



## Особенности идентификации географического происхождения овощей и фруктов с помощью хемометрических и статистических методов

Я. Н. Пушкарева, А. Б. Следзевская, П. В. Семибратова, А. Г. Гарбуз, А. Н. Некос, Ю. В. Холин

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022 Украина  
e-mail: [kholin@univer.kharkov.ua](mailto:kholin@univer.kharkov.ua)

Поступила: 30 сентября 2012 г / Принята к публикации: 7 ноября 2012 г.

*В статье рассмотрена одна из задач качественного химического анализа – идентификация географического происхождения овощей и фруктов по данным об их составе с помощью статистических и хемометрических методов. Анализируемый массив данных включал концентрации металлов в 58 образцах картофеля и 22 образцах яблок из различных районов г. Харькова и Харьковской области. Концентрации микроэлементов в исследуемых образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Для установления зависимостей между содержанием металлов в образцах картофеля и яблок и их географическим происхождением к массиву данных применили ряд процедур обработки данных, включающий использование непараметрических методов – расчет коэффициентов корреляции Спирмена, критериев Вилкоксона-Манна-Уитни и Краскела-Уоллиса. Использовали также метод главных компонент и вероятностную нейронную сеть. Установлено, что последняя эффективна для идентификации географического происхождения образцов картофеля и яблок.*

**Ya. N. PUSHKAROVA, A. B. SLEDZEVSKAYA, P. V. SEMYBRATOVA, A. G. GARBUZ, A. N. NEKOS, Yu. V. KHOLIN. IDENTIFICATION OF GEOGRAPHICAL ORIGIN OF VEGETABLES AND FRUITS WITH THE USE OF CHEMOMETRIC AND STATISTICAL METHODS.**

*The paper focuses on the identification of geographical origin of fruits and vegetables based on their composition using statistical and chemometric methods. 58 samples of potatoes and 22 samples of apples from various districts of Kharkiv city and Kharkiv region (Ukraine) were analyzed. Concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Al, Co, Cr, and Cd ions in the samples were determined with the use of atomic absorption spectroscopy. Arrays of analytical results were processed with the use of different statistical and chemometric methods, including calculation of the Spearman's rank correlation coefficients, Kruskal-Wallis and Wilcoxon-Mann-Whitney tests, Principal Component Analysis. Probabilistic neural network were shown to be the efficient tool for identification of geographical origin of potatoes and apples samples.*

**Ключевые слова:** качественный химический анализ, идентификация, пищевое сырье, микроэлементы, непараметрическая статистика, хемометрия, вероятностная нейронная сеть.

**Keywords:** qualitative chemical analysis, identification, foodstuff, trace elements, non-parametric statistics, chemometrics, probabilistic neural network

В настоящее время проблема подлинности продуктов питания и пищевого сырья, в частности овощей и фруктов, приобрела особую актуальность. В отношении продуктов питания и пищевого сырья термины “подлинность” или “аутентичность” обозначают их неподдельность, натуральность, соответствие указанным в сертификатах сортовому и географическому происхождению, а также технологии их переработки, отсутствие нерегламентированных примесей и добавок. Продукты, не соответствующие заявленному наименованию, относят к разряду фальсифицированных [1, 2]. О высоком внимании к качеству и контролю подлинности пищевых продуктов свидетельствуют обзорные публикации последних лет [3–5].

Выявление контрафактной продукции – одна из важных задач современного качественного анализа. Ее решают с применением набора разнообразных инструментальных методов, обеспечивающих получение многомерных массивов экспериментальных данных. Обработка полученных данных требует применения хемометрических и статистических процедур [6–8]. Среди них все большее внимание привлекают искусственные нейронные сети, обладающие высокой адаптивностью и робастностью [9–12].

Распространена фальсификация продуктов и пищевого сырья путем полной или частичной их подмены заменителями другого наименования или сорта с указанием региона, имеющего более высокую репутацию на рынке [13].

Настоящая статья посвящена применению комплекса хемометрических и статистических методов для установления географического происхождения овощей и фруктов на примере картофеля и яблок.

Под установлением географического происхождения понимали идентификацию типа ландшафта<sup>1</sup>, который оказывает влияние на качество и микроэлементный состав продукта. Типы ландшафтов, характерные для Харьковской области, представлены в приложении А, рис. А.1 [15].

