Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»

На правах рукописи

Unamenaco

Игнатенко Дмитрий Николаевич

АНАЛИЗ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА СИЛЬНОРАССЕИВАЮЩИХ СРЕД МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОЙ ДИАГНОСТИКИ

Специальность: 1.3.19. Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: Гудков Сергей Владимирович доктор биологических наук профессор РАН

оглавление

введени	Ξ3
ОБЗОР ЛИТ	ГЕРАТУРЫ12
1.1. Пр	именение оптических технологий контроля качества в молочной
промышл	енности
1.1.1.	Разнообразие оптических методов, используемых в сельском хозяйстве13
1.1.2.	Применение оптических методов для анализа состава молока15
1.1.3.	Применение оптических методов для анализа качества кормов
1.2. Зан	лючение к Главе 1
ВЫБОР МЕ	СТОДА ДИАГНОСТИКИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ51
2.1. Вв	едение к Главе 2
2.2. Me	тод лазер-люминесцентной спектроскопии54
2.2.1.	Принцип действия и оптическая схема54
2.2.2.	Результаты
2.3. Me	тод лазерной экстинкции58
2.3.1.	Оптическая схема экспериментальной установки
2.3.2.	Результаты60
2.4. Me	тод лазерной поляриметр-скаттерометрии63
2.4.1.	Принципы матричного Мюллер-анализа63
2.4.2.	Суть лазер-поляриметрического метода
2.4.3.	Материалы и методы70
2.4.4.	Восстановление распределения по размерам71
2.4.5.	Определение содержания жира и белка73
2.4.6.	Результаты75
2.5. Зак	слючение к Главе 2
комбини	РОВАННЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНО-СКАТТЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ДИАГНОС	ТИКИ
3.1. Вв	едение к Главе 3

3.2. Материалы и методы	83
3.3. Скатеррометрический метод определения процентного содержания	молочного
жира и количества соматических клеток	85
3.3.1. Оптическая схема	86
3.3.2. Результаты	87
3.3.3. Проверка результатов измерений моделированием многократно	
рассеивающих сред	98
3.4. Флуоресцентно-скаттерометрический метод измерения процентного	о содержания
дисперсных компонентов эмульсий применительно к оценке качества моло	эка106
3.4.1. Оптическая схема	107
3.4.2. Результаты	
3.5. Заключение к Главе 3	110
КОНСТРУКЦИЯ МАКЕТА ПРИБОРА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ КОМПОН	ЕНТНОЙ
ДИАГНОСТИКИ	112
4.1. Введение к Главе 4	112
4.2. Разработка макета	112
4.3. Принцип действия	123
4.4. Апробация прототипа прибора	125
4.5. Заключение к Главе 4	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
БЛАГОДАРНОСТИ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СПИСОК ПУБЛИКАНИЙ ПО ТЕМЕ ЛИССЕРТАНИИ	156

введение

Актуальность темы исследования

Дисперсные системы повсеместно встречаются в различных сферах науки и техники (включая физическую химию, геофизику, биомедицину и фармакологию, технологический контроль, мониторинг окружающей среды и сельское хозяйство, экологию, пищевую промышленность, нефтеперерабатывающую промышленность и т.д.) [1-5]. Существуют фундаментальные и прикладные проблемы, связанные с измерением размера и концентрации частиц в дисперсной среде. Определение характеристик частиц является важным компонентом исследований и разработки, производства и контроля качества дисперсных материалов, а также важным инструментом передовых научных направлений, таких как биотехнология или производство наночастиц. Существенный интерес представляет динамика дисперсных систем в процессе химических превращений или горения [6].

В настоящее время оптические методы являются наиболее распространенными для определения размера, формы и структуры дисперсных систем. К наиболее часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся спектрофотометрия, флуориметрия, оптическая когерентная томография, эллипсометрия и скаттерометрия [7]. Сложные сильно рассеивающие дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, пыль) обычно дополнительно исследуют с помощью оптической микроскопии. Для получения более точных данных часто обосновано применение сразу нескольких методов [8].

Согласно определению из Большой Российской Энциклопедии: «молоко — это биологическая жидкость, продукт нормальной физиологической секреции молочных желёз самок млекопитающих, вырабатываемый в период лактации; предназначена для грудного вскармливания и питания». Молоко представляет собой водный (86-88% воды) коллоид, содержащий жиры (3-6%), белки (наибольшее процентное содержание у казеина 2-4%), лактоза (3-6%), минеральные соли и в ряде случаев соматические клетки. С точки зрения взаимодействия компонентов молока с оптическим излучением, молоко — это многокомпонентная дисперсная сильнорассеивающая среда. Рыночная стоимость молока зависит главным образом от содержания жира и белка. Экспресс-анализ процентного содержания данных компонентов молока, а также лактозы, аминокислот, прогестерона,

микробиологических примесей и соматических клеток дает необходимую информацию для оценки показателей качества молока, что дает возможность корректировать кормовой баланс для коров и диагностировать их клиническое состояние [9-11].

Одним из показателей качества молока является содержание соматических клеток (ССК), которое характеризуется количеством клеток в миллилитре молока. По результатам ветеринарных исследований концентрация ССК выше 10⁵ клеток на 1 мл расценивается как признак заболевания коровы маститом [12, 13]. Для определения ССК в молоке используют, проточный цитометрический анализ требующий пробоподготовки, времени и дорогостоящих реактивов [14, 15].

Оперативную количественную оценку состава молока возможно также проводить и другими способами. В частности, существуют анализаторы молока на базе инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье), такие анализаторы очень дороги и, как правило, громоздки. Помимо систем ИК-Фурье, все чаще используются менее дорогие и более компактные спектроскопические анализаторы состава молока в ближнем инфракрасном диапазоне (БИК) [16-18]. Как И спектроскопические анализаторы молока, светорассеивающие датчики состава молока весьма перспективны, поскольку их можно сделать компактными, быстрыми и дешевыми, обеспечивая при этом достаточную точность измерения процентного содержания жира и белка. Существует несколько исследований, предлагающих применение светорассеяния для определения процентного содержания компонентов в молоке [19-23], коммерческих предложений светорассеивающих датчиков состава молока в настоящее время представлено не так много (в качестве примера можно привести прибор Afimilk [17]). Анализаторы молока на основе однократного рассеяния требуют разбавления молока [24]. Для анализа размера и концентрации частиц в плотных средах, в том числе в пищевых продуктах, предлагаются приборы, воплощающие такие методы, как спектроскопия волн фотонной плотности (PDW) [25-27] и статическое многократное рассеяние света (SMLS) [28-30]. К сожалению, все выше перечисленные методы, не способны получать данные требуемой точности в потоке газомолочной смеси идущей по доильным системам. В рамках данной работе предложен новый комбинированный подход диагностики дисперсного состава молока, а также разработан прибор — датчик, предназначенный для диагностики компонентного состава молока в потоке.

Цель работы

Цель работы — исследование взаимодействия лазерного излучения со сложной полидисперсной системой для разработки технологии непрерывного измерения концентрации ключевых компонентов молока.

Задачи диссертационной работы

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы решались следующие задачи:

1. Исследовать возможности известных методов лазерной компонентной диагностики молока, определить их преимущества и недостатки.

2. Исследовать рассеяние лазерного излучения модельными дисперсными системами на основе молока и выявить зависимость индикатрисы рассеяния излучения от процентного содержания рассеивающих компонентов молока (жировые мицеллы и соматические клетки).

3. Изучить экспериментальную возможность независимой регистрации компонентов молока (жира и соматических клеток) на определённых углах рассеяния.

 Изучить флуоресцентные характеристики модельных дисперсных систем на основе молока в диапазоне УФ и видимого спектра для определения концентрации белка.

5. Разработать прототип прибора комбинирующего методы скаттерометрии и флуориметрии, позволяющего независимого друг от друга определять содержание компонентов молока: жира, белка и соматических клеток.

Методология и методы диссертационного исследования

Диссертация посвящена анализ дисперсного состава сильнорассеивающих сред методами лазерной диагностики. В диссертационной работе применяются различные скатерометрические методы, в том числе и лазер-поляриметрический метод диагностики на основе Матрицы Мюллера (ММ), метод фотолюминесцентной спектроскопии, метод лазерной экстинкции, 3D-флуорометрия, спектроскопия и математическое моделирование. Объектами исследования служили сильнорассеивающие свет жидкости, а именно молоко цельное, молоко нормализованное диспергированное разных составов, водные суспензии модельных клеток, смеси молока и суспензий модельных клеток, водные суспензии эукариотических клеток молочной железы, смеси молока и суспензий эукариотических клеток молочной железы, водные коллоиды наночастиц латекса.

Научная новизна

Полученные в диссертационной работе результаты демонстрируют возможность создания прибора на основе методов лазерной диагностики для определения дисперсного состава сильнорассеивающих сред, сочетающих в себе простоту исполнения и достаточную точность в противовес дорогим лабораторным установкам. Исследования проводились с использованием молока в качестве образца, поскольку, с одной стороны, это эталонный

пример широко доступной сильнорассеивающей мультикомпонентной среды, с другой диагностика компонентного молока сама по себе является важной задачей для медицины, биологии и сельского хозяйства. Ранние исследования были направлены на поиск потенциального метода для внедрения в перспективный датчик, предназначенный для диагностики дисперсного состава сильнорассеивающих сред. Исследование дисперсного состава среды, находящейся в состоянии движущегося потока (расхода), представляет собой отдельную задачу. Благодаря экспериментам, проведённым с помощью метода лазерной поляриметр-скаттерометрии (ЛПС), было установлено, что несмотря на вырождение матрицы рассеяния света (МРС) при сильном рассеивании (что соответствует Теории Ми [31]) кривизна индикатрисы светорассеяния напрямую зависит от концентрации крупных частиц независимо от степени разбавления среды (так, в случае молока кривизна индикатрисы отвечает за концентрацию мицелл жира). Данный результат стал обоснованием для дальнейших экспериментов по определению жирности И крупномасштабных примесей в молоке путём простой регистрации рассеянного света. Так, впервые удалось установить функциональную зависимость между параметрами формы индикатрисы рассеяния и параметрами компонентного состава молока, что позволяет определять последние без предварительной процедуры обработки данных. В частности, было установлено, что жирность можно регистрировать по углам бокового рассеяния света, когда наличие крупномасштабных примесей регистрируется на углах прямого рассеяния. Данный метод успешно продемонстрировал себя в работе как со статическими образцами, так и с образцами в движущемся потоке. С целью определения содержания белка вышеописанный метод дополнен возможностью регистрации флуоресцентного сигнала. Эксперименты подтвердили, что белок флуоресцирует (за счёт наличия в составе тиразина, триптофана и фенилаланина) при длине волны возбуждающего излучения ≈ 280 нм, когда жир практически не флуоресцирует. Это позволяет по рассеянию эмиссии флуоресценции определять содержание белка в образце молока.

Положения, выносимые на защиту

1. Наклон индикатрисы светорассеяния зависит от содержания жира в молоке независимо от степени разбавления молока.

2. Независимо друг от друга возможно определение содержание жира на углах бокового рассеяния (72°-108°) и содержание крупномасштабных примесей (в частности, соматических клеток) на углах прямого рассеяния (0°-36°).

3. Определение содержания белка (казеина) в молоке возможно путём регистрации рассеяния флуоресценции (длина волны возбуждения 280 нм) при

вычете заранее определённого скаттерометрическим методом вклада содержания жира.

Основные результаты работы

1. Исследованы возможности измерений компонентного состава молока методами лазер-люминесцентной спектроскопии, лазерной экстинкции и лазер-поляриметрической скаттерометрии. Лучшие результаты получены с помощью методы лазер-поляриметрической скаттерометрии. Метод позволяет одновременно определять содержание нескольких элементов (жира и белка) с помощью алгоритма решения обратной задачи восстановления распределения дисперсных частиц, но при этом требует разбавления молока в 1000 раз и имеет относительно низкую точность. Экспериментально показано, что индикатриса светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне ~0.01-10%.

2. Исследовано рассеяние лазерного излучения модельными дисперсными системами на основе молока и выявлена зависимость индикатрисы рассеяния излучения от процентного содержания рассеивающих компонентов молока (жировые мицеллы и соматические клетки). Введен информативный скаттерометрический параметр в виде логарифма уменьшения интенсивности рассеяния от обратного к боковому. Экспериментально показано, что скаттерометрический параметр высокочувствителен к жирности молока в диапазоне 0-10%, индикатриса светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне ~0.05-6%. Построена регрессионная модель для калибровки датчика по жирности молока, основанная на полиномиальной аппроксимации интенсивности бокового рассеяния света в молоке, заполняющем цилиндрическую трубку.

3. Показано, что уровень интенсивности на углах прямого рассеяния чувствителен к наличию в молоке крупномасштабных частиц. Экспериментально установлено, что скаттерометрический параметр на углах прямого рассеяния увеличивается за счет присутствия соматических клеток, достигая относительного изменения ~0.1 при концентрации клеток 10⁶ см⁻³.

4. Проведены исследования спектров флуоресценции компонентов молока. Определена оптимальная длина волны возбуждения флуоресценции казеина, равная 280 нм. Получена зависимость интенсивности флуоресценции от содержания белка в молоке при возбуждении на данной длине волны. Разработан математический аппарат определения процентного содержания

белка в молоке по интенсивности флуоресценции молока при возбуждении на длине волны 280 нм с учетом содержания жира, независимо измеряемого по светорассеянию. Получено составное функциональное выражение для аппроксимации зависимости интенсивности флуоресценции молока от содержания белка.

5. Предложена конструкция макета датчика, комбинирующая измерения рассеяния света (скаттерометрия) и флуоресценции (флуориметрия) для определения компонентного состава молока, протекающего внутри оптически трубки. Разработана прозрачной цилиндрической оптическая схема малогабаритного проточного датчика, который использует два источника излучения: полупроводниковый лазер оптического (для получения светорассеяния в молоке) и УФ-светодиод с длиной волны 280 нм (для возбуждения флуоресценции молока), а также аксиальный фотодиодный массив для регистрации индикатрисы рассеяния света и интенсивности флуоресценции молока, заполняющего цилиндрическую кварцевую трубку. Экспериментально проверена работоспособность датчика на примере образцов коровьего молока различной жирности в проточном режиме в диапазоне расхода молока 0-100 мл/сек.

Степень достоверности результатов

Достоверность научных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных и обусловлена широкой апробацией и надёжностью использования экспериментальных методов исследования, а также качественной и количественной согласованностью с результатами других независимых исследований. Выводы, сформулированные автором по результатам работы, логично следуют из результатов и отвечают поставленным задачам.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на семинарах Центра Биофотоники Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, а также на национальных и международных конференциях: Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Агробиоинженерные инновации в сельском хозяйстве» (Москва, 10-11 июня 2021); Школа-конференция молодых ученых ИОФ РАН «Прохоровские недели» (Москва, 19-21 октября 2021); 4-я всероссийская конференция «Физика водных растворов» (Москва, 20-22 декабря 2021); XII Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (НППТ-2023, Москва, 31 января — 3

февраля 2023); Х Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2024, Москва, 26-29 марта 2024); 77-я Международная школаконференция молодых ученых «Биосистемы: организация, поведение, управление» (Нижний Новгород, 15-19 апреля 2024); Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Путь в науку — 2024, Ярославль, 18 апреля 2024); II scientific conference «Advanced research on biological resources» (Москва, 25-27 апреля 2024).

Личный вклад автора

Планирование и проведение измерений, обработка экспериментальных данных, интерпретация полученных результатов, проектирование и изготовление экспериментальных приборов выполнены автором лично либо при его непосредственном участии. Написание и обсуждение текстов статей и тезисов конференций выполнено в соавторстве или при непосредственном участии автора.

Степень разработанности

Проблемам повышения эффективности лазерной диагностики посвящены труды авторов: Гарнов С.В., Цветков В.Б., Осадчий А.В., Бармина Е.В., Бункин А.Ф., Буфетов И.А., Конов В.И., Кононенко В.В., Макаров В.А., д.ф.-м.н., Очкин В.Н., Федоров М.В. и др. Проблемам оптической диагностики состава сильнорассеивающих сред, в частности молока, посвящены следующие авторы: Лобачевский Я.П., Дорохов А.С., Самарин Г.Н., Павкин Д.Ю., Кирсанов В.В., Хакимов А.Р., Гормлей И., Кариниер П., Минедас А., Ди Мартина Г, Битанте Г., Луго А., Коффе М., Риу Дж., Хатип А. и др. Существенный вклад в изучение проблем биологических систем с помощью оптических методов внесли: Олейников В.А., Чайков Л.Л., Кудряшов С.И., Хлебцов Б.М., Чернов А.С., Шкирин А.В., Тучин В.В., Брашкин В.В., Буфетов И.А., Зайцев В.Ю., Никоркин В.И., Сергеев А.М., Тиходеев С.Г., Щербаков И.А., Лощёнов В.Б., Зайцев К.И., Никитин П.И.

Теоретическая значимость работы

Показано, что наклон индикатрисы светорассеяния имеет монотонную зависимость от концентрации светорассеивателя в широком диапазоне концентраций. Определен информативный скаттерометрический параметр в виде логарифма уменьшения интенсивности рассеяния от обратного к боковому. Построена регрессионная модель для калибровки установок по измерению светорассеивания по концентрации светорассеивателя, основанная на гиперболической аппроксимации интенсивности бокового рассеяния света.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы представляют интерес с точки зрения практического применения (регистрация и определение примесей в газообразных и жидких средах в рамках проведения исследований вне лабораторных условий, диагностирования контроля качества пищевых продуктов или обеспечения безопасности рабочей среды) и биологических исследований. Описанные в диссертационной работе результаты представляют в первую очередь практический интерес с точки зрения определения компонентного состава жидких полидисперсных органических сред, в частности молока. В рамках работы были разработаны методы регистрации сигнала от компонентов молока как в неподвижном состоянии, так и в движении. Описана зависимость наклона индикатрисы светорассеяния от жирности молока. Выявлен эффект, при котором присутствие жировых мицелл и крупномасштабных примесей может быть обнаружено на определённых углах рассеяния цилиндрической геометрии. Разработан метод прямой регистрации компонентов молока из индикатрисы светорассеяния без промежуточной обработки результатов измерения. Выявлена возможность регистрации белка в молоке посредством рассеяния флуоресценции. Разработан метод прямой регистрации белка измерения интенсивности рассеяния флуоресценции. Для проверки работоспособности вышеописанных методов была разработана серия датчиков — анализаторов компонентного состава молока и проверена их работоспособность.

Эти результаты могут послужить основой для создания простых и эффективных приборов, которые могут осуществлять экспресс-анализ дисперсного состава сред биологического характера. Такие приборы могут найти широкое применение в биологических исследованиях и сельском хозяйстве.

<u>Ценность научных работ</u> заключается в том, что разработанные оптические схемы, алгоритмы и изделия можно применять для решения широкого класса фундаментальных и прикладных задач, таких как экологический мониторинг водных и воздушных сред, контроль качества фармацевтических препаратов, жидких пищевых продуктов, нефтепродуктов, исследование коагуляционных свойств и процессов агрегации в коллоидах и эмульсиях.

<u>Публикации</u>

За время выполнения работы в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных списком ВАК, опубликовано 12 статей, из них 8 по теме диссертации. Также результаты диссертационной работы отражены в 8 тезисах конференций.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 155 страницы, включая 49 рисунков и 10 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 260 наименований.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Применение оптических технологий контроля качества в молочной промышленности

Молоко и молочные продукты (творог, сыр, йогурты и другие) являются важной составляющей рациона человека [32-34]. Объём потребления молочных продуктов значительно вырос за последние десятилетия [35, 36]. В 2015 году во всём мире было произведено 497 миллионов тонн коровьего молока, а к 2020 году этот показатель увеличился примерно до 532 миллионов тонн [37].

Постоянный рост потребления молока и молокосодержащих продуктов требует улучшения методов экспресс-контроля состава и качества молока. На фермах активно используются автоматизированные решения, такие как доильные аппараты и кормушки, а также высокотехнологичные системы экспресс-анализа, заменяющие классические химические методы.

Современные методы анализа, основанные на оптической спектроскопии отражения [38] и поглощения [39] позволяют быстро и бесконтактно оценивать состав продуктов и корректировать производственный процесс. В частности, это инфракрасная спектроскопия в видимом диапазоне 400-800 нм, ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне 800-2500 нм и среднем инфракрасном (СИК) диапазоне 2500-15000 нм, а также их комбинации. Спектроскопические методы используются в сельском хозяйстве для разных целей, включая определение состава продуктов [40], удобрений и кормов [41, 42], почвы [43] и степени спелости урожая [44].

Качество и объём производимых молочных продуктов зависят от состава и сбалансированности корма, потребляемого животными. Поэтому особое внимание уделяется контролю кормов для сельскохозяйственных животных. Интерес представляет использование дистанционного зондирования пастбищ и полей с кормовыми культурами с помощью беспилотных и пилотируемых летательных аппаратов. Созданные на основе полученных данных карты позволяют прогнозировать изменения в составе почвы и оптимизировать внесение удобрений.

Разработка инструментов мониторинга состава молока в режиме реального времени также является актуальной задачей. Большинство анализаторов молока являются стационарными и требуют предварительной подготовки образцов, что может приводить к временной задержке между получением объекта и его анализом. Использование оптических анализаторов позволяет решить эти проблемы и обеспечить быструю корректировку производственного процесса.

1.1.1. Разнообразие оптических методов, используемых в сельском хозяйстве

Оптические методы диагностики представляют значительный интерес благодаря своей высокой скорости анализа и возможности бесконтактного исследования объектов. Эти методы делятся на две основные категории: неспектральные и спектральные (рисунок 1.1). Спектральные методы используют для регистрации спектра взаимодействия объекта с электромагнитным излучением, который представляет собой зависимость интенсивности излучения от длины волны, частоты или волнового числа. Неспектральные методы основаны на измерении интенсивности поглощённого, испускаемого, отражённого или рассеянного света, а также степени его когерентности. Основные неспектральные методы включают скаттерометрию (измерение удельной эффективной площади рассеяния), рефлектометрию (измерение потерь на отражение) и рефрактометрию (измерение показателя преломления). В настоящее время для анализа чаще применяются спектральные методы, такие как эмиссионный спектральный анализ, абсорбционная спектроскопия, анализ спектров комбинационного рассеяния [45] и люминесцентный метод анализа [46]. Абсорбционная спектроскопия позволяет одновременно определить качественный и количественный состав объекта, а также предоставляет информацию о его химической природе. Этот метод анализа отличается высокой скоростью, чувствительностью и способностью анализировать вещества в любых агрегатных состояниях. Расположение «полос» в полученном спектре поглощения указывает на качественный состав образца, а интенсивность полос отражает концентрацию соответствующего компонента [47].

Широко применяемым методом диагностики биологических объектов, в частности жидкостей (молока, крови и других), является оптическая спектроскопия в ближнем и

среднем инфракрасном диапазоне (БИК и СИК). БИК-спектроскопия (800-2500 нм; 4000-10000 см⁻¹) предоставляет информацию о молекулах исследуемого образца путём измерения полос поглощения, возникающих в результате обертонов и комбинированных возбуждений [48]. СИК-спектроскопия (2500-50000 нм; 200-4000 см⁻¹) позволяет идентифицировать колебательные переходы и охватывает спектральный диапазон [49]. Все молекулы, содержащие атом водорода, имеют измеримый спектр в ближней ИК-области, что делает ближний ИК-диапазон более подходящим для анализа органических материалов по сравнению со средним ИК-диапазоном [49].



Оптические методы диагностики

Рисунок 1.1 — Основные методы оптической диагностики.

Так, в исследовании [50] сообщается о широком применении БИК-спектроскопии в сельском хозяйстве. В частности, рассматриваются современные подходы для оценки усвояемости рациона путём анализа физико-химического состава кормов и навоза, а также возможность «онлайн-анализа» молока в доильном зале [50].

Методы БИК и СИК могут использоваться в двух режимах: поглощение (пропускание) и отражение. При измерении пропускания детектор располагается за исследуемым образцом, который освещается источником инфракрасного излучения. Образец должен быть частично прозрачным, и такой вид анализа часто неприменим к массивным и оптически непрозрачным образцам. Однако если доступны тонкие образцы, режим пропускания обеспечивает простоту интерпретации спектров, улучшает соотношение сигнал/шум, уменьшает спектральные искажения и усиливает корреляцию между молекулярной структурой и спектральными характеристиками [51]. Для работы с растительными объектами требуется предварительная подготовка образца, но это может изменить естественный состав и структуру объекта. Поэтому для анализа растительных объектов с низкой прозрачностью часто применяется инфракрасная спектроскопия в режиме отражения [52-54], где детектор и источник располагаются сбоку от образца для регистрации отражённого сигнала.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) стала особенно востребованной при анализе биологических объектов. В ИК-Фурье-спектрометре инфракрасное излучение проходит через интерферометр, а затем через образец (или наоборот). ИК-Фурье-спектрометр одновременно собирает спектральные данные высокого разрешения в широком спектральном диапазоне. Преобразование Фурье позволяет проводить более точный анализ состава образца, что даёт значительные преимущества перед дисперсионным спектрометром, измеряющим интенсивность в узком диапазоне длин волн [55]. Таким образом, большинство современных коммерческих ИК-спектрометров работают с преобразованием Фурье, обеспечивая точный анализ с широким спектром

1.1.2. Применение оптических методов для анализа состава молока

Физический анализ состава молока является сложной задачей из-за его полидисперсной структуры. Контроль качества молока и молочных продуктов имеет важное значение для молочной промышленности.

Важной задачей является разработка технологий для быстрого анализа сырого молока непосредственно во время доения без задержек. Существуют перспективные оптические методы для определения состава молока, такие как измерение оптической плотности [57], люминесцентная спектроскопия [58, 59], скаттерометрия [60, 61] и ИК-спектроскопия [40, 48].

В таблице 1 представлен обзор литературы, где обсуждаются различные подходы к анализу молока, включая методы анализа, спектральные диапазоны, определяемые

компоненты и преимущества методов. Также проведён формальный анализ данных таблицы 1 и представлены основные закономерности в виде инфографики (рисунок 1.2).

Описание анализатора	Метод анализа (спектральный диапазон, нм)	Исследуемые компоненты	Преимущества метода	Ссылки
Milkoscan FT+ (Foss- Electric A/S, Hillerød, Denmark)	БИК- спектроскопия (851-1649 нм)	Жир, белок, лактоза, мочевина	Достигнута достаточная точность прогнозирования содержания жира и белка в молоке	[62]
Установка: 18- канальный мультиспектральный фотосенсорный модуль и миниатюрная галогенная лампа.	Виз/БИК- спектроскопия (410-940 нм)	Жир, белок, лактоза	Высокая скорость измерения, экономичность устройства и эффективность эксплуатации	[63]
Датчик Xethru X4	Широкополосная диэлектрическая спектроскопия (WBDS) (1300- 3000 нм)	Жир	Высокая точность и бесконтактное применение	[64]
MilkoScan FT+ (Foss Electric A/S)	СИК- спектроскопия (1300-3000 нм)	Жир, белок, лактоза разбавленная		[65]
Пять линейных двухступенчатых СИК- гомогенизаторов	СИК-Фурье- спектроскопия (1300-3000 нм)	Жир, натуральный белок,	Эффективность гомогенизации повлияла на результаты	[66]

Таблица 1. Основные характеристики оптических методов и устройств, используемых для оценки качества молока.

различной содержания жира и болка жира и болка и кира и болка и кира и болка и кира и болка и и и и и и и и и и и и и и и и и и и	(Delta Instruments) c		безводная	оценки	
эффктивностью гомотешизащии; LactoScope FTIR Advanced (FTA)— ИК-Фурьс- анализатор молока, оснащенный оптическим степдом BMX (ABB Bomen, MO, Canada)	различной		лактоза	содержания	
гомотешнации; LactoScope FTIR Advanced (FTA)— ИК-Фурьс- анализатор молока, оснащенный оптическим стендом ВМХ (ABB Bomen, МО, Canada)ненененененененененененененененененене	эффективностью			жира и белка	
LactoScope FTIR Advanced (FTA) — ИК-Фурье- анализатор молока, 	гомогенизации;				
Advanced (FTA) —	LactoScope FTIR				
ИК-Фурьс- анализатор молока, оснащенный нализатор молока, оснащенный нализатор молока, нализатор молока, оптическим стендом нализатор молока, нализатор нализатор ВМХ (АВВ Волет, MO, Canada) молок стендом нализатор молока, нализатор МО, Canada) врежиме режиме режиме режиме режиме режиме јанализатор МісгоРhazir™ БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) киры, бслки, вещества предварительной обработки вещества мобильность, возможность јананана нализация Киры, белек, анализатор Кир, белок, анализатор Система может јанализировать Абугде с А	Advanced (FTA) —				
анализатор молока, оснащенный нализатор молока, оснащенный нализатор молока, нализатор молока, оптическим стендом нализатор нализатор нализатор MO, Canada) нализатор мониторииг в нализатор MO, Canada) венесни, на режиме режиме условного времени, на месте и без насте и без Киры, белки, предварительной обработки обработки (1600-2400 пм) вещества мобильность, возможность вещества устройствани между [67] Спектроскопия биК- синхронизации между устройствани устройствани јенени, на јенени, на устрофотометр биби- биби- јенени, на јенени, на обработки обработки обработки јенени, на јенени, на истектроскопия јенества мобильность, јенени јенени истектроскопия јенества молоко каждого јенени јенени Кир, белок, аватономно;<	ИК-Фурье-				
ocнaщенный ornruчecким creндом MO, Canada)	анализатор молока,				
оптическим стендом ВМХ (АВВ Вотем, MO, Canada) MO, Canada) </td <td>оснащенный</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td>	оснащенный				
BMX (ABB Bomem, MO, Canada) Image: Mode of the matrix of th	оптическим стендом				
MO, Canada) Исновни и и и и и и и и и и и и и и и и и и	BMX (ABB Bomem,				
МістоРhazir ^{тм} БИК- спектрофотометр БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) (1600-2400 нм) (1600	MO, Canada)				
 МістоРhаzіг^{тм} БИК- спектрофотометр БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) Бик- спектроскопия (1600-2400 нм) Состава молока, вещества мобильность, возможность сонихронизации между (17) (16) <				Мониторинг в	
МістоРһаzінтм БИК- спектрофотометр (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) Бик- спектроскопия инализации Констектроскопия анализатор Спектроскопия (960-1690 нм) Кир, белок, автономно; обыстрый Кир, белок, автономно; БИК- спектроскопия (960-1690 нм) БИК- спектроскопия (960-1690 нм) Кир, белок, лактоза Система может анализировать отдельного сеанса доения автономно; БИК- спектроскопия (960-1690 нм)				режиме	
МістоРhаzіт ^{тм} БИК- спектрофотометр спектрофотометр (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) Састава молока, вещества возможность, возможность, возможность, возможность возможность возможность синхронизации между отдельными устройствами Спектрольный Спектроскопия анализатор АS7262-АS7263 БИК- спектроскопия (960-1690 нм) БИК- спектроскопия (960-1690 нм) БИК- спектроскопия автономно; БИК- спектроскопия автономно; онлайн-анализ				реального	
МістоРhаzіг ^{тм} БИК- спектрофотометр (1600-2400 нм) БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) вещества возможность, возможность, возможность, возможность возможность возможность синхронизации между отдельными устройствами устройствами устройствами Спектральный БИК- спектроскопия (960-1690 нм) Кир, белок, анализатор АS7262-AS7263 Кир, белок, автономно; БИК- Спектральный БИК- Спектроскопия автономно; быстрый (960-1690 нм) Кир, белок, лактоза быстрый онлайн-анализ				времени, на	
МістоРhazir™БИК- спектрофотометр БИК- спектроскопия (1600-2400 нм) Жиры, белки, обезжиренны е сухие предварительной обработки [67] вещества мобильность, возможность возможность вещества мобильность, возможность возможность корования синхронизации между корования спектроскопия устройствами <t< td=""><td></td><td></td><td></td><td>месте и без</td><td></td></t<>				месте и без	
МістоРһаzіг™ БИК- спектрофотометр бИК- спектроскопия (1600-2400 нм) обезжиренны е сухие обработки [67] вещества мобильность, возможность возможность			Жиры, белки,	предварительной	
спектрофотометр (1600-2400 нм) вещества возможность, возможность, возможность, возможность, синхронизации между отдельными устройствами устройствами Спектральный анализатор АS7262-AS7263 (960-1690 нм) Спектрокопия (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм) Спектрокопия (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм) (960-1690 нм	МісгоРhazir™ БИК-	БИК-	обезжиренны	обработки	[27]
Спектральный анализатор AS7262-AS7263 БИК- спектроскопия (960-1690 нм) Вещества мобильность, возможность синхронизации между Система может анализировать спектроскопия (960-1690 нм) Система может анализировать молоко каждого отдельного сеанса доения автономно; БИК- спектроскопия анализатор БИК- спектроскопия (960-1690 нм) [68]	спектрофотометр	спектроскопия	е сухие	состава молока,	[6/]
Возможность синхронизации между отдельными устройствами устройствами и и и и и и и и и и и и и и и и и и и		(1600-2400 нм)	вещества	мобильность,	
Спектральный анализатор AS7262-AS7263 (960-1690 нм) (960-				возможность	
между между отдельными отдельными устройствами устройствами Спектральный Кик- анализатор Спектроскопия АS7262-AS7263 (960-1690 нм) (960-1690 нм) Кир, белок, автономно; Быстрый автономно; быстрый				синхронизации	
отдельными устройствами устройствами Система может анализировать БИК- анализатор Спектроскопия АS7262-AS7263 (960-1690 нм) Кир, белок, автономно; быстрый автономно; быстрый				между	
Спектральный БИК- Система может анализатор БИК- анализировать молоко каждого АS7262-AS7263 (960-1690 нм) Жир, белок, лактоза отдельного [68] автономно; быстрый онлайн-анализ				отдельными	
Спектральный БИК- анализатор спектроскопия AS7262-AS7263 (960-1690 нм) [68] (960-1690 нм)				устройствами	
Спектральный БИК- анализировать молоко каждого анализатор спектроскопия Жир, белок, отдельного [68] АS7262-AS7263 (960-1690 нм) автономно; автономно; [68] Кир, белок, онлайн-анализ онлайн-анализ [68]				Система может	
Спектральный БИК- молоко каждого анализатор спектроскопия Жир, белок, отдельного AS7262-AS7263 (960-1690 нм) лактоза сеанса доения и автономно; быстрый онлайн-анализ онлайн-анализ				анализировать	
Спектральный БИК- анализатор спектроскопия AS7262-AS7263 (960-1690 нм) Жир, белок, отдельного (960-1690 нм) автономно; быстрый онлайн-анализ				молоко каждого	
анализатор спектроскопия AS7262-AS7263 (960-1690 нм) лактоза сеанса доения автономно; быстрый онлайн-анализ	Спектральныи	БИК-	Жир, белок,	отдельного	[(0]
АЗ 7 202-АЗ 7 203 (900-1090 нм) автономно; быстрый онлайн-анализ	анализатор	спектроскопия	лактоза	сеанса доения	[08]
быстрый онлайн-анализ	AS/202-AS/203	(900-1090 HM)		автономно;	
онлайн-анализ				быстрый	
				онлайн-анализ	

