

کیفیت سنجی سریع دانه انار با استفاده از طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک

رسول خدابخشیان^۱، باقر عمادی^{۲*}، مهدی خجسته پور^۲، محمود رضا گلزاریان^۲، آمنه سازگارنیا^۴

۱. دانشجوی دکتری، ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۲. دانشیار، ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. استادیار، ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

۴. استادیار، فیزیک پزشکی، دانشکده فیزیک پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۴/۵/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۱۴)

چکیده

خواص مختلف میوه در مراحل مختلف بلوغ، رسیدگی و انبارداری تغییر کرده و می‌توان با بررسی خصوصیات آن، به مرحله مناسب جهت برداشت میوه دست پیدا کرد. در این بین تعیین سریع و کم‌هزینه خصوصیات کیفی محصول مانند درصد کل مواد جامد محلول، اسیدیته و pH، یکی از اقدامات بسیار مهم در تعیین مراحل بلوغ، رسیدگی و فراوری محسوب می‌شود. در این تحقیق، پتانسیل روش طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک در تعیین خصوصیات کیفی دانه انار، وارسته اشرف، مانند درصد کل مواد جامد محلول، اسیدیته و pH در چهار مرحله مختلف بلوغ، ۸۸، ۱۰۹، ۱۲۴ و ۱۴۳ روز پس از گل‌دهی، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصله حاکی از این بود که طیف‌های به‌دست آمده از هر یک از ۴ مرحله بلوغ دانه انار، می‌توانند یک باند اصلی ۷۶۰ نانومتر را با توجه به مراحل مختلف بلوغ میوه بروز دهند. این نوع باند قابل تخصیص به اورتون سوم کششی پیوند OH، در مورد آب، می‌باشد. با توجه به روند بلوغ در هر مرحله، مقادیر حداکثر شدت بازتاب در باند مشاهده شده تفاوت معنی‌داری را نشان داد. توانایی مدل‌های PLS برای پیش‌بینی میزان درصد کل مواد جامد محلول، اسیدیته قابل تیتراسیون و pH به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر نوع پیش پردازش‌های مورد استفاده بودند. هم‌چنین مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده این خواص از طیف‌سنجی با مقادیر واقعی آن‌ها توانایی پیشگویی مدل‌هایی با ضرایب همبستگی بالا، به ترتیب ۰/۹۶، ۰/۹۲ و ۰/۹۲ و مقادیر خطای پایین، به ترتیب ۰/۰۹ درجه بریکس، ۰/۱۹ و ۰/۰۸ را با استفاده از طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک نتیجه داد. نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که روش طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک روشی کارا و دارای پتانسیل بسیار قوی در تشخیص هم‌زمان و سریع مراحل بلوغ و پارامترهای کیفی انار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ارزیابی کیفی بلوغ، سریع، انار، طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک.

۱- مقدمه

و تحلیل شیمیایی متمرکز بود. با معرفی فیبرهای نوری در اواسط دهه ۱۹۸۰ و توسعه آشکارسازهای تک رنگ در اوایل دهه ۱۹۹۰، طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک به یک ابزار قدرتمند برای تحقیقات علمی تبدیل شد. امروزه استفاده از طیف‌سنج‌های مادون قرمز نزدیک به‌عنوان روشی سریع و اغلب روشی غیرمخرب برای اندازه‌گیری ترکیبات مواد بیولوژیکی برای بسیاری از محصولات به اثبات رسیده است. این روش در حال حاضر در زمینه مواد غذایی جدید نبوده و حتی یک روش رسمی به‌منظور تعیین محتوای پروتئین گندم موجود می‌باشد [۱].

