18th National Congress on Food Technology
Mashhad, I. R. Iran
15-16 Oct. 2008
هجدهمین کنگره ملی علوم و صنایع غذایی
جمهوری اسلامی ایران
۲۴ تا ۲۵ مهرماه ۱۳۸۷
مشهد مقدس

بررسی کاربرد طیف سنجی مادون قرمز در ارزیابی کیفیت درونی میوه های سیب، پرتقال و کیوی به صورت غیر مخرب

مقیمی علی، آق خانی محمد حسین، سازگارنیا آمنه، سرمد مجید**

دانشگاه فردوسی مشهد، پژوهشکده بوعلی

چکیده:

امروزه تعیین کیفیت درونی میوه ها و سبزی ها یکی از فعالیت های پس از برداشت است که با توجه به رشد تقاضا برای محصولات سالم و دارای کیفیت بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. تعیین رسیدگی مهمترین قسمت در ارزیابی کیفیت درونی میوه ها می باشد که به چند عامل مانند میزان مواد جامد حل شدنی(SSC)، سفتی و اسیدیته (pH) بستگی دارد. هدف از انجام این پژوهش مقایسه طیف مرئی و مادون قرمز عبوری از سیب، پرتقال و کیوی و تدوین مدلی برای پیشگویی SSC و pH کیوی بود. برای این منظور از این ۳ نوع میوه در جهت های افقی و عمودی در ناحیه بین ۴۰۰nm تا ۱۰۰۰ nm طیف نگاری انجام شد. در نهایت مدل کالیبراسیونی با استفاده از روش های آنالیز مولفه های اصلی (PCA) و کمترین توان های دوم جزئی (PLS) تدوین گشت. نتایج آزمایشات نشان داد که طیف عبوری به میوه مورد آزمایش و مواد تشکیل دهنده آن بستگی دارد و مشخص گردید که می توان با انجام طیف سنجی مادون قرمز خصوصیات کیفی مورد نظر میوه را به صورت غیر مخرب پیشگویی کرد.

کلمات کلیدی: طیف سنجی مادون قرمز، تعیین کیفیت درونی میوه ها، روش های غیر مخرب

مقدمه:

امروزه در تمامی جهان سالم و مطلوب بودن کیفیت موادغذایی نقش مهمی را در صنایع غذایی ایفا می کند که مستقیما با سلامتی مردم و پیشرفت جامعه در ارتباط است. با توجه به تحقیقی که توسط آقای سانگ و کیوهونگ در سال ۲۰۰۳ بر روی رفتار مشتری ها در هنگام خرید میوه ها و سبزی ها انجام شد، مشخص گردید که امروزه مصرف کننده ها بیشتر به کیفیت توجه می کنند[۱۰]. قیمت بالای برخی از محصولات کشاورزی باعث تغییر خط مشی از کمیت به کیفیت شده است و به تدریج مشتری ها به دنبال مهر و نشان کیفیت و مارک های قابل اعتماد روی مواد غذایی هستند و از کارخانه ها و تولید کننده ها انتظار تولید و فراهم کردن محصولات با کیفیت بالا دارند. از طرفی ترکیبات پیچیده مواد غذایی تعیین کیفی و کمی ترکیبات تشکیل دهنده آنها را مشکل می کند، هنگامی که از روش های شیمیایی برای اندازه گیری، تجزیه و جداسازی ترکیبات مورد نظر استفاده می کنیم، تخریب مواد غذایی لازم بوده و این تخریب می تواند همراه با زحمت و مشکل ساز باشد و اغلب به انجام آزمایش های شیمیایی زیادی نیاز دارد که این آزمایش ها وقت گیر و هزینه بر می باشند. تمام این عوامل بر نیاز به روش های قابل اعتماد و غیر مخرب برای ارزیابی کیفیت مواد غذایی تاکید دارند. در سال های اخیر از طیف سنجی مادون قرمز نزدیک[1] (NIR) به عنوان یک روش غیر مخرب و سریع به صورت گسترده ای در ارزیابی کیفیت مواد غذایی استفاده شده است. این روش دارای مزایایی است که از جمله می توان به سرعت بالا و صرف وقت کمتر اشاره کرد. طیف سنجی NIR در مقایسه با روش های مخرب هزینه کمتری دارد زیرا برای انجام آزمایش غیر از مصرف برق به دیگر مواد مانند معرف یا واکنشگرهای شیمیایی احتیاج نیست ومی توان با تدوین یک مدل کالیبراسیون تعداد زیادی نمونه را مورد آنالیز