### **Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в пищевом сырье и характеристики анализируемых массивов данных**

Анализируемый массив данных включал 58 образцов картофеля и 22 образца яблок из различных районов г. Харькова и Харьковской области, отобранные в течение 2008–2010 годов (табл. 1) (8 групп образцов картофеля и 4 группы образцов яблок, номера групп соответствуют номерам типов ландшафтов).

**Таблица 1.** Районы отбора и число образцов картофеля и яблок

Тип ландшафта согласно рис. А.1	Число образцов картофеля	Число образцов яблок
1	11	3
2	6	–
3	–	–
4	5	4
5	2	–
6	5	–
7	8	–
8	–	–
9	10	2
10	11	13

Отбор проб для анализа. Объединенные пробы картофеля и яблок отбирались из урожая каждого экспериментального участка как совокупность точечных проб. Точечные пробы отбирались на равных расстояниях друг от друга массой до 1 кг. Плоды объединенной пробы сортировали по величине на три группы: крупные, средние и мелкие. Из каждой группы отбирали 20 % плодов,

<sup>1</sup> Ландшафт – природно-территориальный комплекс, имеющий четкое географическое положение и характеризующийся определенным взаимодействием человеческой деятельности и природных компонент: рельефа, почв, климата, поверхностных и подземных вод [14].

упаковывали и отправляли в лабораторию для проведения анализа.

Подготовка проб к анализу. Предварительно плоды были тщательно вымыты и очищены от кожицы и несъедобных частей. Растительный материал измельчали и методом квартования выделяли среднюю пробу, масса которой после высушивания была не менее 100 г. Приготовленные пробы хранили в сухом месте в стеклянной банке с притертой пробкой.

Минерализация проб. Концентрации металлов определяли в зольных растворах анализируемых материалов после их предварительной минерализации. Минерализацию проб проводили методом сухого озоления согласно ГОСТ 26929-94 “Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов”. Кислотную экстракцию тяжелых металлов из золы проводили разбавленной азотной кислотой (1:1).

Приготовление стандартных растворов сравнения. Для приготовления стандартных растворов сравнения использовались государственные стандартные образцы Украины (ГСОУ) на каждый из определяемых металлов с установленной концентрацией вещества. Из ампулы ГСОУ отбирали аликвоту 5 см<sup>3</sup>, помещали в мерную колбу объемом 500 см<sup>3</sup> и доводили до метки раствором азотной кислоты (1 моль/дм<sup>3</sup>). Таким образом получали основной стандартный раствор с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. Групповые стандартные растворы готовили путем разбавления основного стандартного раствора так, чтобы концентрации металлов были в следующих диапазонах: 0.25 ПДК, 0.5 ПДК, ПДК, 1.5 ПДК, 2 ПДК (ПДК – предельно допустимая концентрация).

Проведение анализа. Содержание ионов Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Al, Co, Cr, Cd (мг/кг) в исследуемых образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на спектрофотометре С-115-ПКС (“СЕЛМИ”, Украина) в пламени ацетилен-воздух и ацетилен-оксид азота (I) при оптимальных параметрах определения металлов. Определение проводилось согласно ГОСТ 30178-96 “Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов” и рекомендациям, изложенным в [16]. В работе использованы усредненные данные трех параллельных исследований по всем анализируемым пробам.

Предел обнаружения микроэлементов составляет 0.0025 мг/кг. Предел определения микроэлементов составляет 0.01 мг/кг. Суммарная относительная неопределенность результатов определения не превышала 10 %. Прецизионность анализа в условиях повторяемости (сходимость) и внутрилабораторную прецизионность анализа (внутрилабораторную воспроизводимость) характеризовали значениями относительных средне-

квадратических отклонений. Для содержаний Fe, Mn, Zn, Cu и Al они не превышали 4.0 %, для содержаний Ni, Pb, Co, Cr и Cd – 5.0 %.

Правильность методик проверяли методом “введено-найденно” на стандартных растворах (табл. 2 содержит пример проверки правильности методики определения ионов цинка).

**Таблица 2.** Результат проверки правильности методики определения ионов цинка

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Доверительный интервал (n=3, P=0.95)
5.00	5.13	5.05 ± 0.20
	4.97	
	5.06	

Основные характеристики анализируемых массивов данных приведены в табл. 3 и 4.