تحقیقات متعددی در خصوص استفاده از طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک برای پیش‌بینی ترکیبات محصولات کشاورزی مانند سیب [۳، ۴]، زردآلو [۵]، آوکادو [۶]، موز [۷]، گیلاس [۸]، انگور [۹]، نارنگی [۱۰]، هلو [۱۱]، پرتقال [۱۲]، آلو [۱۳]، زیتون [۱۴]، گلابی [۱۵] و گوجه فرنگی [۱۶] انجام گرفته است. در خصوص ارزیابی رسیدگی و بلوغ محصولات کشاورزی نیز مطالعاتی توسط محققان متعددی گزارش شده است [۱۷، ۱۸ و ۱۹]. نیکلای و همکاران (۲۰۰۷) مروری کامل بر تحقیقات انجام شده بر روی کاربرد طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک در تعیین شاخص‌های کیفی میوه و سبزیجات انجام داده‌اند [۲۰]. در ایران نیز مطالعاتی بر روی کاربرد روش‌های طیف‌سنجی در ارزیابی کیفی محصولات کشاورزی انجام شده است [۲۱، ۲۲].

امروزه در بین محصولات کشاورزی، میوه انار به‌دلیل مصرف تازه‌خوری و ارزش غذایی و هم‌چنین کاربردهای فراوان در صنعت تولید رنگ‌های سنتی، لوازم آرایشی، بهداشتی و پزشکی از اهمیت فراوانی برخوردار است. دانه انار بسته به وضعیت کشت ۴۰ تا ۶۰ درصد وزن میوه را تشکیل می‌دهد که ۱۰ تا ۱۵ درصد وزن خشک آن روغن است. روغن هسته انار حاوی مقادیر بالایی اسیدهای چرب غیرقابل اشباع از نوع امگا ۳ است که نقش حائز اهمیتی در پیشگیری بیماری‌های قلب و عروقی دارد [۲۳]. در این میان، شاخص‌های رسیدگی و کیفیت درونی در درجه بندی انار نقش مهمی دارند که تعیین این ویژگی‌ها به‌صورت دستی توسط نیروی انسانی امکان پذیر نیست.

تقاضای مصرف‌کنندگان برای میوه و سبزیجات با کیفیت در چند دهه گذشته در حال افزایش بوده است و هنوز هم در حال افزایش می‌باشد. لذا با توجه به این افزایش تقاضا و از بین رفتن مرزهای تجاری در سال‌های اخیر ضرورت کشاورزی مکانیزه و مدرن بیش از پیش نمایان می‌شود. در این بین ارزیابی و درجه‌بندی میوه‌ها یکی از فعالیت‌های پس از برداشت است که با توجه به رشد تقاضا برای محصولات سالم و دارای کیفیت بالا، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است. در نتیجه برای افزایش دقت و قابلیت اعتماد عملیات پس از برداشت، ارزیابی کیفی باید برای تمام میوه‌ها انجام شود و از طرفی این کار به‌صورت سریع و غیرمخرب صورت گیرد تا در وقت و هزینه صرفه جویی شده و دقت افزایش یابد [۱].

در چهار دهه اخیر روش‌های متعددی برای ارزیابی کیفی محصولات کشاورزی به‌صورت غیرمخرب ابداع شده‌اند که تنها برخی از آن‌ها توانسته شرایط مطلوب را برآورده سازد و از لحاظ فنی و صنعتی توجیه داشته باشند. روش‌های اپتیکی، مکانیکی، شیمیایی و امواج الکترومغناطیسی و صوتی در توسعه آزمون‌های غیرمخرب نقش اساسی داشته‌اند، اما روش‌های به‌کار رفته قادرند پارامترهای محدودی از میوه‌ها را کاوش کنند. بنابراین لازم است شرایط حاکم در این روش‌ها به دقت بررسی شده و در گزارش یا ثبت نتایج آزمایش لحاظ شوند [۱]. در میان روش‌های مذکور استفاده از امواج الکترومغناطیس به‌ویژه فناوری طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک به علت دقت بالا، جنبه عملی بیش‌تری پیدا کرده و ارزش قابل توجهی برای صنعت غذا داشته است.