1. Near Infrared Spectroscopy

قرار داد و نمونه ها احتیاجی به هیچ آماده سازی قبل از انجام آزمایش ندارند. . طیف سنجی مادون قرمز می تواند اطلاعات زیادی در مورد کیفیت مواد غذایی در اختیار ما قرار دهد، همچنین می توان میزان ترکیباتی با ۰/۱٪ غلظت را نیز به کمک این روش به صورت غیر مخرب و سریع تعیین نمود[۲].

اولین بار آقای کارل نوریس[1] در سال ۱۹۶۳ از طیف سنجی NIR در آنالیز ترکیبات غلات استفاده کرد[۱]. در سال ۲۰۰۷ آقای گومز[2] و همکاران با استفاده از طیف سنجی بازتابشی مادون قرمز نزدیک به بررسی خصوصیات کیفی گوجه فرنگی مانند سفتی، مواد جامد حل شدنی و اسیدیته پرداختند و توانستند این خصوصیات را با ضریب همبستگی بالا به صورت غیر مخرب پیشگویی کنند. به طور مثال ضریب همبستگی برای پیشگویی SSC برابر با ۰/۸۹ و میزان خطا نیز برابر با ۰/۳۷۷ درجه بریکس بود [۱۱]. جدول ۱ تحقیقات انجام شده اخیر در سایر زمینه های کاربرد طیف سنجی مادون قرمز در صنایع غذایی را نشان می دهد.

مواد و روش ها:

تهیه نمونه:

در این پژوهش از ۳ میوه سیب، پرتقال و کیوی طیف نگاری شد. برای انجام مقایسه بین طیف عبوری از میوه ها، تعداد ۱۰ عدد سیب، پرتقال و کیوی و به منظور تدوین مدل کالیبراسیون برای پیشگویی خواص کیفی میوه تعداد ۱۶۰ عدد کیوی از بازار مرکزی میوه خریداری شد. برای طیف نگاری هیچ آماده سازی خاصی برای نمونه ها لازم نیست که این از مزیت های طیف سنجی NIR می باشد.

نحوه ثبت طیف عبوری از میوه کیوی:

برای بررسی و اطمینان از وجود رابطه ای معنی دار بین طیف عبوری از میوه و خصوصیات درونی آن از سه نوع میوه طیف گرفته شد. اما به دلیل ارزش صادراتی میوه کیوی، از این میوه برای مدل سازی و ارزیابی طیف سنجی مادون قرمز در پیشگویی SSC و pH استفاده شد. برای طیف نگاری نمونه ها در داخل یک محفظه چوبی قرار گرفتند به طوری که فاصله بین منبع نوری و نمونه در حدود ۵۰mm بود. از لامپ هالوژنه تنگستن اسرام[3] با توان ۳۰۰W به عنوان منبع نوری استفاده شد. نور عبوری از نمونه ها توسط یک مجموعه فیبر نوری با سطح مقطع کل $4\ mm^2$ به سمت آشکار سازهای اسپکتروفلوئورمتر[4] هدایت شد. شکل شماتیک نحوه طیف نگاری از نمونه ها در شکل۱ نشان داده شده است.

پیش پردازش داده ها و مدل سازی

داده های به دست آمده از آشکار ساز اسپکترومتر دارای نویزهایی می باشد که برای به دست آوردن مدل کالیبراسیون دقیق و قابل اعتماد، انجام پیش پردازش و از بین بردن نویزها ضروری است. برای این منظور جدیدترین پیش پردازش ها شامل تبدیل متغیر نرمال استاندارد[5]، تصحیح پخش افزاینده[6]، تبدیل موجک[7]، فیلتر ساویزکی و گلی[8]، فیلتر میانه، مشتق اول و مشتق دوم و غیره بر روی داده ها انجام شد. در مرحله بعدی مدل کالیبراسیونی برای پیشگویی خواص کیفی میوه کیوی تدوین گشت. هدف از تدوین مدل یافتن رابطه ای بین میزان عبور نور از کیوی و خصوصیات کیفی آن بود. برای ساخت مدل

1. Karl Norris
2. Gomez
3. Osram Co., made in Germany
4. Spectrofluorometer, model: JASCO-FP6200, made in England
5. Standard Normal Variate transformation (SNV)
6. Multiplicative scatter Correction (MSC)
7. Wavelet Transform (WT)
8. Savitzky and Golay

از نرم افزارهای پارلس، R و مطلب استفاده شد که به کمک آنها روش های مختلف کالیبراسیون مانند PLS و PCA اعمال گردید.