			молока с	
			использованием	
			модели	
			прогнозирования	
			в реальном	
			времени	
			Определение	
			содержания	
			неэтерифициров	
	СИК	Harmanyahuuuu	анных жирных	
Milling one ET(000	CHK-	пеэтерифици	кислот (NEFA) в	
(Essa Lillarad		рованные	крови коров с	[60]
(Foss, Hillerod,	(5559-5012,	жирные	помощью СИК-	[09]
Denmark)	5555-5938 И	кислоты	ИК-	
	6222-10799 нм)	(NEFA)	спектроскопии	
			молока без	
			отбора проб	
			крови	
			Отслеживание	
			параметров	
		Белки, жиры,	контроля	
Портативный ИК-	БИК-	обезжиренны	качества для	
спектрометр	спектроскопия	е сухие	отдельного	[70]
MicroPHAZIR ™	(1600-2400 нм)	вещества,	образца в	
		лактоза	режиме	
			реального	
			времени	
			Возможность	
		Жир, белок,	использования	
MilkoScan Minor	БИК-	общее	БИК-	
(Foss, Hillerød,	спектроскопия	твердое	спектроскопии	[71]
Denmark)	(400-900 нм)	вещество,	для оценки	
		лактоза	генетической	
			изменчивости и	
		1		

			наследственност	
			и качественных	
			признаков	
			молозива	
Milko-Scan FT1 (Foss Electric, Hillerød, Denmark)	СИК-Фурье- спектроскопия (2000-10800 нм)	Жир, общий белок, казеин, лактоза, общее количество сухих веществ, сухие вещества без жира	Точное определение компонентов молока для сравнения различных генетических групп и пород коров	[72]
LactoScope FTIR Advanced; пять различных гомогенизаторов	СИК-Фурье- спектроскопия (1300-3000 нм)	Жир	Прогнозировани е размера жировых мицелл в гомогенизирован ном молоке	[73]
MilkoScan FT120 (FOSS, Hillerød, Denmark; Milcom Servis as, (Prague, Czech Republic)	СИК- спектроскопия (1300-3000 нм)	Определение содержания консервантов в молоке		[74]
Установка: зонд с восемью оптоволоконными каналами диаметром 200 мкм, образующими линейную решетку.	Виз/БИК- спектроскопия (400-995 нм)	Жир, общий белок	Альтернатива полномасштабно му сканированию или спектроскопии с диодными матрицами	[75]

			Crouonumonouuuu	
			Стенерированны	
			е регрессионные	
			модели PLS	
			оыли	
			протестированы	
			на очень	
			большом наборе	
	Виз/БИК-		образцов	
MilkoScan FT120	спектроскопия на	Жир, общий	молока;	
(Foss, Hillerød,	основе лисперсии	белок	точность	[76]
Denmark)	(400-1100 нм)		полученных	
	(100 1100 111)		моделей делает	
			их пригодными	
			для многих	
			практических	
			применений в	
			молочной	
			промышленност	
			И	
			Moдель PLSR-	
			UVE-PLS	
			показала	
MD 0221 04 (Druker	БИК-Фурье-		превосходное	
MP.0351.04 (Druker	спектроскопия	жир, оощии	предсказание	[77]
Co., Bremen,	(833-2500 нм)	белок	содержания	
Germany)			белка в	
			негомогенизиров	
			анном молоке	
	П		Устройство	
Horiba LA-920	Лазерная	Жир, профиль	обеспечивает	
(Horiba Instruments	скаттерометрия,	жирных	возможность	[70]
Inc., Irvine, CA,	Виз/БИК-	кислот, белок,	отбора	[/8]
USA)	спектроскопия	лактоза	нескольких проб	
	(360-970 нм)		во время доения	
		1	-	

			без потери	
			вакуума или	
			прерывания	
			промежуточного	
			отбора проб	
			молока	
ИК-			Depue of monto u	
спектрофотометр с			газноооразие и	
диодной матрицей в	ГИИ		относительная	
режиме диффузного	БИК-	Жир, общий	дешевизна	[70]
пропускания;	спектроскопия	белок	компонентов,	[/9]
стеклянная полость с	(400-1100 нм)		высокая	
длиной внутреннего			гибкость	
пути 4 мм			конструкции	
			Метод	
TIDAS EOT J&M			показывает	
Analytik AG, Esslingen, Germany)	Виз/БИК-		влияние	
			распределения	
в режиме	спектроскопия	Жир, белок	жировых мицелл	[80]
диффузного	(400-1100 нм)		по размерам на	
пропускания через			спектры	
кювету диаметром 4			диффузного	
MM			пропускания	
			БИК можно	
			ИСПОЛЬЗОВАТЬ	
			лля обнаружения	
FTLA 2000 (ABB,			и	
Saint-Laurent, QC, Canada) с термостатом и	FUK Own a	Escherichia	И	
	винс-фурьс-	coli.,		[01]
	(780.2500 ты)	Pseudomonas	определения	[01]
контролем	(780-2300 HM)	aeruginosa	патогенных	
светопропускания			оактерии и	
			бактерии,	
			вызывающих	
			порчу молока	

Данные тестирования двух анонимных СИК- приборов	СИК- спектроскопия (1300-3000 нм)	Жир, белок, сухое вещество	Был разработан статистический подход для определения различий полученных значений между двумя приборами	[82]
MilkoScan FT-120 (Foss A/S, Hillerød, Denmark); многоцелевой БИК- анализатор (MPA) Bruker Optik Gmbh (Ettlingen, Germany)	БИК-Фурье/СИК- Фурье- спектроскопия (800-2500 и 2500-15000 нм)	Лактоза, белок, жир, общее количество твердых веществ	Методы спектроскопии ближнего и среднего инфракрасного диапазонов полезны для анализа сырого молока	[83]
Установка, совмещающая измерения спектров пропускания, рассеяния и флуоресценции молока; галогенные и дейтериевые лампы, волоконно- оптическая система, спектрометр АvaSpec 2048 с разрешением 8 нм	Виз/БИК- спектроскопия (300-1100 нм)	Жир, белок, углеводы, минералы, калории	 Спектры флуоресценции и рассеяния молока могут быть использованы для идентификации различных производителей молока и получения информации о химическом составе молока 	[84]

			Система	
			инфракрасного	
			спектроскопичес	
			кого	
			зондирования,	
			разработанная в	
			рамках этого	
Milkoscan (Foss	БИК-	Жир, белок,	исследования,	
Electric Hillerod	спектроскопия	лактоза,	может	[85]
Denmark)	(700-1050 нм)	соматические	использоваться	[05]
Dennark)	(700 1000 mm)	клетки	для онлайн-	
			мониторинга	
			жира, белка,	
			лактозы и	
			соматических	
			клеток в режиме	
			реального	
			времени	
			Анализаторы	
		Жир.	молока AfiLab в	
AfiLab (Afimilk,		безводная	режиме	
Kibbutz Afikim,	БИК/СИК-	лактоза, белок общее	реального	
Israel); Bentley 2000	спектроскопия		времени могут	[86]
(Bentley Instruments	(300-950 и	содержание	быть полезны	
Inc., Chaska, MN,	1300-3000 нм)	сухих	для оценки	
USA)		веществ	содержания	
		20140012	компонентов	
			молока	
Milkoscan FT+ (Foss			Спектроскопия	
A/S, Hillerod,	БИК/СИК-	Жир, сырой	пропускания	
Denmark), режим	спектроскопия	белок,	может быть	[38]
отражения/пропуска	(400-1000 и	лактоза,	использована	
отражения/пропуска	2500-11000 нм)	мочевина		
ния	2500-11000 нм)	мочевина	для определения	

			компонентов	
			молока, но для	
			жира и сырого	
			белка с меньшей	
			точностью, чем в	
			режиме	
			отражения	
			Использование	
			современных	
			статистических	
			методов	
			машинного	
			обучения для	
		Жир, белок, лактоза	прогнозирования	
MilkoScan FT6000	СИК-Фурье- спектроскопия		характеристик	F0 7 1
(Foss Electronic A/S)			на основе	[8/]
	(2000-12000 нм)		спектроскопии	
			среднего	
			инфракрасного	
			диапазона может	
			повысить	
			точность	
			прогнозирования	
		Смесь	Использование	
MilkoScan FT6000	СИК-	жирных	различных	
(Foss Electric A/S,	спектроскопия	кислот, белок,	моделей для	[88]
Hillerod, Denmark)	(2000-15000 нм)	лактоферрин,	прогнозирования	
		Ca, P, Mg, K	смеси	
		Профиль	Высокая	
MilkoScan FT6000	СИК-	жирных	точность	
(Foss Electric A/S,	спектроскопия	кислот,	определения	[89]
Hillerod, Denmark)	(2000-15000 нм)	белковый	профиля жирных	
	· · · · ·	состав,	кислот в молоке	
		лактоферрин,		

Milko-Scan FT120 (Foss Electric A/S,	СИК-Фурье- спектроскопия	концентрация основных минералов Общий белок, казеин, состав молочного белка, β- лактоглобули н,	Использование СИК-Фурье для детального прогнозирования	[90]
Denmark)	(2500-12000 нм)	гликозилиров анный к- казеин, сывороточны й протеин	белкового состава молока	
Optigraph (OPT; Ysebaert SA, Frépillon, France); MilkoScan FT6000 (Foss Electric A/S, Hillerod, Denmark); Fossomatic FC (Foss Electric A/S) для определения содержания соматических клеток	БИК/СИК- спектроскопия (2000-15000 и 350-1000 нм)	Жир, белок, казеин, лактоза	Оптический метод анализа состава молока является хорошей альтернативой механическому методу	[91]
MilkoScan FT 6000 (Foss Electric A/S, Hillered, Denmark)	СИК- спектроскопия (2000-15000 нм)	Жир, профиль жирных кислот, общий белок, казеин, лактоферрин, Ca, P, Mg, K	СИК- спектроскопия подходит для оценки генетических параметров	[92]

			Использование	
	СИК-	Жир, профиль жирных кислот	СИК	
			CHEKTDOCKOHUU	
			содержания	
MilkoScan FT 6000			хирших кислот.	[93]
(Foss, Hillered,	спектроскопия		жирных кислог,	
Denmark)	(2000-12000 нм)		использование	
			пести	
			различных	
			методов	
			обработки	
			данных	
			Портативный	
Ручной спектрометр		Белок, жир, углеводы	СИК-Фурье —	
4100 EXOSCAN			хорошая	
(Agilent	СИК-Фурье-		альтернатива	
Technologies);	спектроскопия		настольному	[94]
tabletop Nicolet [™]	(2500-15384 нм)		анализатору для	
iS10 FTIR (Thermo			анализа	
Scientific TM)			макрокомпонент	
			ов в молоке	
	ИК-Фурье-			
Spectrum GX	спектроскопия,		Бистрийи	
(Parkin Elmar I td	совмещённая с	различни и	илобщий способ	
(I CIXIII-EIIIICI Etu., Beaconsfield UK)	2D-	рилор	удооный спосоо	[05]
Deaconsneid, UK),	ліянена, UK), корреляционной	видов		[95]
оснащенный D103-	ИК-	углеводов, в	качество сухого	
датчиком	спектроскопией	Т. Ч. лактозы	молока	
	(2500-25000 нм)			
ИК-Фурье-	UV Or a		Точный прогноз	
спектрометр с	ик-фурье-	Жиры, белок, углеводы	с	[07]
алмазной/ZnSe-	спектроскопия		использованием	[ספ]
кристаллической	(2300-23000 HM)		модели PLS-DA	

ячейкой ATR (RX-1				
Perkin				
Elmer, MA, USA)				
			Показана	
			возможность	
			прогнозирования	
			свойств	
Millio Scop ET120	CHI Avera		свертываемости	
(Ease Electric A/S	Сик-Фурье-	Vapavy	молока и	[07]
(FOSS Electric A/S, Hillored Denmark)	(2500, 11110, mg)	Казсин	кислотности	[97]
ninered, Deninark)	(2300-11110 HM)		молока с	
			помощью СИК-	
			спектроскопии в	
			сочетании с	
			PLS-регрессией	
			Быстрый,	
MDA Multi Durnoso	ЕИК/СИК		чувствительный,	
ET EUV A polyzor	DIIR/CIIK-	Маламии	надежный и	[09]
(Pruker Cormony)	(1110,2500 mg)	меламин	недорогой метод	[90]
(Bruker, Germany)	(1110-2300 HM)		анализа жидкого	
			молока	
			Быстрый и	
		Белок, жир,	недорогой	
MilkoScan FT 6000	СИК-	казеин,	контроль	
(Foss Electronic A/S,	спектроскопия	мочевина,	качества молока	[99]
Hillered, Denmark)	(2000-11110 нм)	сухие	с помощью	
		вещества	СИК-	
			спектроскопии	
		Жир, белок,	Была	
CombiFoss FT+	СИК-Фурье-	лактоза.	разработана	
analyzer (FOSS.	спектроскопия	мочевина. В-	методология	[100]
Hillerød. Denmark)	(1996-10810 нм)	гидроксибути	спектрального	[***]
	(1//0 10010 1111)	рат	анализа для	
		Pui	изучения	

			взаимосвязи	
			между	
			благополучием	
			животных и ИК-	
			Фурье-	
			спектральными	
			данными молока	
			Представлен	
	FUL OWN O		новый метод	
ультра-компактный	вик-фурье-		проверки	
		– 1	подлинности	
BIR 1700 (JDSU,		профиль	органического	[101]
Milphas, CA/USA);	1700» — 908-1676	жирных	молока с	[101]
500 (Bushi AC	HM; «DVIKFIEX IN-	кислот	помощью	
Sou (Bucili AG,	500 $= 1000-2500$		портативной	
Flawii, Switzerland)	нм)		БИК-	
			спектроскопии	
			Определение	
Pontlay Instruments			состояния	
NewCon Series ETS	СИК-	Wun Salar	стельности	
NexGen Series F15	спектроскопия	жир, оелок,	дойных коров с	[102]
(Chaska MN USA)	(2500-15408 нм)	JIAKTO3a	помощью СИК-	
(Chaska, Why, USA)			анализа состава	
			молока	
			Модели LS-SVM	
			были построены	
			с низкими	
CAPY 5C	БИК-	Крахмал,	ошибками	
VM/Bup/FUK	спектроскопия	сыворотка,	прогнозирования	[103]
у Ф/ ВИЗ/ БИК	(1027-2400 нм)	сахароза	и превосходной	
			производительно	
			стью по	
			сравнению с PLS	

		Жир, общий	Анализ	
MilkoScan FT7	СИК- спектроскопия (2000-15000 нм)	белок, казеин,	содержания	
		лактоза, азот	метаболитов в	[104]
		мочевины, β-	крови на основе	[104]
		гидроксибути	полученных	
		рат	спектров молока	
			Метод позволяет	
Milko Soon ET120			прогнозировать	
	СИК-	Жир, белок, казеин	параметры	
оснащенный ик-	спектроскопия		свертывания	[105]
Фурье-	(2000-15000 нм)		молока с	
интерферометром			помощью СИК-	
			методов	
			Этот подход	
Сконцерлоний БИК			может быть	
сканирующий вик-	Виз/БИК- спектроскопия (400-2500 нм)		использован для проверки	
6500 (Eose NIP		Жир, белок		[106]
OJUU (FOSS INIK			подлинности	
Systems)			молочных	
			продуктов	
			Анализатор	
			молока может	
		Жир, общий	быть	
	СИК-Фурье- спектроскопия (2000-15000 нм)	белок,	откалиброван	
MilloScop FT6000		лактоза,	для выявления	
(EQSS Analytical		казеин,	субклинического	
(FOSS Allarytical		ацетон (Ас),	кетоза, что	[107]
A/S, Hillerød, Denmark)		ацетоацетат	позволяет	
		(AcAc), β-	проводить	
		гидроксибути	дополнительную	
		рат (BHBA)	оценку	
			состояния	
			здоровья стада	

			БИК-	
			спектроскопия	
			может	
			использоваться	
			для	
			оперативного	
Система, состоящая			мониторинга	
из ИК-		Жир, белок,	содержания	
спектроскопическог	БИК-	лактоза,	жира, белка,	
о прибора,	спектроскопия	соматические	лактозы,	[108]
расходомера молока	(600-1050 нм)	клетки, азот	соматических	
и пробоотборника		мочевины	клеток и азота	
молока			мочевины во	
			время доения с	
			использованием	
			доильного	
			робота с	
			достаточной	
			точностью	
			Технология FT-	
		Содержание	NIR в потоке	
	БИК-Фурье- спектроскопия (800-2500 нм)	жира, белка,	продемонстриро	
Matrix-F FT-NIR,		общее	вала точную,	[109]
(Bruker, Germany)		количество	надежную и	[107]
		твердых	стабильную	
		веществ	производительно	
			сть	
Bruker Equinox 55			ИК-	
ИК-спектрометр с		Золотистый	спектроскопия	
использованием детектора	ИК-Фурье- спектроскопия	стафилококк,	позволила	
		ssp.cremoris	достаточно	[110]
дейтерированного	(2500-20000 нм)	Lactococcus	точно оценить	
триглицинсульфата		lactis	уровни	
1 ,,			S. aureus и	





Рисунок 1.2 — Сравнение основных характеристик анализаторов молока: (а) распределение устройств в соответствии с анализируемыми компонентами молока (ТХ — технические характеристики); (б) распределение устройств в соответствии с

используемым диапазоном частот; (в) распределение анализаторов по параметру потока/отбора проб.

Наиболее распространённые компоненты, которые анализируют для определения качества молока, включают жир (~40%), общий белок (~35%), углеводы (лактозу) (~20%) [95] и специфический белок — казеин (~10%) [72] (рисунок 1.2(а)). Также изучаются мочевина и технические характеристики, такие как расход жидкости и содержание газов. В некоторых исследованиях с использованием ИК-спектроскопии рассматривается возможность идентификации соматических и бактериальных клеток в молоке [65, 91, 108]. Нормальное количество соматических клеток в молоке составляет от 100 до 500 тысяч на мл [111].

Увеличение количества соматических клеток (клеток цилиндрического, плоского и кубического эпителия молочной железы, лейкоцитов, эритроцитов) в молоке является маркером развития мастита у животного [112].

Проблема раннего выявления мастита актуальна для молочной промышленности. Так, в рамках исследования [81] были обнаружены клетки Е. coli и P. aerogenosa с помощью БИК-Фурье спектроскопии. В рамках исследований [110] ИК-Фурье спектроскопия использовалась для определения уровня золотистого стафилококка и Lactococcus lactis ssp. cremoris как в чистом виде, так и в кокультурах, а также клеток других лактококков и энтерококков L. lactis, E. durans, E. faecalis и E. faecium [113]. Кроме того, сообщалось о возможности с помощью СИК/БИК-спектроскопии обнаружения примесей, таких как меламин [98], крахмал и сахароза [103].

Однако анализ сырого молока затруднён из-за скопления жировых мицелл и белковых агрегатов, которые рассеиванием света мешают точной диагностике [114]. Присутствие воды в молоке усложняет БИК-спектроскопический анализ и мешает анализу микро- и макропузырьков газа [115].

Молоко представляет собой сложную коллоидную систему, и содержание основных элементов в нём может варьироваться в зависимости от индивидуальных особенностей животного, сезона, периода лактации, условий содержания и породы. В среднем коровье молоко содержит 4.7-4.9 % лактозы, 3.6 % жира в виде мицелл [116]; 3.4% белка с преобладанием казеина (~80 %), 0.7 % минералов в виде солей (основные анионы: хлорид, фосфат и цитрат; катионами: натрий, кальций и магний), а также β-лактоглобулин и лактоглобулин. Азот (N) в молоке разделён на две основные фракции: полноценный белок и небелковый азот (NPN). Белок составляет 95% от общего количества азота, а NPN — оставшиеся 5%. NPN включает примерно 30-35% мочевины, 25% креатинина и мочевой кислоты, 15% аминокислот и 10-30% аммиака [117]. Обычно концентрация мочевины,

основного компонента NPN, в молоке составляет около 14.2 мг/100 г (~5 мМ) [118]. Молоко также содержит комплекс жирорастворимых (A, D, E, K) и водорастворимых (B, C) витаминов [117]. Ниже в таблице 2 приведены основные компоненты в составе коровьего молока в процентном соотношении.

Компоненты	%		
Вода	85.5-89.5		
Жир	2.5-6.0		
Белок	2.9-5.0		
Лактоза	3.6-5.5		
Соли	0.6-0.9		
Мочевина	<1%		
Нетипичные компоненты (примеси)			
β-гидроксибутират	<1%		
Крахмал	<1%		
Сахароза	<1%		
Меламин	<1%		

Таблица 2. Основные компоненты коровьего молока (взято из [116, 119, 120]).

Молоко состоит примерно на 88 % из воды, что приводит к появлению интенсивных полос в ближней инфракрасной области около 960, 1440, 1950 и 2076 нм, которые пересекаются с некоторыми полосами компонентов молока [83, 106]. В СИК первая полоса воды накладывается на значительно менее интенсивные полосы, характерные для полос амида I и амида II белков, находящихся в интервалах 5882–6250 нм и 6369–6451 нм соответственно [121]. Один из наиболее распространённых способов повышения точности анализа молока — его предварительная гомогенизация. Было продемонстрировано, что применение гомогенизации улучшает точность прогнозирования содержания жира и белка в молоке и не влияет на точность определения лактозы [66]. Также было обнаружено, что гомогенизация повышает точность прогнозирования содержания белка в молоке с использованием БИК-Фурье-спектроскопии [77]. В ряде исследований также изучалась возможность определения профиля жирных кислот в молоке с помощью СИК [93, 122].

Успешный пример — использование СИК-Фурье-спектроскопии молока для ранней диагностики кетоза у коров. Клинический и субклинический кетоз приводит к увеличению концентрации кетоновых тел в крови и молоке: ацетона (Ac), ацетоацетата (AcAc) и βгидроксибутирата (BHBA). Исследования [107] сообщает об успешном обнаружении Ac и ВНВА в молоке с помощью СИК-Фурье и разработанной калибровочной модели. Возможность обнаружения кетоновых тел в молоке является важным свойством анализатора, так как это позволяет диагностировать кетоз у отдельных коров на ранней стадии без забора крови.

Согласно рисунку 1.2(б), наиболее распространённым методом оценки качества молока является СИК-спектроскопия (~50% проанализированных источников). Около 40% всех методов и устройств функционируют в БИК-диапазоне. Только около 10% приборов используют видимый или УФ-диапазон. Молоко можно анализировать как в режиме отражения, так и в режиме ИК-поглощения.

Ранее было установлено, что для анализа спектра пропускания молока в БИК (1100-2500 нм) требуется минимальная длина оптического пути (0.5-1 мм) [123, 124]. В рамках исследования [38] проведён сравнительный анализ спектроскопии отражения Виз/БИК и пропускания для определения жира, белка, лактозы и мочевины в молоке. Спектры отражения Виз/БИК позволили точно контролировать содержание жира и белка в сыром молоке, но не дали точных результатов по содержанию лактозы. Напротив, спектры пропускания образцов молока позволили точно предсказать содержание жира, сырого белка и лактозы. Однако ни один из подходов не позволил определить содержание мочевины в молоке [38].

Известно, что уровень азота мочевины молока (MUN) является важным показателем белкового рациона дойных коров. [125, 126]. Низкий уровень MUN приводит к снижению надоев молока. Поэтому возможность контролировать содержание MUN в молоке позволяет корректировать рацион животных на молочной ферме. Только в ~6% проанализированных источников успешно определён уровень мочевины в молоке. В частности, в рамках исследования [108] разработана БИК-система анализа молока в режиме реального времени, которая позволяет оценивать содержание не только трёх основных компонентов молока (жир, белок, лактоза), но и азота мочевины.

Стоит отметить сравнение портативных и лабораторных ИК-спектрометров. Результаты, полученные с помощью портативных устройств, хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием лабораторных установок [94, 101]. Кроме того, в нескольких исследованиях отмечается возможность оценки с помощью ИКспектроскопии технологических свойств молока, таких как время свёртывания сычужного фермента и время уплотнения творога [88, 89, 99].

Известно, что метод ИК-спектроскопии требует точной калибровки и выбора оптимального алгоритма интерпретации полученных спектров. Наиболее часто используемые модели основаны на частичной регрессии наименьших квадратов (PLS) [76,

103]. Применение более сложных моделей с предварительной обработкой спектральных данных позволяет получить более точные прогнозы содержания компонентов в молоке. Так, в рамках исследования [93] рассмотрено применение шести различных математических методов предварительной обработки ИК-спектров для точного определения содержания жирных кислот в образцах молока. Кроме того, в рамках исследования [88] рассмотрены различные модели прогнозирования состава молока с использованием СИК-метода, включая регрессию с частичными наименьшими квадратами (PLSR) и байесовские модели. Различия в точности прогнозирования между моделями PLSR и байесовской регрессии были незначительными после снижения шума с помощью спектрально-математической обработки. В рамках исследования [87] применён метод статистического машинного обучения для получения более точного прогноза содержания молока при анализе с использованием СИК-метода по сравнению с PLSR.

Во время лабораторного анализа с целью сохранения качества молока его замораживают или добавляют консерванты. В рамках исследования [74] выявлено, что добавление консервантов (дихромата калия, азидиола, бронопола) в концентрациях 0.1%, 0.5% и 1% приводит к значительным отклонениям в результатах СИК через 24 ч после добавления. Применение анализаторов молока, встроенных в систему доения, позволяет решить проблемы транспортировки и хранения молока в рамках лабораторного анализа [68]. К сожалению, лишь небольшая часть существующих в настоящее время коммерческих анализаторов молока работает в линейном режиме. В ~80 % рассмотренной литературы использовались лабораторные анализаторы, работающие с предварительно отобранными образцами (рисунок 1.2(в)).

Таким образом, использование ИК-спектроскопии, включая ИК-Фурье, в ближнем и среднем спектральных диапазонах является широко применяемым методом диагностики в молочной промышленности. Этот подход используется главным образом для оценки содержания трёх основных компонентов молока, которые определяют его энергетическую ценность и качество (жир, белок и лактоза). В некоторых случаях спектральные методы могут выявлять важные маркеры заболеваний животных, а также быть полезными для оптимизации производственного процесса. Внедрение ИК-спектроскопии пропускания в доильные системы затруднено из-за необходимости использования тонкого слоя молока, что приводит к снижению скорости его сцеживания. ИК-спектроскопия отражения решает эту проблему. Однако для более точного определения некоторых компонентов молока требуется разработка новых методов, а также улучшение существующих калибровочных моделей для обработки спектральных данных с использованием существующих методов.
1.1.3. Применение оптических методов для анализа качества кормов

Растительные корма служат ещё одним интересным примером полидисперсных сред. Состав кормов, составляющих рацион сельскохозяйственных животных, играет важную роль в продуктивности молочного животноводства. Были изучены современные научные работы, посвящённые использованию инфракрасной спектроскопии для анализа кормов для сельскохозяйственных животных (таблица 3).

БИК-спектроскопия отражения применяется для анализа кормов в большинстве случаев (~90% рассмотренных источников), и только ~10% исследований использовали анализируемые (рисунок 1.3(a)). Важные И часто компоненты кормов ДЛЯ сельскохозяйственных животных, определяющие их энергетическую ценность И усвояемость, включают сырой протеин (СР), жиры, нейтрально-детергентную клетчатку (NDF), кислотно-детергентную клетчатку (ADF), водорастворимые углеводы (WSC) и общий азот (N) (рисунок 1.3(б)).

ADF, состоящая из целлюлозы и лигнина, является важным параметром качества корма и отрицательно коррелирует с переваримостью корма [127]. NDF отражает общую массу клеточных стенок растений, состоящую из ADF и гемицеллюлозы, и является важной характеристикой корма, так как указывает на количество растительного корма, которое может потреблять животное. Обычно увеличение доли NDF приводит к снижению потребления сухого вещества. Эти компоненты успешно определяются с помощью БИК для люцерны (Medicago sativa) [128], райграса итальянского (Lolium multiflorum) [129], ивы (Salix spp.) [130, 131], кукурузы (Zea mays) [52, 132], сорго (Sorghum bicolor) [133], и другие растения, используемые в качестве корма для сельскохозяйственных животных.

БИК особенно чувствителен к колебаниям ковалентных связей атомов водорода с другими химическими элементами. Известно, что органические молекулы растительных биополимеров содержат много ковалентных связей С-Н, О-Н и N-Н [134]. Однако поглощение БИК водой сильно перекрывает большую часть спектра БИК биомолекул [135]. Поэтому для более точного анализа образца растительного корма с использованием БИК в лабораторных условиях его обычно предварительно высушивают и измельчают [136, 137].

Важно отметить возможность обнаружения токсинов в составе корма с помощью БИК. Возможность обнаружения цианистого водорода в кормовом сорго (Sorghum bicolor) с использованием БИК-анализатора была показана в статье [133].



Рисунок 1.3 — Сравнение основных характеристик анализаторов корма: (а) распределение устройств в соответствии с используемым частотным диапазоном; (б) распределение устройств в соответствии с анализируемыми характеристиками.

Методы IVDMD (перевариваемость сухого вещества in vitro) и IVOMD (перевариваемость органического вещества in vitro), также известные как методы Тилли и Терри [138], широко применяются для оценки питательной ценности корма для жвачных животных. IVOMD и IVDMD определяются путём вычитания остатков органического вещества (OM) и сухого вещества (DM) из исходных значений перед ферментацией в жидкости рубца.

В рамках статьи [139] возможность прогнозирования питательной ценности корма на основе анализа БИК-спектров. В статье [140] рассказывается о возможности определения IVOMD с использованием восьми различных портативных спектрометров, доступных на рынке.

Таблица 3. Основные характеристики оптических методов и устройств, используемых для оценки качества кормов.