کشف انرژی مادون قرمز نزدیک به هرشل^۱ در قرن نوزدهم نسبت داده شده است؛ هرچند که اولین کاربرد صنعتی در دهه ۱۹۵۰ آغاز شد. طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک در ابتدا تنها به‌عنوان یک واحد مکمل به تجهیزات نوری دیگر که طول موج‌هایی مانند ماوراء بنفش، مرئی را استفاده نموده یا طیف‌سنج‌های میانه مادون قرمز^۲ استفاده شدند [۲]. در دهه ۱۹۸۰، یک سیستم طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک مستقل، مجزا ساخته شد، اما کاربرد آن بیش‌تر بر روی تجزیه

1. Herschel
2. Mid-Infrared

گردید. برای انجام آزمایشات ۵ درخت هم سن با فاصله بین ردیفی ۷ متر و فاصله روی ردیف ۵ متر در نظر گرفته شد و برای انجام نمونه‌گیری تصادفی دارای حداکثر تغییرپذیری، نمونه‌گیری از جهات مختلف تاج درخت انجام شد. نمونه‌های میوه انار بلافاصله پس از نمونه برداری از حیث عاری بودن از هرگونه آسیب و آفتاب سوختگی بررسی شده و به نحوی که به آن‌ها ضربه و آسیبی وارد نشود، به آزمایشگاه خواص فیزیکی گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد منتقل شدند. از هر یک از ۴ مرحله بلوغ میوه ۱۰۰ نمونه انار انتخاب و به‌صورت دستی دانه کردن آن‌ها انجام گرفت. لذا در کل ۴۰۰ میوه انار به‌دست آمده که از این مقدار به‌صورت تصادفی ۲۸۰ عدد جهت تدوین مدل کالیبراسیون و ۱۲۰ عدد جهت اعتبارسنجی مدل به‌کار گرفته شد. نمونه‌های آماده شده برای آزمایش در کیسه‌های پلی اتیلن دو جداره کم چگالی با ضخامت ۹ میکرومتر در دمای ۳-۵ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شدند. برای هر آزمایش، مقدار نمونه مورد نیاز را از یخچال بیرون آورده و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق قرار داده تا با محیط هم دما شوند [۲۸]. ابتدا اندازه‌گیری برخی خواص هندسی و ثقلی و آزمایشات طیف‌سنجی انجام شد و سپس شاخص‌های کیفی اندازه‌گیری گردید. شکل ۱ تصاویر نمونه‌های برداشت شده در چهار مرحله بلوغ را نشان می‌دهد.

بررسی منابع نشان داد که با وجود این‌که تحقیقات گسترده‌ای بر روی کاربرد روش‌های طیف‌سنجی در ارزیابی کیفی محصولات کشاورزی در سراسر جهان انجام شده، مطالعات کمی در خصوص کاربرد روش طیف‌سنجی برای انار مشاهده گردید [۲۴]. در یک تحقیق انجام شده توسط خوشرو و همکاران (۱۳۸۸)، به‌منظور بررسی امکان درجه‌بندی خودکار انار بر اساس فاکتورهای کیفی، شاخص‌های بلوغ انار رقم ملس ترش بر اساس تصاویر رنگی و تصاویر تشدید مغناطیسی^۱ (MRI) مورد مطالعه قرار گرفت. سلمانی زاده و همکاران (۱۳۹۱) با استفاده از توموگرافی رایانه‌ای اشعه ایکس به بررسی امکان سنجی استفاده از جذب اشعه ایکس به‌عنوان یک روش غیرمخرب برای تعیین برخی از شاخص‌های کیفی میوه انار پرداختند. لیکن هدف از انجام این پژوهش بررسی یک روش سریع بر مبنای طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک برای تعیین درصد کل مواد جامد محلول، اسیدیته و pH دانه انار در طول دوره رسیدگی می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه نمونه

برای انجام این پژوهش میوه انار رقم اشرف در چهار مرحله بلوغ، ۸۸، ۱۰۹، ۱۲۴ و ۱۴۳ روز پس از گل‌دهی، از یک باغ واقع در روستای شهیدآباد منطقه بهشهر استان مازندران انتخاب