برای ارزیابی مدل ساخته شده و مقایسه بین پیشگویی های انجام شده توسط آن و مقادیر واقعی باید بلافاصله پس از طیف نگاری از هر نمونه، آزمایش های متداول برای اندازه گیری دقیق هر پارامتر کیفی انجام شود. برای این منظور بعد از طیف نگاری نمونه ها برش داده شده و مخلوطی از آب میوه و تفاله برای هر نمونه تهیه گردید. سپس با کمک pH متر[1] و رفراکتومتر دیجیتالی[2] به ترتیب میزان pH و SSC میوه کیوی اندازه گیری شد. برای ارزیابی مدل، میزان خطا در پیشگویی(RMSEP) خصوصیات کیفی و ضریب همبستگی r بین مقادیر اندازه گیری شده توسط روش های مخرب و پیشگویی شده توسط مدل تعیین شد.

نتایج و بحث:

با مشاهده شکل ۲ و مقایسه طیف های سه میوه می توان به این نتیجه دست یافت که شکل طیف برای آنها متفاوت بوده و در طول موج های مختلفی بیشینه (ماکزیمم) دارند. مثلا اولین بیشینه برای پرتقال در ۶۲۶ nm، برای سیب در ۶۳۳ nm و برای کیوی در ۵۶۱nm اتفاق افتاد. همچنین برای هر سه نوع میوه تغییر جهت طیف گیری از حالت افقی به عمودی فقط باعث تغییر شدت میزان عبور شد ولی الگوی طیف تغییری نیافت. شکل های ۳ و ۴ طیف های گرفته شده از سیب و پرتقال در دو حالت افقی و عمودی را نشان می دهند. اما به دلیل تفاوت بافت میوه ها در دو جهت افقی و عمودی و همچنین میزان اختلاف در فاصله ای که باید نور از درون میوه عبور کند، میزان شدت عبور نور در دو حالت افقی و عمودی متفاوت بود. مثلا برای کیوی میزان شدت عبور نور در حالت عمودی ده برابر کمتر از حالت افقی است و میزان نویز بیشتری نیز وجود دارد. این موضوع به خوبی در شکل ۵ قابل مشاهده است. برای دو میوه پرتقال و کیوی در حالت افقی میزان عبور بیشتری بدست آمد در حالیکه برای میوه سیب در حالت عمودی شدت عبور نور بیشتر بود که این موضوع به علت وجود فرورفتگی هایی است که در بالا و پایین سیب وجود دارد. وقتی سیب در حالت عمودی قرار می گیرد نور فاصله کمتری را طی می کند در نتیجه میزان شدت عبور نور برای سیب در حالت عمودی بیشتر است. در شکل ۶ طیف ۱۳ عدد کیوی از کل کیوی ها آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود تمام طیف ها از یک الگو پیروی کردند و برای تمام کیوی ها تقریبا در ۵۶۱nm و ۷۲۱ nm دو بیشینه (ماکزیمم) وجود دارد. فقط بسته به عواملی مانند اندازه، سفتی و مواد تشکیل دهنده میزان عبور نور متفاوت است. پس از اعمال پیش پردازش های مختلف و انجام آنالیزمولفه های اصلی به کمک روش کمترین توان های دوم جزئی PLS مدل های مختلفی تدوین شد. در شکل ۷ به ترتیب بهترین نتایج به دست آمده برای پیشگویی SSC و pH نشان داده شده است. با استفاده از این مدل ها میزان مواد جامد حل شدنی و اسیدیته میوه کیوی به ترتیب با ضریب همبستگی ۰/۹۳ و ۰/۹۵ و میزان خطای ۰/۲۵۹ درجه بریکس و ۰/۲۳۶ پیشگویی شد. با انجام این پژوهش که برای اولین باردر ایران صورت گرفته است مشخص گردید که بین نور مادون قرمز و مرئی عبور کرده از میوه و خواص درونی آن رابطه معنی داری وجود دارد و می توان با انجام این آزمایش به صورت غیر مخرب خصوصیات کیفی مورد نظر میوه را پیشگویی کرد. . طیف سنجی مادون قرمز یک روش غیر مخرب و سریع برای آنالیز کمی و کیفی مواد غذایی می باشد که اطلاعاتی مربوط به رفتارهای ارتعاشی پیوندهای مولکولی را آشکار می کند، بنابراین جزئیاتی از تنوع مولکول های حاضر در مواد غذایی را به ما می دهد. به هر حال این نکته باید بیان شود که بر خلاف