Описание анализатора	Метод анализа (спектральны й диапазон, нм)	Исследуемые параметры кормов	Преимущества метода	Ссылки
Thermo Fisher Scientific Nicolet 5700 оснащенный интеллектуальным устройством для измерения коэффициента полного отражения с уменьшением iTR TM	АТR-СИК- Фурье- спектроскопия (2500-14815 нм)	DM, гемицеллюлоза	Портативный метод анализа состава корма	[54]
Спектрометр с матрицей микрозеркал и одноэлементным детектором	БИК- спектроскопия (800-2500 нм)	CP, NDF, ADF	Для извлечения необходимой информации о качестве кормов был разработан высокопроизводи тельный портативный БИК-спектрометр со встроенной хемометрической моделью	[128]
	БИК- спектроскопия (1000-2500 нм)	NDF, ADF, усвояемость сухих веществ in vitro (IVDMD), усвояемость органических	Достигнуты отличные результаты по прогнозам IVDMD, IVOMD и NDF	[141]

		веществ in vitro		
		(IVOMD)		
Bruker MPA (Bruker, Bremen, Germany)	БИК-Фурье- спектроскопия (800-2500 нм)	CP, ADF, NDF, WSC	Были разработаны четыре оптимальные модели БИК для прогнозирования содержания СР, NDF, ADF и WSC в образцах итальянского райграса	[129]
FOSS NIR Systems 5000 (FOSS NIR Systems, Silver Spring, MD); PoliSPEC NIR PL1 и PL2 (ITPhoton-ics, Breganze, Italy)	БИК- спектроскопия (1100-2500 нм)	DM, зола, CP, NDF, ADF, крахмал, общее содержание сахара (TS)	PoliSPEC NIR PL2 давал более точные прогнозы состава корма, чем PL1	[132]
Восемь видов портативных спектрометров: DLP NIRscan Nano EVM, F750, LabSpec 4, MicroNIR1700, MicroNIR2200, NI- RONE 2.2, Scio, TellSpec	БИК- спектроскопия («LabSpec 4» — 350-2500 нм; «NIRscan Nano EVM» — 901- 1701 нм; «F750» — 450- 1140 нм; «MicroNIR1700 » — 908-1676 нм; «MicroNIR2200 » — 1158-2169 нм;	TS, CP, ADF, IVOMD	Успешное предсказание состава сушеного сахарного тростника восемью коммерческими мини- спектрометрами с различной точностью	[140]

	«NIRONE 2.2» — 1750-2150 нм; «Scio» — 740- 1070 нм; «TellSpec» — 900-1700 нм)			
Сканирующий монохроматор NIRSystems 6500 (FOSS, Silver Spring, MD, USA) с транспортным модулем	БИК- спектроскопия (400-2500 нм)	Общий N; азот в веществе, осаждаемом трихлоруксусн ой кислотой; нерастворимый азот в борат- фосфатном буфере; нерастворимый азот в нейтральных моющих средствах; нерастворимый азот в кислых моющих средствах (ADIN)	Точное прогнозирование содержания общего азота, азота в веществе, осаждаемом трихлоруксусной кислотой, и азота, нерастворимого в нейтральных моющих средствах	[41]
FieldSpec Pro (Analytical Spectral Devices, Incorporated)	БИК- спектроскопия (350-1050 нм)	СР, NDF, ADF, кислотный детергент лигнин, нерастворимая в кислоте зола, дубильные вещества,	Такие показатели качества кормов, как DP и DDM, могут быть успешно определены количественно с использованием	[130]

		перевариваемы	гиперспектральны	
		й белок (DP),	х данных	
		перевариваемо	дистанционного	
		e cyxoe	зондирования	
		вещество		
		(DDM)		
			Обширные	
			калибровки	
Сиотома			позволяют более	
			точно	
	ГИИ		прогнозировать	
Spectroster 2500X	Drik-	всего N, CP,	характеристики	[1/2]
(Unity Scientific	(680, 2500 µm)	NDF, ADF	однолетних трав,	[142]
Milford MA	(000-2300 HM)		однолетних	
USA)			бобовых и	
03A)			разнотравья, чем	
			многолетних трав	
			или бобовых	
			Возможность	
	БИК-		прогнозирования	
Настольный (FOSS)	спектроскопия		содержания	
и два портативных	(«FOSS» —		компонентов для	
устройства БИК	1100-2498 нм;	CP ADE NDE	обоих	
(microPHAZIR и	«microPHAZIR		портативных	[143]
DLP NIRscan Nano	» — 1600-2400		устройств была	
EVM) NIRscan Nano	нм; «DLP		аналогична	
EVM)	NIRscan» —		возможности	
	900-1700 нм)		настольного	
			устройства	
NIRSystem 6500	БИК-		Возможность	
(Foss NIRSystems,	CHEKTDOCKOHMA	Цианистый	использования	[133]
Inc., Silver Spring,	(400-2498 ms)	водород (HCN)	БИК для	[133]
MD, USA)	(+00-2+70 nm)		прогнозирования	

			содержания HCN	
			в кормовом сорго	
SVC HP 1024 ;			Быстрый,	
(Spectra Vista	Виз/БИК-	Зола, жир,	экономичный и	[42]
			высокопроизводи	
Corporation,	(250, 2500 mg)	UEJIOK,	тельный метод	[42]
roughkeepsie, NT,	(330-2300 HM)	клетчатка	анализа качества	
USA)			кормов	
			Методы БИК	
			могут быть	
			эффективны для	
			обеспечения	
			быстрого и	
			точного	[144]
			прогнозирования	
			большинства	
			характеристик	
			качества кормов	
SpectraStar 2600 XT- R, (Unity Scientific, Columbia, MD, USA)			для различных	
	БИК-		бобовых в теплое	
	Drik-	CP, NDF, ADF,	время года;	
	(680-2600 нм)	IVTD	алгоритмы	
	(000 2000 mil)		машинного	
			обучения, такие	
			как SVM, также	
			могут	
			разрабатывать	
			надежные модели	
			с относительно	
			небольшим	
			количеством	
			образцов as SVM	
			can also develop	
			robust models with	

			relatively few	
			samples	
			Портативные	
			анализаторы	
Foss NIRSystem 6500	БИК-		AuroraБИК и	
(Foss North America,	спектроскопия		БИК-S-G1	
MN); AuroraNIR	(«FOSS» —		являются	
(Grainit srl, Italy);	1100-2498 нм;	NDE ADE	альтернативой	
NIR-S-G1	«AuroraNIR	ADI IVTD	дорогостоящему	[145]
(Innospectra, Taiwan);	БИК-S-G1» —	ADL, IVID	настольному	
SCiO (Consumer	950-1650 нм;		лабораторному	
Physics, Hod	«SCiO» — 740-		оборудованию,	
Hasharon, Israel)	1070 нм)		обеспечивая при	
			этом достаточно	
			точные прогнозы	
			Были предложены	
	БИК-	% усвояемости	оптимальные	
Vector22/N, (Bruker,	спектроскопия	in vitro,	сроки уборки	[52]
Ettlingen, Germany)	(833-2500 нм)	NDF, ADF, CP,	кукурузы на пике	[0-]
	(000 2000 111)	сырой жир	общей усвояемой	
			энергии	
			Методы	
			неинвазивной	
Lambda FTIR-7600 c		Спектральные	молекулярной	
ATR (Tianjin	СИК-Фурье-	профили и	спектроскопии	
Gangdong Sci. &	спектроскопия	химические	способны	[137]
Tech. Development	(2500-12500	свойства	ВЫЯВЛЯТЬ	[207]
Co. Ltd., Nankai,	нм)	белковых	особенности	
China)		амидов I и II	внутренней	
			структуры белка в	
			кормах	
NIRS DS2500-FOSS	БИК-	DM, CP, NDF,	Сравнение	
Analytrical A/S—	спектроскопия	ADF, лигнин,	питательных	[146]
Denmark)	1	гемицеллюлоза	характеристик	

		, усвояемость	различных видов	
		сухого	кормовых	
		вещества и	растений с	
		чистая энергия	использованием	
		лактации (ENL)	БИК	
			Полученные	
			модели позволяют	
			точно оценить	
			содержание	
			сырого протеина	
			и клетчатки с	
ыпла с камерои со			кислотно-	
спектральным			детергентными	
Датчиком Сирен	Виз/БИК- спектроскопия (482-950 нм)	CP, ADF	свойствами	[147]
Fire fleve \$195			независимо от	
SE (Cubort CrobII			типа пастбища;	
(Ulm, Germany)			точность моделей	
			находится в том	
			же диапазоне, что	
			и точность,	
			полученная с	
			помощью полевой	
			спектроскопии	
			Разработанные	
			калибровочные	
		N, NDF, ADF,	уравнения	
Foss NIRSystems		пепсинцеллюла	достаточно	
model 6500 (Foss	БИЗ/ БИК-	за усвояемости	надежны для	E1 403
NIRSystems, Silver	(400, 2500 mg)	сухого	успешного	[148]
Spring, MD, USA)	(400-2300 HM)	вещества	прогнозирования	
		(PCDMD)	рассматриваемых	
			параметров для	
			постоянных	
	1	1	1	I

			сенокосов с	
			травой	
			Разработанные	
			калибровочные	
Duoração averação			уравнения БИК	
Экспресс-анализатор			полезны для	
содержания ДДЗ-	БИК-	CD as an a X array	прогнозирования	
Analytical)	спектроскопия		качества соевых	[53]
Slangerungede	(400-2498 нм)	NDF, ADF	бобов в	
Donmark)			соответствии с	
Dennark)			рассматриваемым	
			и параметрами	
			качества	
			Использование	
			Виз/БИК-	
			спектроскопии в	
Micro-Hyperspec			форме	
VNIR model	Виз/БИК-		дистанционного	
Headwall Photonics	спектроскопия	Протеин	зондирования с	[149]
(Bolton MA USA)	(400-850 нм)		самолета	
(Bolton, MA, USA)			позволило	
			оценить	
			состояние урожая	
			пшеницы	
			Точный прогноз	
Foss NIRS model		CP, ADF, NDF,	содержания	
6500 (FOSS	БИК-	лигнин,	рассматриваемых	
Analytical		валовая	компонентов в	[131]
Slangerungade	(400-2500 нм)	энергия (GE),	листьях и стеблях	[131]
Denmark)		конденсирован	ивы, собранных в	
Dominark)		ный танин (СТ)	разные сезоны и	
			годы	

			Показана	
			важность	
			предварительной	
			подготовки	
NIRS DS2500 (Foss	БИК-	Содержание	исследуемого	
UK Ltd., Warrington, UK)	спектроскопия	минеральных	образца; сушка и	[136]
	(1100-2500 нм)	веществ (Ca, P,	измельчение	
		$\mathbf{K}, \mathbf{S}, \mathbf{Mg}, \mathbf{Ma}$	образцов	
			повысили	
			точность БИК-	
			анализа	
			Быстрое и	
			надежное	
		IVOMD, IVDMD, NDF, ADF	прогнозирование	
	БИК-		и определение	
Thermo Nicolet	спектроскопия (1000-2500 нм)		нескольких	[139]
Antaris II TM			питательных	
			параметров	
			кормов для	
			животных	
			одновременно	
			Значительная	
			корреляция между	
			калибровочными	
			моделями БИК и	
			эталонными	
MPA Onus Bruker	БИК-Фурье-		методами для	
(Germany)	спектроскопия	CP, NDF	количественного	[150]
(Germany)	(800-2778 нм)		определения	
			параметров	
			качества пастбищ	
			с большей	
			точностью в	
			сухих образцах	

* TS — общее количество сухих веществ; CP — сырой протеин; ADF — клетчатка для кислотного детергента; NDF — нейтральная клетчатка для детергента; IVOMD — переваримость органических веществ in vitro; IVDMD — переваримость сухих веществ in vitro; IVTD — истинная переваримость сухих веществ in vitro; DM — сухое вещество; N — азот; WSC — водорастворимый углевод; ADL — кислотный детергентный лигнин.

Высокое содержание углеводов при низком уровне жира и белка ухудшает качество корма. Поэтому необходимо регулярно контролировать качество кормовых культур на пастбищах. Хотя большинство анализаторов требуют калибровки с использованием методов мокрой химии и разработки точных моделей для интерпретации спектральных данных, ближняя инфракрасная спектроскопия БИК является наиболее оптимальным и экономически эффективным методом [42].

В настоящее время существует множество коммерческих решений для спектрального анализа с использованием инфракрасного излучения, включая лабораторную диагностику кормов и портативные анализаторы [128], в том числе с возможностью сканирования больших площадей с помощью беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) [130, 147, 151].

Существует несколько подходов к измерению: точечное отображение, линейное отображение, отображение местности с использованием матрицы в фокальной плоскости и гиперспектральное отображение. Точечное отображение — это анализ в определённой точке объекта с последующим перемещением в другую точку. Линейный дисплей представляет собой совокупность спектров в одной строке, а затем перемещение вдоль другой параллельной линии. Картографирование местности с использованием матрицы фокальной плоскости (FPA) позволяет записывать все спектры без перемещения образца за короткое время. Гиперспектральная визуализация позволяет получать изображения на длинах волн в ближнем инфракрасном диапазоне.

Для этого измерения большой объём данных собирается в гиперспектральном кубе, где три оси включают две пространственные и одну спектральную ось. Эта визуализация может быть создана одним из четырёх способов: двухточечное спектральное сканирование в виде пространственной сетки, визуализация преобразования Фурье, построчное пространственное сканирование и настройка длины волны с использованием фильтров. В этом кубе образец разделён на небольшие участки поверхности или объёма (называемые пикселями), каждый из которых представляет полный спектр. Куб отображается в виде трёхмерной матрицы или куба данных, который охватывает два пространственных

измерения (*x* и *y*). Третье измерение (*z*) соответствует индивидуальной длине волны/волновому числу. [51, 152].

В настоящее время всё чаще используется картографирование местности с использованием гиперспектральной визуализации. В статье [147] сообщается об успешной оценке содержания СР и ADF в растительном покрове независимо от типа пастбища. При этом точность применяемых калибровочных моделей не отличается от тех, которые используются в «полевой» спектроскопии. Таким образом, дистанционное зондирование является перспективным инструментом для оценки качества кормов в полевых условиях по сравнению с традиционными методами, которые обычно не предоставляют такой подробной информации.

Использование портативных анализаторов может быть удобным для оценки качества кормов в полевых условиях [54, 126]. В статье [145] сравниваются портативные ИК-спектрометры со стационарными анализаторами и отмечается высокая точность результатов, полученных с использованием портативных анализаторов. Более того, в рамках статьи [143] не было обнаружено различий в определении компонентного состава кормового сена для проса *Panicum virgatum L*. и бермудской травы *Cynodon dactylon (L.)* при использовании двух портативных анализаторов по сравнению со стационарным спектрометром.

На сегодняшний день известно несколько методов построения калибровочных моделей для обработки данных БИК для оценки качества корма. Наиболее распространённые и широко используемые методы включают регрессию с частичным методом наименьших квадратов (PLS), регрессию главных компонентов (PCR) [54, 148, 153] и множественную линейную регрессию (MLR) [133]. Также существуют новые подходы, такие как использование алгоритмов машинного обучения, например, машины опорных векторов (SVM) и гауссовского процесса (GP). [154, 155]. В статьи [144] проведено сравнение методов машинного обучения SVM и GP с PCR для прогнозирования состава корма на основе анализа БИК. Модель SVM позволила точно определить состав культур *Cyamopsis tetragonoloba* и максимальное содержание глицина. В свою очередь, модели SVM и PLS показали лучшие результаты для фасоли (*Phaseolus acutifolius*) и голубиного горошка (*Cajanus cajan*). Объединение методов калибровки БИК может стать подходом к оптимизации обработки спектральных данных, исключая необходимость в традиционных методах анализа кормов.

Таким образом, БИК является эффективным аналитическим методом для быстрого и неинвазивного анализа химического состава различных типов растительных кормов. Этот метод обладает высокой чувствительностью, безопасен для окружающей среды и не требует дорогостоящих реактивов, что делает его использование экономически выгодным для фермеров. В настоящее время БИК можно использовать не только для определения стандартного набора компонентов корма, таких как влажность, сухое вещество, сырой протеин, сырая клетчатка, NDF и ADF, но и для определения минералов, микроэлементов, ферментов и токсинов. Перспективное зондирование пастбищ позволяет оценить видовой состав растительного покрова и создать карту местности для оптимизации внесения удобрений. Наконец, БИК-зондирование может быть полезным при определении оптимального времени сбора кормовых культур для достижения максимальной энергетической ценности собранного корма.

1.2. Заключение к Главе 1

Анализ литературы показывает, что оптические методы являются удобными для применения в сельском хозяйстве. Компактный оптический прибор может являться перспективным инструментом в производстве, однако для его точной и быстрой работы требуется разработка и улучшение хемометрических алгоритмов обработки спектральных данных. Использование анализаторов в реальном времени невозможно без современных алгоритмов обработки данных и высокопроизводительных мощностей.

Ещё одним направлением развития оптических систем анализа на производстве является синхронизация автоматизированных процессов. В частности, многообещающим подходом является синхронизация данных о значительных изменениях в составе молока, получаемого от отдельного животного, и данных о составе его рациона. Более того, синхронизация процесса доения и анализа молока может быть полезной для выявления маркеров патологий крупного рогатого скота в молоке и, как следствие, быстрого прекращения производства молока у этого животного.

Следует отметить перспективы использования портативных оптических анализаторов в полевых условиях, в частности, для оценки состояния пастбищ и роста кормовых культур. Применение таких анализаторов вместе с беспилотными летательными аппаратами с последующим картографированием местности позволит оптимизировать удобрений. Усовершенствование затраты ферм на орошение И внесение

автоматизированных систем оптического анализа является экономически обоснованным решением как для небольших ферм, так и для крупных промышленных комплексов. Создание «умных ферм», подразумевающее автоматизацию и синхронизацию процессов диагностики, кормления и доения животных на ферме, значительно улучшает качество жизни животных на ферме, что является ключевым фактором получения высококачественной продукции и, как следствие, высокой рентабельности этого сельскохозяйственного производства.

На основе всего вышесказанного можно сделать вывод, что сегодня оптические методы являются точными, быстрыми и неразрушающими аналитическими инструментами, которые могут рассматриваться как хорошая альтернатива традиционному химическому анализу. Многочисленные исследования, проведённые за последние десятилетия, демонстрируют возможность использования спектральных методов для анализа широкого спектра компонентов сельскохозяйственной продукции, включая компоненты как растительного, так и животного происхождения.

Одним из основных перспективных направлений в разработке систем спектрального анализа является интеграция оптических анализаторов в автоматизированные системы контроля качества. Этот подход может стать полезным решением для своевременного выявления патологий у животных, улучшения качества продукции и оптимизации производственного процесса в целом. Важным элементом оптимизации производственного процесса на ферме является контроль качества корма для сельскохозяйственных животных. Быстрый и автоматизированный анализ используемого в производстве корма снижает экономические затраты на содержание животных. Такая автоматизация на ферме представляет большой интерес, так как позволяет синхронизировать процесс кормления животного и получать высококачественные молочные продукты с известным составом. Наблюдаемое в последнее время увеличение производительности и снижение стоимости вычислительной мощности позволяет обрабатывать большие объёмы данных с относительно высокой скоростью. Таким образом, создание новых и улучшение существующих хемометрических математических моделей позволяет достичь высокой точности и скорости обработки данных получаемых оптическими методами.

ВЫБОР МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ

2.1. Введение к Главе 2

В последние десятилетия всё чаще применяются неразрушающие методы изучения биологических систем и биоматериалов для анализа состава лекарств, структуры тканей, микробиологии пищи, состояния почвы, содержания сложных органических веществ в воде и грунте. Однако традиционные контактные методы имеют ограничения при работе с биологическими и пищевыми образцами, поскольку они могут быть липкими, вязкими или содержать частицы разных размеров и форм. В связи с этим возникает необходимость создания надёжных многофункциональных автоматических датчиков, способных быстро и непрерывно контролировать состояние исследуемой системы.

Автоматизированный мониторинг состава молока с применением сенсорных технологий имеет большое значение для успешного развития молочного производства, в том числе на молочных фермах. Оперативный анализ процентного содержания ключевых компонентов молока (жира, белков и лактозы), а также микробиологических показателей, таких как количество соматических клеток, играет важную роль в оценке качества молока и определении оптимального рациона кормления для коров, что помогает диагностировать их клиническое состояние [10, 156]. В частности, содержание жира является ключевым фактором для определения рыночной стоимости молока. Постоянный контроль процентного соотношения компонентов молока в режиме реального времени позволяет быстро реагировать на изменения в состоянии здоровья животных и своевременно корректировать их питание при снижении надоев.

Оптические методы анализа состава молока считаются наиболее перспективными для использования в датчиках молока, предназначенных для молочного оборудования на фермах, благодаря их высокой чувствительности, скорости и возможности проведения бесконтактной неразрушающей диагностики [4, 157-162].

Быстрая оценка количества компонентов молока осуществляется с использованием приборов, работающих на основе спектральных методов, особенно ИК-спектроскопии

[163]. Однако интеграция ИК-спектроскопии пропускания в доильное оборудование требует создания тонкого слоя молока, что замедляет процесс откачки. ИК-спектроскопия отражения решает эту проблему, но точность анализа снижается из-за воздействия диффузного рассеяния на отражательную способность. Высокоточные системы, основанные на ИК-Фурье-спектроскопии, являются дорогостоящими и имеют большие размеры. Альтернативой ИК-Фурье спектрометрам служат более компактные и доступные анализаторы состава молока, работающие в БИК-диапазоне [16].

Флуоресцентная спектроскопия представляет собой перспективный метод для разработки компактных и недорогих анализаторов компонентного состава молока [160]. Помимо основных флуоресцирующих компонентов, таких как жир, казеин и лактоза, в молочных продуктах могут содержаться рибофлавин, витамин А, ароматические аминокислоты, продукты реакции Майяра, NADH, порфирины, хлорофиллы и окисленные липиды, обладающие флуоресцентными свойствами. Для эффективного возбуждения флуоресценции этих органических компонентов используется излучение накачки в диапазоне от 260 до 400 нм [84, 164-166]. Учитывая, что содержание белка и лактозы в коровьем молоке незначительно изменяется в процессе доения и может быть предсказано на основе средних значений для пород коров, контроль содержания жира становится наиболее актуальным.

Исследование изменений объёма молока в процессе доения имеет научное и практическое значение для точного контроля и автоматизации управления работой доильных аппаратов. Также важен физиологический аспект, связанный с контролем завершения доения, чтобы предотвратить передержку доильных стаканов и негативное влияние вакуумного давления на здоровье животных. Важно минимизировать время определения параметров потока молока, чтобы своевременно отключать и снимать доильный аппарат.

Оптические методы исследования неоднородностей потока и состава многофазных жидкостей имеют большой потенциал благодаря своей высокой чувствительности, скорости и способности к бесконтактной и неразрушающей диагностике [4, 57, 61, 157-160, 167-173]. Данные методы также могут оказаться особенно полезны для контроля расхода молока, так как они обеспечивают точные измерения без значительных перепадов давления в молочной магистрали. Среди оптических методов можно выделить флуоресцентные методы с высокой селективностью [160, 171, 172], а также методы, основанные на регистрации светорассеяния [4, 61, 159, 168, 169] и методы измерения оптической

экстинкции [57, 173], которые подходят для дисперсных сред, состоящих из случайных наборов мелких частиц, таких как мицеллы казеина и жира в молоке.

Необходимо учесть, что молоко содержит растворённый воздух и ионы, поэтому в нём могут присутствовать долгоживущие ионно-стабилизированные нанопузырьки [174]. Кроме того, напряжение сдвига в насыщенном воздухом молоке вызывает образование микро- и макропузырьков при прохождении через молокопровод [115, 175-178]. Таким образом, молоко, перемещающееся по трубопроводу доильного аппарата, фактически представляет собой молочно-воздушную смесь. Следует также принимать во внимание работу доильного аппарата в режиме молочных пробок, когда молоко разделяется непрерывными воздушными промежутками в молокопроводе.

При проведении неразрушающей диагностики могут использоваться различные оптические методы, основанные на регистрации проходящего или рассеянного света [4, 159, 167, 179, 180]. Однако обычные оптические приборы как правило измеряют только интенсивность света без учёта изменений состояния поляризации света. Методы, способные регистрировать изменения поляризации, могут предоставить дополнительную информацию об исследуемой среде и повысить точность измерений.

Матрица Мюллера (4х4) наиболее полно описывает взаимодействие произвольного объекта с полностью или частично поляризованным электромагнитным излучением, поэтому существующие поляриметрические методы могут быть обобщены формализмом матриц Мюллера, и это обобщение называется Мюллеровской матричной поляриметрией (ММП) [181-188]. В случае рассеивающей среды матрица светорассеяния (МРС), определяемая в смысле матрицы Мюллера (ММ), напрямую зависит от физических характеристик рассеивателей и очень чувствительна к оптическим свойствам, форме и размеру рассеивающих частиц [159, 179, 180, 189-193]. Решение обратной задачи рассеяния позволяет определить количество, размер частиц и их агрегатное состояние. А именно, возможно определение количества, размера частиц и их агрегатного состояния.

ММП в последнее время находит широкое применение во многих областях науки и техники, включая физическую химию, геофизику, биомедицину и фармакологию, технологический контроль, мониторинг окружающей среды и сельское хозяйство. Методы неразрушающего контроля, основанные на измерении элементов матрицы Мюллера, широко используются для получения информации о свойствах коллоидных растворов и суспензий, шероховатых поверхностей материалов, покрытий из наночастиц и композиционных материалов, а также для изучения микробиологических систем и биологических тканей. Эти методы относительно недороги в применении и могут быть

легко автоматизированы, что позволяет быстро получать результаты в лабораторных исследованиях, в промышленности или в полевых условиях [194, 195].

В рамках Главы 2 1. исследованы возможности измерений компонентного состава молока несколькими методами, основанными на принципах лазерной диагностики: лазерлюминесцентной спектроскопии, лазерной экстинкции и лазер-поляриметрической скаттерометрии.

2.2. Метод лазер-люминесцентной спектроскопии

2.2.1. Принцип действия и оптическая схема

Принцип действия метода лазер-люминесцентной спектроскопии (ЛЛС) основан на измерении интенсивности пиков фотолюминесценции молока, которое подвергается облучению диодным УФ-лазером с длиной волны 369 нм с использованием оптоволокна. Волоконно-оптическая система использует схему разделения основного волокна, расположенного внутри молочной трубки, на две ветви для передачи излучения накачки и регистрации флуоресцентного отклика [196]. Необходимо подчеркнуть, что волоконно-оптический зонд этого типа применялся для определения жирности молока в контейнерах с использованием флуоресцентного метода при возбуждении на длине волны 530 нм [197]. Особенность данной оптической системы заключается в использовании излучения накачки с длиной волны в ближнем УФ-диапазоне, что увеличивает эффективность возбуждения фотолюминесценции молока.

Экспериментальный образец лазер-люминесцентной установки представляет собой лазер-люминесцентный спектрометр с волоконно-оптической системой доставки и приёма излучения (установка изображена на рисунке 2.1). Непрерывное излучение диодного УФ-лазера с длиной волны 369 нм вводится через оптическое волокно в цилиндрический канал из нержавеющей стали, заполненный молоком. То же самое оптическое волокно используется для приёма флуоресцентного сигнала и входит в канал под углом 60°

относительно оси канала для эффективного сбора излучения флуоресценции при движении молока. В установке применяется многомодовое оптическое волокно с диаметром сердцевины 50 мкм, которое разделено на два кабеля для доставки излучения накачки и передачи излучения флуоресценции. Затем излучение флуоресценции анализируется волоконно-оптическим миниспектрометром с диапазоном спектра от 240 нм до 1000 нм и разрешением менее 2 нм. Спектры флуоресценции записываются персональным компьютером.



Рисунок 2.1 — Схема лазер-люминесцентной установки для определения содержания жирности молока с волоконно-оптической системой доставки и приема излучения: (1) диодный лазер с длиной волны 369 нм; (2) цилиндрическая трубка, заполненная молоком; (3) многомодовое оптическое волокно; (4) оптическое волокно дляввода излучения накачки; (5) оптическое волокно для приема излучения флуоресценции; (6) миниспектрометр; (7) персональный компьютер.

2.2.2. Результаты

С помощью установки (рисунок 2.1) были измерены спектры флуоресценции для серии образцов коровьего молока с номинальной жирностью 0.05%, 0.5%, 1.5%, 3.2%, 6% Все образцы произведены промышленным способом с использованием технологий ультрапастеризации и гомогенизации. Содержание белка во всех образцах считается 3 грамма на 100 граммов продукта в соответствии с заявлением производителя.

Результаты измерений спектров интенсивности флуоресценции образцов молока в диапазоне 370-800 нм показаны на рисунке 2.2. Измерения проводились при температуре 20 °C в неподвижном молоке. Время задержки между поглощением излучения накачки частицами молочного жира и эмиссией флуоресцентного излучения составляет примерно ~10⁻⁸c [198]. Это означает, что при типичных для доильных систем скоростях движения молока в канале <100 см/с экранирование излучения фотолюминесценции, вызванное экстинкцией молока, будет незначительным из-за небольшого смещения частиц относительно оптоволокна.



Рисунок 2.2 — Спектры фотолюминесценции молочных образцов с номинальной жирностью, изменяющейся в диапазоне 0.05%-6%. Длина волны излучения накачки 369 нм. Температура образцов 20°С.

Графики (рисунок 2.2) демонстрируют, что интенсивность пиков фотолюминесценции увеличивается плавно при изменении содержания жира в диапазоне 0.05-6%. Значения интенсивности фотолюминесценции, соответствующие разным уровням жирности молока, наиболее точно определяются на длинах волн, соответствующих максимумам флуоресцентных пиков.

Для практического применения метода ЛЛС были построены зависимости интенсивности фотолюминесценции, нормированной по отношению к обезжиренному молоку 0.05 (жирность 0.05%), от содержания жира в максимумах пиков, расположенных на длине волны 390 нм (рисунок 2.3). Полученная зависимость аппроксимирована функцией, которая могут быть использованы для калибровки приборов, основанных на методе ЛЛС.



Рисунок 2.3 — Зависимость нормированной интенсивности фотолюминесценции молока, измеренной на длине волны 390 нм, от процентного количества жира в диапазоне 0.05%-6%. Длина волны излучения накачки 369 нм. Температура молока 20°С.

Зависимость нормированной интенсивности фотолюминесценции на длине волны 390 нм от содержания жира (рисунок 2.3) может быть аппроксимирована логарифмической функцией:

$$F(x) = 0.95 \cdot \ln(x+2) + 0.3. \tag{1}$$

Спектры фотолюминесценции образцов молока различной жирности (рисунок 2.2), измеренные с помощью миниспектрометра, показали, что интенсивности пиков

фотолюминесценции коровьего молока, заполняющего цилиндрическую трубку, имеют монотонную зависимость от процентного количества жира в молоке. Функциональная аппроксимация зависимости интенсивности в максимумах пиков фотолюминесценции на длине волны 390 нм от процента жира в молоке, построенная при нормировании на значение для обезжиренного молока, может быть использованы для калибровки метода в составе доильной системы или технологической линии.

Однако, метод ЛЛС имеет недостатки. С одной стороны, необходимо наличие спектрометра в составе, что усложняет конструкцию. Данную проблему можно решить установкой оптических фильтров вместо спектрометра для определения интенсивности определённого пика фотолюминесценции. В таком случае содержание жира в молоке стоит определять по измеренным значениям интенсивности фотолюминесценции на выбранной длине волны $\lambda = 390$ нм при помощи обратной функции $F^{-1}(I_{dn})$.

Более критичным является проблема того, что несмотря на возможность с определённой степенью точности измерение жирности, сама зависимость фотолюминесценции от содержания жира неочевидна, поскольку мицеллы жира сами по себе люминесцируют плохо, в отличие от белка.

2.3. Метод лазерной экстинкции

2.3.1. Оптическая схема экспериментальной установки

Была разработана экспериментальная установка, демонстрирующая принцип лазерной экстинкции для измерения скорости потока и состава молока в доильном аппарате.



Рисунок 2.4 — Структурная схема установки для измерения лазерной экстинкции с многоканальными оптоволоконными жгутами: 1 — молочный контейнер, 2 — кран, 3 — насос, 4 — измерительная ячейка, 5 — генератор воздушных пузырьков, 6 — пучок волокон с лазерным диодом (850 нм, 200 мВт), 7 — рандомизированный пучок волокон с фотодетектором, 8 — рандомизированный пучок волокон с фотоприемником опорного сигнала, 9 — фотоприемник дифференциального типа, 10 — модель молокопровода диаметром сечения 3 мм, 11 — приемная емкость для молока.

Экспериментальная установка (рисунок 2.4) имитирует работу доильного устройства с помощью генератора пузырьков. Поток молока в молокопроводе непостоянен и состоит из воздушных и молочных сегментов разных размеров. Элементы 6 и 8 образуют оптоволоконную пару. Приёмник 8 измеряет ослабление интенсивности лазерного источника 6 после прохождения через трубку с молоком. Оптическое ослабление при прохождении дисперсных компонентов молока через лазерный луч имеет форму коротких импульсов во времени.

Поскольку речь идёт о движущейся молочно-воздушной смесью, поток молока не сплошной, а разделён воздушными промежутками (большими пузырьками). Когда крупный пузырь приближается к приёмнику 8, последний перестаёт измерять импульсы ослабления от мелких частиц молока (например, мицелл жира) и вместе с приёмником 7 регистрирует количество пузырьков, прошедших за единицу времени.

Опорный сигнал, получаемый от приёмника 8, выполняет две функции. Во-первых, он необходим для анализа состава молока путём регистрации импульсов ослабления дисперсных компонентов в молочной пробке, в основном жировых мицелл, чтобы определить содержание жира в молоке. Кроме того, если предположить, что скорость

молочной пробки пропорциональна количеству импульсов в секунду, можно оценить скорость потока молока. Во-вторых, он может обнаружить момент появления больших пузырьков, которые являются воздушными разрывами в потоке молока. В то же время приёмник 7 может использоваться для определения момента прохождения пузырьком расстояния между 7 и 8, и, следовательно, по времени прохождения пузырька можно определить скорость всего воздушно-молочного потока.

2.3.2. Результаты

Эксперименты с сырым молоком с использованием установки (рисунок 2.5) показали, что прохождение крупных мицелл жира регистрируется путем считывания оптического сигнала с оптоволоконного жгута приемника 8 (рисунок 2.6).



Рисунок 2.5 — Скриншоты осциллограмм для разных скоростей потока молока: (a) 0 м/с; (б) 1,0 м/с; (в) 1,3 м/с; (г) 1,5 м/с.

Ответные импульсы следует считать при пороговом распознавании неинформативного шума. Как видно из осциллограмм зарегистрированных сигналов (рисунок 2.5), импульсные излучения малых размеров, скорее всего, соответствуют оптическому затуханию на мелких мицеллах, а резкие пики в минусовой области связаны преимущественно с наличием крупных мицелл, либо пузырей газа. При движении молока по молокопроводу эти минусовые пики меняют частоту своего появления.

На основе записанных сигналов (аналогичных показанным на рисунке 2.5) был построен график (рисунок 2.6), иллюстрирующий прямую корреляцию между скоростью потока и частотой отрицательных импульсов N_p в дискретном характере затухания вытекающего молока. Экспериментальные значения N_p были получены путем подсчета количества импульсов, превышающих пороговое значение шума, оцениваемое по осциллограммам как средняя высота равномерного шума (-100 мВ). Проведено статистическое усреднение по набору последовательно записанных сигналов; средние значения N_p со стандартными отклонениями и линейной аппроксимацией показаны на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 — Влияние скорости молока на скорость счета ответных импульсов N_p , измеряемую как количество отсчетов в секунду (срs) в опорном сигнале.

Зависимость (рисунок 2.6) можно рассматривать как экспериментальную проверку изложенной модели потока молока, поскольку N_p (ось ординат) рассчитывалась как среднее число импульсов в секунду по нескольким осциллограммам формы сигнала, измеренным для каждого из заданных значений скорости потока (ось абсцисс). Установленные значения расхода проверялись путем измерения объема молока, прошедшего через датчик во время испытания, с помощью мерного цилиндра.

Приблизительная линейность полученной зависимости (рисунок 2.6) указывает на применимость использованной модели ламинарного течения воздушно-молочной смеси. Таким образом, измерения скорости подсчета ответов можно использовать для определения скорости потока газо-молочной смеси, при этом определение содержания жира затруднено.