نمونه ۱، ۸۸ روز پس از گل‌دهی
Stage 1, 88 DAFB

نمونه ۲، ۱۰۹ روز پس از گل‌دهی
Stage 2, 109 DAFB



نمونه ۳، ۱۲۴ روز پس از گل‌دهی
Stage 3, 124 DAFB

نمونه ۴، ۱۴۳ روز پس از گل‌دهی
Stage 4, 143 DAFB

شکل (۱) نمونه میوه‌های انار مورد استفاده در مراحل مختلف بلوغ

1. Magnetic resonance imaging (MRI)

۲-۲- نحوه ثبت طیف بازتابی مرئی/مادون قرمز نزدیک

طیف دانه انارها، در حالتی که انار برش خورده در مقابل فیبر نوری قرار گرفت، در وضعیت بازتابی و در ناحیه ۴۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر (مرئی/مادون قرمز نزدیک) با استفاده از اسپکترومتر FT-NIR مدل AvaSpec-2048TEC ساخت روسیه که دارای قابلیت طیف‌سنجی در ناحیه ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر و قدرت تفکیک ۱ نانومتر می‌باشد، مجهز به نرم‌افزار Avasoftware7 به‌دست آمدند. یک منبع نوری از نوع هالوژن-تنگستن با پهنای باند وسیع و توان ۱۰۰ وات به‌عنوان منبع نوری استفاده گردید. به‌منظور تامین زاویه ۴۵ درجه بین منبع نوری و فیبر نوری با سطح مقطع ۴ میلی‌متر مربع که وظیفه هدایت نور بازتابی به آشکارساز را بر عهده داشته، یک محفظه چوبی با یک سطح با زاویه ۴۵ درجه ساخته شد. منبع نوری بر روی سطح با زاویه ۴۵ درجه نصب شد و به‌منظور ثبت طیف بازتابی دانه انار در هر مرحله بلوغ، هر نمونه به‌صورت افقی در درون محفظه چوبی قرار گرفت. هم‌چنین به‌منظور جلوگیری از ورود پرتوهایی غیر از نور بازتابی به درون فیبر نوری، محفظه چوبی درون یک اتاقک قرار داده شد (شکل ۲). جهت افزایش دقت و کاهش نویز حرارتی در آشکارساز، اسپکترومتر در هر اندازه‌گیری تعداد ۱۲ اسکن متوالی از نمونه گرفته و میانگین آن را به‌عنوان

طیف اندازه‌گیری شده در نظر می‌گرفت. از هر نمونه دانه انار دو طیف مجزا گرفته می‌شد که میانگین این دو طیف برای تحلیل‌های بعدی استفاده گردید. هم‌چنین به‌منظور تصحیح طیف اکتسابی، طیف ثبت شده در زمینه تاریک، با خاموش نمودن منبع نوری، پیش از ثبت طیف هر مرحله بلوغ میوه محاسبه و سپس به‌صورت خودکار توسط دستگاه از طیف اولیه کسر گردید و سپس طیف مرجع نیز با قرار دادن یک دیسک از جنس تفلون در مقابل فیبر نوری و ثبت طیف آن به‌دست آمد و در نهایت با به‌کارگیری رابطه ذیل طیف بازتابش نسبی هر نمونه به‌دست آمد.

$$R_{relative} = \left(\frac{R_{sample} - R_{dark}}{R_{reference} - R_{dark}} \right) \times 100 \quad (1)$$

در نهایت این طیف به‌عنوان طیف اصلی جهت پیش پردازش و تحلیل در نظر گرفته شد. تجزیه و تحلیل طیف‌های به‌دست آمده ابتدا در نرم‌افزار Avasoftware7 که به‌صورت بسته نرم‌افزاری در کنار اسپکترومتر قرار داشته انجام شد و سپس طیف‌ها به‌صورت علائم یک بعدی وارد محیط نرم‌افزارهای پارسا، نرم‌افزار مرتبط با کار آمار چند متغیره و اکسل شده و مورد پردازش قرار گرفتند.