По критерию  $\chi^2$  проверили гипотезу о нормальности распределений концентраций металлов в образцах картофеля и яблок, а по 3s-критерию исследовали массив данных на наличие резко выделяющихся наблюдений. Гипотеза

о том, что концентрации Ni, Pb, Co, Cr и Cd в образцах картофеля распределены нормально, была отвергнута, а некоторые концентрации металлов в картофеле были расценены как резко выделяющиеся (табл. 5, 6).

Однако эти данные из массива обрабатываемых данных не исключали, поскольку для распределений с хвостами, более длинными, чем хвосты нормального распределения, получение результатов, существенно отличающихся от среднего значения, имеет довольно высокую вероятность.

Высокие концентрации металлов в ряде образцов (например, кадмия и свинца в образцах картофеля) отражают значительное антропогенное влияние на экосистемы в местах отбора проб в Змиевском районе, где работают теплоэлектростанция и 10 промышленных предприятий (для сравнения: в Краснокутском районе всего 4 предприятия). Неудивительно, что при переходе от одного региона к другому наблюдаются существенные колебания концентраций тех или иных металлов.

**Таблица 3.** Концентрации металлов в образцах картофеля (мг/кг сухой массы)

Параметр	Металл									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd
Среднее значение	17.80	7.90	7.73	3.16	0.80	0.91	4.00	0.75	0.36	0.19
Стандартное отклонение	10.39	3.49	2.78	1.43	0.83	1.24	1.73	0.83	0.29	0.47
Максимальное значение	54.80	18.40	18.30	6.90	3.80	6.00	7.90	3.61	1.50	3.40
Минимальное значение	5.10	1.70	2.34	0.14	0.10	0.15	1.52	0.02	0.07	0.01
Медиана	14.25	7.4	7.97	3.05	0.52	0.58	3.88	0.45	0.30	0.10
Интерквартильный размах	11.68	3.05	4.10	2.43	0.54	0.43	2.45	0.48	0.15	0.05
ПДК, мг/кг [17, 18]	50.00	20.00	10.00	5.00	0.50	0.50	–	1.00	0.20	0.03

**Таблица 4.** Концентрации металлов в образцах яблок (мг/кг сухой массы)

Параметр	Металл									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd
Среднее значение	11.30	1.91	2.62	1.31	0.23	0.59	3.15	0.47	0.26	0.11
Стандартное отклонение	5.19	0.53	1.26	0.71	0.09	0.35	1.25	0.28	0.09	0.07
Максимальное значение	23.50	3.00	5.10	2.60	0.46	1.20	5.10	0.93	0.43	0.23
Минимальное значение	4.80	0.96	0.72	0.39	0.11	0.10	0.86	0.003	0.11	0.02
Медиана	9.95	2.05	2.25	1.15	0.21	0.57	3.20	0.44	0.24	0.10
Интерквартильный размах	8.23	0.77	1.94	1.16	0.11	0.55	1.80	0.36	0.10	0.14
ПДК, мг/кг [17, 18]	–	–	10.00	5.00	–	0.40	–	–	–	0.03

**Таблица 5.** Результаты проверки гипотезы о нормальности распределения концентраций металлов в образцах картофеля и выявления резко выделяющихся наблюдений

Параметр	Металл									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd
$\chi^2_{\text{эмп}}$	6.8	9.1	1.0	1.7	66.2	76.1	1.8	33.0	39.6	420.0
$\chi^2_{\text{крит}}(f)$	7.8 (3)	11.1 (5)	3.8 (2)	7.8 (3)	12.6 (4)	6.0 (3)	6.0 (3)	12.6 (4)	3.8 (2)	11.1 (5)
Число промахов	2	–	–	–	4	1	–	4	1	1

\*Здесь и в табл. 6  $\chi^2_{\text{крит}}(f)$  – критические значения критерия  $\chi^2$  для уровня значимости 5 % и  $f$  степеней свободы.