В результате проведённой работы была экспериментально изучена применимость метода лазерной экстинкции для оценки расхода в трубопроводах доильных комплексов. Исследование движения молочно-воздушной смеси по молокопроводу методом лазерной экстинкции в спектральном диапазоне 800–850 нм показало, что использование рандомизированных многоканальных волоконно-оптических жгутов позволяет определять

изменение скорости потока молока. Важной особенностью многоканальных волоконнооптических жгутов является смешивание оптических мод, что исключает появление спеклов и передачу тепла от нагретого в процессе работы лазера к молочному трубопроводу. Эксперименты показали, что с помощью метода лазерной экстинкции совместно с алгоритмами цифровой обработки сигналов можно измерять скорость потока.

Однако, метод лазерной экстинкции имеет и недостатки. С одной стороны, его применение возможно только в движущемся потоке. Но более важно, что при попытках измерения содержания жира в сыром молоке по предлагаемой методике необходимо учитывать наличие агломератов сферических частиц жира размером до 100 мкм. Точное измерение процента жирности молока требует калибровки приборов, осуществляющих данный метод. Однако такая калибровка не представляется возможной, поэтому на данный момент метод лазерной экстинкции позволяет измерять только скорость потока.

2.4. Метод лазерной поляриметр-скаттерометрии

2.4.1. Принципы матричного Мюллер-анализа

Матрица Мюллера **F** описывает преобразование вектора Стокса \vec{S} , который представляет собой состояние поляризации света вследствие взаимодействия света с объектом. Компоненты вектора Стокса, называемые параметрами Стокса, могут быть выражены через интенсивности основных поляризованных компонент световой волны следующим образом:

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ I_R - I_L \end{bmatrix},$$
(2)

где I, Q, U, V — параметры Стокса, I_x, I_y, I_{+45° — интенсивности линейно поляризованных компонент, ориентированных вдоль соответствующих направлений $(x, y, +45^\circ)$, а $I_{R,L}$ — интенсивности право- и левополяризованных компонент.

$$\vec{S}_{out} = \mathbf{F}\vec{S}_{in},\tag{3}$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix},$$
(4)

Более подробно об алгебраических аспектах формализма Мюллера-Стокса изложено здесь [199, 200].

В случае дисперсных сред матрица светорассеяния (MPC), определяемая как матрица Мюллера, содержит наиболее полную информацию о светорассеивающих частицах, доступную для статического рассеяния. Элементы MPC, являясь функциями угла рассеяния, зависят также от длины волны зондирующего излучения, оптических свойств и распределения по размерам дисперсного вещества [159, 179, 180, 189-193, 201]. В частном случае сферических частиц он имеет блочно-диагональную структуру:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0\\ F_{21} & F_{22} & 0 & 0\\ 0 & 0 & F_{33} & F_{34}\\ 0 & 0 & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix},$$
(5)

где $F_{11} = F_{22}$, $F_{12} = F_{21}$, $F_{34} = -F_{43}$ и $F_{33} = F_{44}$. Физический смысл элемента $F_{11}(\theta)$ — индикатриса рассеяния, то есть угловое распределение интенсивности рассеянного света (θ — угол рассеяния).

Например, элемент F_{34} , нормированный к F_{11} или F_{33} , чувствителен к изменениям морфологических свойств бактериальных колоний в процессе роста [191, 202], в то время как нормализованный элемент F_{14} чувствителен к изменениям в структуре хиральных полимеров, таких как ДНК [191, 203, 204].

Чтобы лучше понять, как угловые вариации связаны со свойствами среды, в [205] было рассмотрено численное моделирование задачи переноса излучения с угловым

разрешением. Было обнаружено, что свет анизотропно отражается от всех встречающихся на практике сред, а угловые изменения зависят от поглощения и пропускания среды, а также от углового распределения падающего света.

Диагностика частиц с помощью MM осуществляется, по сути, путем математической обработки ее элементов, измеренных на рассеяние, поглощение и испускание света в соответствии с выбранной структурной моделью исследуемой среды или образца с целью извлечь значения его микрофизических параметров [179]. Простейшая структурная модель представляет собой совокупность сферических частиц. Однако частицы могут быть как твердыми элементами, так и скоплениями таких частиц, а также иметь различную форму и размеры, к которым также чувствительна MM [180]. Для решения обратной задачи из MM используются различные математические подходы. Чаще всего это декомпозиции непосредственно измеренных MM [186, 188, 200, 206], в частности, с помощью теории групп [207] или стохастического моделирования методом Монте-Карло [208-211]. Моделирование методом Монте-Карло MM для многократно рассеивающих сред очень важно при интерпретации MM, измеренных для мутных сред, таких как биологические ткани [212, 213].

Стоит остановиться на некоторых деталях метода полярной декомпозиции ММ [200, 206]. Лу и Чипман предложили процедуру разложения ММ в последовательное произведение трех базисных матриц [214].

$$\mathbf{F} \equiv F_{11} \begin{bmatrix} 1 & \vec{D}^T \\ \vec{P} & \mathbf{f} \end{bmatrix} = \mathbf{F}_{\Delta} \mathbf{F}_R \mathbf{F}_D, \tag{6}$$

Исходная матрица **F** разбивается на вектор поляризации \vec{P} , вектор ослабления \vec{D} :

$$\vec{P} = \frac{1}{F_{11}} \left[F_{21} F_{31} F_{41} \right]^T, \ \vec{D} = \frac{1}{F_{11}} \left[F_{12} F_{13} F_{14} \right]^T$$
(7)

и подматрица \mathbf{f} 3 × 3:

$$\mathbf{f} = \frac{1}{F_{11}} \begin{bmatrix} F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix}.$$
 (8)

Матрицы \mathbf{F}_{Δ} , \mathbf{F}_{R} и \mathbf{F}_{D} имеют следующий вид:

$$\mathbf{F}_{D} = F_{11} \begin{bmatrix} 1 & \vec{D}^{T} \\ \vec{D} & \mathbf{f}_{D} \end{bmatrix}, \ \mathbf{F}_{R} = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0}^{T} \\ \vec{0} & \mathbf{f}_{R} \end{bmatrix}, \ \mathbf{F}_{\Delta} = \begin{bmatrix} 1 & \vec{0}^{T} \\ \vec{P}_{\Delta} & \mathbf{f}_{\Delta} \end{bmatrix},$$
(9)

Набор поляриметрических параметров, связанных с внутренними свойствами ткани, может быть получен из этого представления ММ. Этими параметрами считаются следующие [206]: Деполяризация:

$$\Delta = 1 - \frac{\left| \operatorname{Tr}(\mathbf{F}_{\Delta}) - 1 \right|}{3}, \tag{10}$$

Диаттенюация:

$$d = \frac{1}{F(1,1)}\sqrt{F(1,2)^2 + F(1,3)^2 + F(1,4)^2},$$
(11)

Общая задержка:

$$R = \cos^{-1}\left\{\frac{\operatorname{Tr}(\mathbf{F}_{R})}{2} - 1\right\},\tag{12}$$

Линейное замедление:

$$\delta = \cos^{-1}\left\{\sqrt{\left[F_{R}(2,2) + F_{R}(3,3)\right]^{2} + \left[F_{R}(3,2) - F_{R}(2,3)\right]^{2}}\right\}$$
(13)

Оптическое вращение:

$$\psi = \tan^{-1} \left\{ \frac{F_R(3,2) - F_R(2,3)}{F_R(2,2) + F_R(3,3)} \right\}$$
(14)

Такое представление MM и связанных с ней параметров предоставляет ценную информацию в диагностике тканей.

Поляризация света, проходящего через однородный анизотропный материал, характеризуется восемью параметрами с чёткими физическими значениями: круговой дихроизм (CD), круговое двойное лучепреломление (CB), горизонтальный линейный дихроизм (LD), линейный дихроизм 45° (LD'), горизонтальное линейное двойное лучепреломление (LB), линейное двойное лучепреломление 45° (LB'), изотропное запаздывание (η) и изотропное амплитудное поглощение (к). В терминах этих параметров матрица Мюллера для недеполяризующего образца может быть представлена в виде матричного показателя [183]:

$$\mathbf{F} = e^{\mathbf{L}}, \ \mathbf{L} = \begin{bmatrix} -k & -LD & -LD' & CD \\ -LD & -k & CB & LB' \\ -LD' & -CB & -k & -LB \\ CD & -LB' & LB & -k \end{bmatrix},$$
(15)

Если анизотропный материал обладает однородностью только в поперечном направлении, то дифференциальное расширение ММ может быть использовано для анализа изменения его поляризационных свойств вдоль направления распространения света [200].

В контексте исследования органических веществ результаты сравнения трёх методов определения параметров оптической хиральности [187], таких как прямое вычисление по элементам матрицы Мюллера, дифференциальное разложение матрицы

Мюллера и электромагнитное моделирование с использованием определяющих соотношений Теллегена, могут представлять интерес.

Принцип работы поляриметрических приборов для измерения ММ (ММполяриметров) можно продемонстрировать с помощью общей структурной схемы (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 — Общая структурная схема ММ-поляриметров: источник света (ИС), генератор состояния поляризации (ГСП), образец (О), анализатор состояния поляризации (АСП), фотодетектор (ФД).

Общая схема ММ-поляриметра включает источник света (ИС), генератор состояния поляризации (ГСП), кювету с исследуемым образцом (О), анализатор состояния поляризации (АСП) и фотодетектор (ФД). Выбор источников света зависит от специфики прибора и требуемой точности измерений, включая лампы широкого диапазона, суперлюминесцентные диоды [187, 215-217] и лазеры [189, 201], в том числе перестраиваемые лазеры [218].

ГСП представляет собой оптическую систему, способную генерировать произвольное состояние поляризации, обычно эллиптическое, и преобразовывать исходное излучение без поляризации или с постоянной поляризацией в набор поляризованных состояний, необходимых для измерения матрицы Мюллера объекта. Наиболее распространённый ГСП в поляриметрах состоит из фазовых модуляторов, фазовых пластин и линейного поляризатора [189, 190, 216-218].

Жидкие кристаллы являются перспективным материалом для ГСП благодаря своей компактности и отсутствию движущихся частей [216, 219]. Также возможно использование полных пучков Пуанкаре, представляющих все возможные полностью поляризованные состояния поляризации, полученные фокусировкой лазерного луча на передней грани одноосного кристалла, для реализации ГСП параллельного типа [220].

После ГСП происходит изменение состояния поляризации излучения (временномодулированное). Здесь возможны два пути:

- Поляризация модулируется непрерывно или импульсно (как правило, периодически);
- Поляризация последовательно проходит фиксированный дискретный набор постоянных во времени состояний.

В первом случае вектор Стокса излучения, пройдя через ГСП и попадая на объект, имеет вид:

$$S_i = y_i(t), \ i = 1...4$$
 (16)

где $y_i(t)$ — известные функции времени, определяемые методом модуляции. Вектор Стокса на выходе объекта выражается следующим образом:

$$S_{i}^{*}(t) = \sum_{k=1}^{4} F_{ik} S_{k} = \sum_{k=1}^{4} F_{ik} y_{k}(t), \ i = 1...4$$
(17)

где **F** — ММ объекта.

Если функции $y_i(t)$ линейно независимы, то матричные элементы F_{ik} могут быть получены как соответствующие коэффициенты разложений измеряемых компонент вектора Стокса S_i^* по этим функциям.

Во втором случае необходимо задать не менее четырех дискретных состояний поляризации входного излучения, которые описываются линейно независимыми векторами Стокса $S_i^{*(j)}$ (j = 1...4). Измерив четыре соответствующих выходных вектора Стокса $\vec{S}^{*(j)}$ (j = 1...4), получим систему из 16 линейных алгебраических уравнений:

$$S_i^{*(j)} = \sum_{k=1}^{4} F_{ik} S_k^{(j)}, \ i, j = 1...4$$
(18)

Решение этой системы дает значения всех 16 элементов матрицы Мюллера объекта.

АСП, как и ГСП, состоит из фазовых оптических элементов (модуляторов и пластин) и линейного поляризатора, который измеряет компоненты вектора Стокса излучения, выходящего из объекта. Используя определённую азимутальную ориентацию линейного поляризатора и четвертьволновую пластинку, АСП позволяет проводить полное измерение вектора Стокса. В этом АСП последовательно реализуются случаи линейного поляризатора, ориентированного на 0°, 90° и ±45°, и кругового поляризатора.

Для спектроскопических измерений ММ целесообразно использовать поляриметры с четырьмя фотоупругими модуляторами, по два в ГСП и АСП, поскольку модуляторы этого типа легко настраиваются на разные длины волн [221]. Не имея движущихся частей, они выполняют относительно быстрые ММ измерения, которые, к тому же, могут выполняться с пространственным разрешением. Анализ погрешностей ММ-поляриметра, проведенный в [222], послужил основой для процедуры калибровки с целью исправления угловых несоосностей и компенсации ошибок ретарданса и, таким образом, получения точных значений элементов матрицы Мюллера.

Обратите внимание, что тип образца — биологическая ткань, твёрдая поверхность или водная суспензия и так далее — определяет способ получения света после взаимодействия с образцом (О). Рассеянный или отражённый от образца свет может быть зарегистрирован либо напрямую, либо с использованием собирающей и направляющей оптической системы. Например, слабо рассеивающие образцы можно разместить в иммерсионных кюветах. Bo многих случаях удобно применять стандартные спектроскопические плоскопараллельные ячейки, которые требуют использования линз. Линзы можно перемещать, чтобы сфокусировать свет из разных областей образца. Фотодетектор (ФД) используется вместе с системой сбора сигналов для взаимодействия с компьютером для определения ММ на основе алгоритмов цифровой обработки сигналов.

Из структурной схемы (рисунок 2.9) видно, что для измерения матрицы Мюллера объекта необходимо включить поляриметрические блоки ГСП и АСП в оптическую систему до и после объекта. В следующем разделе представлены общие схемы наиболее распространённых оптических приборов (скаттерометров, ОКТ-систем, спектрометров пропускания или флуоресценции, эллипсометров), используемых для изучения различных типов биоорганических систем. Эти приборы, дополненные поляриметрическими элементами, позволяют измерять полную матрицу Мюллера.

2.4.2. Суть лазер-поляриметрического метода

Метод лазер-поляриметрической скаттерометрии (ЛПС) заключается в чувствительности матрицы рассеяния света (МРС) к диспергированным компонентам молока. Для макроскопически изотропной среды, содержащей одинаковое количество случайно ориентированных рассеивателей и их зеркально-симметричных аналогов.

Как известно, мицеллы жира в молоке имеют диаметр от 0.1 до 15 мкм [223, 224]. Первичные мицеллы казеина имеют сферическую форму размером около 10 нм. Они имеют тенденцию агрегироваться во вторичные мицеллы, образуя казеиновые кластеры, которые имеют плотную упаковку размером около 100 нм [225, 226]. Как следует из теории рассеяния [180], кластеры из плотно упакованных сфер также имеют блочно-диагональную МРС.

Для анализа дисперсного состава измеренный МРС представляется в виде взвешенной суммы теоретических матриц рассеяния, рассчитанных для модельных частиц с различными размерами. Значения соответствующих весов, которые обеспечивали минимум среднеквадратичных отклонений теоретических и экспериментальных данных, определяли искомое распределение частиц по размерам. При измерениях MPC необходимо разбавление образцов молока для обеспечения режима одиночного рассеяния, чтобы представление измеренного MPC в виде линейной комбинации MPC, рассчитанной для отдельных частиц, было достоверным.

2.4.3. Материалы и методы

Чтобы подтвердить способность ЛПС анализировать состав молока, были проведены эксперименты с различными образцами коровьего молока с номинальным содержанием жира 0.05 %, 1.5 %, 2.5 % и 3.5-4,5 %, изготовленными промышленным способом с использованием ультравысокотемпературной пастеризации и гомогенизации. Во всех образцах содержание белка составляло 3,1 г на 100 г продукта. Перед проведением измерений было выполнено 1000-кратное разбавление образцов очищенной водой (Milli-Q Integral 5, Merck Millipore, Мольсхайм, Франция) с pH = 5.5 в нормальных условиях. Степень разбавления была определена необходимостью обеспечения однократного рассеяния света дисперсными частицами молока, которое в своём исходном состоянии является средой многократного рассеяния. Затем разбавленные образцы были исследованы с использованием ЛПС и установки, описанной в статье [227].

Описан в работе [227] лазерный поляриметр-скаттерометр с модуляционной схемой регистрации рассеянного излучения предназначен для измерения полной матрицы рассеяния водных дисперсных систем в диапазоне углов рассеяния от 0 до 160° (рисунок 2.8). Данная установка с длиной волны лазера 532 нм (вторая гармоника Nd:YAG-лазера с

диодной накачкой) способна измерять полную матрицу рассеяния (также называемую матрицей Мюллера) в зависимости от угла рассеяния для образца жидкости объёмом 40 мл, помещённого в цилиндрическую стеклянную кювету диаметром 40 мм. Измерение элементов матрицы рассеяния проводилось на лабораторной установке лазерного поляриметрического скаттерометра, схема и принцип действия которого описаны в соответствующем источнике.



Рисунок 2.8 — Общая схема лазер-поляриметрческого скаттерометра (ГСП — генератор состояния поляризации, АСП — анализатор состояния поляризации).

2.4.4. Восстановление распределения по размерам

Для восстановления распределения частиц по размерам используются элементы экспериментальной матрицы рассеяния *F_{ij}* были представлены в виде сумм вкладов частиц различных типов [169]:

$$F_{ij}(\theta_k) = \frac{\sum_{p} \alpha_p \cdot C_p^{sca} \cdot F_{ij}^{(p)}(\theta_k)}{\sum_{p} \alpha_p \cdot C_p^{sca}}.$$
(19)
где θ_k — значение угла рассеяния из измеренного набора $\{\theta_k\}$, α_p — коэффициент вклада в матрицу рассеяния от частиц *p*-типа, C_p^{sca} — сечение рассеяния частиц *p*-типа, и $F_{ij}^{(p)}(\theta_k)$ — матричные элементы частиц *p*-типа. МРС для частиц каждого типа были рассчитаны в рамках модели сферических рассеивателей.

Коэффициенты вклада α_i , обеспечивающие минимальные по сумме квадратов отклонения теоретических элементов матрицы (18) от экспериментальных данных $\Phi(\{\alpha_i\})$, определяют искомое распределение частиц по размерам:

$$\Phi(\{\alpha_i\}) = \sum_{k} \left[\left(\Delta f_{11}(\theta_k) \right)^2 + \left(\Delta f_{12}(\theta_k) \right)^2 + \left(\Delta f_{13}(\theta_k) \right)^2 \right].$$
(20)

где для всех элементов, кроме F_{11} , отклонения определяются как:

$$\Delta f_{ij}\left(\theta_{k}\right) = \left(f_{ij}^{(meop)}\left(\theta_{k}\right) - f_{ij}^{(\mathfrak{skcn})}\left(\theta_{k}\right)\right) / h_{ij}.$$
(21)

где h_{ij} — ошибка измерения матричного элемента. Для F_{11} отклонение определяется как:

$$\Delta f_{11}(\theta_k) = \left(\left[F_{11}^{meop}(\theta_k) / F_{11}^{(\Im \kappa cn)}(\theta_k) \right] - 1 \right) / h_{11}.$$
(22)

Для поиска минимума функции $\Phi(\{\alpha_i\})$ был использован алгоритм Левенберга-Марквардта [228]. Массив значений α_i дают нам гистограмму размера, с помощью которой можно рассчитать содержание жира и белка в образце молока.

Восстановление гистограммы размеров осуществлялось путем выбора 28 каналов размера; каждый канал связан с определенным типом частиц, рассмотренных в разложении (18): 1-20 каналов представляют собой сферы (сферические частицы жира с относительным показателем преломления $n_r = 1.10$) и R варьируется в канале от 0.05 мкм (1-й канал ограничен 0.05-0.0646 мкм) до 8.34 мкм (20-й канал ограничен 6.46-8.34 мкм). Каналы 21-28 представляют собой агрегаты (мицеллы казеина с относительным показателем преломления $n_r = 1.18$); размеры агрегатов варьируются от $R_v = 34$ нм (радиус вращения $R_g = 35$ нм) в 28-м канале для $R_v = 204.8$ нм (радиус вращения $R_g = 238$ нм) в 21-м канале. Размер совокупности сферических мономеров. R_v определяется как радиус сферы эквивалентного объема:

$$R_{\rm V} = a \sqrt[3]{N},\tag{23}$$

где *N* — количество мономеров в агрегате казеина, *a* — радиус сферы, объем которой равен объему мономера.

Предполагалось, что радиус мономеров казеина a = 10 нм, а фрактальная размерность $D_f = 2.8$). Реконструкция проводилась по сумме квадратов отклонений экспериментальных и теоретических значений трех элементов F_{11} , f_{12} , f_{33} в диапазоне углов рассеяния 25-160°. Матрицы рассеяния модельных частиц (для сфер) рассчитывались с помощью программы, разработанной М. И. Мищенко на основе метода Т-матрицы, [179] для ансамбля случайно ориентированных сфероидов.

В расчетах значения элементов f_{12} , f_{33} агрегатов казеина принимались равными соответствующим значениям элементов матрицы Рэлея из-за их малой разницы для агрегатов с размерами мономеров, много меньшими длины волны [229]. Значения элемента F_{11} и сечения рассеяния агрегатов казеина рассчитывались в приближении Рэлея–Ганса– Дебая, которое справедливо при условиях:

$$2X_m|m-1| \ll 1, |m-1| \ll 1, X_m = \frac{2\pi a}{\lambda}.$$
(24)

где X_m — параметр размера мономера.

2.4.5. Определение содержания жира и белка

Распределение частиц по размерам можно использовать для расчета содержания жира и белка в молоке. Жирность молока:

$$F_{c} = \frac{M_{\mathcal{H}up}}{M_{\mathcal{H}onoko}}, \ M_{\mathcal{H}up} = \overline{m}_{\mathcal{H}up} \cdot \overline{N}_{\mathcal{H}up} = \overline{m}_{\mathcal{H}up} \cdot P_{\mathcal{H}up} \cdot V_{sca}.$$
(25)

где $\bar{m}_{_{\mathcal{K}\!up}}$ — средняя масса одной частицы жира, $\bar{N}_{_{\mathcal{K}\!up}}$ — количество частиц жира в рассеивающем объеме $V_{_{sca}}$, $p_{_{\mathcal{K}\!up}}$ — объемная плотность числа частиц жира в рассеивающем объеме $V_{_{sca}}$.

$$\overline{m}_{\mathcal{H}up} = \rho_{\mathcal{H}up} \cdot \sum_{i} \frac{4\pi}{3} \cdot r_{i}^{3} \cdot \beta_{i}^{\mathcal{H}up}.$$
(26)

 $\rho_{_{\mathcal{H}\!up}}$ — плотность жира (мы предполагаем, что $\rho_{_{\mathcal{H}\!up}} = 0.9225$ г/см³) [230].

Доля частиц жира с радиусом r_i :

$$\beta_i^{(\varkappa up)} = \frac{\alpha_i^{(\varkappa up)}}{\sum_i \alpha_i^{(\varkappa up)}}.$$
(27)

где $\alpha_i^{(\varkappa up)}$ — коэффициент вклада частиц жира с радиусом в общую матрицу рассеяния.

Аналогично, средняя масса одной частицы белка:

$$\overline{m}_{npom} = \rho_{npom} \cdot \sum_{i} \frac{4\pi}{3} \cdot r_{i}^{3} \cdot \beta_{i}^{(npom)}.$$
(28)

 ρ_{npom} — плотность белка (мы предполагаем, что $\rho_{npom} = 1.3398$ г/см³) [230].

Доля белковых частиц с радиусом r_i:

$$\beta_i^{(npom)} = \frac{\alpha_i^{(npom)}}{\sum_i \alpha_i^{(npom)}}.$$
(29)

где $\alpha_i^{(npom)}$ — коэффициент вклада белковых частиц с радиусом r_i в общую матрицу рассеяния. Масса всего белка в рассеивающем объеме:

$$M_{npom} = \overline{m}_{npom} \cdot \overline{N}_{npom} = \overline{m}_{npom} \cdot p_{npom} \cdot V_{sca}.$$
(30)

где \bar{m}_{npom} — средняя масса одной белковой частицы, \bar{N}_{npom} — количество белковых частиц в рассеивающем объеме, p_{npom} — объемная плотность числа белковых частиц в рассеивающем объеме. Объемную плотность числа частиц жира и белка можно выразить через коэффициент рассеяния [231]:

$$p = p_{scup} + p_{npom} = p_{npom} \left(1 + \frac{p_{scup}}{p_{npom}} \right) = \frac{4\pi}{C_{sca}} \cdot \frac{I(\theta)}{F_{11}(\theta)} \cdot \frac{R^{(mon)}(\theta)}{I^{(mon)}(\theta)} \cdot \frac{n_{pacms}^2}{n_{mon}^2}$$
(31)

где $I(\theta)$ — экспериментальное значение интенсивности рассеяния; C_{sca} — среднее сечение рассеяния одной частицы; $F_{11}(\theta)$ — значение элемента F_{11} ; $R^{(mon)}(\theta)$ и $I^{(mon)}(\theta)$ — коэффициент рассеяния и интенсивность рассеяния толуола, который обычно используется в качестве калибровочной жидкости [232]; n_{mon} и n_{pacms} — показатели преломления толуола и растворителя (в случае молока, это — вода).

Далее, используя весь набор коэффициентов вклада α_i от частиц всех видов (жиров и белков):

$$\{\alpha_i\} = \left(\left\{\alpha_i^{(scup)}\right\}, \left\{\alpha_i^{(npom)}\right\}\right), \tag{32}$$

Тогда:

$$C_{sca} = \sum_{i} \alpha_{i} \cdot C_{i}^{sca}, \ F_{11}(\theta) = \frac{\sum_{i} \alpha_{i} \cdot C_{i}^{sca} \cdot F_{11}^{i}(\theta)}{\sum_{i} \alpha_{i} \cdot C_{i}^{sca}}.$$
(33)

где C_i^{sca} — сечение рассеяния для частиц *i*-го типа.

Общая масса молока $M_{_{MОЛОКО}}$ составляет:

$$M_{\text{молоко}} = \rho_{e} \cdot \left(V_{\text{sca}} - \bar{N}_{\text{жир}} \cdot \bar{v}_{\text{жир}} - \bar{N}_{\text{npom}} \cdot \bar{v}_{\text{npom}} \right) + \bar{m}_{\text{жир}} \cdot \bar{N}_{\text{жир}} + \bar{m}_{\text{npom}} \cdot \bar{N}_{\text{npom}}$$
(34)

где ρ_{e} — плотность воды; $\overline{v}_{_{\mathcal{K}up}}$, $\overline{v}_{_{npom}}$ — средние объемы одной частицы жира и белка соответственно, которые можно рассчитать как:

$$\overline{\nu}_{\scriptscriptstyle \mathcal{K} up} = \frac{\overline{m}_{\scriptscriptstyle \mathcal{K} up}}{\rho_{\scriptscriptstyle \mathcal{K} up}}, \ \overline{\nu}_{\scriptstyle npom} = \frac{\overline{m}_{\scriptstyle npom}}{\rho_{\scriptstyle npom}}.$$
(35)

Таким образом, имея гистограмму размеров *α_i* для образца молока, возможно рассчитать содержание жира и белка.

2.4.6. Результаты

В экспериментах были измерены блочно-диагональных элементы матрицы рассеяния F_{11} , f_{12} , f_{33} , f_{34} как функции угла рассеяния в диапазоне углов рассеяния 0-160° для образцов молока с жирностью 0.05%, 1.5%, 2.5%, 3.5-4.5%, и кратностью разбавления водой 1000 раз по объему. Соответствующие этим кратностям графики угловых зависимостей матричных элементов показаны на рисунке 2.11. Под f_{ij} подразумеваются элементы матрицы F_{ij} нормализованные к F_{11} ($f_{ij} = F_{ij} / F_{11}$). Абсолютная погрешность измерения нормализованных элементов матрицы составила 0.03.



Рисунок 2.9 — Элементы МРС F_{11} , f_{12} , f_{33} , f_{34} в зависимости от угла рассеяния, экспериментально измеренного при длине волны света 532 нм для образцов коровьего молока с номинальным содержанием жира: 0.05% (зеленый), 1.5% (черный), 2.5% (синий), 3.5-4.5% (красный), с кратностью разбавления водой 1000 раз по объему.

На рисунке 2.9 видно, что угловые профили матричных элементов имеют монотонную связь с количеством жира в молоке в определённых интервалах углов рассеяния: ~50-120° (F_{11}); ~40-120° (f_{12}); ~80-150° (f_{33}) и ~100-140° (f_{34}).

Основываясь на полученных данных о рассеивании света для коровьего молока с разным номинальным содержанием жира (0.05; 1.5; 2.5 и 3.5-4.5 %), было проведено восстановление распределения частиц по размерам с использованием метода решения обратной задачи. Графики, показывающие распределение частиц по размерам, представлены на рисунке 2.10. В каждом графике вклады мицелл жира и агрегатов казеина обозначены разными цветами. Типичные размеры агрегатов казеина варьируются от 40 до 200 нм. Мицеллы жира включают крупные (от 2 до 7 мкм) и мелкие (от 60 до 200 нм) фракции. Концентрация мелких частиц невелика и составляет от 10⁻⁶ до 10⁻⁴ см⁻³.



Рисунок 2.10 — Гистограммы размеров, полученные из данных матрицы рассеяния в диапазоне углов рассеяния 25-160° для разбавленных образцов коровьего молока с номинальным содержанием жира: (а) 0.05%, (б) 1.5%, (в) 2.5% и (г) 3.5-4.5%. Гистограммы нормализованы. Красные столбцы соответствуют белку, а синие — жиру.

Были определены расчётные показатели содержания жира (0.002, 0.011, 0.024 и 0.042 отн.ед.) и казеина (0.026, 0.030, 0.035 и 0.038 отн.ед.) для коровьего молока с номинальным содержанием жира 0.05, 1.5, 2.5 и 3.5-4.5%. Также были установлены значения соотношения белка и жира, равные 13, 2.7, 1.5 и 1.1 соответственно.

Измеренные значения процентного содержания жира и белка оказались близки к ожидаемым (точность была доведена до погрешности ~0.01), за исключением молока с низким содержанием жира (0.05%). Однако необходимо при этом учитывать поправочные коэффициенты для каждого случая разбавления, так как результаты измерения искажены по сравнению с известными значениями жирности и белка образцов в 1.1-2 раза. Различия между заявленным производителем количеством жира и полученным в результате эксперимента данными могут быть обусловлены косвенным характером применяемого метода. При таком подходе возможны погрешности, вызванные ошибками в экспериментальных измерениях, аппроксимации модели дисперсной среды, алгоритме решения обратной задачи и определении объёмной концентрации частиц. Для повышения точности результатов следует увеличить количество показаний в ходе экспериментов и улучшить используемую модель, принимая во внимание распределение мономеров по размерам, уточнение размеров мономеров в казеиновых агрегатах и фрактальную размерность агрегатов с учётом несферичности формы частиц жира и рэлеевского рассеяния молекулами воды.

Для подтверждения степени точности метода была построена калибровочная кривая лазер-поляриметрического скаттерометра путём линеаризации логарифмированных значений измеренных интенсивностей на углах от 0° до 160° (рисунок 2.11).



Ү, отн.ед.

Рисунок 2.11 — Линеаризованная калибровочная кривая содержания жира в ультрапастеризованном молоке в диапазоне 0.05%-6%. Длина волны излучения 532 нм. Температура молока 20°С.

Эксперименты показали, что метод ЛПС успешно определяет содержание жира и казеина в молоке. Предложенный подход позволяет оценить вклад каждого компонента в рассеяние света, не требуя предварительного выделения этих веществ из пробы молока.

Благодаря этому, становится возможным одновременно определить концентрацию обоих компонентов.

Исследования МРС для образцов коровьего молока разной жирности, разбавленных водой, продемонстрировали изменение значений блочно-диагональных элементов матрицы в зависимости от жирности молока. Как видно на рисунке 2.9, элементы МРС F_{11} , f_{12} и f_{33} образцов молока с номинальной жирностью 0.05%, 1.5%, 2.5%, 3.5-4.5%, разведённых водой в тысячу раз по объёму, наиболее чувствительны к содержанию жира. Чтобы одновременно определить содержание жира и белка, был разработан алгоритм решения обратной задачи восстановления распределения дисперсных частиц.

Измерения МРС для образцов промышленного коровьего молока разных уровней жирности, разбавленных водой, выявили изменения значений блочно-диагональных элементов МРС в зависимости от жирности молока. Экспериментально выявленные различия в значениях элементов матрицы для образцов молока с номинальным процентным содержанием жира 0.05 %, 1.5 %, 2.5 %, 3.5-4.5 %, разбавленных водой в 1000 раз по объёму, указывают на то, что элементы МРС F_{11} , f_{12} и f_{33} особенно чувствительны к содержанию жира. Эти значения могут служить прямым аналитическим сигналом в датчике для определения содержания жира, анализирующем образцы разбавленного молока. Для одновременного определения содержания жира и белка был разработан алгоритм решения обратной задачи.

Задача определения содержания жира осложняется наличием двух компонентов дисперсионной среды и бимодальностью распределения частиц жира. Более того, количество крупных частиц (2-7 мкм) на два-четыре порядка меньше, чем количество мелких частиц (70-200 нм), однако их влияние на общее рассеивание заметно. Предложенный метод учитывает эти особенности и позволяет определить содержание казеина в молоке, а также оценить соотношение белков и жиров. Важно отметить, что размер частиц жира в исследуемых образцах молока значительно меньше, чем в необработанном молоке, где размер частиц жира может достигать 100 микрометров. Этот факт, вероятно, связан с процессом гомогенизации молока.