شکل (۲) مجموعه اسپکترومتر، منبع نوری، محفظه چوبی، اتاقک و رایانه جهت ثبت طیف بازتابی دانه انار

۳-۲- پیش پردازش و تحلیل داده‌ها

کمک آن‌ها کم‌ترین توان دوم جزئی^۷ (PLS) اعمال گردید. پس از پیش پردازش، آنالیز مولفه‌های اصلی با نرم افزار پارلس انجام شد. مرحله بعدی در مدلسازی PLS، بررسی اعتبار مدل‌های پیشگویی به دست آمده می‌باشد. در این پژوهش از روش اعتبارسنجی آزمونی استفاده شد و خطای پیشگویی مدل کالیبراسیون با استفاده از رابطه ذیل بررسی شد [۲۰]:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_p}} \quad (3)$$

که در این رابطه ریشه میانگین توان‌های دوم خطای پیشگویی^۸، n_p تعداد نمونه‌های مجموعه پیشگویی، \hat{y}_i مقدار پیش‌گویی شده هر پارامتر برای نمونه نام و y_i مقدار اندازه‌گیری شده برای نمونه نام می‌باشد.

هم‌چنین انحراف پیشگویی باقیمانده^۹ که بهترین پارامتر در ارزیابی مدل‌های رگرسیونی محسوب می‌شود، با تقسیم انحراف استاندارد مرجع بر RMSEP محاسبه شد. در نهایت مدلی که بیش‌ترین مقدار ضریب همبستگی (R)، بیش‌ترین انحراف پیشگویی باقیمانده (RPD) و کم‌ترین مقدار ریشه میانگین توان‌های دوم خطای پیشگویی (RMSEP) را نتیجه داد به‌عنوان بهترین مدل گزارش شد [۲۰].

۲-۵- اندازه‌گیری شاخص‌های مورفولوژیکی و کیفی

آزمایشات فیزیکی نظیر اندازه‌گیری ابعادی دانه شامل بیش‌ترین طول (L)، عرض (W)، ضخامت (T)، قطر متوسط هندسی، کرویت، سطح، حجم، وزن و چگالی توده و حقیقی در مراحل مختلف بلوغ انجام گرفت. روش مورد استفاده برای انجام این آزمایشات فیزیکی مطابق روش ارائه شده توسط خدابخشیان و همکاران (۲۰۱۰) بود. اندازه‌گیری پارامترهای کیفی دانه انار نظیر درصد کل مواد جامد محلول^{۱۰}، اسیدیته قابل تیتراسیون^{۱۱} و pH نیز روی نمونه‌ها با استفاده از استاندارد ملی آب میوه‌ها، روش‌های آزمون شماره ۲۶۸۵ سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، در آزمایشگاه

داده‌های به‌دست آمده از آشکارساز دستگاه طیف‌سنج دارای نویزهایی می‌باشد که برای به‌دست آوردن مدل کالیبراسیون دقیق و قابل اعتماد، انجام پیش‌پردازش و از بین بردن نویزها ضروری است [۱]. در حال حاضر روش‌های پیش‌پردازش زیادی وجود دارد که تعدادی از آن‌ها عبارتند از تبدیلات طیف‌سنجی، هموارسازی^۱، مشتق‌گیری^۲، تبدیل متغیر نرمال استاندارد^۳، تصحیح پخش افزایشنده^۴ و روش‌های جدیدی مانند تبدیل موجک^۵ و تصحیح سیگنال متعامد^۶ [۱]. در این پژوهش نیز ابتدا با توجه به ماهیت داده‌های بازتابی که غیرخطی بوده و هم‌چنین توجه به این نکته که رابطه بین میزان جذب و میزان یک ترکیب شیمیایی خطی می‌باشد با استفاده از یک تبدیل لگاریتمی داده‌های بازتابی به داده‌های جذبی تبدیل شدند [۲۰، ۱۲]:

$$Abs = \log[1/R] \quad (2)$$

که در آن Abs میزان جذب و R بازتاب دانه انار می‌باشد. در نهایت از چهار روش پیش‌پردازش هموارسازی، فیلتر میانه و الگوریتم ساویتزکی، تبدیل متغیر نرمال استاندارد، مشتق اول و دوم، تصحیح پخش افزایشنده و تبدیل موجک بر روی طیف به‌دست آمده از رابطه ۱ استفاده شد. جهت به‌دست آوردن مدلی قابل اعتماد با بیش‌ترین دقت توسط روش‌های پیش‌پردازش اعمالی، هر یک از این روش‌ها به‌صورت جداگانه و گاهی به‌صورت ترکیبی بر روی طیف به‌دست آمده از رابطه ۲ اعمال شدند.