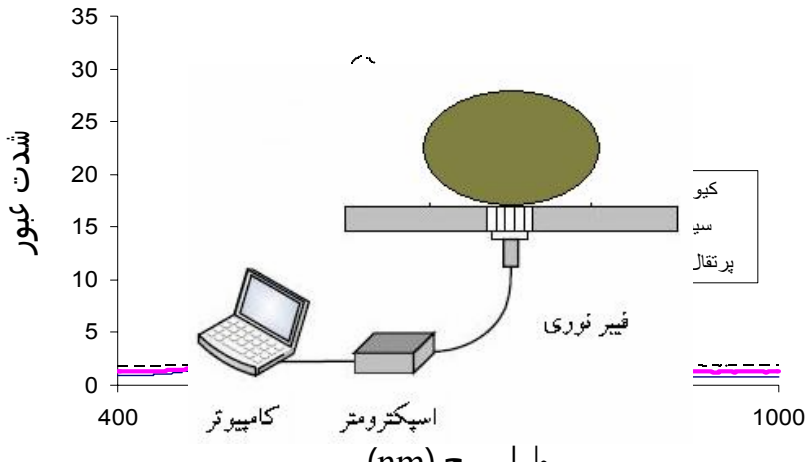
1. Hanna HI model:8519
2. Schmidt+Haensch made in Germany

تحقیقات بسیار زیاد و مداوم در سال های اخیر که در این زمینه انجام می شود هنوز مشکلاتی وجـود دارد. قـسمت اصـلی و مشکلترین بخش روش طیف سنجی NIR تدوین مدل کالیبراسیون قابل اعتماد و پایدار است.

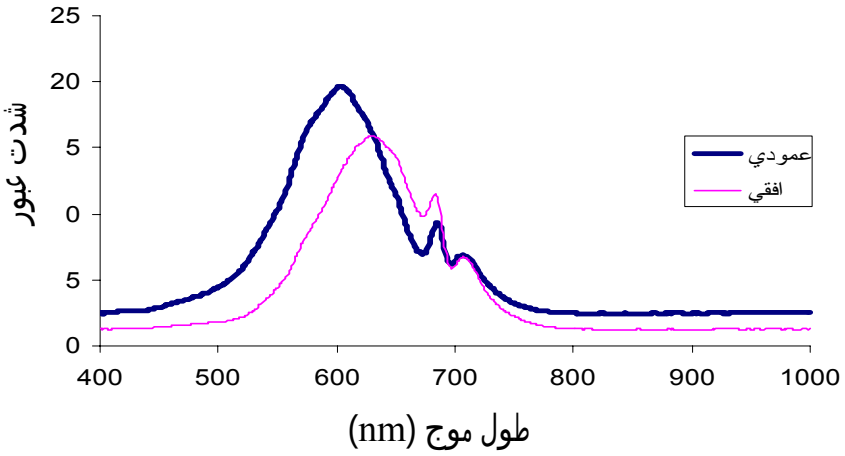
محصول	مشخصات اندازه گيري شده	منبع
برنج	نشاسته، پروتئين، آب، آمينو اسيد و مزه	لو و همكاران، ۲۰۰۶
گندم	نشاسته، پروتئين، آب، نرمي و سفتي، تشخيص واريته، آمينو اسيد	سوكچي و همكاران ۲۰۰۶
شير	آب، چربي، پروتئين، لاكتوز، TMS	اسلوبودان و يوكيهيرو، ۲۰۰۱
پنير	آب، چربي، پروتئين، لاكتوز، مواد جامد، اسديته	سورنسن و ژپسن، ۱۹۹۸
آب ميوه	گلوكز، ساكاروز، فروكتوز	كنتال و همكاران، ۲۰۰۲
چاي	كافئين، آمينو اسيد كل و theanine	ژانگ، ۲۰۰۴
نان	پروتئين، آب و چربي	ژاي و همكاران، ۲۰۰۴
شكلات	ساكاروز	كوپيكوا و همكاران، ۲۰۰۳
سيب	مواد جامد حل شدني	نيكولاي و همكاران ۲۰۰۶
گلابي	سفتي و مواد جامد حل شدني	نيكولاي و همكاران ۲۰۰۸