Альтернативами могут послужить метод динамического рассеяния света (DLS) [233, 234] для определения распределения дисперсных частиц по размерам или только по измеренной индикатрисе рассеяния. Однако даже в этих случаях для точного определения только молочного жира требуется модель многокомпонентной среды и решение обратной задачи рассеяния. По сравнению с регистрацией только интенсивности рассеяния или

корреляционной функции, использование поляризационных характеристик (элементов MPC) может повысить точность решения обратной задачи.

Эксперименты показали, что метод ЛПС способен определять содержание жира и казеина в молоке. В сравнении с методом DLS [233, 234], предложенный метод позволяет напрямую измерять вклады интенсивности рассеяния частиц жира и белка, без необходимости их выделения из пробы молока. Таким образом, оба компонента могут быть определены одновременно.

Несмотря на то, что метод предполагает разбавление проб перед анализом, анализ параметров молока занимает всего минуту, что делает его экспресс-методом. На основе этого принципа можно создать компактный и быстрый датчик для определения процентного содержания жира и белка, который будет востребован на молочных фермах и в молочной промышленности.

2.5. Заключение к Главе 2

Исследованы возможности измерений компонентного состава молока методами лазер-люминесцентной спектроскопии, лазерной экстинкции и лазер-поляриметрической скаттерометрии. Лучшие результаты получены с помощью лазерметоды поляриметрической скаттерометрии. Метод позволяет одновременно определять содержание нескольких элементов (жира и белка) с помощью алгоритма решения обратной задачи восстановления распределения дисперсных частиц, но при этом требует разбавления молока в 1000 раз. Экспериментально показано, что наклон индикатрисы светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне ~0.01-10%.

КОМБИНИРОВАННЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНО-СКАТТЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ

3.1. Введение к Главе 3

Автоматизация контроля состава молока играет важную роль в повышении эффективности молочного производства, особенно на молочных фермах, где всё чаще применяются сенсорные технологии, заменяющие традиционные инвазивные химические методы. Оперативный анализ процентного содержания компонентов молока (жира, белков, лактозы, аминокислот, прогестерона и другие), а также микробиологических загрязнений и соматических клеток обеспечивает оценку качества молока, что позволяет фермерам выбирать оптимальный рацион для коров и выявлять проблемы со здоровьем животных на ранних стадиях [9-11]. Одним из важнейших показателей качества молока является уровень соматических клеток (ССК), определяемый по количеству клеток в миллилитре молока. Превышение ССК выше 10⁵ клеток на 1 мл указывает на вероятность заболевания коровы маститом, согласно исследованиям ветеринаров [12, 13]. Поэтому постоянный мониторинг состава молока в режиме реального времени необходим для своевременного реагирования на изменения состояния здоровья животных. В связи с этим возникает потребность в портативных встраиваемых датчиках состава молока, которые могут быть легко интегрированы в молочное оборудование.

Оптические методы диагностики состава молока лучше всего подходят для разработки датчиков, предназначенных для молочного оборудования на фермах. Они обладают высокой чувствительностью, быстродействием и возможностью неинвазивной диагностики [4, 159, 161, 162, 235-237]. Оперативная количественная оценка состава молока обычно выполняется с использованием приборов оптической спектроскопии [163], включая ИК-Фурье-спектроскопию с преобразованием Фурье и БИК-спектроскопические анализаторы [16-18]. Светорассеивающие датчики состава молока также перспективны, так как они могут быть сделаны компактными, быстрыми и дешёвыми, обеспечивая достаточную точность измерения процентного содержания жира и белка.

Хотя существует несколько исследований, предлагающих различные подходы к использованию светорассеяния для определения процентного содержания компонентов в молоке [19-23], в настоящее время коммерческие предложения для светорассеивающих датчиков состава молока слабо представлены [17]. Из-за дисперсионных свойств молока датчики светорассеяния, предназначенные для интеграции в системы доения, должны работать в условиях многократного рассеяния. Анализаторы молока на основе однократного рассеяния требуют разбавления [24] и поэтому не подходят для оперативного мониторинга параметров молока. Измерение прямого и бокового рассеяния используется для определения ССК в молоке с помощью проточной цитометрии [14, 15], однако этот метод не является неразрушающим и требует обработки проб молока. Многократное рассеяние света в БИК-диапазоне также может быть информативным, в частности, для мониторинга ферментации молока [238]. Для анализа размера и концентрации частиц в плотных средах, включая пищевые продукты, предлагаются приборы, использующие методы спектроскопии плотности фотонов (СПФ) [25-27] и статическое многократное рассеяние света (СМРС) [28-30], но они предназначены для работы с закрытыми кюветами и ограниченным набором датчиков.

Новый подход к диагностике рассеяния света в мутных средах, таких как молоко, заключается в отслеживании изменений формы углового распределения интенсивности рассеянного света (индикатрисы рассеяния), измеренных в широком диапазоне углов рассеяния от прямого до обратного рассеяния, из-за изменений содержания жира и других крупномасштабных примесей (соматических клеток) в молоке. Эксперименты показывают, что соотношение вкладов в интенсивность рассеяния от жировых частиц и соматических клеток изменяется при разных углах рассеяния, что позволяет разделить их для определения содержания этих компонентов [239].

В рамках Главы 3 предлагается методика определения процентного содержания двухкомпонентных эмульсий, в которых средние размеры частиц дисперсных компонентов отличаются на порядок. Такая ситуация возникает, в частности, в молоке, где размеры частиц жира и белка составляют ~0,1-15 мкм и ~10-100 нм соответственно. Наряду с измерениями содержания основных компонентов молока, актуальной проблемой является также дополнительное выявление крупномасштабных примесей размером более 10 мкм, роль которых в молоке играют в основном соматические клетки. Согласно данным проведенных экспериментов, наличие таких примесей в молоке вызывает изменение интенсивности прямого рассеяния по сравнению с чистым молоком, что может быть использовано для оценки превышения крупномасштабных концентраций примесей над допустимым уровнем. Подобные исследования уже проводились в рамках работы [240],

однако описанный метод требует определённой длительности измерения (~30 с) и достаточно сложен в реализации.

В рамках Главы 2 ни один из предложенных методов не оказался оптимальным для решения задачи компонентного экспресс-анализа молочных. Однако, как показано в [31] и подтверждено экспериментами по проверке метода ЛПС (раздел 2.4), индикатриса светорассеяния реагирует на жирность в пределах 0-10%. То есть даже в условиях неоднократного рассеяния элемент МРС F_{11} может являться индикатором жирности, т.к. от неё зависит наклон зависимости $F_{11}(\theta)$. Это стало отправной точкой для проведения дальнейших исследований, а именно основой определения жирности молока посредством скаттерометрии без применения поляриметрических элементов (рисунок 3.1). Этот же метод положен в основу определения содержания соматических клеток в молоке. Однако определение содержания иных компонентов, в частности белка, требует комбинирования метода светорассеяния с другими методами (как это, например, было реализовано в работе [241]). В частности, как будет показано далее, определение содержания белка становится возможным при включении в схему измерения рассеяния флуоресценции.



Рисунок 3.1 — Общая схема лазерного скаттерометра (ГСП и АСП — исключены из схемы).

3.2. Материалы и методы

Угловое распределение интенсивности рассеянного света (индикатриса рассеяния) измерялось для серии образцов коровьего молока, подвергнутого ультрапастеризации, с процентным содержанием жира 0.05%, 1.5%, 3.0%, 4.5% и 6% с использованием лазерного диода, излучающего на длине волны 650 нм совместно с осевой решеткой из 8 фотодиодов, расположенных под углами рассеяния (0°, 18°, 54°, 72°, 90°, 126°, 144°, 162°) по схеме, описанной в разделе 4.2.

Приборы и оборудование

Индикатриса рассеяния измерялась на серии образцов коровьего молока, подвергнутого ультрапастеризации, с процентным содержанием жира 0.05%, 1.5%, 3.0%, 4.5% и 6% с использованием лазерного модуля (длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА) и осевого массива из 8 фотодиодов, расположенных под углами рассеяния 0°, 18°, 54°, 72°, 90°, 126°, 144°, 162° в соответствии с схемой на рисунке 3.2.

С целью измерения процентного содержания белка в молоке, в дополнение к измерению рассеяния света от лазерного модуля с длиной волны 532 нм, мощностью 5 мВт, напряжением питания 3 В и потребляемым током 250 мА, используется возбуждение флуоресценции молока УФ-светодиодом (длина волны 280 нм, мощность 12 мВт, напряжение питания 8 В и рабочий ток 100 мА) возникающей в полосе резонансного УФ-поглощения белков. Характерный диапазон эмиссии флуоресценции молочного белка (казеина) составляет ~305-400 нм, что позволяет измерять интенсивность флуоресценции на длинноволновой границе этой области с использованием той же матрицы кремниевых фотодиодов, которая используется для измерения рассеяния света. Данный вывод делается на основании исследования флуоресценции молочных продуктов (рисунок 3.16).

Показатели качества проб молока, взятых от коров, оценивали с помощью эталонного ультразвукового прибора для анализа качества молока «Лактан 1-4М» производства «Сибагроприбор» (Москва, Россия), который позволяет измерять процентное содержание жира в пробе молока с точностью до сотые. Уровень ССК в молоке определяли с помощью измерительного набора «Кенотест» производства CID Lines NV (Ипер, Бельгия).

Карты эмиссии-возбуждения образцов (рисунок 3.16) были отсняты на спектрофлуориметре JASCO-FP 8300P. Измерения проводили при комнатной температуре (23°C). Использовалась кварцевая кювета с оптической длиной путти 10 мм.

Образцы молока и соматические клетки

Для калибровки метода по процентному содержанию жира в молоке были проведены эксперименты с различными образцами коровьего молока. Эти образцы имели разную процентную долю жира: 0.05 %, 1.5 %, 3.0 %, 4.5 % и 6 %. Этот набор значений жирности был создан путём последовательного объединения двух проб первичного молока, произведённого с использованием технологий ультрапастеризации и гомогенизации (обезжиренное молоко с номинальной жирностью 0.05 % и молоко с повышенной жирностью 6 %), в равных пропорциях. Белок в исходных пробах молока составлял 3 г на 100 г продукта.

Чтобы определить чувствительность метода к присутствию в молоке крупных частиц-примесей, таких как соматические клетки, была исследована индикатриса рассеяния, регистрируемая, когда клетки карциномы молочной железы человека МСF-7 (АТСС № НТВ-22) со средним размером ~20 мкм добавляли в образцы молока. Эти клетки можно использовать как аналог соматических клеток, которые появляются в молоке млекопитающих (в частности, коров) при заражении маститом. С помощью дозатора клетки суспендировали в исследуемых образцах молока до достижения полученных концентраций: 5×10⁴, 10⁵, 5×10⁵, 10⁶ см⁻³.

3.3. Скатеррометрический метод определения процентного содержания молочного жира и количества соматических клеток

Стоит отметить, что ранее были разработаны различные скаттерометрические схемы для характеристики и контроля дисперсных сред [7, 242-244]. В отличие от подхода, широко используемого в турбидиметрии, при котором измеряется общее затухание света мутной средой, в рамках рассматриваемого метода сравнивается формы углового распределения света, рассеянного эмульсиями в различных процентах, используя такой безразмерный параметр, как отношение интенсивностей по бокам ($60^\circ < \theta < 120^\circ$) или прямые углы рассеяния ($0^\circ < \theta < 40^\circ$) по отношению к интенсивности обратного рассеяния ($140^\circ < \theta < 180^\circ$).

3.3.1. Оптическая схема

Оптическая схема экспериментальной установки, на которой проводились измерения жирности и содержания соматических клеток, представлена на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 — Оптическая схема макета скаттерометрического датчика: (1) лазерный модуль с длиной волны 650 нм, мощностью 5 мВт, напряжением питания 3 В, рабочим током 40 мА, (2) цилиндрическая трубка диаметром 15 мм, заполненная молоком, (3) массив осевых фотодиодов Ф1-Ф8, (4) кольцо с прямоугольными диафрагмами.

Индикатриса рассеяния измерялась на серии образцов коровьего молока, подвергнутого ультрапастеризации, с процентным содержанием жира 0.05%, 1.5%, 3.0%, 4.5% и 6% с использованием лазерного модуля (длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА) и осевого массива из 8 фотодиодов, расположенных под углами рассеяния 0°, 18°, 54°, 72°, 90°, 126°, 144°, 162° в соответствии с схемой на рисунке 3.2.

Излучение лазерного диода с длиной волны 532 нм и мощностью 5 МВт рассеивается в эмульсии, протекающей через прозрачную цилиндрическую кварцевую трубку (наружный диаметр 15 мм, толщина стенки 1 мм).

Рассеянное излучение регистрируется осевой решеткой фотодиодов Ф1-Ф8, разделенных промежутками на три группы, охватывающие угловые диапазоны прямого

рассеяния (0°, 18°, 36°), бокового рассеяния (72°, 90°, 108°), и обратного рассеяния (144°, 162°). До поступления на фотодиоды поле рассеянного света ограничено прямоугольными диафрагмами шириной 1 мм, выполненными в пластиковом кольце.

3.3.2. Результаты

Измерение процента жира

В рамках первого этапа, предназначенного для настройки датчика, были выполнены замеры рассеяния света в статическом режиме, то есть для неподвижного молока, заполняющего цилиндрический кварцевый сегмент с внешним диаметром 15 мм и внутренним диаметром 11 мм (рисунок 3.2) при нормальных условиях (давление 1 атм. и температура 20°С). Индикатрисы рассеивания для молока разной жирности, усреднённые по трём независимым пробам каждой жирности, представлены в логарифмическом масштабе на рисунке 3.3. Среднеквадратичная погрешность логарифма интенсивности рассеивания не превышает 0.02.



Рисунок 3.3 — Индикатрисы рассеяния (интенсивность рассеяния *I* в зависимости от угла рассеяния *θ*), измеренные для образцов ультрапастеризованного молока с процентным содержанием жира 0.05%, 1.5%, 3.0%, 4.5% и 6% при нулевой скорости потока в цилиндрическом кварцевом сегменте при нормальных условиях. условия. Тип лазера — диод, полупроводниковый, длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА. Экспериментальная погрешность логарифма интенсивности не превышает 0.02.

Угловая зависимость интенсивности рассеяния на рисунке 3.10, демонстрирующая увеличение интенсивности от углов прямого рассеяния к углам обратного рассеяния, характерна для многократно рассеивающей среды. Такая специфическая форма индикатрисы рассеяния подтверждается теоретическими моделями для многократно рассеивающих сред [31, 245]. Это связано с большой оптической толщиной пробы молока, превышающей значение 10, при заполнении трубы внутренним диаметром 11 мм, что предполагает режим многократного расссеяния [246]. Локальный рост значений интенсивности, наблюдаемый при строго прямом угле рассеяния (0°), связан с диффузным пропусканием лазерного луча.

Подобно результатам измерений рассеяния света, полученным ранее для молока в цилиндрической геометрии [239], значения интенсивности рассеяния монотонно изменяются с увеличением жирности молока, что приводит к различным наклонам

индикатрисы рассеяния в диапазоне углов от обратного рассеяния до бокового рассеяния. Таким образом, наклон зависимости логарифма интенсивности рассеяния от угла рассеяния можно рассматривать как параметр, чувствительный к процентному содержанию жира. Этот наклон можно определить простым способом, сравнив логарифмы интенсивности рассеяния между боковыми углами рассеяния (72° или 90°) и углами обратного рассеяния (144° или 162°), как это было сделано ранее [239]. Здесь предлагается более точный метод определения наклона путём расчёта коэффициентов линейной регрессии, определённых методом наименьших квадратов [247] для логарифмических значений интенсивности рассеяния Log(I_{CKat}), измеренных при углах рассеяния 72°, 90°, 126°, 144° и 162°. Для упрощения вычислений в контроллере, переменная угла была изменена таким образом, что значения наклона стали значительно больше 1, чтобы избежать использования операций с плавающей запятой. Наклоны *X*, полученные для исследуемых образцов молока в диапазоне жирности от 0 до 6 %, показаны на рисунке 3.4; данные представлены как среднее и стандартное отклонение.





Рисунок 3.4 — Перемасштабированный наклон логарифмической индикатрисы рассеяния на угловом интервале ($72^{\circ}-162^{\circ}$) *X*, рассчитанный методом наименьших квадратов для ультрапастеризованного молока с различной жирностью в диапазоне 0-6% с использованием данных, представленных на рисунке 3.3 после умножения на коэффициент 1548.

Как видно из графика на рисунке 3.4, наклон индикатрисы рассеяния возрастает примерно в 1.7 раза при изменении жирности молока от 0 до 6 %. В то же время логарифм интенсивности рассеяния под углом 162° увеличивается только в 1.04 раза при аналогичном изменении жирности. Этот факт, а также свойство индикатрисы рассеяния смещаться в целом вдоль вертикальной оси (из-за различных факторов, таких как нестабильность мощности лазера) не влияет на расчёт наклона и, следовательно, измерение жирности молока на основе наклона индикатрисы является более точным, чем использование только интенсивности обратного рассеяния.

Предполагалось, что поведение индикатрис будет соответствовать закону Бугера-Ламберта-Бера [248], а именно будет происходить уменьшение интенсивности на всех углах. Однако, как видно на рисунке 5, экспериментальные данные с фотодиодов под углами 144° и 162° выше ожидаемых. Это связано с тем, что многократно переотражённые фотоны усиливают сигнал на близкорасположенных к источнику излучения фотодиодах за счёт эффекта Тиндаля. В результате происходит отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера больших углах рассеяния.

Оказалось, что лучше всего показала себя гиперболическая линеаризация:

$$Y = \frac{1}{a - X_i} \tag{36}$$

где X_i — наклон логарифмической индикатрисы рассеяния на каждом фотодиоде; a — экспериментально установленный параметр (для ультрапастеризованного молока a = 43); Y — характеристическая функция датчика измерения жирности молока, допускающая линеаризацию с достаточной точностью. При применении линейной регрессии в соответствии с алгоритмом наименьших квадратов была получена формула линейной зависимости Y от жирности для ультрапастеризованного молока:

$$Y = 0.01253C + 0.04356, R^2 = 0.9998,$$
(37)

где C — процент жирности молока, а R^2 — коэффициент детерминации. Соответствующий характерестический график реакции сенсора на жирность молока представлен на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 — Линеаризация характеристической кривой содержания жира в ультрапастеризованном молоке. *Y* — наклонная функция, определяемая формулой (38).

Статическая калибровка, основанная на характеристических графиках (рисунки 3.4 и 3.5), остаётся корректной для ламинарного потока молока со скоростью до 100 мл/мин при неразветвлённом проточном блоке датчика, как описано в статье [239]. Во время испытаний датчика на доильном аппарате «Ёлочка» с макетом коровьего вымени, наполненным 2,5%-ным ультрапастеризованным молоком, была определена абсолютная погрешность измерения процентного содержания жира, равная примерно ±0,5%. Эта погрешность связана с небольшой турбулентностью потока молока в измерительной камере.

Так как температура молока в шланге может изменяться в реальных условиях, было проведено исследование изменения наклона индикатрисы рассеяния в зависимости от температуры в диапазоне от 5 °C до 40 °C. В качестве примера использовались образцы ультрапастеризованного молока с 3%-ным содержанием жира (рисунок 3.6). Термостатирование образцов проводилось с использованием термошейкера Biosan TS-100C (Рига, Латвия).

Нормированный наклон индикатрисы рассеяния (Х), отн.ед.



Рисунок 3.6 — Изменение наклона индикатрисы рассеяния в зависимости от температуры в диапазоне 5-40°С для ультрапастеризованного молока с 3% жирности. Проведено усреднение по трем независимо приготовленным пробам молока.

Рисунок 3.6 показывает, что наклон изменяется очень медленно с повышением температуры, что приводит к максимальной абсолютной погрешности определения жирности не более 0.001 % согласно графику характеристик датчика (рисунок 3.5).

Оценка ССК

С целью изучения реакции индикатрис светорассеяния на наличие соматических клеток и возможности оценки ССК в молоке с помощью разработанного сенсора были проведены сравнительные измерения индикатрисы светорассеяния в образцах ультрапастеризованного молока разной жирности. с добавлением и без добавления соматических клеток (СК) до конечной концентрации 10⁶ см⁻³ (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 — Индикатрисы рассеяния (интенсивность рассеяния l в зависимости от угла рассеяния θ), измеренные для образцов ультрапастеризованного молока с процентным содержанием жира 0,05%, 3,0% и 6,0% с добавлением и без добавления представителей соматических клеток (СК) при уровне концентрации 10⁶ см⁻³. Скорость потока молока в трубе равна нулю. Тип лазера — диод, полупроводниковый, длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА.

Как видно из графиков на рисунке 3.7, наличие в молоке крупномасштабных частицпримесей типа СК-заменителей оказывает специфическое влияние на форму индикатрисы рассеяния, приводя к значительному отклонению интенсивности света только при рассеянии вперед. углы. Это является важным фактом для предлагаемого метода измерения содержания жира в молоке, поскольку наличие клеток не будет существенно искажать измеренные значения процентного содержания жира, полученные по наклону индикатрисы рассеяния при боковом и обратном рассеянии, поскольку средняя скорость изменения индикатриса под этими углами практически не изменяется. Расчеты наклона, выполненные по данным рисунка 3.3.9 в интервале углов 72° -162°, показывают, что относительное отклонение наклона, обусловленное уровнем ССК 10^6 клеток на 1 мл, составляет 0.042 и 0.024 для ультрапастеризованного молока с 3% и 6% жирности соответственно. В соответствии с характеристическим графиком (рисунок 3.12) это отклонение приводит к абсолютной погрешности измерения жирности не более 0.15%. Отклонение наклона, вызванное ССК, можно уменьшить, если для расчета наклона использовать меньший угловой интервал. Например, относительное отклонение наклона, рассчитанное в интервале 90° -162°, составит 0.006 и 0.003 для ультрапастеризованного молока 3% и 6% жирности соответственно. По мере увеличения жирности молока влияние добавления клеток на индикатрису рассеяния начинает постепенно уменьшаться, по-видимому, из-за их экранирования растущим количеством жировых частиц.

Аналогично [239], отклонение индикатрисы рассеяния на крупных примесных частицах характеризуется падением интенсивности от обратного рассеяния к прямому, а именно разностью логарифмов интенсивности. Такой разностный параметр не зависит от флуктуаций мощности лазера. В качестве точки отсчета при обратном рассеянии наиболее подходящим представляется угол рассеяния 144°, вблизи которого пересекаются индикатрисы для разной жирности. Таким образом, был введён скаттерометрический параметр:

$$S(\theta) = \operatorname{Log} I(144^{\circ}) - \operatorname{Log} I(\theta_i), \ \theta_i = \{0^{\circ}, 18^{\circ}\}.$$
(38)

На рисунке 3.8 представлена зависимость скаттерометрического параметра при угле рассеяния 0° от наклона индикатрисы рассеяния X при углах 72°-162° для ультрапастеризованного молока. X, в свою очередь, однозначно связан с процентом жирности молока (рисунок 3.5).



Рисунок 3.8 — Зависимость скаттерометрического параметра S при угле рассеяния 0° от наклона индикатрисы рассеяния, определенного в интервале углов (72°-162°) для ультрапастеризованного молока.

Данные на рисунке 3.7 легко апроксимируются линейной функцией:

$$S = 0.04828X + 0.024, R^2 = 0.9994, \tag{39}$$

где X — наклон индикатрисы рассеяния, определяемый в угловом интервале (72°-162°), а R^2 — коэффициент детерминации. Функцию (39) можно использовать в качестве эталонного уровня для расчета отклонения скаттерометрического параметра, вызванного появлением в молоке соматических клеток.

В качестве параметра, чувствительного к наличию в молоке крупномасштабных частиц примеси, измеряемого непосредственно датчиком, назначен индекс крупных частиц ИКЧ, определяемый как относительное отклонение скаттерометрического параметра от значения, соответствующего незараженному молоку:

$$UKY = \frac{S - S_{uucm}}{S_{uucm}}.$$
(40)

Мы измерили ИКЧ для различных концентраций СК-заменителей, добавленных в ультрапастеризованное молоко с содержанием жира 3.0% в диапазоне 5×10⁴-10⁶ см⁻³. Измерения ИКЧ были усреднены по трем независимо приготовленным образцам молока со суспендированными заменителями СК при каждой концентрации. Тем самым установлена связь между ССК и ИКЧ (рисунок 3.9).



ИКЧ, отн.ед.

Рисунок 3.9 — Зависимость ССК от измеренного датчиком значения ИКЧ, полученного добавлением заменителей СК с концентрациями 5×10^4 , 10^5 , 5×10^5 , 10^6 см⁻³ к образцам незараженного ультрапастеризованного молока жирностью 3.0%.

Однако из-за большой случайной ошибки в значениях ИКЧ оценка ССК, сделанная на основе ИКЧ, будет неточной. Из графика на рисунке 3.9 следует, что таким способом можно зарегистрировать лишь значительное превышение ССК молока сверх допустимого уровня 100000 на мл. Это значит, что по отношению к ССК датчик может работать только как индикатор отклонения ССК от нормального случая. Альтернативно, усреднение за длительный интервал времени во время линейных измерений может повысить надежность измерений среднего ИКЧ и, таким образом, лучше оценить уровень ССК.

Экспериментальные измерения с помощью датчика для сырого молока: незараженный случай по сравнению с случаем мастита.

Для тестирования метода были выбраны две пробы сырого молока: одна от здоровых коров с жирностью 4/3% и уровнем ССК <200 000 на мл, а другая от заражённой маститом коровы с жирностью 3/8% и уровнем ССК от 500 000 до 700 000 на мл. Графики индикатрис рассеяния для инфицированных и неинфицированных образцов молока в стационарном состоянии представлены на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 — Индикатрисы рассеяния (интенсивность рассеяния l в зависимости от угла рассеяния θ), измеренные для образцов сырого молока, полученных от здоровых (неинфицированных) коров и от коровы, зараженной маститом. Содержание жира составляло 3.8% и 4.3% при ССК < 200 000 на мл и ~500000-700000 на мл соответственно для неинфицированного и инфицированного случая. Скорость потока молока в трубе равна нулю. Тип лазера — диод, полупроводниковый, длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА.

С одной стороны, сравнение рисунков 3.10 и 3.5 показывает, что индикатриса нерафинированного молока имеет более высокие значения, чем индикатриса ультрапастеризованного молока с аналогичной жирностью. Это связано с тем, что размер капель жира в нерафинированном молоке больше, чем в ультрапастеризованном. Согласно исследованию [249] средний размер капель в нерафинированном молоке составляет

3.00±0.91 микрон, а в ультрапастеризованном молоке — 1.35±0.38 микрон. Таким образом, ультрапастеризованном молоке количество капель жира В больше, чем В нерафинированном молоке с такой же жирностью. В результате ультрапастеризованное молоко выглядит более мутным, чем нерафинированное молоко с аналогичным процентом жирности. Это указывает на необходимость повторной калибровки датчика для корректного измерения жирности нерафинированного молока с использованием процедуры, аналогичной той, которая применялась для ультрапастеризованного молока. Также было обнаружено, что образцы нерафинированного молока, собранные на разных молочных фермах, демонстрируют хорошую повторяемость индикатрис рассеяния, измеренных датчиком, при одинаковом содержании жира. Это означает, что калибровка датчика, проведённая на нерафинированном молоке, будет справедлива для любых животных.

С другой стороны, при мастите индикатриса рассеяния отклоняется вниз относительно индикатрисы нерафинированного молока. Относительное отклонение скаттерометрического параметра при угле рассеяния 0° составляет примерно 0,05. Таким образом, тенденция рассеяния света нерафинированным молоком наблюдается в реальном случае заражения маститом (рисунок 3.10). Это коррелирует с результатами, полученными для ультрапастеризованного молока с искусственно добавленными соматическими клетками (рисунок 3.7).

3.3.3. Проверка результатов измерений моделированием многократно рассеивающих сред

Численное моделирование многократно рассеивающей среды

Численное моделирование рассеяния оптического излучения с длиной волны 650 нм было проведено для теоретического обоснования явлений рассеяния света, лежащих в основе методики определения уровня жира и выявления соматических клеток. Моделируемая двухкомпонентная мутная среда состояла из жировых мицелл и крупных примесей с размерами, превышающими размер жировых мицелл примерно в 10 раз. Содержание мицелл жира было представлено в виде сфер с относительным показателем

преломления m = 1.1 и средним радиусом 1.3 мкм, близким к среднему значению для молока [249]. Соматические клетки моделировались сферами m = 1.03 со средним радиусом 13 мкм. Матрицы рассеивания индивидуальных частиц моделируемой среды были рассчитаны с использованием алгоритма Т-матрицы, описанного [179].

При концентрации мицелл жира ≥ 1 %, возникает многократное рассеяния. Численное моделирование проводилось методом Монте-Карло, основываясь на алгоритме, описанном в [250]. Алгоритм рассматривает объём, содержащий рассеивающие частицы, ограниченный сферической поверхностью с радиусом R_v . Благодаря сферической симметрии, удаётся значительно уменьшить количество тестовых фотонов и ускорить процесс моделирования. Важно отметить, что модель светорассеяния имеет геометрию рассеивающего объёма, отличную от сферической. Поэтому вместо прямого сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными было предположено, что с помощью качественного сравнения полученных зависимостей возможно объяснить особенности индикатрис рассеяния в молоке. Алгоритм [250] был модифицирован для случая двухкомпонентной среды, где присутствуют два типа рассеивателей: жировые мицеллы и соматические клетки, существенно различающиеся по размеру, примерно на порядок. Результаты моделирования показали, что при жирности $\geq 1\%$ и радиусе $R_v \geq 0.5$ см оптическое излучение становится сильно деполяризованным уже вблизи входа в рассеивающий объём (регистрируемые фотоны испытывают воздействие при среднем количестве рассеяний не менее 10²). Это позволяет считать излучение неполяризованным во всём объёме среды. Такое упрощение сокращает время численного моделирования примерно в 4 раза и, согласно сравнению результатов расчёта, не приводит к значительным изменениям расчётной интенсивности рассеяния.

Численное моделирование многократного рассеяния проводилось в среде, представляющей собой сферический объём, заполненный молоком с радиусом $R_v = 0.55$ см. Результаты моделирования представлены на рисунках 3.11, 3.12 и 3.13. Интенсивность рассеяния нормирована соответствующим образом:

$$\frac{\pi}{360^{\circ}} \int_{0^{\circ}}^{180^{\circ}} I(\theta) \sin \theta d\theta = 1,$$
(41)

где θ — угол рассеяния в градусах (I — относительная доля мощности, рассеянной в телесный угол в один стерадиан).

Рисунок 3.11 демонстрирует угловые зависимости интенсивности света, рассеянного в сферическом пространстве, в зависимости от угла рассеяния, полученные при моделировании для разных уровней жирности молока.



Рисунок 3.11 — Индикатрисы рассеяния (логарифмическая интенсивность рассеяния I в зависимости от угла рассеяния θ), смоделированные для молока разного процента жирности в сферическом объеме с радиусом $R_V = 0.55$ см.

Анализ группы смоделированных индикатрис рассеяния, представленных на рисунке 3.11, показывает, что при изменении жирности угол наклона индикатрис наиболее заметно меняется в угловой области, близкой к 75°. Таким образом, показателем жирности может служить среднее значение наклона индикатрис X_{log} в диапазоне углов от приблизительно 75° до определенного угла обратного рассеяния:

$$X_{\log} = \frac{d\left[\log I\left(\theta\right)\right]_{lin}}{d\theta},\tag{42}$$

где $\left[\log I(\theta)\right]_{lin}$ — результат линеаризации индикатрисы на интервале $\left[\theta_1, \theta_2\right]$. Так были взяты $\theta_1 = 75^\circ$, $\theta_2 = 115^\circ$. Как показано на рисунке 3.12, содержание жира однозначно определяется значением X_{log} .



Рисунок 3.12 — Зависимость процента жирности молока C от среднего наклона X_{log} десятичного логарифма индикатрисы рассеяния. Численное моделирование выполнено для сферического объема рассеяния радиусом $R_V = 0.55$ см.

В указанном угловом диапазоне двукратное увеличение наклона X_{\log} приводит к примерно такому же повышению содержания жира.

На рисунке 3.13 представлено изменение индикатрисы рассеяния молока при добавлении рассеивающих элементов, имитирующих соматические клетки.



Рисунок 3.13 — Смоделированная зависимость логарифмической интенсивности света, рассеянного в сферическом объеме молока, от угла рассеяния: с добавлением соматических клеток с концентрацией $N_{CK} = 3 \times 10^6$ см⁻³ (молоко с СК) и в отсутствие таких клеток (молоко без СК). Численное моделирование выполнено для объемного радиуса $R_V = 0.55$ см и содержания жира 1.5%.

Эта добавка вызывает значительное снижение интенсивности рассеяния на углах прямого рассеяния $\theta < 30^{\circ}$. Однако параметр X_{\log} , связанный с жирностью молока, увеличивается лишь на 0.025, что практически не влияет на его значение и может привести к погрешности в определении процентного содержания жира только на третьем десятичном знаке.

Численное моделирование подтверждает эффективность метода светорассеивающего анализа состава молока, основанного на использовании отдельных угловых областей для идентификации различных дисперсных компонентов молока.

Имитационное моделирование многократно рассеивающих сред

С целью подтверждения полученных результатов измерений индикатрисы светорассеяния и решения задачи оптимизации конструкции была разработана имитационная модель сильнорассеивающей среды, в основе которой использован метод конечных элементов (МКЭ) [251]. В качестве ячейки задаётся модель частицы с определёнными характеристиками (размер, поглощение, боковое и обратное рассеяние; приведены в таблице 4), соответствующими интересующим частицам (для модельных частиц, имитирующих жировые мицеллы, задан размер клетки 0.1 мм; в силу малого размера ячейки, рассеяние в каждой ячейке мало, и условия рассеяния в каждой индивидуальной ячейке могут быть получены из матриц Мюллера). В сочетании с методом Монте-Карло [252], использующимся для моделирования случайных процессов, модель позволяет имитировать рассеяние света при прохождении лазерного луча через рассеивающую среду (диаметр сечения среды принят 10 мм). Полученный результат моделирования представлен на рисунке 3.14(а) для серии заданных значений коэффициентов бокового рассеяния модели частицы (0.003-0.033). Рядом на рисунке 3.14(б) представлена визуализация модели рассеяния.

