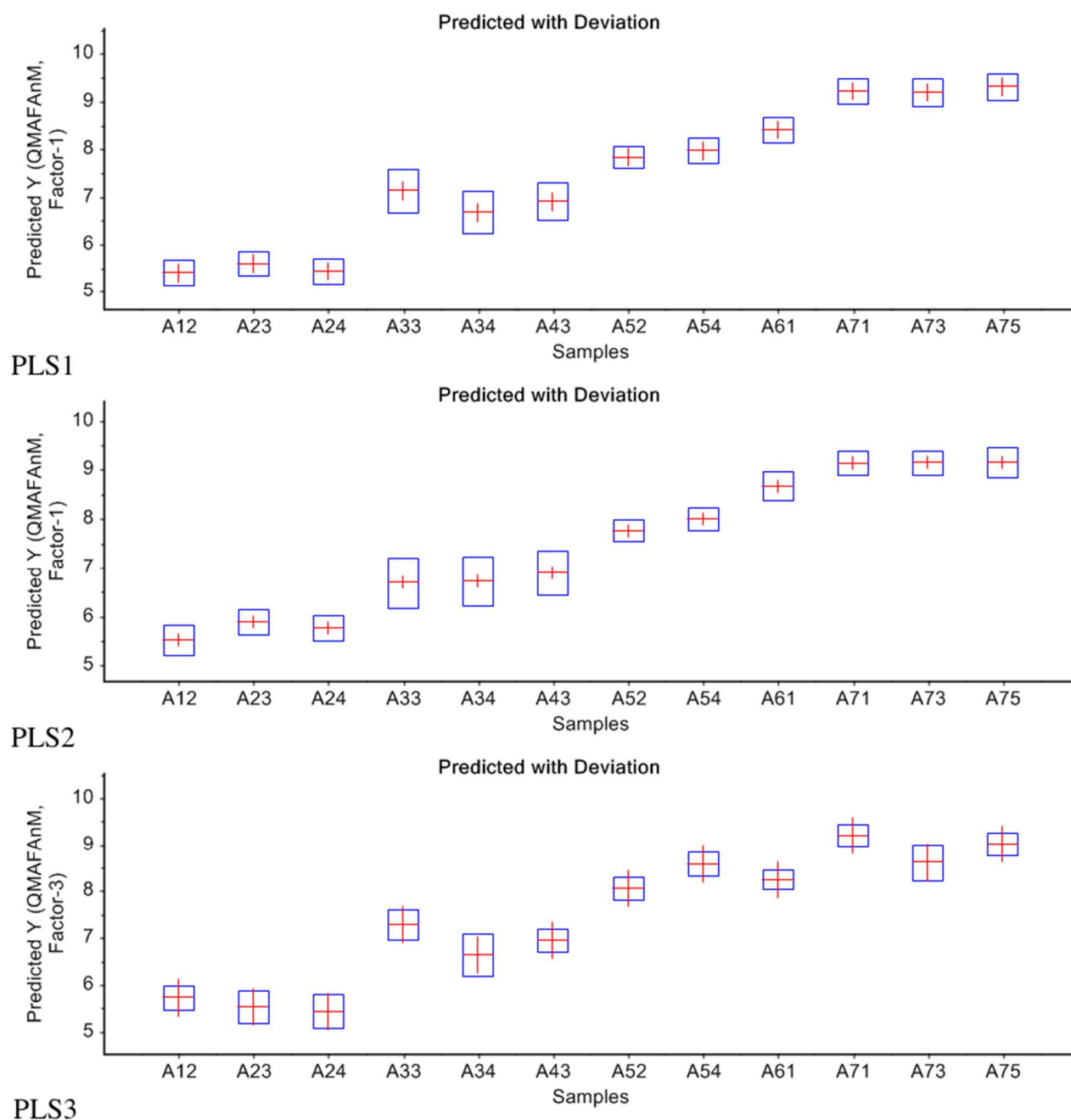


Рис. 1. Результати прогнозування ln КМАФAnM тестових зразків ковбас.