**Таблица 6.** Результаты проверки гипотезы о нормальном распределении концентраций металлов в образцах яблок

Параметр	Металл									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd
$\chi^2_{\text{эмп}}$	1.7	2.2	3.5	1.7	1.3	0.8	0.9	1.0	1.6	3.2
$\chi^2_{\text{крит}}(f)$	3.8 (1)									

### Методы обработки данных

Для нахождения зависимостей между характеристиками образцов картофеля и яблок и их географическим происхождением к массивам данных применили комплекс статистических и хемометрических процедур. Из статистических методов использовали непараметрические алгоритмы – расчет коэффициентов ранговой корреляции Спирмена, критерия Вилкоксона-Манна-Уитни и его обобщения – критерия Краскела-Уоллиса; из хемометрических процедур привлекли метод главных компонент и вероятностную нейронную сеть. Вышеуказанные процедуры реализованы в пакетах MATLAB 6.5 (пакеты расширения Neural Network Toolbox и Statistical Toolbox) и SPSS 8.0.

Коэффициент ранговой корреляции Спирмена служит мерой линейной связи между двумя величинами независимо от вида их распределения. Если найденное значение коэффициента больше критического, то корреляция статистически значима при соответствующих уровне значимости и числе степеней свободы [19].

Критерий Вилкоксона-Манна-Уитни предназначен для оценки различий между двумя независимыми выборками. Различие / подобие выборок определяли по содержанию металла, оказывающему наибольшее влияние на идентификацию образцов. Если расчетное значение критерия выше критического, то принимается гипотеза об отсутствии отличий между выборками ( $H_0$ ), в противном случае – гипотеза о наличии существенного различия между выборками ( $H_1$ ).

Критерий Краскела-Уоллиса предназначен для проверки равенства медиан нескольких выборок. Данный критерий основан на рангах, а не на исходных наблюдениях, поэтому он инвариантен по отношению к любому монотонному преобразованию шкалы измерения. В данной работе с помо-

щью критерия Краскела-Уоллиса определяли металл, содержание которого оказывает наибольшее влияние на отнесение образца растительного материала к той или иной группе. Если расчетное значение критерия больше критического, то тестируемый параметр существенно меняется в зависимости от группы образцов, в противном случае – нет статистически значимых различий для тестируемого параметра по группам [20].

Метод главных компонент (PCA) – наиболее популярный способ сжатия данных. Сущность метода заключается в представлении исходных данных меньшим числом новых переменных, при этом потери от такого сжатия должны быть сопоставимы с шумом данных [21].

Вероятностная нейронная сеть (PNN) – сеть, которая содержит слой скрытых нейронов с радиально симметричной активационной функцией (функцией Гаусса), каждый из которых предназначен для хранения отдельного эталонного образца обучающей выборки. В качестве второго слоя используют конкурирующий слой, который подсчитывает вероятность принадлежности входного вектора к той или иной группе [23]. Вероятностная сеть зарекомендовала себя как алгоритм, устойчивый к наличию в исходных данных экспериментальных погрешностей [24]. Поэтому вероятностную сеть применили в качестве классификационного инструмента для установления географического происхождения образцов картофеля и яблок.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед применением PNN концентрации металлов в образцах были подвергнуты автомасштабному преобразованию [25]:

$$x'_{ik} = (x_{ik} - \bar{x}_k) / s_k,$$

где  $x_{ik}$  – концентрация  $k$ -го металла в  $i$ -м образце,  $\bar{x}_k$  – средняя концентрация  $k$ -го металла в образцах,  $s_k$  – стандартное отклонение концентраций  $k$ -го металла.

Для одного образца картофеля содержание ионов свинца и для одного образца яблок содержание ионов алюминия не были определены (концентрации были ниже предела обнаружения); отсутствующие данные заполнили нулями. Для реализации вероятностной сети задавали значение параметра отклонения гауссовой функции активации 0.1. Для обучения сети использовали обучающую выборку объемом 79 % (46 образцов картофеля и 17 образцов яблок).

Таблица 7. Результаты расчета критерия Краскела-Уоллиса

Продукт	Металл									
	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd
Картофель	12.9	7.0	13.7	11.9	15.0	17.4	7.0	<b>25.0</b>	16.4	4.4
Яблоки	2.0	1.2	2.8	3.9	6.3	<b>7.2</b>	6.0	2.1	0.6	3.8

Критические значения критерия для уровней значимости 10 и 5 % равны 12.0 и 14.1, соответственно (число степеней свободы 7).