Таблица 4. Характеристики, использованные в имитационной модели.

Поглощение, отн.ед:	A = 0.001
Боковое рассеяние, отн.ед.:	S = 0.01
Обратное рассеяние, отн.ед.:	B = 0.01
Размер клетки, мм	0.1
Диаметр среды цилиндрической геометрии, мм:	10
Количество итераций вычисления:	10 ⁸







(б)

Рисунок 3.14 — Результаты моделирования светорассеяния в цилиндрической геометрии: (а) индикатрисы для разных значений бокового рассеяния S; (б) визуализация модели (поглощение A=0.001, боковое рассеяние S=0.01, обратное рассеяние B=0.01, размер клетки 0.1 мм, диаметр цилиндра 10 мм, количество итераций 10⁸; зелёное поле — игнорируемые при расчёте клетки, чёрно-белое поле — суммарная по направлениям интенсивность света в каждой клетке).

Аналогично описанному в разделе 3.3.2, в имитационной модели определялись наклоны зависимостей логарифма интенсивности рассеяния, но уже относительно значения бокового рассеяния S (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 — Перемасштабированные наклоны логарифмических индикатрис рассеяния.

Линеаризация наклонов интенсивностей бокового рассеяния (рисунок 3.16 и рисунок 3.17) проводилась той же гиперболической функцией (36). На основании рисунка 3.17 можно сделать вывод, что в модели обратная задача нахождения бокового рассеяния из линеаризации может быть решена.



Рисунок 3.16 — Линеаризация характеристических кривых в имитационной модели.



Рисунок 3.17 — Линеаризация характеристической кривой в имитационной модели. *Y* — наклонная функция.

3.4. Флуоресцентно-скаттерометрический метод измерения процентного содержания дисперсных компонентов эмульсий применительно к оценке качества молока

С целью измерения процентного содержания белка в молоке, в дополнение к измерению рассеяния света на длине волны 532 нм, используется возбуждение флуоресценции молока на длине волны 280 нм, возникающей в полосе резонансного УФ-поглощения белков. Характерный диапазон флуоресценции молочного белка (казеина) составляет ~305-400 нм [253], что позволяет измерять интенсивность флуоресценции на длинноволновой границе этой области с использованием той же матрицы кремниевых фотодиодов, которая используется для измерения рассеяния света.

3.4.1. Оптическая схема

Мы собрали экспериментальную установку в соответствии с оптической схемой, показанной на рисунке 3.18, объединяющую лазерный скаттерометр и УФ-флуориметр.



Рисунок 3.18 — Оптическая схема макета флуоресцентно-скаттерометрического датчика: (1) лазерный модуль с длиной волны 532 нм, мощностью 5 мВт, напряжением питания 3 В и потребляемым током 250 мА, (2) цилиндрическая трубка диаметром 15 мм, заполненная молоком, (3) массив осевых фотодиодов Ф1-Ф8, (4) кольцо с прямоугольными диафрагмами, (5) УФ-светодиод с длиной волны 280 нм, мощностью 12 мВт, напряжением питания 8 В и рабочим током 100 мА.

Излучение лазерного диода с длиной волны 532 нм и мощностью 5 МВт рассеивается в эмульсии, протекающей через прозрачную цилиндрическую кварцевую трубку (наружный диаметр 15 мм, толщина стенки 1 мм).

Рассеянное излучение регистрируется осевой решеткой фотодиодов $\Phi 1-\Phi 8$, разделенных промежутками на три группы, охватывающие угловые диапазоны прямого рассеяния (0°, 18°, 36°), бокового рассеяния (72°, 90°, 108°), и обратного рассеяния (144°, 162°). До поступления на фотодиоды поле рассеянного света ограничено прямоугольными диафрагмами шириной 1 мм, выполненными в пластиковом кольце. Флуоресценция компонентов эмульсии возбуждалась с помощью встроенного в схему ультрафиолетового светодиода (280 нм). Флуоресцентное излучение наиболее эффективно регистрируется фотодиодами $\Phi 2-\Phi 5$. Контроллер управляет работой лазерного модуля и светодиода в режиме прямоугольных импульсов и обрабатывает данные с фотодиодов.
3.4.2. Результаты

Характерный диапазон эмиссии флуоресценции молочного белка (казеина) составляет ~305-400 нм, что позволяет измерять интенсивность флуоресценции на длинноволновой границе этой области с использованием той же матрицы кремниевых фотодиодов, которая используется для измерения рассеяния света. Данный вывод делается на основании исследования флуоресценции молочных продуктов. Карты эмиссиивозбуждения образцов (рисунок 3.19) были отсняты на спектрофлуориметре JASCO-FP 8300P. Измерения проводили при комнатной температуре (23°C).



Рисунок 3.19 — Карты эмиссии-возбуждения образцов эмульгированного сливочного масла, казеина и лактозы. Результаты получены на спектрофлуориметре JASCO-FP 8300P

При включении УФ-светодиода измеряли интенсивность флуоресценции образцов молока с номинальным содержанием жира 0.05, 0.5, 1.5, 3.2, 6% в цилиндрической кварцевой трубке. Предполагается, что флуоресценция обезжиренного молока (содержание жира составляет 0.05%) вызвана только белком (нулевой уровень флуоресценции жира), содержание которого одинаково во всех образцах молока. Следовательно, оказывается возможным получение зависимостей флуоресценции компонента молочного жира от содержания жира в виде, показанном на рисунке 3.20(а). Для получения экспериментальной зависимости интенсивности флуоресценции от содержания белка (рисунок 3.20(б)) использовалось разведение обезжиренного молока с исходным содержанием белка 3% водой.



Рисунок 3.20 — Интенсивность флуоресценции: (а) жировой компонент молока в диапазоне жирности 0-6%, (б) обезжиренное молоко с процентным содержанием белка 0,5-3%. Температура — 20°С. Длина волны возбуждения составляет 280 нм.

Функциональная аппроксимация интенсивности флуоресценции жирового компонента может быть получена делением кривой на две части (рисунок 3.20(а)):

$$F_f(x) = \begin{cases} 2700 \cdot \ln(x+1), \ 0 < x < 1.5\% \\ 2250 \cdot x^{0.18}, \ x > 1.5\% \end{cases}.$$
(43)

Кривая флуоресценции белкового компонента (рисунок 3.20(б)) также может быть аппроксимирована составной функцией:

$$F_{p}(x) = \begin{cases} 10100 \cdot x^{0.48}, \ 0 < x < 1.5\% \\ 11550 \cdot x^{0.16}, \ x > 1.5\% \end{cases}$$
(44)

Для определения содержания белка по интенсивности флуоресценции следует использовать обратную функцию $F_p(x)^{-1}$. Принимая во внимание калибровочную функцию F_f и процентное содержание жира P_f , независимо измеренное с помощью светорассеяния, процентное содержание белка P_p может быть рассчитано на основе обнаруженной интенсивности флуоресценции молока I_{fluor} следующим образом:

$$P_p = F_p^{-1} \left(I_{\text{fluor}} - F_f \left(P_f \right) \right). \tag{45}$$

Эксперименты показали, что измерения интенсивности рассеяния флуоресценции молока при возбуждении на длине волны 280 нм позволяют определять содержание белка с учетом содержания жира, независимо от метода измерения рассеяния света.

3.5. Заключение к Главе 3

Исследовано рассеяние лазерного излучения модельными дисперсными системами на основе молока и выявлена зависимость индикатриссы рассеяния излучения от процентного содержания рассеивающих компонентов молока (жировые мицеллы и соматические клетки). Введен информативный скаттерометрический параметр в виде логарифма уменьшения интенсивности рассеяния от обратного к боковому. Экспериментально показано, что скаттерометрический параметр высокочувствителен к жирности молока в диапазоне 0-10%, индикатриса светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне ~0.05-6%. Построена регрессионная модель для калибровки датчика по жирности молока, основанная на гиперболической аппроксимации интенсивности бокового рассеяния света в молоке, заполняющем цилиндрическую трубку.

Показано, что уровень интенсивности на углах близких к прямому рассеянию чувствителен к наличию в молоке крупномасштабных частиц. Экспериментально установлено, что скаттерометрический параметр на углах прямого рассеяния увеличивается за счет присутствия соматических клеток, достигая относительного изменения ~0.1 при концентрации клеток 10⁶ см⁻³.

Проведены исследования спектров флуоресценции компонентов молока. Определена оптимальная длина волны возбуждения флуоресценции казеина, равная 280 нм. Получена зависимость интенсивности флуоресценции от содержания белка в молоке при возбуждении на данной длине волны. Разработан математический аппарат определения процентного содержания белка в молоке по интенсивности флуоресценции молока при возбуждении на длине волны 280 нм с учетом содержания жира, независимо измеряемого по светорассеянию. Получено составное функциональное выражение для аппроксимации зависимости интенсивности флуоресценции молока от содержания белка.

Показано, что слабое влияние температуры молока на характеристики светорассеяния делает ненужной температурную коррекцию, тем самым сохраняя простоту устройства.

Теоретическое моделирование светорассеяния в сферическом объеме молока показало, что происходит монотонное изменение индикатрисы рассеяния в переднем и

110

боковом углах рассеяния с увеличением жирности молока, а добавление крупных частиц приводит к отклонению интенсивности рассеяния «вперед-вниз». Такое же отклонение интенсивности рассеяния, вызванное добавлением в молоко соматических клеток, наблюдалось экспериментально с помощью датчика. В целом моделирование подтвердило возможность разделения вкладов в индикатрису рассеяния от частиц жира и крупных примесей по различным областям углового рассеяния, что позволяет одновременно определять содержание жира и уровень ССК.

КОНСТРУКЦИЯ МАКЕТА ПРИБОРА ДЛЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ

4.1. Введение к Главе 4

Автоматизированный контроль состава молока, использующий сенсорные технологии, является основой эффективности молочного производства, в том числе, на молочных фермах. Экспресс-анализ процентного содержания основных компонентов молока (жир, белки, лактоза), а также микробиологических примесей, таких как соматические клетки, является основой оценки параметров качества молока, необходимой для установления сбалансированного питания коров и диагностики их клинического состояния [10, 156]. Контроль процентного состава компонентов молока, осуществляемый в режиме реального времени, позволяет оперативно реагировать на отклонения параметров, характеризующих физиологическое состояние животных, и своевременно корректировать их рацион при снижении удоев. Также контрольные устройства, предназначенные для встраивания в доильные системы, должны удовлетворять требованию отсутствия значительного падения давления в молочном шланге [254, 255]. При разработке датчиков для молочного оборудования на фермах оптические методы анализа состава молока считаются наиболее перспективными из-за их высокой чувствительности, быстродействия и возможности бесконтактной неразрушающей диагностики [4, 157-162].

В рамках данной Главы описывается макет прототипа встраиваемого датчика процентного содержания жира и уровня концентрации соматических клеток в молоке, протекающем по трубопроводу, особенности работы макета и его разработки. Метод, положенный в основу работы описываемого прибора, описан в Главе 3 данной диссертационной работы.

4.2. Разработка макета

112

Первые прототипы датчика формировались вокруг цилиндрической геометрии проточной кюветы, лежащей в основе тех же лабораторных установок, на которых проверялась работоспособность метода ЛПС.

Ранний прототип (рисунок 4.1) изначально предполагал многоволновую схему включения (предложенные длины волн лазерных диодов: 405 нм, 520 нм, 650 нм, 780 нм; выходная мощность 5 мВт, рабочее напряжение 3В/5В DC, максимальный рабочий ток 500 мА). Результаты работы многоволновой лазерной системы представлены в работе [240]. Лазерные модули и фотодиоды были расположены осесимметрично: 4 лазерных модуля с 90° и 4 группы фотодиодов по 4 штуки с шагом 18° в промежутках между лазерными В качестве фотодиодов были выбраны отечественные ФД-263-01, модулями. характеристики которых представлены в таблице 5. Фотодиоды запрессовываются в оптическое кольцо так, чтобы расстояние от кварцевого сегмента до фоточувствительных элементов соответствовало фокусному расстоянию цилиндрической линзы ($\approx Ø60$ мм).

Характеристики фотодиода	Значение
Наименование:	ФД-263-01
Вес, г:	2
Структура фотодиода:	p-n
Размеры фоточувствительного элемента, мм:	3 × 3
Интегральная токовая фоточувствительность (при обратном напряжении 12 В), мкА/лк:	≥ 0.12
Номинальное рабочее напряжение, В:	12
Темновой ток (при обратном напряжении 12 В), нА:	≤ 100
Постоянная времени фотоприемника, мкс:	≤ 0.02
Область спектральной фоточувствительности, мкм:	0.41.1
Наибольшее постоянное рабочее (обратное) напряжение, В:	30
Рабочий интервал температуры окружающей среды, °С	-50+50

Таблица 5. Характеристики фотодиодов ФД-263-01.



Рисунок 4.1 — Ранний макет прототипа многоволнового датчика.

У данной конструкции выявились следующие недостатки:

1) Многоволновая схема заметно усложняла конструкцию.

2) Осесимметричное расположение не удобно с точки зрения подбора оптимальных углов рассеяния для отдельных компонентов молока, которые на момент разработки не были очевидны.

3) Несмотря на достаточную герметичность конструкции, фотодиоды оказались слишком чувствительны к внешним источникам света.

Следующая модель датчика проектировалась с учётом ошибок предыдущей: появился дополнительный изолирующий от внешних источников света корпус, схема датчика стала одноволновой, фотодиоды разместили вдоль одной полуокружности (8 штук) по 3 группы (схема «3+3+2», рисунок 3.11), стал возможен подбор оптимальных и дублирующих углов установки фотодиодов для каждого из компонентов молока. В данной модели впервые появилась возможность установки УФ-светодиода для возбуждения флуоресценции белка. В новой конструкции использовался один лазерный модуль S-12, характеристики которого были приведены в таблице 6.

Макет включает в себя лазерный модуль S-12 (характеристики описаны в таблице 6) и осевой фотодиодной матрицы. Лазерный луч направлен по диаметру цилиндрического сегмента из плавленого кварца, имеющего внешний диаметр 15 мм и толщину стенки 1 мм. Для записи индикатрисы рассеяния используется полукруглый массив из 8 кремниевых фотодиодов, расположенных в кольцевом держателе с шагом угла 18°. Кольцевой держатель имеет внешний диаметр 70 мм. Фотодиоды ФД-263-01 (характеристики описаны

в таблице 5) имеют фотоприемную площадку размером 3×3 мм², заключенную в пластиковый корпус с полусферической линзой. Фотодиоды скомпонованы в три группы по схеме (3+3+2) для приема рассеянного света в прямом рассеянии (0°, 18°, 36°), боковом рассеянии $(72^\circ, 90^\circ, 108^\circ)$ и обратном рассеянии $(144^\circ, 162^\circ)$. Перед каждым фотодиодом поле рассеянного света сужается прямоугольной диафрагмой с шириной щели 1 мм, вырезанной из внутренней поверхности кольцевого держателя фотодиода. Фотодиоды работают в фотопроводящем режиме. Рендер макета модели датчика с внутренним устройством 4.2 основе флуоресцентнопоказан на рисунке (вариант на скаттерометтрического метода, описанного в разделе 3.4 Главы 3 данной диссертационной работы). Опционально предусмотрена установка УФ-светодиода с длиной волны 280 нм, необходимой для возбуждения флуоресценции белка. Характеристики УФ-светодиода представлены в таблице 7.

В данную модель включён внешний вычислительный блок (показан на рисунке 4.3), скомпонованный на базе аналого-цифрового преобразователя ADS 1256 (характеристики АЦП приведены в таблице 8) и микроконтроллера Atmel ATmega32u4 (характеристики микроконтроллера приведены в таблице 9). После поступления сигналов с фотодиодов и их усиления АЦП ADS 1256 оцифровывает их, после чего полученный набор цифровых данных поступает к микроконтроллеру. Он в свою очередь включает лазерный модуль в режиме прямоугольной волны. Фотодиодная матрица соединяется с вычислительным блоком 8-канальной шиной.

Характеристики лазерного модуля	Значение
Наименование:	Komoloff S-12
Механические параметры	
Размер, мм:	Ø8×32 (корпус) + 9×20 (РСВ)
Материал корпуса:	латунь
Длина выводов (мм):	60(±4)
Оптические параметры	
Выходная мощность излучения, мВт:	5.0
Длина волны излучения, нм:	532(±5)
Выходной диаметр пучка излучения, мм:	5

Таблица 6. Характеристики лазерного модуля S-12.

Расходимость пучка излучения, мрад:	0.5
Рабочая дистанция, м:	15
Коллиматор:	Стеклянная линза
Количество линз коллиматора:	одна составная, асферическая
Электрические параметры	
Режим работы:	непрерывный
Встроенный драйвер, осуществляет стабилизацию:	напряжение, ток
Напряжение питания, В:	3
Потребляемый ток, мА:	≤250
Диапазон рабочих температур, °С:	+15+35
Диапазон температур хранения, °С:	-10+50
Время наработки на отказ, часов:	10000

Таблица 7. Характеристики УФ-светодиода.

Характеристики лазерного модуля	Значение
Наименование:	UVC 3535 SMD
Механические параметры	
Размер, мм:	3.5×3.5×1.0 + Ø8×1.5 (PCB)
Вес, г:	0.3
Оптические параметры	
Выходная мощность излучения, мВт:	6-12
Пиковая длина волны, нм:	270-280
Электрические параметры	
Максимальный потребляемый ток, мА:	100
Напряжение питания, В:	5-8

Таблица 8. Характеристики АЦП.

Характеристики лазерного модуля	Значение
---------------------------------	----------

Наименование:	ADS1256
Размеры, мм:	60×35
Количество измерительных каналов:	8
Частота захвата сигнала, кГц:	30
Цифровой интерфейс:	SPI
Разрядность АЦП, бит:	24
Эффективная разрядность АЦП, бит:	23
Потребляемая мощность, мВт:	36
Аналоговое напряжение питания, В:	5
Цифровое напряжение питания, В:	1.8-3.6
Рабочая Температура, °С:	-40+85

Таблица 9. Характеристики микроконтроллера.

Характеристики лазерного модуля	Значение
Наименование:	Atmel ATmega32u4
Разрядность микроконтроллера, бит:	8
Рабочее напряжение, В:	5
Входное напряжение (рекомендованное), В:	7-12
Входное напряжение (предельное), В:	6-20
Цифровые вводы/выводы:	20
ШИМ-каналы:	7
Аналоговые входные каналы:	12
Ток DC входов/выходов, мА:	40
Ток DC на 3.3-вольтовых пинах, мА:	50
Флэш-память, КБ:	32 (4 на загрузчик)
SRAM, KE:	2.5
EEPROM, KE:	1
Тактовая частота, МГц:	16



Рисунок 4.2 — Макет второго прототипа датчика. В сборке применён комбинированный флуоресцентно-скаттерометрический метод.



Рисунок 4.3 — Макет второй модели датчика в процессе работы: 1 — оптический блок, 2 — лазерный модуль в кожухе, 3 — штуцер гидроузла, 4 — молокопровод, 5 — вычислительный блок.

Недостатками такой схемы являются недостаточная герметичность и необходимость выводить данные на внешний вычислительный блок, что приводит к возникновению

наводки тока в 8-канальной шине. А это в свою очередь ведёт к искажению сигнала с фотодиодного массива.

Поэтому уже в следующей модели датчика была реализована моноблочная компоновка (рисунок 4.4), при которой все электронные (лазерный модуль, массив фотодиодов, микроконтроллер, АЦП) и оптические компоненты (оптическое коль с диафрагмами, гидроузел) располагаются в оптическом блоке (рисунок 4.5), размещаемом в герметичном корпусе. Данное решение позволило сделать датчик более удобным при интеграции в доильные системы и решить раннее описанные проблемы с герметичностью и искажением сигнала фотодиодов. Установка УФ-фотодиода опциональна.

Дополнительные изменения включают себя изменение схемы расположения фотодиодов на «2+3+3» по техническим соображениям (оптическая схема приведена на рисунке 3.15, а также замену лазерного модуля на более простой, надёжный и дешёвый (характеристики приведены в таблице 10). Также решётка диафрагм перестала быть отдельной деталью (как на рисунке 4.2) и была заменена системой щелей в оптическом кольце с запрессованными фотодиодами.



Рисунок 4.4 — Макет третьего прототипа датчика.



Рисунок 4.5 — Оптический блок третьего прототипа датчика. В сборке применён комбинированный флуоресцентно-скаттерометрический метод.

Характеристики лазерного модуля	Значение
Наименование:	Komoloff S-9
Механические параметры	
Размер, мм:	Ø6×12 (корпус) + 7×6 (РСВ)
Материал корпуса:	латунь
Длина выводов (мм):	96(±2)
Масса, г:	1
Оптические параметры	
Выходная мощность излучения, мВт:	5.0
Длина волны излучения, нм:	650
Выходной диаметр пучка излучения на 15 м, мм:	12
Рабочая дистанция, м:	15
Электрические параметры	
Напряжение питания, В:	2.76
Потребляемый ток, мА:	≤ 50

Таблица 10. Характеристики лазерного модуля S-9.

Диапазон рабочих температур, °С:	-10+50
Время наработки на отказ, часов:	10000

Четвёртая и итоговая модель датчика (рисунок 4.6) является улучшением предыдущей с решением дополнительных задач, а именно необходимости работы в режиме молочной пробки (для того, чтобы метод рассеяния света обеспечивал достаточную точность измерений, необходимо, чтобы поток молока был непрерывным).

Конструкция датчика претерпела следующие изменения. Во-первых, для работы датчика в режиме молочной пробки был разработан гидроузел с боковым патрубком (рисунок 4.7). В патрубке движение молочной пробки замедляется, что приводит к непрерывному заполнению отвода молоком. Для обеспечения возможности измерения рассеяния света с угловым разрешением в отвод концентрически встроен прозрачный цилиндрический сегмент, рядом с которым установлена полукруглая матрица из восьми фотодиодов оптическом кольце с подобранными длиной и углом раствора щели диафрагмы.

Во-вторых, предложен новый математический алгоритм определения содержания жира по индикатрисе рассеяния. Он основан на расчете среднего наклона индикатрисы в диапазоне углов рассеяния 72-162° с использованием метода наименьших квадратов, который требует меньше ресурсов контроллера, чем полиномиальная аппроксимация зависимости разности интенсивностей прямого и обратного рассеяния от содержания жира, описанная в разделе 3.3 Главы 3. Дополнительно был подобран оптимальный внутренний диаметр в связи с изменениями геометрии кварцевого сегмента.



Рисунок 4.6 — Макет третьего прототипа датчика.



Рисунок 4.7 — Оптический блок четвёртого прототипа датчика. В сборке применён новый гидроузел с боковым отводом.

Такая конструкция по сравнению с предыдущей моделью несколько ограничена в углах установки в следствие того, что часть молока должна удерживаться в боковом отводе гидроузла. Макет подтвердил свою работоспособность во время испытаний (рисунок 4.8), во время которых полученные данные о компонентном составе молока соответствовали заявленным производителем с достаточной точностью.



Рисунок 4.8 — Моноблочный светорассеивающий датчик процента жирности молока и ССК, собранный в корпусе.

4.3. Принцип действия

Компоновка датчика формируется оптическим блоком, представленным на рисунке 4.9. Оптический блок состоит из лазерного модуля (длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА, тип лазера — диод, полупроводниковый) и осевой фотодиодной матрицы. Лазерный луч направлен по диаметру цилиндрического сегмента из плавленого кварца, имеющего внешний диаметр 15 мм и толщину стенки 2 мм. Для записи индикатрисы рассеяния используется полукруглый массив из 8 кремниевых фотодиодов, расположенных в оптическом кольце с шагом угла 18°. Оптическое кольцо имеет внешний диаметр 70 мм. Часть держателя, куда устанавливаются фотодиоды, имеет полуцилиндрическую внутреннюю поверхность диаметром 30 мм. Фотодиоды ФД-263-01 (номинальное рабочее напряжение 12 В, интегральная токовая фоточувствительность 0.12 мкА/лк, темновой ток 100 нА, постоянная времени фотоприемника <0.02 мкс, область спектральной фоточувствительности 0.4-1.1 мкм, наибольшее постоянное рабочее

(обратное) напряжение 30 В, рабочий интервал температуры окружающей среды -50...+50°С) имеют фотоприемную площадку размером 3×3 мм², заключенную в пластиковый корпус с полусферической линзой. Фотодиоды скомпонованы в три группы для приема рассеянного света в прямом рассеянии (0°, 18°), боковом рассеянии (54°, 72°, 90°) и обратном рассеянии (126°, 144°, 162°). Перед каждым фотодиодом поле рассеянного света сужается прямоугольной диафрагмой с шириной щели 1 мм, вырезанной из внутренней поверхности оптического кольца фотодиодов.



Рисунок 4.9 — Компоновка оптического блока: (1) лазерный модуль (длина волны 650 нм, мощность 5 мВт, напряжение питания 3 В, рабочий ток 40 мА), (2) аксиально расположенные фотодиоды, (3) проточный блок, (4) прозрачный цилиндрический сегмент, (5) плата контроллера, (6) последовательный порт RS-232.

На фотодиодный массив поступает свет, рассеянный молоком, которое облучается лазерным диодом, работающим в режиме прямоугольных импульсов с длительностью импульса 5 с. Показания фототока снимаются с частотой 1 с⁻¹ и подвергаются медианной фильтрации. Для каждого из 8 фотодиодов, расположенных под углами рассеяния (0°, 18°, 54°, 72°, 90°, 126°, 144°, 162°), разность между медианой фототока при включении лазера и медианой темнового тока записывается как значение интенсивности рассеяния со скоростью обновления, соответствующей частоте прямоугольных лазерных импульсов. По логарифмическим значениям интенсивности рассеяния, измеренным на углах рассеяния (72°, 90°, 126°, 144°, 162°), определяется средний наклон индикатрисы рассеяния методом наименьших квадратов [247]. Затем путем подстановки полученного значения наклона в установленную характеристическую функцию, связанную с жирностью молока, определяется процентное содержание жира. Кроме того, рассчитывается относительное отклонение разности логарифмической интенсивности между прямым (0°) и обратным

углами рассеяния (в частности, 144°) от калиброванного значения разности для незараженного молока. Величина этого отклонения сравнивается со средним значением, соответствующим допустимому ССК, равному 10⁵ клеток на 1 мл, что указывает на превышение уровня ССК. Контроллер производит необходимые расчеты в циклическом режиме и постоянно обновляет выходные значения процентного содержания жира и отклонения перепада интенсивности.

С целью измерения процентного содержания белка в свободный промежуток между группами фотодиодов (0°, 18°) и (54°, 72°, 90°) устанавливается УФ-светодиод (длина волны 280 нм, мощность 12 мВт, напряжение питания 8 В, рабочий ток 100 мА). УФсветодиод включается между циклами измерения жирности и ССК, облучая молоко и возбуждая флуоресценцию. Флуоресценция белка (казеина) регистрируется теми же фотодиодами, что регистрируют рассеяние лазерного излучения, после чего из общей интенсивности флуоресценции исключается раннее определённая скаттерометрическим методом составляющая жира (с поправкой на обратную функцию флуоресценции белка).

4.4. Апробация прототипа прибора

Результаты испытаний прототипа датчика представлены в статьях [256, 257].

Доильная установка

Исследования прототипа датчика проводились на экспериментальной платформе, созданной на основе модифицированной доильной системы «Ёлочка», показанной на рисунке 4.10. Доильная установка является традиционным элементом современного молочного животноводства и зарекомендовала себя благодаря своей надёжности и эффективности, которая определяется индивидуальными особенностями оборудования доильных станций и высокой производительностью [258, 259]. Платформа включает макет вымени коровы, стандартный доильный аппарат и специальное соединение для установки датчика потока.



Рисунок 4.10 — Экспериментальный стенд на базе модифицированной доильной системы типа «Ёлочка».



Рисунок 4.11 — Макет прототипа датчика в составе доильного оборудования: 1 — макет прототипа, 2 — молокопровод, 3 — расходомер молока.

Система вакуумирования обеспечивает стабильный уровень вакуума 47±1 кПа в режиме доения и 50 кПа в режиме промывки. Она состоит из полимерных труб и

пластинчато-роторного насоса с масляной смазкой. Регулировка вакуума осуществляется с использованием вакуумного регулятора.

Максимальный расход молочно-воздушной смеси через молочный шланг составляет 100 мл/с, что соответствует реальным условиям доения с максимальными параметрами. Молочный шланг заполняется молочно-воздушной смесью неравномерно, как в производственных условиях. Доильные стаканы экспериментальной установки подключены к анатомической модели вымени, наполненной молоком. Во время доения молочный шланг заполняется молоком не полностью, в основном от 1/3 до 2/3 объёма. Таким образом, при разработке комплексных измерительных систем для анализа качества молока необходимо учитывать неравномерность потока молока и чередование молочных и воздушных пробок в доильном аппарате.

Порядок проведения испытаний

Исследование точности макета прототипа датчика проводилось в два этапа (измерение с чистыми и загрязнёнными молочными шлангами) и повторялось дважды с молоком различной жирности для достижения высокой точности результатов.

На первом этапе было произведено 30 измерений процентного содержания жира в молоке с использованием чистых молочных шлангов. Перед и после проведения измерений были проведены проверки и сравнения с использованием эталонного метода анализа качества молока. Молочные шланги и оборудование для доения были очищены только тёплой водой. Затем через четыре часа было проведено ещё 30 измерений содержания жира в молоке. Этот цикл повторялся для молока с содержанием жира 3.83 % и 4.31 %. Количество соматических клеток составляло менее 100 000 на мл.

При оценке статистической значимости различий в измерениях основная гипотеза предполагает, что сильное загрязнение молочных шлангов не оказывает существенного влияния на точность работы датчика рассеяния света. Альтернативная гипотеза предполагает, что факторы загрязнения влияют на точность работы датчика рассеяния света.

Данные проверялись на нормальность распределения с использованием теста Шапиро-Уилка. Уровень значимости выбран p < 0.05. Сравнение этих повторений с оценкой значимости с использованием *t*-критерия Стьюдента должно подтвердить или опровергнуть влияние загрязнения молочных шлангов доильного аппарата на эффект рассеяния света в молоке и, следовательно, на точность работы датчика рассеяния света.

Результаты

Для молока с жирностью 3.83% средние значения ± стандартные отклонения для чистых шлангов составили (3.85±0.07) %, а для загрязнённых шлангов — (3.87±0.15) %. Для

127

молока с жирностью 4.31% средние значения ± стандартные отклонения для чистых шлангов равны (4.34±0.11) %, а для загрязнённых шлангов — (4.36±0.18) %. На обоих этапах исследования точности были созданы графики для визуального анализа изменений точности измерений. Они представлены на рисунках 4.12 и 4.13. Все графики размещены в общей системе координат (жирность молока была проверена с использованием эталонного устройства «Лактан 1-4М»).



Рисунок 4.12 — Проверка точности макета датчика на молоке 3.83%-ной жирности.



Рисунок 4.13 — Проверка точности макета датчика на молоке 4.31%-ной жирности.

Пунктирные линии показывают результаты эталонного метода измерения содержания молочного жира и визуально определённую границу воздействия воды на шланги. Графики ясно демонстрируют первые три некорректных измерения, вызванные значительными отклонениями от реальных результатов. Разница в результатах для загрязнённых шлангов составила 0.5% жира для молока с 3.83% жирности и более 0.6% жира для молока с 4.31% жирности. Этот эффект может быть связан с наличием воды в молочных шлангах и неполным заполнением их молоком в первые секунды работы доильной системы. Производительность системы составляла 5 л/мин на протяжении всего эксперимента.

Средние значения и стандартные отклонения практически не отличались для чистых и загрязнённых (плохо промытых и высушенных) шлангов. Для статистической оценки значимости различий использовался *t*-критерий Стьюдента. Исследование проводилось для двух пар данных: молоко с 3.83% жирности с чистыми и загрязнёнными шлангами, а также молоко с 4.31% жирности с чистыми и загрязнёнными шлангами. Исследование не обнаружило значимых различий между чистыми и загрязнёнными шлангами при *p* < 0.05. Был сделан вывод, что низкое качество промывки и сушки влияет на результаты измерений

129

только в начале процесса (первые три измерения или первые ~40 секунд), после чего поток молочно-воздушной смеси оценивается корректно.

4.5. Заключение к Главе 4

Предложена конструкция макета датчика, комбинирующая измерения рассеяния света (скаттерометрия) и флуоресценции (флуориметрия) для определения компонентного состава молока, протекающего внутри оптически прозрачной цилиндрической трубки. Разработаны оптическая и электронная схемы малогабаритного проточного датчика, который использует два источника оптического излучения: полупроводниковый лазер (для получения светорассеяния в молоке) и УФ-светодиод с длиной волны 280 нм (для возбуждения флуоресценции молока), а также аксиальный фотодиодный массив для регистрации индикатрисы рассеяния света и интенсивности флуоресценции молока, заполняющего цилиндрическую кварцевую трубку.

В основу прототипа прибора положена новая методика определения жирности, основанная на расчете наклона индикатрис рассеяния в диапазоне углов бокового и обратного рассеяния (раздел 3.3). В ходе экспериментов выяснилось, что индикатриса светорассеяния реагирует как на изменение концентрации капель жира, определяющей процент жирности молока, так и на добавление крупномасштабных примесей. В то же время наличие в молоке крупных частиц (размер которых на порядок превышает средний размер капель жира) меняет интенсивность рассеяния преимущественно в прямом рассеянии, практически не влияя на боковое и обратное рассеяние, тогда как процент жира получают от поведения индикатрисы рассеяния именно в области бокового и обратного рассеяния. Таким образом, результаты измерения процентного содержания жира оказались устойчивыми к присутствию крупных частиц в молоке.