Як видно з графіків прогнозування (рис. 1), найменша помилка RMSEP дорівнює 0.12 для регресійної моделі PLS2 за зміни ln КМАФAnM в межах від 5.44 до 9.20. Значення нових зразків збігаються з калібрувальним набором в межах розрахованого відхилення. Більша дисперсія калібрувальних даних для A33, A34 та A43 тестових зразків пояснюється мінливістю газової фази зразків

на межі норми показника КМАФAnM = $1.0 \dots 1.1 \cdot 10^3$ КУО/г, що не становить проблеми для практичного використання методики.

Для розрахування метрологічних характеристик методу в одиницях КУО/г показника КМАФAnM ковбасних виробів застосовували потенціювання прогнозованих значень тестового набору зразків.

Таблиця 4. Метрологічні характеристики методу прогнозування показника КМАФАНМ ковбас із використанням параметрів S_i електронного носа та PLS регресії

Значення КМАФАНМ, КУО/г	Відносна похибка вимірювання, %
від $2.3 \cdot 10^2$ до $9.9 \cdot 10^3$	10.0
не більше ніж $1.0 \cdot 10^3$	11.6
$1.1 \cdot 10^3$ та більше	8.4

Регресійна модель, побудована з використанням параметрів S_i електронного носа та методу проєкції на латентні структури дозволяє зробити надійний прогноз мікробіологічного показника КМАФАНМ та оцінити безпечність ковбас з відносною похибкою вимірювання 11,6 % для зразків з кількістю мікроорганізмів в межах норми стандарту [12], що є достатньою точністю для скринінгу об'єктів. Впровадження даної методики дозволить суттєво зменшити тривалість аналізу та знизити собівартість, уникнути суб'єктивності оцінки результатів.

Висновки

Запропоновано спосіб експрес-визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів (показника КМАФАНМ, КУО/г) ковбасних виробів із використанням параметрів площ під кривими відгуків мас-чутливого сенсорного масиву та методу проєкції на латентні структури, отримано надійну прогностичну модель з відносною помилкою менше 12%.

Використання хімічних сенсорних систем в поєднанні з машинним навчанням дозволяє суттєво зменшити тривалість та знизити собівартість аналізу, уникнути суб'єктивності оцінки результатів.

Список використаних джерел

1. Изделия колбасные и продукты из мяса. Методы бактериологического анализа: *ГОСТ 9958-81*. Введен 01.01.1981.

2. Блэкберн К. де В. Микробиологическая порча пищевых продуктов, СПб.: *Профессия*, 2011, С. 784.

3. Di Rosa A.R., Leone F., Cheli F., et al. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment – a review. *J. Food Eng.* 2017, 210, 62–75.

4. Peris M., Escuder-Gilabert L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration. *Trends Food Sci. Technol.* 2016, 58, 40–54.

5. Qiu S., Wang J. The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics. *Food Chem.* 2017, 230, 208–214.

6. Papadopoulou O.S., Panagou E.Z., Mohareb F.R., et al. Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis. *Food Res. Int.* 2013, 50(1), 241–249.

7. Falasconi M., Comini E., Concina I., et al. Electronic nose and its application to microbiological food spoilage screening. In *Sensing Technology: Current Status and Future Trends II*; Springer International Publishing Switzerland, 2014, 119–140.

8. Esbensen K.H., Guyot D., Houmøller L.P. Multivariate data analysis – in practice, 5 edition.; *Camo Process AS*: Oslo, 2004, P. 160.

9. Родионова О.Е. Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006, L(2), 128–144.

10. Шуба А.А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот: Дис. канд. хим. наук: 02.00.02, *Воронежский государственный университет инженерных технологий*, 2013.

11. Hoskuldsson A. Pls regression methods. *J. Chemom.* 1988, 2, 211–228.

12. Ковбаси варені, сосиски, сардельки, хліби м'ясні: *ДСТУ 4436:2005*. Чинний від 01.07.2006.