جدول ۱: تحقيقات انجام شده اخير در ساير زمينه هاي كاربرد طيف سنجي مادون قرمز در صنايع غذايي

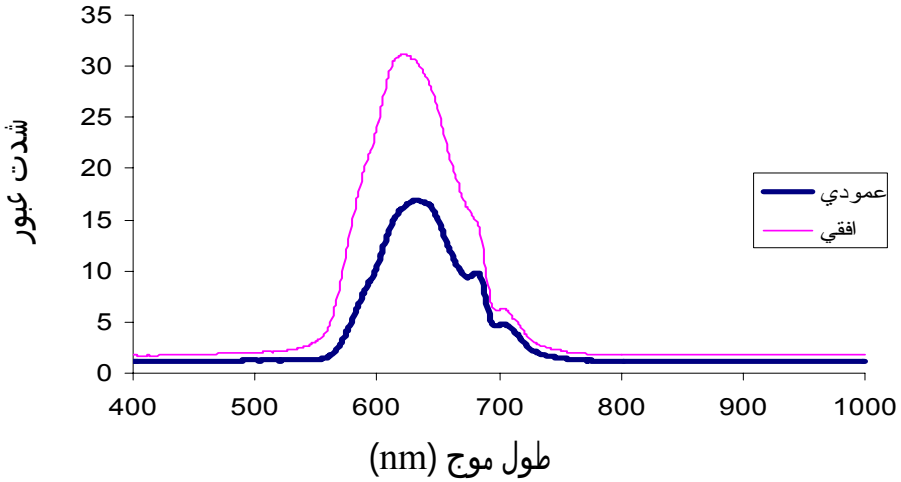
شکل ۱: نحوه طيف نگاري از ميوه ها



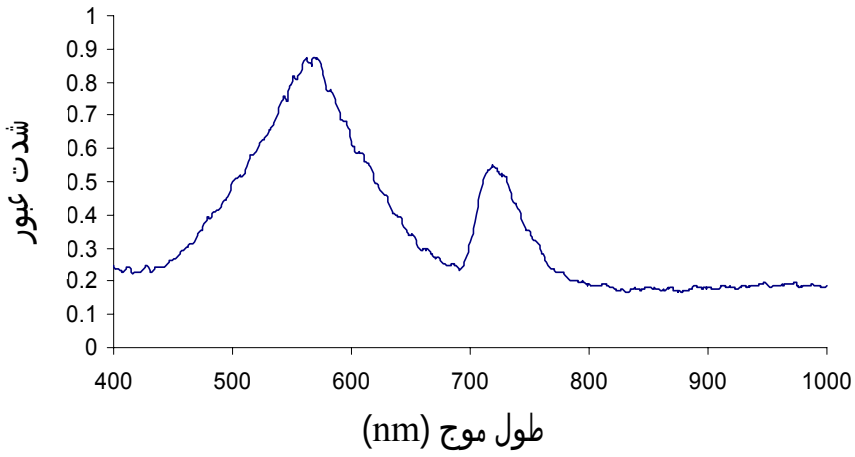
شكل ۲: ميانگين طيف عبوري بدست آمده از كيوي، پرتقال و سيب(در حالت افقي)