Испытания датчика, подключенного к доильной установке, показали, что абсолютная погрешность определения процента жирности в молоке в проточном режиме не превышает десятых долей процента.

Дальнейшее развитие технологии должно быть направлено на увеличение точности прибора. Так, например, действующий макет прототипа датчика хоть и позволяет измерять

130

уровень ССК в молоке, но делает это не столь эффективно, особенно при больших концентрациях жира. Также стоит отметить, что в качестве крупных частиц в сыром молоке могут выступать не только соматические клетки, но и крупные сгустки жира и пузырьки воздуха. Поэтому для корректной оперативной оценки ССК по светорассеянию необходимо прежде всего определить среднее фоновое значение индекса крупных частиц в незараженном молоке (при отсутствии заражения маститом), относительно которого происходит изменение введением соматических клеток, которое следует учитывать.

Поэтому уже в рамках статьи [260] предложено заменить фотодиод, расположенный под углом 0° на фотоприёмную КМОП-матрицу, что должно повысить точно определения уровня ССК. Оптический блок модифицированного датчика показан на рисунке 4.14. КМОП-матрица, обеспечивающая большее угловое разрешение при малых углах рассеяния вперед, может повысить чувствительность датчика к наличию СК в молоке, но это усложнит устройство и увеличит его стоимость.

Другие направления развития прибора могут быть связаны с изменением схемы или геометрии прибора: переход к меньшим диаметрам оптического блока, возвращение к концепциям многоволнового или поляриметрического датчика. Видится перспективным направление развития приборов с плоской геометрией. Так, например, имитационная модель, описанная в разделе 3.3 уже показывает работоспособность данной концепции в случае линейной геометрии (рисунок 4.15).



Рисунок 4.14 — Оптический блок модифицированного макета прототипа датчика с установленной КМОП-матрицей.



Рисунок 4.15 — Визуализация модели светорассеяния в линейной геометрии.

Однако уже на текущем этапе разработки можно заключить, что получившийся макет прототипа датчика компонентного состава молока с большой эффективностью выполняет возложенные на него задачи за счёт относительной простоты реализованных технических решений и высокой устойчивости получаемых результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве итога проделанной диссертационной работы можно привести следующие результаты:

1) Исследованы возможности измерений компонентного состава молока лазер-люминесцентной спектроскопии, лазерной метолами экстинкции и лазерполяриметрической скаттерометрии. Лучшие результаты получены с помощью методы лазер-поляриметрической скаттерометрии. Метод позволяет одновременно определять содержание нескольких элементов (жира и белка) с помощью алгоритма решения обратной задачи восстановления распределения дисперсных частиц, но при этом требует разбавления молока в 1000 раз и имеет относительно низкую точность. Экспериментально показано, что наклон индикатрисы светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне ~0.01-10%.

2) Исследовано рассеяние лазерного излучения модельными дисперсными системами на основе молока и выявлена зависимость индикатриссы рассеяния излучения от процентного содержания рассеивающих компонентов молока (жировые мицеллы и соматические клетки). Введен информативный скаттерометрический параметр в виде логарифма уменьшения интенсивности рассеяния ОТ обратного К боковому. Экспериментально показано, что скаттерометрический параметр высокочувствителен к жирности молока в диапазоне 0-10%, индикатриса светорассеяния в молоке имеет монотонную зависимость от процентного содержания жира в диапазоне $\sim 0.05-6\%$. Построена регрессионная модель для калибровки датчика по жирности молока, основанная на гиперболической аппроксимации интенсивности бокового рассеяния света в молоке, заполняющем цилиндрическую трубку.

3) Показано, что уровень интенсивности на углах близких к прямому рассеянию чувствителен к наличию в молоке крупномасштабных частиц. Экспериментально установлено, что скаттерометрический параметр на углах прямого рассеяния увеличивается за счет присутствия соматических клеток, достигая относительного изменения ~0.1 при концентрации клеток 10⁶ см⁻³.

Проведены исследования спектров флуоресценции компонентов молока.
 Определена оптимальная длина волны возбуждения флуоресценции казеина, равная 280 нм.

133

Получена зависимость интенсивности флуоресценции от содержания белка в молоке при возбуждении на данной длине волны. Разработан математический аппарат определения процентного содержания белка в молоке по интенсивности флуоресценции молока при возбуждении на длине волны 280 нм с учетом содержания жира, независимо измеряемого по светорассеянию. Получено составное функциональное выражение для аппроксимации зависимости интенсивности флуоресценции молока от содержания белка.

5) Предложена конструкция макета датчика, комбинирующая измерения рассеяния света (скаттерометрия) и флуоресценции (флуориметрия) для определения компонентного состава молока, протекающего внутри оптически прозрачной цилиндрической трубки. Разработаны оптическая и электронная схемы малогабаритного проточного датчика, который использует два источника оптического излучения: полупроводниковый лазер (для получения светорассеяния в молоке) и УФ-светодиод с длиной волны 280 нм (для возбуждения флуоресценции молока), а также аксиальный фотодиодный массив для регистрации индикатрисы рассеяния света и интенсивности флуоресценции молока, заполняющего цилиндрическую кварцевую трубку.

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертант благодарен к.ф.-м.н. А.В. Шкирину за постоянную помощь и внимание; к.б.н. М.Е. Асташеву за ценные советы; всем сотрудникам Центра биофотоники ИОФ РАН за поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudryashova O. B. Dispersed Systems: Physics, Optics, Invariants, Symmetry // Book Dispersed Systems: Physics, Optics, Invariants, Symmetry / EditorMDPI, 2022. – C. 1602.

2. Sullivan J. M., Twardowski M. S. Angular shape of the oceanic particulate volume scattering function in the backward direction // Applied Optics. – 2009. – T. 48, № 35. – C. 6811-6819.

3. Koestner D., Stramski D., Reynolds R. A. Polarized light scattering measurements as a means to characterize particle size and composition of natural assemblages of marine particles // Applied optics. -2020. - T. 59, No 27. - C. 8314-8334.

4. Optical methods and physics of colloidal dispersions. / Palberg T., Ballauff M., Kremer F., Lagaly G.: Springer, 1997.

5. Sobczyk K., Chmielewski R., Kruszka L., Rekucki R. Analysis of the Influence of Silty Sands Moisture Content and Impact Velocity in SHPB Testing on Their Compactability and Change in Granulometric Composition // Applied Sciences. – 2023. – T. 13, № 8. – C. 4707.

6. Li L., Gubarev F., Mostovshchikov A. Synchronized Two-Camera Laser Monitor for Studying Combusting Powder Systems // Symmetry. – 2022. – T. 14, № 4. – C. 656.

7. Ignatenko D. N., Shkirin A. V., Lobachevsky Y. P., Gudkov S. V. Applications of Mueller matrix polarimetry to biological and agricultural diagnostics: a review // Applied Sciences. – 2022.
– T. 12, № 10. – C. 5258.

8. Azema N. Sedimentation behaviour study by three optical methods—granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyser // Powder Technology. -2006. - T. 165, $N_{\rm P} 3. - C. 133-139$.

9. Dairy fat products and functionality. / Truong T., Lopez C., Bhandari B., Prakash S.: Springer, 2020.

10. Milk quality. / Harding F.: Springer, 1995.

Alsaftli Z. The obstacles to using milk composition as management tool in dairy cattle farms
 J. Adv. Dairy. Res. - 2020. - T. 8. - C. 233.

12. EL-TAHAWY A. S., EL-FAR A. H. Influences of somatic cell count on milk composition and dairy farm profitability // International Journal of Dairy Technology. – 2010. – T. 63, № 3. – C. 463-469.

13. Cinar M., Serbester U., Ceyhan A., Gorgulu M. Effect of somatic cell count on milk yield and composition of first and second lactation dairy cows // Italian Journal of Animal Science. – 2015.
– T. 14, № 1. – C. 3646.

14. Widmer J., Descloux L., Brügger C., Jäger M.-L., Berger T., Egger L. Direct labeling of milk cells without centrifugation for counting total and differential somatic cells using flow cytometry // Journal of Dairy Science. – 2022. – T. 105, № 11. – C. 8705-8717.

15. Li N., Richoux R., Perruchot M.-H., Boutinaud M., Mayol J.-F., Gagnaire V. Flow cytometry approach to quantify the viability of milk somatic cell counts after various physico-chemical treatments // PloS one. – 2015. – T. 10, № 12. – C. e0146071.

16. Uusitalo S., Diaz-Olivares J., Sumen J., Hietala E., Adriaens I., Saeys W., Utriainen M., Frondelius L., Pastell M., Aernouts B. Evaluation of MEMS NIR spectrometers for on-farm analysis of raw milk composition // Foods. – 2021. – T. 10, № 11. – C. 2686.

17. Afimilk. Afilab Milk Analyzer. – 6 June 2023. – URL: <u>https://www.afimilk.com/parlor-automation/</u>.

Schmilovitch Z., Katz G., Maltz E., Kutscher M. I., Sarig M., Halachmi I., Hoffman A., Egozi H., Uner E. Spectroscopic fluid analyzer // Book Spectroscopic fluid analyzer / EditorGoogle Patents, 2007.

19. Kucheryavskiy S., Melenteva A., Bogomolov A. Determination of fat and total protein content in milk using conventional digital imaging // Talanta. – 2014. – T. 121. – C. 144-152.

20. Jain P., Sarma S. E. Light scattering and transmission measurement using digital imaging for online analysis of constituents in milk // Optical Measurement Systems for Industrial Inspection IX. – T. 9525 – SPIE, 2015. – C. 951-959.

21. Katsumata T., Aizawa H., Komuro S., Ito S., Matsumoto T. Quantitative analysis of fat and protein concentrations of milk based on fibre-optic evaluation of back scattering intensity // International Dairy Journal. -2020. - T. 109. - C. 104743.

22. Ohtani S., Wang T., Nishimura K., Irie M. Milk fat analysis by fiber-optic spectroscopy // Asian-australasian journal of animal sciences. – 2005. – T. 18, № 4. – C. 580-583.

23. Angrasari F., Arifin A., Abdullah B. Fabrication of Milk Fat Sensor based on Plastic Optical Fiber // Journal of Physics: Conference Series. – T. 1341–IOP Publishing, 2019. – C. 082038.

24. Shkirin A., Ignatenko D., Chirikov S., Vorobev A., Gudkov S. Application of Laser Polarimetric Scatterometry in the Study of Water-Based Multicomponent Bioorganic Systems on the Example of Cow Milk // Physics of Wave Phenomena. – 2022. – T. 30, № 3. – C. 186-195.

25. Hass R., Münzberg M., Bressel L., Reich O. Industrial applications of photon density wave spectroscopy for in-line particle sizing // Applied Optics. – 2013. – T. 52, № 7. – C. 1423-1431.

26. NanoPAT. Photon Density Wave Spectroscopy. – 1 November 2020. – URL: https://www.nanopat.eu/process-analytical-technologies/photon-density-wave-spectroscopy/.

27. Ruiz S. V., Hass R., Reich O. Optical monitoring of milk fat phase transition within homogenized fresh milk by Photon Density Wave spectroscopy // International dairy journal. – 2012. – T. 26, No 2. – C. 120-126.

28. MICROTRAC. Static Multiple Light Scattering (SMLS). – 3 February 2023. – URL: https://www.microtrac.com/products/static-multiple-light-scattering/.

29. Technex. Turbiscan LAB. - 1 July 2022. - URL: https://technex.nl/en/producten/turbiscan/.

30. Zhu H., Fu H., Yan P., Li X., Zhang L., Wang X., Chai C. Study on the release of GMZ bentonite colloids by static multiple light scattering technique // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – T. 640. – C. 128374.

31. Tuchin V. V. Tissue optics –Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Bellingham, WA, USA, 2015. –.

32. Górska-Warsewicz H., Rejman K., Laskowski W., Czeczotko M. Milk and dairy products and their nutritional contribution to the average polish diet // Nutrients. – 2019. – T. 11, № 8. – C. 1771.

33. Visioli F., Strata A. Milk, dairy products, and their functional effects in humans: a narrative review of recent evidence // Advances in nutrition. -2014. - T. 5, No 2. -C. 131-143.

34. Gerrior S., Putnam J., Bente L. Milk and milk products: their importance in the American diet // Food Review/National Food Review. – 1998. – T. 21, № 2. – C. 29-37.

35. Habánová M., Kubicová Ľ. DEVELOPMENT OF MILK CONSUMPTION AND MARKETING ANALYSIS OF ITS DEMAND //. – 2012.

36. Bórawski P., Kalinowska B., Mickiewicz B., Parzonko A., Klepacki B., Dunn J. W. Changes in the Milk Market in the United States on the Background of the European Union and the World //. – 2021.

37. Shahbandeh M. Global Cow Milk Production 2015 to 2020. – 1 October 2021. – URL: https://www.statista.com/topics/4649/dairy-industry/.

38. Aernouts B., Polshin E., Lammertyn J., Saeys W. Visible and near-infrared spectroscopic analysis of raw milk for cow health monitoring: reflectance or transmittance? // Journal of dairy science. – 2011. – T. 94, № 11. – C. 5315-5329.

39. Luiz L. d. C., Bell M. J. V., Rocha R. A. d., Leal N. L., Anjos V. d. C. d. Detection of veterinary antimicrobial residues in milk through near-infrared absorption spectroscopy // Journal of Spectroscopy. – 2018. – T. 2018.

40. Shenk J. S., Workman Jr J. J., Westerhaus M. O. Application of NIR spectroscopy to agricultural products // Handbook of near-infrared analysisCRC Press, 2007. – C. 365-404.

41. Valdes C., Andres S., Giraldez F. J., García R., Calleja A. Potential use of visible and near infrared reflectance spectroscopy for the estimation of nitrogen fractions in forages harvested from permanent meadows // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2006. – T. 86, No 2. – C. 308-314.

42. Berauer B. J., Wilfahrt P. A., Reu B., Schuchardt M. A., Garcia-Franco N., Zistl-Schlingmann M., Dannenmann M., Kiese R., Kühnel A., Jentsch A. Predicting forage quality of species-rich pasture grasslands using vis-NIRS to reveal effects of management intensity and climate change // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2020. – T. 296. – C. 106929.

43. Nocita M., Stevens A., van Wesemael B., Aitkenhead M., Bachmann M., Barthès B., Dor E.
B., Brown D. J., Clairotte M., Csorba A. Soil spectroscopy: an alternative to wet chemistry for soil monitoring // Advances in agronomy. – 2015. – T. 132. – C. 139-159.

44. Robson A., Phinn S., Wright G. Combining near infrared spectroscopy, field spectroscopy and infrared aerial imagery for assessment of peanut crop maturity and aflatoxin risk //. – 2004.

45. Yang D., Ying Y. Applications of Raman spectroscopy in agricultural products and food analysis: A review // Applied Spectroscopy Reviews. – 2011. – T. 46, № 7. – C. 539-560.

46. Dong Z., Men Y., Liu Z., Li J., Ji J. Application of chlorophyll fluorescence imaging technique in analysis and detection of chilling injury of tomato seedlings // Computers and Electronics in Agriculture. – 2020. – T. 168. – C. 105109.

47. Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach // Book Interpretation of infrared spectra, a practical approach / Editor, 2000.

48. Beć K. B., Grabska J., Huck C. W. Near-infrared spectroscopy in bio-applications // Molecules. – 2020. – T. 25, № 12. – C. 2948.

49. Manley M. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: non-destructive analysis of biological materials // Chemical Society Reviews. – 2014. – T. 43, № 24. – C. 8200-8214.

50. Evangelista C., Basiricò L., Bernabucci U. An overview on the use of near infrared spectroscopy (NIRS) on farms for the management of dairy cows // Agriculture. – 2021. – T. 11, $N_{\odot} 4. - C. 296.$

51. Türker-Kaya S., Huck C. W. A review of mid-infrared and near-infrared imaging: principles, concepts and applications in plant tissue analysis // Molecules. – 2017. – T. 22, № 1. – C. 168.

52. FU F.-l., GUO C.-j., TANG Q.-l., Jian L., LI W.-c. Growth dynamics and optimal harvesting stage of two forage maize varieties // Agricultural Sciences in China. – 2011. – T. 10, № 2. – C. 220-227.

53. Asekova S., Han S.-I., Choi H.-J., Park S.-J., Shin D.-H., Kwon C.-H., Shannon J. G., Lee J. D. Determination of forage quality by near-infrared reflectance spectroscopy in soybean // Turkish Journal of Agriculture and Forestry. – 2016. – T. 40, № 1. – C. 45-52.

54. Cleland J. D., Johnson E., Morel P. C., Kenyon P. R., Waterland M. R. Mid-infrared reflectance spectroscopy as a tool for forage feed composition prediction // Animal Feed Science and Technology. – 2018. – T. 241. – C. 102-111.

55. Griffiths P. R. Fourier transform infrared spectrometry // Science. – 1983. – T. 222, № 4621. – C. 297-302.

56. Legner N., Meinen C., Rauber R. Root differentiation of agricultural plant cultivars and proveniences using FTIR spectroscopy // Frontiers in Plant Science. – 2018. – T. 9. – C. 748.

57. Li X., Zhao J., Wang C., Liu L. Improved transmission method for measuring the optical extinction coefficient of micro/nano particle suspensions // Applied optics. – 2016. – T. 55, № 29. – C. 8171-8179.

58. Soulat J., Andueza D., Graulet B., Girard C. L., Labonne C., Aït-Kaddour A., Martin B., Ferlay A. Comparison of the potential abilities of three spectroscopy methods: Near-infrared, mid-infrared, and molecular fluorescence, to predict carotenoid, vitamin and fatty acid contents in cow milk // Foods. – 2020. – T. 9, No 5. – C. 592.

59. Kirsanov V. V., Shkirin A. V., Pavkin D. Y., Ignatenko D. N., Danielyan G. L., Khakimov A. R., Bunkin N. F. Laser Fluorescence and Extinction Methods for Measuring the Flow and Composition of Milk in a Milking Machine // Photonics. – T. 8 – MDPI, 2021. – C. 390.

60. Shkirin A. V., Ignatenko D. N., Chirikov S. N., Bunkin N. F., Astashev M. E., Gudkov S. V. Analysis of Fat and Protein Content in Milk Using Laser Polarimetric Scatterometry // Agriculture. – 2021. – T. 11, № 11. – C. 1028.

61. Kirichenko M., Chaikov L., Shkirin A., Krasovskii V., Bulychev N., Kazaryan M., Krivokhizha S., Milovich F., Chirikov S. General features of size distributions and internal structure of particles in aqueous nanosuspensions // Physics of Wave Phenomena. – 2020. – T. 28. – C. 140-144.

62. Melfsen A., Hartung E., Haeussermann A. Accuracy of milk composition analysis with near infrared spectroscopy in diffuse reflection mode // Biosystems engineering. – 2012. – T. 112, № 3. – C. 210-217.

63. Yang B., Huang X., Yan X., Zhu X., Guo W. A cost-effective on-site milk analyzer based on multispectral sensor // Computers and Electronics in Agriculture. – 2020. – T. 179. – C. 105823.

64. Saeedi S., Chamaani S. Non-contact time domain ultra wide band milk spectroscopy // IEEE Sensors Journal. – 2021. – T. 21, № 12. – C. 13849-13857.

65. Teng Z., Yang G., Wang L., Fu T., Lian H., Sun Y., Han L., Zhang L., Gao T. Effects of the circadian rhythm on milk composition in dairy cows: Does day milk differ from night milk? // Journal of Dairy Science. -2021. - T. 104, No 7. - C. 8301-8313.

66. Di Marzo L., Barbano D. M. Effect of homogenizer performance on accuracy and repeatability of mid-infrared predicted values for major milk components // Journal of dairy science. – 2016. – T. 99, № 12. – C. 9471-9482.

67. de la Roza-Delgado B., Garrido-Varo A., Soldado A., Arrojo A. G., Valdés M. C., Maroto F., Pérez-Marín D. Matching portable NIRS instruments for in situ monitoring indicators of milk composition // Food Control. – 2017. – T. 76. – C. 74-81.

68. Diaz-Olivares J. A., Adriaens I., Stevens E., Saeys W., Aernouts B. Online milk composition analysis with an on-farm near-infrared sensor // Computers and Electronics in Agriculture. – 2020.
– T. 178. – C. 105734.

69. Aernouts B., Adriaens I., Diaz-Olivares J., Saeys W., Mäntysaari P., Kokkonen T., Mehtiö T., Kajava S., Lidauer P., Lidauer M. H. Mid-infrared spectroscopic analysis of raw milk to predict the blood nonesterified fatty acid concentrations in dairy cows // Journal of dairy science. – 2020.
– T. 103, № 7. – C. 6422-6438.

70. Muñiz R., Cuevas-Valdés M., de la Roza-Delgado B. Milk quality control requirement evaluation using a handheld near infrared reflectance spectrophotometer and a bespoke mobile application // Journal of Food Composition and Analysis. – 2020. – T. 86. – C. 103388.

71. Soufleri A., Banos G., Panousis N., Fletouris D., Arsenos G., Valergakis G. Genetic parameters of colostrum traits in Holstein dairy cows // Journal of dairy science. – 2019. – T. 102, № 12. – C. 11225-11232.

72. Cheruiyot E. K., Bett R. C., Amimo J. O., Mujibi F. D. Milk composition for admixed dairy cattle in Tanzania // Frontiers in Genetics. – 2018. – T. 9. – C. 142.

73. Di Marzo L., Cree P., Barbano D. M. Prediction of fat globule particle size in homogenized milk using Fourier transform mid-infrared spectra // Journal of dairy science. – 2016. – T. 99, № 11. – C. 8549-8560.

74. Zajác P., Zubrická S., Čapla J., Zeleňáková L., Židek R., Čurlej J. Effect of preservatives on milk composition determination // International Dairy Journal. – 2016. – T. 61. – C. 239-244.

75. Bogomolov A., Belikova V., Galyanin V., Melenteva A., Meyer H. Reference-free spectroscopic determination of fat and protein in milk in the visible and near infrared region below 1000 nm using spatially resolved diffuse reflectance fiber probe // Talanta. – 2017. – T. 167. – C. 563-572.

76. Melenteva A., Galyanin V., Savenkova E., Bogomolov A. Building global models for fat and total protein content in raw milk based on historical spectroscopic data in the visible and shortwave near infrared range // Food Chemistry. -2016. - T. 203. - C. 190-198.

77. Wang Y., Guo W., Zhu X., Liu Q. Effect of homogenisation on detection of milk protein content based on NIR diffuse reflectance spectroscopy // International Journal of Food Science & Technology. – 2019. – T. 54, № 2. – C. 387-395.

78. Rico D., Marshall E., Choi J., Kaylegian K., Dechow C., Harvatine K. Within-milking variation in milk composition and fatty acid profile of Holstein dairy cows // Journal of dairy science. -2014. - T. 97, No 7. - C. 4259-4268.

79. Galyanin V., Melenteva A., Bogomolov A. Selecting optimal wavelength intervals for an optical sensor: A case study of milk fat and total protein analysis in the region 400-1100 nm // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – T. 218. – C. 97-104.

80. Bogomolov A., Melenteva A., Dahm D. J. Fat globule size effect on visible and shortwave near infrared spectra of milk // Journal of Near Infrared Spectroscopy. -2013. - T. 21, No 5. -C. 435-440.

81. Cámara-Martos F., Lopes J. A., Moreno-Rojas R., Pérez-Rodríguez F. Detection and quantification of Escherichia coli and Pseudomonas aeruginosa in cow milk by near-infrared spectroscopy // International Journal of Dairy Technology. – 2015. – T. 68, № 3. – C. 357-365.

82. Adams M. C., Barbano D. M. A novel statistical approach to detect differences in fat and protein test values among mid-infrared spectrophotometers // Journal of dairy science. -2015. - T. 98, No 6. -C. 4174-4181.

83. Mohamed H., Nagy P., Agbaba J., Kamal-Eldin A. Use of near and mid infra-red spectroscopy for analysis of protein, fat, lactose and total solids in raw cow and camel milk // Food Chemistry. – 2021. – T. 334. – C. 127436.

84. Dimitrova T., Eftimov T., Kabadzhov V., Panayotov P., Boyanova P. Scattering and fluorescence spectra of cow milk // Bulg. Chem. Commun. – 2014. – T. 46. – C. 39-43.

85. Iweka P., Kawamura S., Mitani T., Koseki S. Non-destructive online real-time milk quality determination in a milking robot using near-infrared spectroscopic sensing system // Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment. – 2018. – T. 14, № SP. i4. – C. 121-128.

86. Kaniyamattam K., De Vries A. Agreement between milk fat, protein, and lactose observations collected from the Dairy Herd Improvement Association (DHIA) and a real-time milk analyzer // Journal of dairy science. -2014. - T. 97, No 5. -C. 2896-2908.

87. Frizzarin M., Gormley I. C., Berry D., Murphy T. B., Casa A., Lynch A., McParland S. Predicting cow milk quality traits from routinely available milk spectra using statistical machine learning methods // Journal of Dairy Science. -2021. - T. 104, No 7. - C. 7438-7447.

88. Bonfatti V., Tiezzi F., Miglior F., Carnier P. Comparison of Bayesian regression models and partial least squares regression for the development of infrared prediction equations // Journal of Dairy Science. -2017. - T. 100, No 9. - C. 7306-7319.

89. Bonfatti V., Degano L., Menegoz A., Carnier P. Mid-infrared spectroscopy prediction of fine milk composition and technological properties in Italian Simmental // Journal of dairy science. – 2016. – T. 99, № 10. – C. 8216-8221.

90. Bonfatti V., Di Martino G., Carnier P. Effectiveness of mid-infrared spectroscopy for the prediction of detailed protein composition and contents of protein genetic variants of individual milk of Simmental cows // Journal of dairy science. – 2011. – T. 94, № 12. – C. 5776-5785.

91. Cipolat-Gotet C., Cecchinato A., De Marchi M., Penasa M., Bittante G. Comparison between mechanical and near-infrared methods for assessing coagulation properties of bovine milk // Journal of Dairy Science. – 2012. – T. 95, № 11. – C. 6806-6819.

92. Bonfatti V., Vicario D., Lugo A., Carnier P. Genetic parameters of measures and populationwide infrared predictions of 92 traits describing the fine composition and technological properties of milk in Italian Simmental cattle // Journal of Dairy Science. – 2017. – T. 100, № 7. – C. 5526-5540.

93. Soyeurt H., Dehareng F., Gengler N., McParland S., Wall E., Berry D., Coffey M., Dardenne P. Mid-infrared prediction of bovine milk fatty acids across multiple breeds, production systems, and countries // Journal of dairy science. – 2011. – T. 94, № 4. – C. 1657-1667.

94. Gorla G., Mestres M., Boque R., Riu J., Spanu D., Giussani B. ATR-MIR spectroscopy to predict commercial milk major components: A comparison between a handheld and a benchtop instrument // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2020. – T. 200. – C. 103995.

95. Lei Y., Zhou Q., Zhang Y.-l., Chen J.-b., Sun S.-q., Noda I. Analysis of crystallized lactose in milk powder by Fourier-transform infrared spectroscopy combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy // Journal of Molecular Structure. – 2010. – T. 974, № 1-3. – C. 88-93.

96. Salleh N. A., Selamat J., Meng G. Y., Abas F., Jambari N. N., Khatib A. Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis of milk from different goat breeds // International Journal of Food Properties. -2019. - T. 22, No 1. - C. 1673-1683.

97. De Marchi M., Fagan C. C., O'donnell C., Cecchinato A., Dal Zotto R., Cassandro M., Penasa M., Bittante G. Prediction of coagulation properties, titratable acidity, and pH of bovine milk using mid-infrared spectroscopy // Journal of Dairy Science. – 2009. – T. 92, № 1. – C. 423-432.

98. Balabin R. M., Smirnov S. V. Melamine detection by mid-and near-infrared (MIR/NIR) spectroscopy: a quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula, and milk powder // Talanta. -2011. - T. 85, No 1. - C. 562-568.

99. Visentin G., McDermott A., McParland S., Berry D., Kenny O., Brodkorb A., Fenelon M., De Marchi M. Prediction of bovine milk technological traits from mid-infrared spectroscopy analysis in dairy cows // Journal of Dairy Science. – 2015. – T. 98, № 9. – C. 6620-6629.

100. Bahadi M., Ismail A. A., Vasseur E. Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to study milk composition changes in dairy cows attributed to housing modifications to improve animal welfare // Foods. -2021. - T. 10, No 2. - C. 450.

101. Liu N., Parra H. A., Pustjens A., Hettinga K., Mongondry P., Van Ruth S. M. Evaluation of portable near-infrared spectroscopy for organic milk authentication // Talanta. – 2018. – T. 184. – C. 128-135.

102. Delhez P., Ho P., Gengler N., Soyeurt H., Pryce J. Diagnosing the pregnancy status of dairy cows: How useful is milk mid-infrared spectroscopy? // Journal of dairy science. -2020. - T. 103, No 4. - C. 3264-3274.

103. Borin A., Ferrao M. F., Mello C., Maretto D. A., Poppi R. J. Least-squares support vector machines and near infrared spectroscopy for quantification of common adulterants in powdered milk // Analytica chimica acta. – 2006. – T. 579, № 1. – C. 25-32.

104. Benedet A., Franzoi M., Penasa M., Pellattiero E., De Marchi M. Prediction of blood metabolites from milk mid-infrared spectra in early-lactation cows // Journal of dairy science. – 2019. – T. 102, № 12. – C. 11298-11307.

105. Cecchinato A., De Marchi M., Gallo L., Bittante G., Carnier P. Mid-infrared spectroscopy predictions as indicator traits in breeding programs for enhanced coagulation properties of milk // Journal of Dairy Science. -2009. - T. 92, No 10. - C. 5304-5313.

106. Coppa M., Martin B., Agabriel C., Chassaing C., Sibra C., Constant I., Graulet B., Andueza D. Authentication of cow feeding and geographic origin on milk using visible and near-infrared spectroscopy // Journal of dairy science. – 2012. – T. 95, № 10. – C. 5544-5551.

107. De Roos A., Van Den Bijgaart H., Hørlyk J., De Jong G. Screening for subclinical ketosis in dairy cattle by Fourier transform infrared spectrometry // Journal of dairy science. -2007. - T. 90, $N_{\odot} 4. - C. 1761-1766.$

108. Kawasaki M., Kawamura S., Tsukahara M., Morita S., Komiya M., Natsuga M. Near-infrared spectroscopic sensing system for on-line milk quality assessment in a milking robot // Computers and electronics in agriculture. -2008. - T. 63, No 1. - C. 22-27.

109. Tang S., Johnson J. C., Jarto I., Smith B., Morris S. Milk Components by In-Line Fiber Optic Probe-Based FT-NIR: Commercial Scale Evaluation of a Potential Alternative Measurement Approach for Milk Payment // Journal of AOAC International. – 2021. – T. 104, № 5. – C. 1328-1337.

110. Nicolaou N., Xu Y., Goodacre R. Fourier transform infrared and Raman spectroscopies for the rapid detection, enumeration, and growth interaction of the bacteria Staphylococcus aureus and Lactococcus lactis ssp. cremoris in milk // Analytical chemistry. – 2011. – T. 83, № 14. – C. 5681-5687.
111. Leitner G., Merin U., Krifucks O., Blum S., Rivas A. L., Silanikove N. Effects of intramammary bacterial infection with coagulase negative staphylococci and stage of lactation on shedding of epithelial cells and infiltration of leukocytes into milk: comparison among cows, goats and sheep // Veterinary Immunology and Immunopathology. – 2012. – T. 147, № 3-4. – C. 202-210.

112. Rienesl L., Khayatzadeh N., Köck A., Dale L., Werner A., Grelet C., Gengler N., Auer F.-J., Egger-Danner C., Massart X. Mastitis detection from milk mid-infrared (MIR) spectroscopy in dairy cows // Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis. – 2019. – T. 67, № 5.

113. Treguier S., Couderc C., Tormo H., Kleiber D., Levasseur-Garcia C. Identification of lactic acid bacteria Enterococcus and Lactococcus by near-infrared spectroscopy and multivariate classification // Journal of microbiological methods. – 2019. – T. 165. – C. 105693.

114. Cattaneo T. M., Holroyd S. E. The use of near infrared spectroscopy for determination of adulteration and contamination in milk and milk powder: Updating knowledge // Journal of Near Infrared Spectroscopy. -2013. - T. 21, No 5. - C. 341-349.

115. Ageev A., Osiptsov A. Shear Flow of a Viscous Fluid over a Cavity with a Pulsating Gas Bubble // Doklady Physics. – T. 65 –Springer, 2020. – C. 242-245.

116. Jensen R. G., Ferris A. M., Lammi-Keefe C. J. The composition of milk fat // Journal of Dairy Science. – 1991. – T. 74, № 9. – C. 3228-3243.

117. Roy B., Brahma B., Ghosh S., Pankaj P., Mandal G. Evaluation of milk urea concentration as useful indicator for dairy herd management: A review // Asian J Anim Vet Adv. – 2011. – T. 6, $N_{\rm P}$ 1. – C. 1-19.

118. DePeters E., Ferguson J. Nonprotein nitrogen and protein distribution in the milk of cows // Journal of dairy science. – 1992. – T. 75, № 11. – C. 3192-3209.

119. Jenness R. Biosynthesis and composition of milk // Journal of investigative Dermatology. –
1974. – T. 63, № 1. – C. 109-118.

120. Jenness R. Composition of milk // Fundamentals of dairy chemistrySpringer, 1988. – C. 1-38.

121. Etzion Y., Linker R., Cogan U., Shmulevich I. Determination of protein concentration in raw milk by mid-infrared Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy // Journal of dairy science. – 2004. – T. 87, № 9. – C. 2779-2788.