۲-۴- تدوین مدل کالیبراسیون و اعتبارسنجی

در آزمایش‌های انجام شده متغیر مستقل میزان جذب در طول موج‌های مختلف و متغیر وابسته میزان پارامترهای کیفی آزمون شده (درصد کل مواد جامد محلول، اسیدیته و pH) بود. برای تدوین مدل یا به عبارت دیگر رابطه بین متغیرهای وابسته و مستقل از نرم افزارهای پارلس استفاده شد که به

1. Smoothing
2. Derivative
3. Standard Normal Variable transformation (SNV)
4. Multiplicative Scatter Correction (MSC)
5. Wavelet Transform
6. Orthogonal Signal Correction

7. Partial Least Squares (PLS)

8. Root Mean Squares Error of Prediction (RMSEP)

9. Residual Predictive Deviation (RPD)

10. Total soluble solid content (TSS)

11. Titratable acidity (TA)

صنایع غذایی موسسه جهاد دانشگاهی مشهد با ۵ تکرار انجام گرفت. درصد کل مواد جامد محلول با استفاده از رفرکتومتر دستی TYM Model, China و میزان اسیدیته به روش تیتراسیون با سود ۰/۱ نرمال اندازه‌گیری و بر حسب درصدی از اسید سیتریک گزارش شد. pH نیز با دستگاه دیجیتالی Model 3020, GenWay Company اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- روند تغییرات پارامترهای مورفولوژیکی کیفی مطالعه شده در طول مدت بلوغ میوه

با توجه به آنچه که در بخش مواد و روش‌ها اشاره شد،

جدول (۱) مقادیر برخی خواص فیزیکی دانه انار در مراحل بلوغ

مراحل بلوغ				پارامتر
مرحله ۴	مرحله ۳	مرحله ۲	مرحله ۱	
۸/۲۱ ± ۰/۴۵	۷/۳۹ ± ۰/۳۵	۷/۳۴ ± ۰/۲۱	۵/۹۲ ± ۰/۷۱	قطر متوسط هندسی (میلی‌متر)
۰/۶۷ ± ۰/۰۱	۰/۶۷ ± ۰/۰۲	۰/۶۸ ± ۰/۰۵	۰/۶۹ ± ۰/۰۱	ضریب کرویت (درصد)
۰/۸۶ ± ۰/۰۱	۰/۸۳ ± ۰/۰۲	۰/۸۱ ± ۰/۰۱	۰/۶۹ ± ۰/۰۴	چگالی توده (گرم بر سانتی‌متر مکعب)
۱/۰۴ ± ۰/۰۲	۱/۰۹ ± ۰/۰۳	۱/۱۷ ± ۰/۰۴	۱/۱۹ ± ۰/۰۱	چگالی حقیقی (گرم بر سانتی‌متر مکعب)