\*\*Критические значения критерия для уровней значимости 10 и 5 % равны 6.2 и 7.8, соответственно (число степеней свободы 3).

Таблица 8. Результаты расчета критерия Вилкоксона-Манна-Уитни для образцов картофеля

Металл Тип ландшафта	Кобальт							
	1	2	4	5	6	7	9	
10	$H_0$	$H_1$	$H_0$	$H_1$	$H_0$	$H_1$	$H_1$	
1		$H_0$	$H_0$	$H_0$	$H_0$	$H_0$	$H_1$	
2			$H_0$	$H_0$	$H_0$	$H_0$	$H_1$	
4				$H_0$	<b><math>H_0</math></b>	$H_0$	$H_1$	
5					$H_0$	$H_0$	<b><math>H_0</math></b>	
6						$H_0$	$H_1$	
7							$H_1$	

В случае образцов картофеля в одну группу объединили образцы, отобранные с ландшафтов типов 5 и 9, поскольку принята гипотеза  $H_0$  об отсутствии отличия между выборками; и типов 4 и 6, поскольку также принята гипотеза  $H_0$  об отсутствии отличия между выборками и образцы, отобранные с этих типов ландшафтов, не идентифицировались PNN. В случае образцов яблок в одну группу объединили образцы, отобранные с ландшафтов типов 1 и 9, поскольку принята гипотеза  $H_0$  об отсутствии отличия между выборками и образцы, отобранные с этих типов ландшафтов, не идентифицировались PNN. Объединение групп согласуется с близостью характеристик соответствующих типов ландшафтов.

Вышеуказанные действия позволили правильно идентифицировать образцы тестовых выборок с применением PNN, а также с сочетанием PNN и PCA (табл. 10). На рис. А.2 приложения А представлен фрагмент карты типов ландшафтов с точками отбора образцов яблок. В табл. 11 представлены собственные значения главных компонент. В целом первые 4 компоненты описывают 77.8 % общей дисперсии признаков образцов

картофеля; первые 3 компоненты описывают 69.7 % общей дисперсии признаков образцов яблок.

В результате обработки анализируемых массивов данных PNN столкнулись с проблемой идентификации некоторых групп образцов: для картофеля – образцов, отобранных с ландшафтов типов 4, 5 и 6, для яблок – образцов с ландшафтов типов 1 и 9. В связи с невозможностью идентифицировать все группы образцов проверили возможность объединения групп с помощью критериев Краскела-Уоллиса и Вилкоксона-Манна-Уитни.

В табл. 7 представлены результаты расчета критерия Краскела-Уоллиса. Установлено, что на идентификацию образцов картофеля наибольшее влияние оказывает содержание кобальта, а на идентификацию образцов яблок – свинца. Результаты расчета критерия Вилкоксона-Манна-Уитни представлены в табл. 8 и 9.

В качестве примера на рис. 1 приведен график счетов для образцов яблок. В случае образцов картофеля предварительная обработка данных методом главных компонент позволила существенно увеличить объем тестовой выборки.

В качестве примера на рис. 1 приведен график счетов для образцов яблок. В случае образцов картофеля предварительная обработка данных методом главных компонент позволила существенно увеличить объем тестовой выборки.

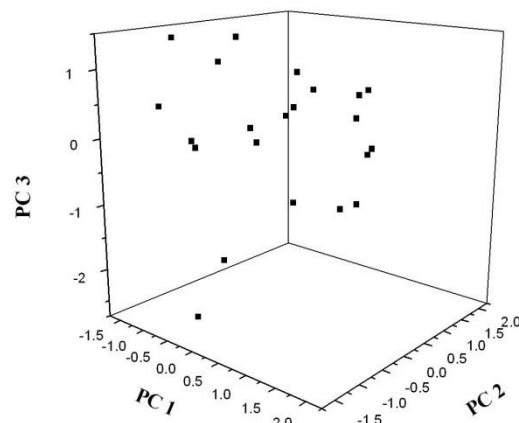


Рис. 1. График счетов для образцов яблок.