122. Rutten M., Bovenhuis H., Hettinga K., Van Valenberg H., Van Arendonk J. Predicting bovine milk fat composition using infrared spectroscopy based on milk samples collected in winter and summer // Journal of Dairy Science. – 2009. – T. 92, № 12. – C. 6202-6209.

123. Laporte M.-F., Paquin P. Near-infrared analysis of fat, protein, and casein in cow's milk // Journal of agricultural and Food Chemistry. – 1999. – T. 47, № 7. – C. 2600-2605.

124. Purnomoadi A., Batajoo K. K., Ueda K., Terada F. Influence of feed source on determination of fat and protein in milk by near-infrared spectroscopy // International dairy journal. – 1999. – T. 9, N_{2} 7. – C. 447-452.

125. Godden S., Lissemore K., Kelton D., Leslie K., Walton J., Lumsden J. Relationships between milk urea concentrations and nutritional management, production, and economic variables in Ontario dairy herds // Journal of dairy science. -2001. - T. 84, No 5. - C. 1128-1139.

126. Nousiainen J., Shingfield K., Huhtanen P. Evaluation of milk urea nitrogen as a diagnostic of protein feeding // Journal of dairy science. – 2004. – T. 87, № 2. – C. 386-398.

127. Horrocks R., Vallentine J. Forage quality—the basics // Acdemic Press: San Diego, CA, USA.
– 1999. – C. 17-47.

128. Rego G., Ferrero F., Valledor M., Campo J. C., Forcada S., Royo L. J., Soldado A. A portable IoT NIR spectroscopic system to analyze the quality of dairy farm forage // Computers and electronics in agriculture. – 2020. – T. 175. – C. 105578.

129. Yang Z., Nie G., Pan L., Zhang Y., Huang L., Ma X., Zhang X. Development and validation of near-infrared spectroscopy for the prediction of forage quality parameters in Lolium multiflorum // PeerJ. – 2017. – T. 5. – C. e3867.

130. Jennewein J., Eitel J., Joly K., Long R., Maguire A., Vierling L., Weygint W. Estimating integrated measures of forage quality for herbivores by fusing optical and structural remote sensing data // Environmental Research Letters. -2021. - T. 16, No 7. - C. 075006.

131. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) analyses of nutrient composition and condensed tannin concentrations in carolina willow (Salix caroliniana) / Wiley Online Library. –, 2015. – 0733-3188.

132. Marchesini G., Serva L., Garbin E., Mirisola M., Andrighetto I. Near-infrared calibration transfer for undried whole maize plant between laboratory and on-site spectrometers // Italian Journal of Animal Science. -2018. - T. 17, No 1. - C. 66-72.

133. Fox G. P., O'Donnell N. H., Stewart P. N., Gleadow R. M. Estimating hydrogen cyanide in forage sorghum (Sorghum bicolor) by near-infrared spectroscopy // Journal of agricultural and food chemistry. – 2012. – T. 60, № 24. – C. 6183-6187.

134. Origin of near-infrared absorption bands. / Bokobza L.: Wiley-VCH, 2002.

135. Auer B., Skinner J. IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – T. 128, № 22.

136. Ikoyi A., Younge B. Influence of forage particle size and residual moisture on near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration accuracy for macro-mineral determination // Animal Feed Science and Technology. – 2020. – T. 270. – C. 114674.

137. Ji C., Zhang X., Yu P. Using non-invasive molecular spectroscopic techniques to detect unique aspects of protein Amide functional groups and chemical properties of modeled forage from different sourced-origins // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – T. 156. – C. 151-154.

138. Tilley J., Terry d. R. A two-stage technique for the in vitro digestion of forage crops // Grass and forage science. – 1963. – T. 18, № 2. – C. 104-111.

139. Wajizah S., Munawar A. A. Near infrared spectroscopy (NIRS) data analysis for a rapid and simultaneous prediction of feed nutritive parameters // Data in brief. – 2020. – T. 29. – C. 105211. 140. Zgouz A., Héran D., Barthès B., Bastianelli D., Bonnal L., Baeten V., Lurol S., Bonin M., Roger J.-M., Bendoula R. Dataset of visible-near infrared handheld and micro-spectrometers– comparison of the prediction accuracy of sugarcane properties // Data in Brief. – 2020. – T. 31. – C. 106013.

141. Samadi S., Wajizah S., Munawar A. Rapid and simultaneous determination of feed nutritive values by means of near infrared spectroscopy // Tropical Animal Science Journal. – 2018. – T. 41, N_{2} 2. – C. 121-127.

142. Norman H. C., Hulm E., Humphries A. W., Hughes S. J., Vercoe P. E. Broad near-infrared spectroscopy calibrations can predict the nutritional value of> 100 forage species within the Australian feedbase // Animal Production Science. -2020. - T. 60, No 8. - C. 1111-1122.

143. Acosta J., Castillo M., Hodge G. Comparison of benchtop and handheld near-infrared spectroscopy devices to determine forage nutritive value // Crop Science. – 2020. – T. 60, № 6. – C. 3410-3422.

144. Baath G. S., Baath H. K., Gowda P. H., Thomas J. P., Northup B. K., Rao S. C., Singh H. Predicting forage quality of warm-season legumes by near infrared spectroscopy coupled with machine learning techniques // Sensors. – 2020. – T. 20, N_{2} 3. – C. 867.

145. Berzaghi P., Cherney J. H., Casler M. D. Prediction performance of portable near infrared reflectance instruments using preprocessed dried, ground forage samples // Computers and Electronics in Agriculture. – 2021. – T. 182. – C. 106013.

146. Nieto-Sierra D. F., Meneses-Buitrago D. H., Morales-Montero S. P., Hernández-Oviedo F., Castro-Rincón E. Características productivas de cultivos forrajeros en sistemas de producción de leche, Nari ño, Colombia 1 Productive characterístics of forage crops for supplementation in milk production systems, Nariño, Colombia //.

147. Wijesingha J., Astor T., Schulze-Brüninghoff D., Wengert M., Wachendorf M. Predicting forage quality of grasslands using UAV-borne imaging spectroscopy // Remote Sensing. – 2020.
– T. 12, № 1. – C. 126.

148. Andueza D., Picard F., Martin-Rosset W., Aufrère J. Near-infrared spectroscopy calibrations performed on oven-dried green forages for the prediction of chemical composition and nutritive value of preserved forage for ruminants // Applied Spectroscopy. -2016. - T. 70, No 8. - C. 1321-1327.

149. Rodrigues Jr F. A., Blasch G., Defourny P., Ortiz-Monasterio J. I., Schulthess U., Zarco-Tejada P. J., Taylor J. A., Gérard B. Multi-temporal and spectral analysis of high-resolution hyperspectral airborne imagery for precision agriculture: Assessment of wheat grain yield and grain protein content // Remote Sensing. – 2018. – T. 10, N_{2} 6. – C. 930.

150. Serrano J., Shahidian S., Carapau Â., Rato A. E. Near-Infrared Spectroscopy (NIRS) and optical sensors for estimating protein and fiber in dryland mediterranean pastures // AgriEngineering. -2021. - T. 3, No 1. - C. 73-91.

151. Lednev V. N., Bunkin A. F., Pershin S. M., Grishin M. Y., Artemova D. G., Zavozin V. A.,
Sdvizhenskii P. A., Nunes R. A. Remote laser induced fluorescence of soils and rocks // Photonics.
T. 8 – MDPI, 2021. – C. 411.

152. Lee H., Kim M. S., Lim H.-S., Park E., Lee W.-H., Cho B.-K. Detection of cucumber green mottle mosaic virus-infected watermelon seeds using a near-infrared (NIR) hyperspectral imaging system: Application to seeds of the "Sambok Honey" cultivar // Biosystems Engineering. – 2016. – T. 148. – C. 138-147.

153. Samadi, Wajizah S., Munawar A. Fast and simultaneous prediction of animal feed nutritive values using near infrared reflectance spectroscopy // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – T. 122 – IOP Publishing, 2018. – C. 012112.

154. Cui C., Fearn T. Comparison of partial least squares regression, least squares support vector machines, and Gaussian process regression for a near infrared calibration // Journal of Near Infrared Spectroscopy. -2017. - T. 25, $N_{\rm P} 1. - C. 5-14$.

155. Agelet L. E., Hurburgh Jr C. R. A tutorial on near infrared spectroscopy and its calibration // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2010. – T. 40, № 4. – C. 246-260.

156. Improving the safety and quality of milk: Milk production and processing. / Griffiths M.: Elsevier, 2010.

157. Optical methods in dynamics of fluids and solids. / Pichal M.: Springer, 1985.

158. Cha S. S., Trolinger J. D. Optical Diagnostics in Fluid and Thermal Flow // Optical Diagnostics in Fluid and Thermal Flow. – 1993. – T. 2005.

159. Particle characterization: light scattering methods. / Xu R.: Springer Science & Business Media, 2001.

160. Lakowicz J. In Principles of Fluorescence Spectroscopy // Book In Principles of Fluorescence Spectroscopy / EditorSpringer, US: Boston, MA, 2006.

161. Khosroshahi M. E., Patel Y., Woll-Morison V. Non-destructive assessment of milk quality using pulsed UV photoacoustic, fluorescence and near FTIR spectroscopy // Laser Physics Letters. – 2022. – T. 19, № 7. – C. 075602.

162. van den Berg F., Lyndgaard C. B., Sørensen K. M., Engelsen S. B. Process analytical technology in the food industry // Trends in food science & technology. – 2013. – T. 31, № 1. – C. 27-35.

163. Burmistrov D. E., Pavkin D. Y., Khakimov A. R., Ignatenko D. N., Nikitin E. A., Lednev V. N., Lobachevsky Y. P., Gudkov S. V., Zvyagin A. V. Application of optical quality control technologies in the dairy industry: An overview // Photonics. – T. 8 – MDPI, 2021. – C. 551.

164. Andersen C. M., Mortensen G. Fluorescence spectroscopy: A rapid tool for analyzing dairy products // Journal of agricultural and food chemistry. – 2008. – T. 56, № 3. – C. 720-729.

165. Karoui R., Blecker C. Fluorescence spectroscopy measurement for quality assessment of food systems—a review // Food and Bioprocess technology. – 2011. – T. 4. – C. 364-386.

166. Shaikh S., O'Donnell C. Applications of fluorescence spectroscopy in dairy processing: A review // Current Opinion in Food Science. – 2017. – T. 17. – C. 16-24.

167. Optical rheometry of complex fluids. / Fuller G. G.: Topics in Chemical Engineering, 1995.

168. Chaikov L., Kovalenko K., Krivokhizha S., Kudryavtseva A., Tareeva M., Tcherniega N., Shevchenko M. Structure of water microemulsion particles: study by optical methods // Physics of Wave Phenomena. – 2019. – T. 27. – C. 87-90.

169. Chirikov S., Shkirin A. Determination of the disperse composition of a PbO suspension containing aggregates of particles of lamellar shape by the laser-polarimetry method // Optics and Spectroscopy. -2018. -T. 124. -C. 575-584.

170. Shcherbakov I. Priority Results in Physics Obtained in 2019 (From the Annual Report of the Academician Secretary of the Physical Sciences Division of the Russian Academy of Sciences) // Doklady Physics. – T. 65 – Springer, 2020. – C. 195-224.

171. Gudkov S. V., Simakin A. V., Bunkin N. F., Shafeev G. A., Astashev M. E., Glinushkin A. P., Grinberg M. A., Vodeneev V. A. Development and application of photoconversion fluoropolymer films for greenhouses located at high or polar latitudes // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2020. – T. 213. – C. 112056.

172. Bunkin N., Shkirin A. V., Kozlov V., Ninham B., Uspenskaya E. V., Gudkov S. Near-surface structure of Nafion in deuterated water // The Journal of Chemical Physics. – 2018. – T. 149, № 16.

173. Di Sante R. Laser extinction technique for measurements of carbon particles concentration during combustion // Optics and Lasers in Engineering. – 2013. – T. 51, № 6. – C. 783-789.

174. Bunkin N. F., Shkirin A. V., Penkov N. V., Goltayev M. V., Ignatiev P. S., Gudkov S. V., Izmailov A. Y. Effect of gas type and its pressure on nanobubble generation // Frontiers in Chemistry. – 2021. – T. 9. – C. 630074.

175. Favelukis M., Tadmor Z., Semiat R. Bubble growth in a viscous liquid in a simple shear flow // AIChE journal. – 1999. – T. 45, № 4. – C. 691-695.

176. Groß T., Bauer J., Ludwig G., Fernandez Rivas D., Pelz P. Bubble nucleation from microcrevices in a shear flow: Experimental determination of nucleation rates and surface nuclei growth // Experiments in fluids. – 2018. – T. 59. – C. 1-10.

177. Dietrich N., Poncin S., Li H.-Z. Experimental Investigation of Bubble Formation in Microdevices // CHISA 2008 –, 2008. – C. CHISA 2008.

178. Ming-Cheng G., Yu-Cheng P., Cai Y.-B., Wen-Guan Z. Effect of shear energy upon bubble nucleation under shear flow field // Journal of materials science. – 2004. – T. 39, № 11. – C. 3805-3807.

179. Scattering, absorption, and emission of light by small particles. / Mishchenko M. I., Travis L.D., Lacis A. A.: Cambridge university press, 2002.

180. Light scattering by systems of particles: null-field method with discrete sources: theory and programs. / Doicu A., Wriedt T., Eremin Y. A.: Springer, 2006.

181. Azzam R. M. Stokes-vector and Mueller-matrix polarimetry // JOSA A. – 2016. – T. 33, № 7. – C. 1396-1408.

182. Chipman R. A., Sornsin E. A., Pezzaniti J. L. Mueller matrix imaging polarimetry: an overview // International Symposium on Polarization Analysis and Applications to Device Technology. – T. 2873 – SPIE, 1996. – C. 5-12.

183. Arteaga O., Kahr B. Mueller matrix polarimetry of bianisotropic materials // JOSA B. – 2019.
– T. 36, № 8. – C. F72-F83.

184. Ghosh N., Soni J., Wood M., Wallenberg M., Vitkin I. Mueller matrix polarimetry for the characterization of complex random medium like biological tissues // Pramana. – 2010. – T. 75. – C. 1071-1086.

185. Tripathi S., Toussaint K. C. Rapid Mueller matrix polarimetry based on parallelized polarization state generation and detection // Optics express. – 2009. – T. 17, № 24. – C. 21396-21407.

186. Anastasiadou M., Hatit S. B., Ossikovski R., Guyot S., De Martino A. Experimental validation of the reverse polar decomposition of depolarizing Mueller matrices // Journal of the European Optical Society-Rapid publications. – 2007. – T. 2.

187. Arwin H., Schoeche S., Hilfiker J., Hartveit M., Järrendahl K., Juárez-Rivera O. R., Mendoza-Galván A., Magnusson R. Optical chirality determined from Mueller matrices // Applied Sciences.
2021. – T. 11, № 15. – C. 6742.

188. Boulvert F., Le Brun G., Le Jeune B., Cariou J., Martin L. Decomposition algorithm of an experimental Mueller matrix // Optics communications. – 2009. – T. 282, № 5. – C. 692-704.

189. Liu J., Zhang Q., Huo Y., Wang J., Zhang Y. An experimental study on light scattering matrices for Chinese loess dust with different particle size distributions // Atmospheric Measurement Techniques. – 2020. – T. 13, № 8. – C. 4097-4109.

190. Volten H., Jalava J.-P., Lumme K., De Haan J. F., Vassen W., Hovenier J. W. Laboratory measurements and T-matrix calculations of the scattering matrix of rutile particles in water // Applied optics. – 1999. – T. 38, № 24. – C. 5232-5240.

191. Diaspro A., Radicchi G., Nicolini C. Polarized light scattering: A biophysical method for studying bacterial cells // IEEE transactions on biomedical engineering. – 1995. – T. 42, № 10. – C. 1038-1043.

192. Mengüç M., Manickavasagam S. Characterization of size and structure of agglomerates and inhomogeneous particles via polarized light // International journal of engineering science. – 1998.
– T. 36, № 12-14. – C. 1569-1593.

193. Kolokolova L., Kimura H., Ziegler K., Mann I. Light-scattering properties of randomoriented aggregates: Do they represent the properties of an ensemble of aggregates? // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2006. – T. 100, № 1-3. – C. 199-206.

194. Axometrics. AxoScan[™] Mueller Matrix Polarimeter. – 5 May 2021. – URL: https://www.axometrics.com/products/polarimeters-ellipsometers/axoscan.

195. Woollam J. A. RC2 Ellipsometer. – 22 July 2010. – URL: https://www.jawoollam.com/products/rc2-ellipsometer.

196. Pérez M. A., González O., Arias J. R. Optical fiber sensors for chemical and biological measurements // Current Developments in Optical Fiber Technology. – 2013. – C. 265e291.

197. Wang X., Bai J., Peng J., Animesh S., Chang Y.-T. Milk quality control: instant and quantitative milk fat determination with a BODIPY sensor-based fluorescence detector //. – 2014. 198. King N. 587. Fluorescence microscopy of fat in milk and milk powder // Journal of Dairy Research. – 1955. – T. 22, No 2. – C. 205-210.

199. Aiello A., Woerdman J. P. Linear Algebra for Mueller Calculus // arXiv 2004. – 17 December 2004. – T. arXiv:Math-ph/0412061.

200. Gil J. J. Review on Mueller matrix algebra for the analysis of polarimetric measurements // Journal of Applied Remote Sensing. -2014. - T. 8, No 1. - C. 081599-081599.

201. Ding H., Lu J. Q., Brock R. S., McConnell T. J., Ojeda J. F., Jacobs K. M., Hu X.-H. Angleresolved Mueller matrix study of light<? xpp qa?> scattering by B-cells at three wavelengths<? xpp qa?> of 442, 633, and 850 nm // Journal of biomedical optics. -2007. - T. 12, No 3. -C.034032-034032-9.

202. Van de Merwe W., Li Z.-Z., Bronk B. V., Czégé J. Polarized light scattering for rapid observation of bacterial size changes // Biophysical journal. – 1997. – T. 73, № 1. – C. 500-506. 203. Le Gratiet A., Marongiu R., Diaspro A. Circular intensity differential scattering for label-free chromatin characterization: A review for optical microscopy // Polymers. – 2020. – T. 12, № 10.

– C. 2428.

204. Pan Y.-L., Aptowicz K., Arnold J., Cheng S., Kalume A., Piedra P., Wang C., Santarpia J., Videen G. Review of elastic light scattering from single aerosol particles and application in bioaerosol detection // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – T. 279. – C. 108067.

205. Neuman M. Angle Resolved Light Scattering in Turbid Media: Analysis and Applications; Mid Sweden University, 2011.

206. Ghosh N., Vitkin I. A. Tissue polarimetry: concepts, challenges, applications, and outlook // Journal of biomedical optics. – 2011. – T. 16, № 11. – C. 110801-110801-29.

207. Fanjul-Velez F., Samperio-Garcia D., Pereda-Cubian D., Arce-Diego J. L. Mueller matrix group theory Formalism for tissue imaging polarimetry contrast increase // 2007 29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society –IEEE, 2007. – C. 3339-3342.

208. Ramella-Roman J. C., Prahl S. A., Jacques S. L. Three Monte Carlo programs of polarized light transport into scattering media: part I // Optics Express. – 2005. – T. 13, № 12. – C. 4420-4438.

209. Ramella-Roman J. C., Prahl S. A., Jacques S. L. Three Monte Carlo programs of polarized light transport into scattering media: part II // Optics express. – 2005. – T. 13, № 25. – C. 10392-10405.

210. Wang X., Yao G., Wang L. V. Monte Carlo model and single-scattering approximation of the propagation of polarized light in turbid media containing glucose // Applied optics. -2002. - T. 41, No 4. -C. 792-801.

211. Wang L.-F. Monte Carlo simulation model for electromagnetic scattering from vegetation and inversion of vegetation parameters; Massachusetts Institute of Technology, 2007.

212. Tuchin V. V. Polarized light interaction with tissues // Journal of biomedical optics. – 2016.
- T. 21, № 7. - C. 071114-071114.

213. Handbook of tissue optical clearing: new prospects in optical imaging. / Tuchin V. V., Zhu D., Genina E. A.: CRC Press, 2022.

214. Lu S.-Y., Chipman R. A. Interpretation of Mueller matrices based on polar decomposition // JOSA A. – 1996. – T. 13, № 5. – C. 1106-1113.

215. Shindo Y., Oda Y., Oshima A., Maeda S. New type of CD spectropolarimeter with LD option // Review of scientific instruments. – 1993. – T. 64, № 5. – C. 1161-1168.

216. Garcia-Caurel E., De Martino A., Drevillon B. Spectroscopic Mueller polarimeter based on liquid crystal devices // Thin Solid Films. – 2004. – T. 455. – C. 120-123.

217. Dubreuil M., Rivet S., Le Jeune B., Cariou J. Snapshot Mueller matrix polarimeter by wavelength polarization coding // Optics express. – 2007. – T. 15, № 21. – C. 13660-13668.

218. Protsenko E., Tymper S., Shkirin A. Automated laser IR spectropolarimeter for surface Mueller matrix measurements // Instruments and Experimental Techniques. – 2008. – T. 51. – C. 268-274.

219. Bueno J. M. Polarimetry using liquid-crystal variable retarders: theory and calibration // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. -2000. - T. 2, No 3. - C. 216.

220. Suarez-Bermejo J. C., de Sande J. C. G., Santarsiero M., Piquero G. Mueller matrix polarimetry using full Poincaré beams // Optics and Lasers in Engineering. – 2019. – T. 122. – C. 134-141.

221. Arteaga O., Freudenthal J., Wang B., Kahr B. Mueller matrix polarimetry with four photoelastic modulators: theory and calibration // Applied optics. -2012. - T. 51, No 28. -C. 6805-6817.

222. Goldstein D. H., Chipman R. A. Error analysis of a Mueller matrix polarimeter // JOSA A. – 1990. – T. 7, № 4. – C. 693-700.

223. Singh H., Gallier S. Nature's complex emulsion: The fat globules of milk // Food Hydrocolloids. – 2017. – T. 68. – C. 81-89.

224. Couvreur S., Hurtaud C., Marnet P.-G., Faverdin P., Peyraud J. Composition of milk fat from cows selected for milk fat globule size and offered either fresh pasture or a corn silage-based diet // Journal of Dairy Science. -2007. - T. 90, No 1. - C. 392-403.

225. De Kruif C. G., Huppertz T., Urban V. S., Petukhov A. V. Casein micelles and their internal structure // Advances in colloid and interface science. – 2012. – T. 171. – C. 36-52.

226. McMahon D. J., Oommen B. Supramolecular structure of the casein micelle // Journal of dairy science. – 2008. – T. 91, № 5. – C. 1709-1721.

227. Bunkin N. F., Shkirin A. V., Kozlov V. A., Starosvetskiy A. V. Laser scattering in water and aqueous solutions of salts // Laser Applications in Life Sciences. – T. 7376 –SPIE, 2010. – C. 382-392.

228. Moré J. J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory // Numerical analysis: proceedings of the biennial Conference held at Dundee, June 28–July 1, 1977 –Springer, 2006. – C. 105-116.

229. Wu Y., Cheng T., Zheng L., Chen H. Effect of morphology on the optical properties of soot aggregated with spheroidal monomers // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. – T. 168. – C. 158-169.

230. Gorbatova K. Chemistry and physics of milk // GIORD, St. Petersburg p. – 2004. – T. 288.

231. Bunkin N. F., Shkirin A. V., Ninham B. W., Chirikov S. N., Chaikov L. L., Penkov N. V., Kozlov V. A., Gudkov S. V. Shaking-induced aggregation and flotation in immunoglobulin dispersions: Differences between water and water–ethanol mixtures // ACS omega. – 2020. – T. 5, № 24. – C. 14689-14701.

232. Molecular scattering of light. / Fabelinskii I. L.: Springer Science & Business Media, 2012.

233. Stocker S., Foschum F., Krauter P., Bergmann F., Hohmann A., Scalfi Happ C., Kienle A. Broadband optical properties of milk // Applied spectroscopy. – 2017. – T. 71, N_{0} 5. – C. 951-962. 234. Kirichenko M., Kovalenko K., Krivokhizha S., Lobanov A., Chaikov L. New technique for identifying butter adulteration with palm fat by the DLS method // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2021. – T. 48. – C. 181-185.

235. Hu Y.-T., Ting Y., Hu J.-Y., Hsieh S.-C. Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems // Journal of food and drug analysis. – 2017. – T. 25, № 1. – C. 16-26.

236. Michels R., Foschum F., Kienle A. Optical properties of fat emulsions // Optics express. – 2008. – T. 16, № 8. – C. 5907-5925.

237. Light scattering technology for food property, quality and safety assessment. / Lu R.: Crc Press, 2017.

238. Ramezani M., Ferrentino G., Morozova K., Scampicchio M. Multiple Light Scattering Measurements for Online Monitoring of Milk Fermentation // Foods. – 2021. – T. 10, № 7. – C. 1582.

239. Shkirin A. V., Astashev M. E., Ignatenko D. N., Suyazov N. V., Vedunova M. V., Gudkov S. V. Laser Scatterometric Device for Inline Measurement of Fat Percentage and the Concentration Level of Large-Scale Impurities in Milk // Applied Sciences. – 2022. – T. 12, № 24. – C. 12517.

240. Moguilnaia T. Y., Saguitova E. A., Prokhorov K. A., Grebenuk E., Grebenuk N. Laser instrumentation for express diagnostics of impurities and toxins in liquid food // Photonic Detection and Intervention Technologies for Safe Food. – T. 4206 – SPIE, 2001. – C. 256-265.

241. Mochalov K. E., Efimov A. E., Bobrovsky A., Agapov I. I., Chistyakov A. A., Oleinikov V., Sukhanova A., Nabiev I. Combined scanning probe nanotomography and optical microspectroscopy: a correlative technique for 3D characterization of nanomaterials // ACS nano. -2013. - T. 7, No 10. - C. 8953-8962.

242. Liao R., Guo W., Zeng N., Guo J., He Y., Di H., Hua D., Ma H. Polarization measurements and evaluation based on multidimensional polarization indices applied in analyzing atmospheric particulates // Applied Sciences. – 2021. – T. 11, № 13. – C. 5992.

243. Hussain R., Alican Noyan M., Woyessa G., Retamal Marín R. R., Antonio Martinez P., Mahdi F. M., Finazzi V., Hazlehurst T. A., Hunter T. N., Coll T. An ultra-compact particle size analyser using a CMOS image sensor and machine learning // Light: Science & Applications. – 2020. – T. 9, $N_{\rm D}$ 1. – C. 21.

244. Jakmunee J., Udnan Y., Morrison R., Beckett R., Mckinnon I., Grudpan K. A low-cost lightscattering detector for the flow-injection nephelometric determination of sulfate // Analytical Sciences. – 2003. – T. 19, № 11. – C. 1495-1498.

245. Muinonen K., Markkanen J., Väisänen T., Peltoniemi J., Penttilä A. Multiple scattering of light in discrete random media using incoherent interactions // Optics letters. – 2018. – T. 43, № 4. – C. 683-686.

246. Jönsson J., Berrocal E. Multi-Scattering software: part I: online accelerated Monte Carlo simulation of light transport through scattering media // Optics Express. – 2020. – T. 28, № 25. – C. 37612-37638.

247. Nocedal J., Wright S. Springer: New York // NY, USA. - 2006.

248. Oshina I., Spigulis J. Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations // Journal of biomedical optics. – 2021. – T. 26, № 10. – C. 100901-100901.

249. Amador-Espejo G., Suàrez-Berencia A., Juan B., Bárcenas M., Trujillo A. Effect of moderate inlet temperatures in ultra-high-pressure homogenization treatments on physicochemical and sensory characteristics of milk // Journal of dairy science. – 2014. – T. 97, № 2. – C. 659-671.

250. Maksimova I., Romanov S., Izotova V. The effect of multiple scattering in disperse media on polarization characteristics of scattered light // Optics and Spectroscopy. – 2002. – T. 92. – C. 915-923.

154

251. Schweiger M., Arridge S., Hiraoka M., Delpy D. The finite element method for the propagation of light in scattering media: boundary and source conditions // Medical physics. – 1995. – T. 22, N_{2} 11. – C. 1779-1792.

252. Zhu C., Liu Q. Review of Monte Carlo modeling of light transport in tissues // Journal of biomedical optics. – 2013. – T. 18, № 5. – C. 050902-050902.

253. Lang Y., Gao H., Tian J., Shu C., Sun R., Li B., Meng X. Protective effects of α -casein or β -casein on the stability and antioxidant capacity of blueberry anthocyanins and their interaction mechanism // Lwt. – 2019. – T. 115. – C. 108434.

254. Milking Machine Installations — Construction and Performance. – ISO: Geneva, Switzerland: Technical Committee ISO/TC 23, 2007.

255. ICAR. Certifications for Milk Meters for Cow Sheep Goats. – 24 May 2016. – URL: <u>https://www.icar.org/index.php/certifications/icar-certifications-for-milk-meters-for-cow-sheep-goats</u>.

256. Shkirin A. V., Astashev M. E., Ignatenko D. N., Suyazov N. V., Chirikov S. N., Kirsanov V. V., Pavkin D. Y., Lobachevsky Y. P., Gudkov S. V. A Monoblock Light-Scattering Milk Fat Percentage and Somatic Cell Count Sensor for Use in Milking Systems // Sensors. – 2023. – T. 23, № 20. – C. 8618.

257. Khakimov A. R., Dorokhov A. S., Pavkin D. Y., Yurochka S. S., Shkirin A. V., Astashev M. E., Ignatenko D. N., Izmailov A. Y., Gudkov S. V. Effects of Milking System Operating Conditions on the Milk-Fat-Percentage Measuring Accuracy of an Inline Light-Scattering Sensor // Applied Sciences. – 2023. – T. 13, № 21. – C. 11836.

258. Kirsanov V., Pavkin D. Y., Ruzin S., Tsymbal A. COMPARATIVE TECHNICAL AND ECONOMIC ASSESSMENT OF AUTOMATED AND ROBOTIZED MILKING PLANTS // Agricultural engineering. – 2020.

259. Kondratieva O., Fedorov A., Slinko O., Voytyuk V. Improving the technological support of dairy cattle breeding // BIO Web of Conferences. – T. 37 –EDP Sciences, 2021. – C. 00090.

260. Shkirin A., Chirikov S., Suyazov N., Astashev M., Ignatenko D., Gudkov S. Detection of Somatic Cells in Milk Using Laser Light Scattering // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2024. – T. 51, № 5. – C. 174-180.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kirsanov, V. V., Shkirin, A. V., Pavkin, D. Y., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Danielyan, G. L., Khakimov, A. R., Bunkin, N. F. Laser Fluorescence and Extinction Methods for Measuring the Flow and Composition of Milk in a Milking Machine. *Photonics* **8**, 390. (2021). (Q2 WOS, Q2 Scopus)

Shkirin, A. V., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Chirikov, S. N., Bunkin, N. F., Astashev, M. E., Gudkov,
 S. V. Analysis of Fat and Protein Content in Milk Using Laser Polarimetric Scatterometry. *Agriculture* 11, 1028 (2021). (Q1 WOS, Q1 Scopus)

3. Burmistrov, D. E., Pavkin, D. Y., Khakimov, A. R., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Nikitin, E. A., Lednev, V. N., Lobachevsky, Y. P., Gudkov, S. V., Zvyagin, A. V. Application of Optical Quality Control Technologies in the Dairy Industry: An Overview. *Photonics* **8**, 551 (2021). (Q2 WOS, Q2 Scopus)

4. **Ignatenko, D. N.**, Shkirin, A. V., Lobachevsky, Y. P., Gudkov, S. V. Applications of Mueller Matrix Polarimetry to Biological and Agricultural Diagnostics: A Review. *Appl. Sci.* **12**, 5258 (2022). (Q2 WOS, Q2 Scopus)

5. Shkirin, A. V., Astashev, M. E., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Suyazov, N. V., Vedunova, M. V., Gudkov, S. V. Laser Scatterometric Device for Inline Measurement of Fat Percentage and the Concentration Level of Large-Scale Impurities in Milk. *Appl. Sci.* **12**, 12517 (2022). (Q2 WOS, Q2 Scopus)

6. Shkirin, A. V., Astashev, M. E., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Suyazov, N. V., Chirikov, S. N., Kirsanov, V. V., Pavkin, D. Y., Lobachevsky, Y. P., Gudkov, S. V. A Monoblock Light-Scattering Milk Fat Percentage and Somatic Cell Count Sensor for Use in Milking Systems. *Sensors* **23**, 8618 (2023). (Q2 WOS, Q1 Scopus)

7. Khakimov, A. R., Dorokhov, A. S., Pavkin, D. Y., Yurochka, S. S., Shkirin, A. V., Astashev, M., <u>Ignatenko, D. N.</u>, Izmailov, A. Y., Gudkov, S. V. Effects of Milking System Operating Conditions on the Milk-Fat-Percentage Measuring Accuracy of an Inline Light-Scattering Sensor. *Appl. Sci.* **13**, 11836 (2023). (Q2 WOS, Q2 Scopus)

Shkirin, A., Chirikov, S., Suyazov, N., Astashev M. E., <u>Ignatenko D. N.</u>, Gudkov S.V. Detection of Somatic Cells in Milk Using Laser Light Scattering. *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 51, 174–180 (2024). (Q4 WOS, Q4 Scopus)

Патент на изобретение. Гудков С.В., Шкирин А.В., <u>Игнатенко Д.Н.</u>, Асташев М.Е., Дорохов А.С., Павкин Д.Ю., Хакимов А.Р. Способ и проточное устройство для определения процентных концентраций компонентов молока в потоке. Номер регистрации (свидетельства): 2790807.

156