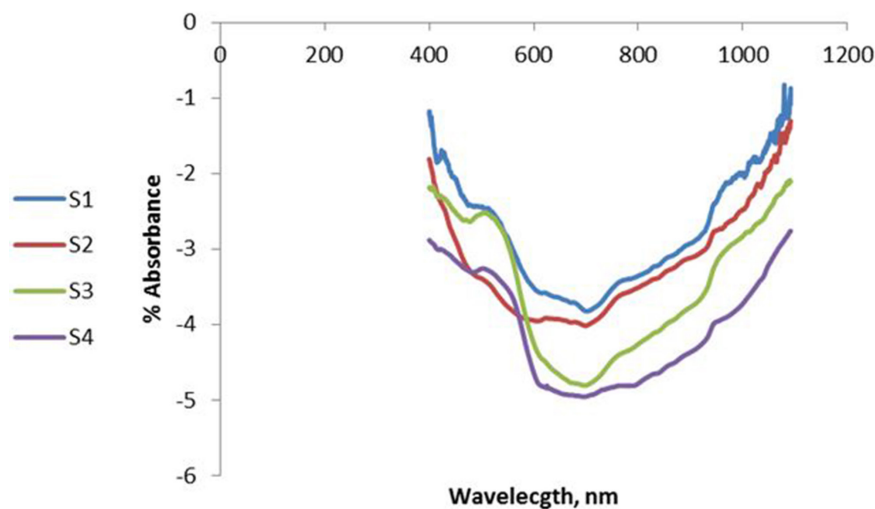
جدول ۲ مقادیر میانگین و انحراف معیار پارامترهای کیفی دانه انار شامل pH، اسیدیته و مواد جامد محلول را در مراحل مختلف بلوغ نشان می‌دهد. همان‌طور که از این جدول مشخص می‌شود، درصد کل مواد جامد محلول و pH با پیشرفت بلوغ میوه افزایش یافت. این در حالی است که میزان اسیدیته کاهش داشت.

جدول (۲) مقادیر پارامترهای کیفی دانه انار

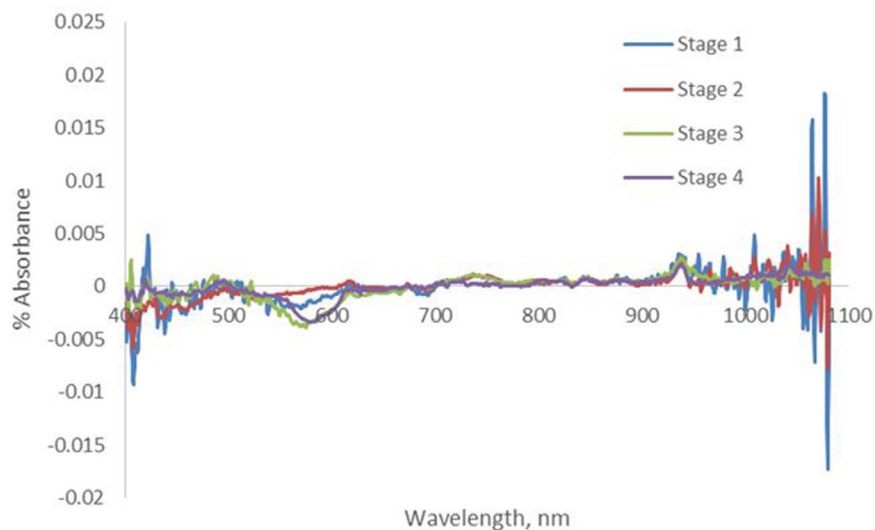
مراحل بلوغ				پارامتر
مرحله ۴	مرحله ۳	مرحله ۲	مرحله ۱	
۱۸/۸۵ ± ۰/۱	۱۸/۱۵ ± ۰/۳۳	۱۷/۵ ± ۰/۳۴	۱۵ ± ۰/۵۸	مواد جامد محلول (درصد)
۰/۷۲ ± ۰/۰۲	۰/۷۷ ± ۰/۰۲	۰/۸۴ ± ۰/۰۳	۰/۹۲ ± ۰/۰۳	اسیدیته (درصد)
۳/۵۱ ± ۰/۰۴	۳/۴۲ ± ۰/۰۳	۳/۳۶ ± ۰/۰۴	۳/۲۳ ± ۰/۱۷	pH

۳-۲- طیف به‌دست آمده در طول مدت بلوغ میوه بدون اعمال پیش پردازش بر روی طیف اکتسابی را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش از این بیان شد، هر طیف شکل ۳ میزان جذب دانه انار در ۴ مرحله بلوغ در حالت