**Таблица 9.** Результаты расчета критерия Вилкоксона-Манна-Уитни для образцов яблок

Металл	Свинец			
Тип ландшафта	10	1	9	4
10		H <sub>0</sub>	H <sub>0</sub>	H <sub>1</sub>
1			H <sub>0</sub>	H <sub>0</sub>
9				H <sub>0</sub>

**Таблица 10.** Результаты обработки массивов данных PCA и PNN после объединения групп

Метод	Параметр	Продукт	
		Картофель	Яблоки
PNN+PCA	Число главных компонент	4	3
	Обучающая выборка	78% (45 образцов)	77% (17 образцов)
	Тестовая выборка	22% (13 образцов)	23% (5 образцов)
PNN	Обучающая выборка	91% (53 образца)	82% (18 образцов)
	Тестовая выборка	9% (5 образцов)	18% (4 образца)

**Таблица 11.** Собственные значения главных компонент

Компонента	Образцы картофеля	Образцы яблок
1	3.66	2.90
2	1.57	2.73
3	1.33	1.34
4	1.22	–

**Таблица 12.** Значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для концентраций металлов в образцах картофеля

Mn	Zn	Cu	Ni	Pb	Al	Co	Cr	Cd	
<b>1.19</b>	<b>6.35</b>	0.11	2.48	5.84	<b>1.84</b>	0.48	4.81	1.55	Fe
	0.07	<b>3.24</b>	0.76	0.26	0.33	2.18	0.73	2.03	Mn
		2.17	<b>5.47</b>	<b>6.02</b>	0.69	2.91	4.50	3.80	Zn
			3.40	2.00	0.91	3.40	0.70	2.28	Cu
				4.43	0.35	2.08	5.19	3.87	Ni
					0.35	<b>4.07</b>	<b>7.05</b>	4.04	Pb
						3.37	0.82	0.59	Al
							3.62	3.52	Co
								<b>5.24</b>	Cr

$$t_{\text{крит.}} (f=56, \text{уровень значимости } \alpha=0.05) = 1.96; t_{\text{крит.}} (f=56, \alpha=0.01) = 2.79$$

Для изучения возможности сокращения числа металлов, концентрации которых необходимо определять для надежной идентификации географического происхождения картофеля, рассчитали коэффициенты ранговой корреляции Спирмена<sup>2</sup> (табл. 12).

Из каждой пары коррелированных содержаний металлов исключили по одному металлу, концентрация которого характеризуется наибольшим значением дисперсии (см. табл. 3). Так, для образцов картофеля исключили содержание ионов Fe, Mn, Zn, Pb и Cd.

Применив к сокращенному массиву данных вероятностную сеть без предварительной обработки данных методом главных компонент, получили высокий объем тестовой выборки – 22 % (13 образцов), все образцы которой идентифицируются верно.

<sup>2</sup> Для образцов яблок в результате расчета коэффициентов корреляции Пирсона выявили только одну пару коррелированных содержаний металлов, поэтому эти данные в статье не приведены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что комплекс статистических и хемометрических методов обеспечивает надежную идентификацию географического происхождения овощей и фруктов по данным о содержании ионов металлов.

Объединение групп на основе результатов расчета критериев Краскела-Уоллиса и Вилкоксона-Манна-Уитни согласуется со свойствами соответствующих типов ландшафтов.

Показана возможность сокращения исходного набора характеристик для идентификации географического происхождения овощей с помощью коэффициента ранговой корреляции Спирмена, что может быть полезно при планировании эксперимента. Алгоритм вероятностной нейронной сети можно рекомендовать для решения задач идентификации и дискриминации объектов в качественном химическом анализе.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