Стаття надійшла до редакції: 17.04.2019.

MASS-SENSITIVE SENSOR ARRAY AND PARTIAL LEAST SQUARES REGRESSION FOR RAPID DETERMINATION OF TOTAL MICROORGANISM NUMBER IN SAUSAGES

Kalinichenko A.A., Arseniyeva L.U.

National University of Food Technologies, 68 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine
e-mail: asya.kalini4enko@gmail.com

The paper is reported about the development of novel rapid analytical technique with the use of quartz crystal microbalance (QCM) sensor-array combined with partial least squares regression for rapid determination of total microorganism number in sausages. The mass-sensitive sensors were used to analysed the changes in metabolites composition produced by microorganisms during spoilage of boiled sausages. Electronic nose data were collected from the headspace of sausages in parallel with data from standard microbiological analysis the quantity of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (microbial counting method). The informativeness of different features extracted from steady-state responses of the multisensor system was investigated. The area values and maximum response values were extracted as features from the electronic nose responses for evaluation and comparison the models fitting and performance of QMAFAnM prediction. The method of partial least squares regression and area values as features allowed to obtain a good performance of QMAFAnM prediction with a relative error less than 12%. For PLS regression model development, correlations above 0.95 and 0.99 were obtained between observed and predicted microbial counts for the training and test data sets, respectively. The new method of microbial counts prediction with the use of the electronic nose in combination with PLS regression will allow to significantly reduce the measurement time and the cost of analysis, and avoid subjective estimation of the results. The obtained recommendations of sensor-array data analysis to solve the analytical problem of effective safety control of food with the use of chemical sensing system.

Keywords: mass-sensitive sensors; quantity of microorganisms (QMAFAnM); sausage spoilage; prediction; partial least squares regression.

References

1. Izdeliya kolbasnye i produkty iz myasa. Metody bakteriologicheskogo analiza: *GOST 9958-81*. Vveden 01.01.1981 (in Russ.).
2. Blekbern K. de V. Mikrobiologicheskaya porcha pishchevykh produktov, SPb.: *Professiya*, 2011, S. 784 (in Russ.).
3. Di Rosa A.R., Leone F., Cheli F., et al. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment – a review. *J. Food Eng.* 2017, 210, 62–75.
4. Peris M., Escuder-Gilbert L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration. *Trends Food Sci. Technol.* 2016, 58, 40–54.
5. Qiu S., Wang J. The prediction of food additives in the fruit juice based on electronic nose with chemometrics. *Food Chem.* 2017, 230, 208–214.
6. Papadopoulou O.S., Panagou E.Z., Mohareb F.R., et al. Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis. *Food Res. Int.* 2013, 50(1), 241–249.
7. Falasconi M., Comini E., Concina I., et al. Electronic nose and its application to microbiological food spoilage screening. In *Sensing Technology: Current Status and Future Trends II*; Springer International Publishing Switzerland, 2014, 119–140.
8. Esbensen K.H., Guyot D., Houmøller L.P. Multivariate data analysis – in practice, 5 edition.; *Camo Process AS*: Oslo, 2004, P. 160.
9. Rodionova O.E. Khemometrichesky podkhod k issledovaniyu bolshikh massivov khimicheskikh dannykh. *Ros. khim. zh. (Zh. Ros, khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2006, L(2), 128–144 (in Russ.).
10. Shuba A.A. Otsenka sostoyaniya bioprob po rezultatam detektirovaniya massivom pyezosensirov legkoletuchikh aminov razlichnogo stroyeniya i alifaticheskikh kislot: Dis. kand. khim. nauk: 02.00.02, *Voronezhsky gosudarstvennyy universitet inzhenernykh tekhnology*, 2013 (in Russ.).
11. Hoskuldsson A. PLS regression methods. *J. Chemom.* 1988, 2, 211–228.
12. Kovbasy` vareni, sosy`sky`, sardel`ky`, xliby` m`yasni: *DSTU 4436:2005*. Chy`nny`j vid 01.07.2006 (in Ukr.).