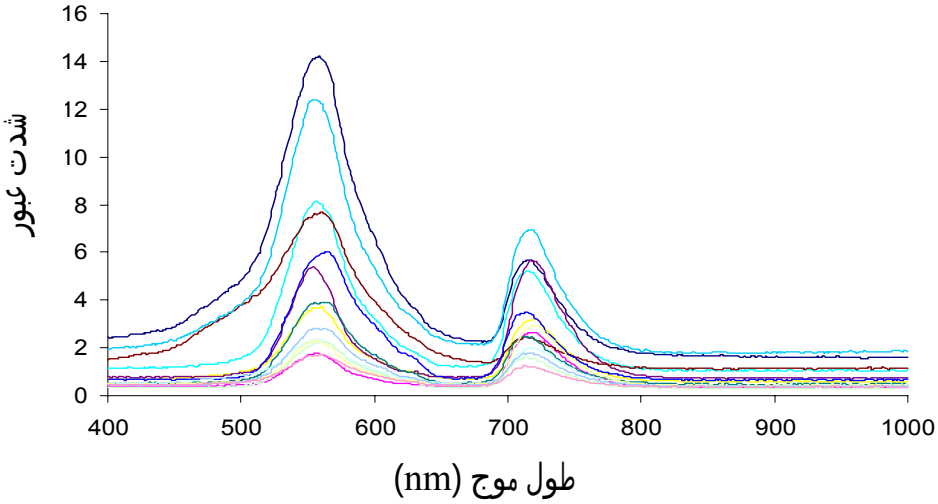
شكل ۳: طيف سيب در دو حالت افقي و عمودي



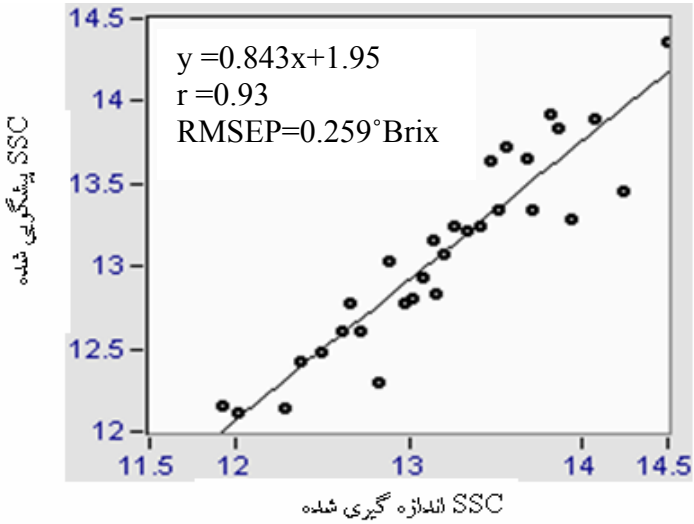
شكل ۴: طيف پرتقال در دو حالت افقي و عمودي



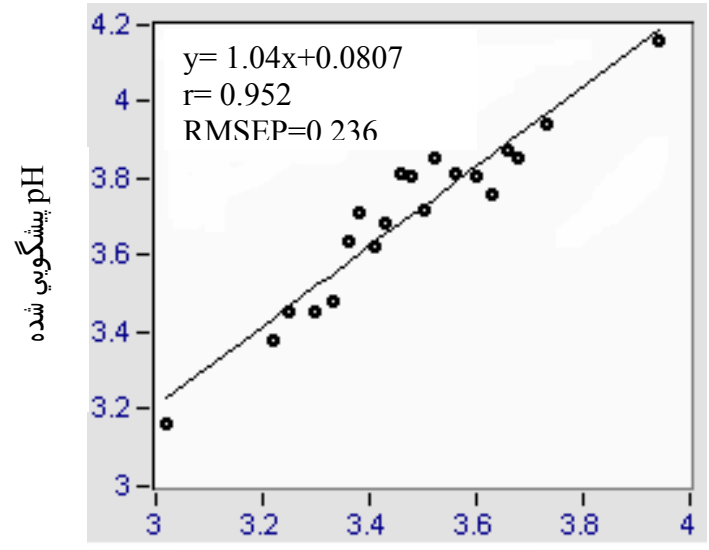
شكل۵: طيف ميانگين گيري شده از كيوي (در حالت عمودي)



شكل ۶: طيف گرفته شده از كيوي در حالت افقي



(الف)



(ب)

Refrences:

1-Ben-gera, I., and Norris, K.h.1968. determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. *Isr. J. Agric. Res.,18: 125-132.*