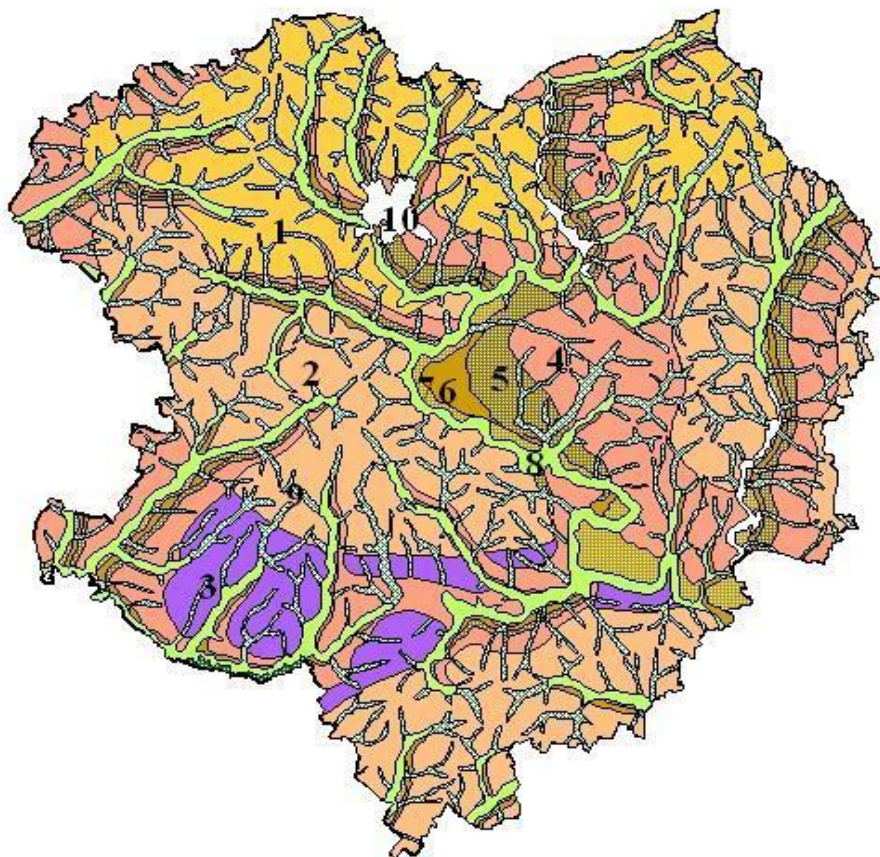


Рис. А<sup>1</sup>. Типы ландшафтов Харьковской области (масштаб 1:400000).

- \* 1 – межречные равнины лесовые, приподнятые и относительно выровненные;
- 2 – межречные равнины лесовые, относительно выровненные, расчлененные ярами и балками;
- 3 – межречные равнины лесовые, расчлененные ярами и балками;
- 4 – долинные равнины лесовые, сильно расчлененные ярами и балками;
- 5 – долинные равнины лесовые, расчлененные ярами и балками;
- 6 – долинные равнины лесовые плоские;
- 7 – долинные равнины мелкохолмистые;
- 8 – долинные равнины плоские и слабоволнистые;
- 9 – балочно-долинные равнины;
- 10 – г. Харьков (урбосистема).

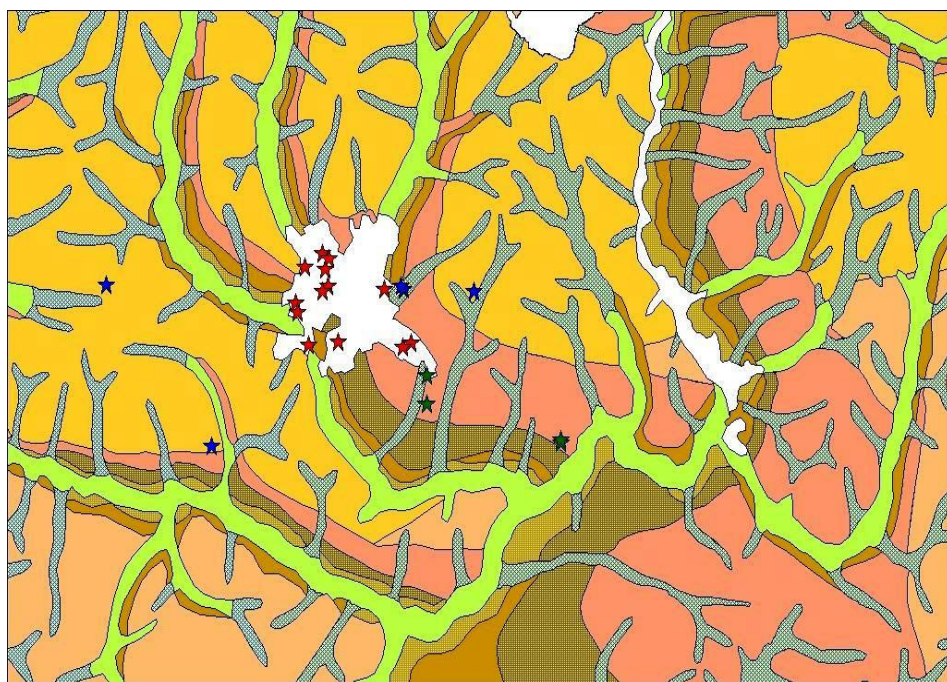


Рис. А<sup>2</sup>. Фрагмент карты типов ландшафтов Харьковской области с точками отбора образцов яблок (цвет звездочки соответствует определенной группе образцов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arvanitoyannis I.S., Vaitis O.B. A review on tomato authenticity: quality control methods in conjunction with multivariate analysis (chemometrics). *Crit. Rev. Food Sci.* 2007, 47, 675-699.
2. Краснянчин Я.Н., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов питания и пищевого сырья. *Методы и объекты химического анализа.* 2010, 5(3), 118-147.
3. Primrose S., Woolfe M., Rollinson S. Food forensics: methods for determining the authenticity of foodstuffs. *Trends Food Sci. Technol.* 2010, 21(12), 582-590.
4. Escuder-Gilabert L., Peris M. Review: highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis. *Anal. Chim. Acta.* 2010, 665(1), 15-25.
5. Ballin N.Z. Authentication of meat and meat products. *Meat Sci.* 2010, 86(3), 577-587.
6. Chudzinska M., Baralkiewicz D. Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometrics approach for the verification of their authenticity. *Food Chem. Toxicol.* 2011, 49(11), 2741-2749.
7. Alonso-Salces R.M., Guyot S., Herrero C., Berrueta L.A., Drilleau J.-F., Gallo B., Vicente F. Chemometrics classification of Basque and French ciders based on their total polyphenol contents and CIELab parameters. *Food Chem.* 2005, 91(1), 91-98.
8. Oliveri P., Di Egidio V., Woodcock T., Downey G. Application of class-modelling techniques to near infrared data for food authenticity purposes. *Food Chem.* 2011, 125(4), 1450-1456.
9. da Cruz A.G., Walter E.H.M., Cadena R.S., Faria J.A.F., Bolini H.M.A., Frattini Fileti A.M. Monitoring the authenticity of low-fat yogurts by an artificial neural network. *J. Dairy Sci.* 2009, 92(10), 4797-4804.
10. Afkhami A., Abbasi-Tarighat M., Khanmohammadi H. Simultaneous determination of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions in foodstuffs and vegetables with a new Schiff base using artificial neural networks. *Talanta.* 2009, 77(3), 995-1001.
11. Marini F. Artificial neural networks in foodstuff analyses: trends and perspectives. A review. *Anal. Chim. Acta.* 2009, 635(2), 121-131.
12. Debska B., Guzowska-Swider B. Application of artificial neural network in food classification. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 705(1-2), 283-291.
13. Luykh D.M.A.M., van Ruth S.M. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. *Food Chem.* 2008, 107(2), 897-911.
14. Douglas I., Huggett R., Robinson M. Companion encyclopedia of geography. The environment and humankind. Routledge: London, New York, 1996, P. 1021.
15. Атлас Харківської області. Головне управління геодезії, картографії та кадастру при кабінеті міністрів України. Київ, 1993. С. 44.
16. Методи аналізу ґрунтів і рослин: Методичний посібник. – Харків, 1999. – Кн. 1. – С. 157.
17. СанПиН 42-123-4089-86. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. Москва: Изд-во стандартов, 1986. С. 56.
18. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. Москва: Изд-во стандартов, 1990. С. 181.
19. Орлов А.И. Прикладная статистика. Учебник. Москва: "Экзамен". 2004. С. 656.
20. Sprent P., Smeeton N.C. Applied nonparametric statistical methods, 3rd ed. Chapman & Hall / CRC: USA, 2001, P. 462.
21. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Хемометрика в аналитической химии, 2006. С. 61.
22. [http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics\\_review.pdf](http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf)
23. Круглов В.В., Борисов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика, 2-е изд. Москва: Горячая линия – Телеком, 2002. С. 382.
24. Pushkarova Y., Kholin Y. The classification of solvents based on solvatochromic characteristics: the choice of optimal parameters for artificial neural networks. *Centr. Eur. J. Chem.* 2012, 10(4), 1318-1327.
25. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Пер. с англ. – Ленинград: Химия, 1989. С. 272.