2- Cen, H., and He, Y.2007.Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology,18: 72-83.*

3- Clark, C.J., McGlone,V.A., De Silva, H.N., Manning, M.A., Burdon, J., and Mowatt, A.D. 2004. Prediction of storage disorders of kiwifruit (Actinidia chinensis) based on visible-NIR spectral characteristics at harvest. *Postharvest Biol. Technol. 32, 147–158.*

4- Cocchi, M., Durante, C., Foca, G., Marchetti, A., Tassi, L., & Ulrici, A.2006. Durum wheat adulteration detection by NIR spectroscopy multivariate calibration*. Tanlanta, 68, 1505-1511.*

5- Contal, L., Leon, V., & Downey, G. 2002. Detection and quantification of apple adulteration in strawberry and raspberry purees using visible and near infrared spectroscopy. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 10, 289-299.

6- Copikova, J., Novotna, M., Smidova, I., Synytsya, A., & cerna, M.2003. Application of near infrared spectroscopy in chocolate analysis. *Chemicke Listy, 97, 571-575.*

7- Lu, Q. Y., Chen, Y. M., Yakashi, M., Motonobu, K, & Li, Z. G. 2006.Adaptability of four-samples sensory tests and prediction of visual and near-infrared reflectance spectroscopy for Chinese indica rice. *Journal of Food Engineering, 79, 1445-1451.*

8- Nicolai, B.M., Theron, K.I., Lammertyn, J., 2006a. Kernel PLS regression on wavelet transformed NIR spectra for prediction of sugar content of apple. *Chemom. Intell. Lab. Syst. 85, 243–252.*

9- Nicolai, B.M., Verlinden, B.E., Desmet, M., Saevels, S., Theron, K., Cubeddu, R., Pifferi, A., and Torricelli, A.2008. Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict firmness and soluble solids content of Conference pears*. Postharvest Biology and Technology, 47: 68-74.*

10-Sang-He, N., and Kyu-Hong, C. Nondestructive quality evaluation technologies for fruits and vegetables. *www.unapcaem.org, visited: 2007/04/08.*

11-Shao, Y., Gomez, H., Pereir, G., Qiu, Z., and Zhag, Y.2007. Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato 'Heatwave' (Lycopersicum esculentum) quality characteristics. *Journal of Food Engineering, 85:672-678.*

12- Slobodan, S., & Yukihiro, O. 2001. Short-wave near-infrared spectroscopy of biological fluids.1 Quantitative analysis of fat, protein, and lactose in raw milk by partial least-squares regression and band assignment*. Analytical Chemistry, 73, 64-71.*

13- Sorensen, L. K., & Jepsen, R. 1998. Assessment of sensory properties of cheese by near-infrared spectroscopy. *International Dairy Journal, 8, 863-871.*

14- Xie, F., Dowell, F. E., & Sun, X. Z. S. 2004. Using visible and near-infrared reflectance spectroscopy and differential scanning calorimetry to study starch, protein, and temperature effects on bread staling. *Cereal Chemistry, 81, 249-254.*

15- Yan-de, L., Yi-bin, Y., Hui-shan, L., and Xia-ping, F.2007. Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR Technique. *Journal of Food Engineering, 80: 986-989.*

16- Zhao, J. W., Chen, Q. S., Huang, X. Y., & Fang, C. H. 2006. Qualitative identification of tea categories by near infrared spectroscopy and support vector machine*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 41, 1198-1204.*

Abstract:

In the food industry, quality evaluation of fruit and vegetable is by far the most impoartant issue. The assessment of ripeness is a major part of quality evaluation and depends on several factors such as soluble solid content (SSC), acidity, firmness and so on. The objectives of this study were to develop a calibration model for prediction of soluble solid contents and acidity of kiwifruit by using NIR spectroscopy and chemometrics, and besides, compare transmittance spectral measurements of apple, orange and kiwifruit in the 400-1000 nm range. Performance of different models was assessed in terms of root mean square

errors of prediction (RMSEP) and correlation coefficient (r) between the predicted and measured values**.**The results showed the feasibility of Vis/NIR spectroscopy to predict quality attributes of fruit and vegetables in a nondestructive way.

Keywords**:** Internal quality, Near-Infrared spectroscopy and nondestructive measurements