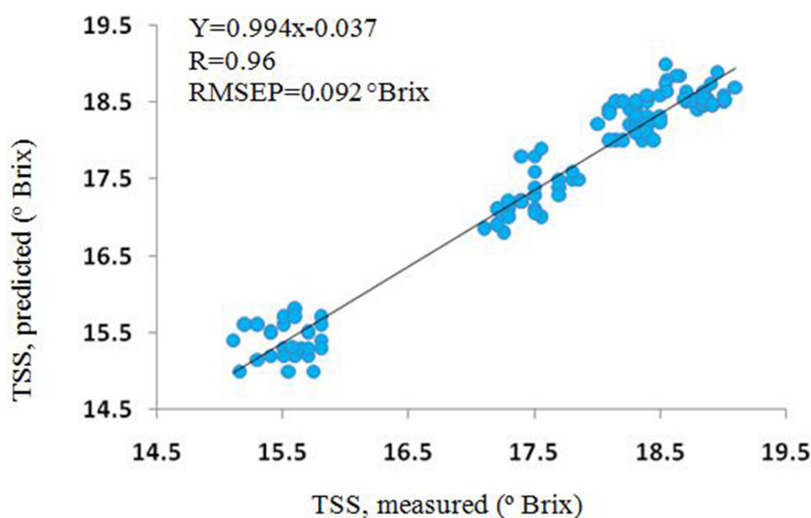
میانگین دو طیف متفاوتی است که از دو سمت مختلف هر نمونه در وضعیت افقی اکتساب شده است. از این شکل می‌توان به راحتی ۴ مرحله بلوغ مورد مطالعه را کاوش نمود. همان‌طور که از این شکل مشخص می‌شود، یک مقدار حداقل در باند اصلی ۷۶۰ نانومتر در تمامی طیف‌ها ظهور کرده است. این نوع باند قابل تخصیص به اورتون سوم کششی پیوند OH، در مورد آب، می‌باشد [۱]. کاهش مقادیر حداکثر این نقطه (میزان جذب) در باند مشاهده شده تفاوت نشان می‌دهد.



شکل (۳) میزان جذب نور بر حسب طول موج به تفکیک مراحل بلوغ میوه



شکل (۵) میزان جذب نور بر حسب طول موج به تفکیک مراحل بلوغ میوه با اجرای پیش پردازش مشتق اول



شکل (۵) مقادیر میزان درصد کل مواد جامد محلول پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی

۳-۳- مدل‌های PLS برای پیشگویی درصد کل مواد جامد محلول در طول مدت بلوغ میوه

همان‌طور که پیش از این بیان شد به‌منظور به‌دست آوردن مدل کالیبراسیون قابل اعتماد با بیش‌ترین دقت پیش‌بینی شاخص‌های کیفی توسط روش‌های پیش‌پردازش اعمالی، هر یک از این روش‌ها به‌صورت جداگانه و گاهی به‌صورت ترکیبی بر روی طیف به‌دست آمده از رابطه ۱ اعمال شدند و در نهایت مدلی که بیش‌ترین R و کم‌ترین مقدار RMSEP را نتیجه داد به‌عنوان بهترین مدل گزارش شد. در رابطه با پیش‌بینی درصد کل مواد جامد محلول بهترین مدل از اجرای پیش‌پردازش‌های تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۳ و مشتق اول نتیجه داد. میزان ضریب همبستگی و خطای RMSEP به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۰۹ درجه بریکس بود. شکل ۵ مقادیر میزان درصد کل مواد جامد محلول پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS را در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع را نشان می‌دهد. ژانگ و همکاران (۲۰۱۳) یک ضریب همبستگی ۰/۷۲ و خطای اعتبارسنجی متقابل ۰/۵۷ درجه بریکس را بین مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از تصویربرداری تشدید مغناطیسی و مقادیر اندازه‌گیری شده با روش‌های آزمایشگاهی را با استفاده از مدل‌های PLS برای میوه انار گزارش نمودند.

جدول ۳ نتایج برخی دیگر مدل‌های ساخته شده در تعیین درصد کل مواد جامد محلول انار را با استفاده از پیش‌پردازش‌های متفاوت نشان می‌دهد. مقایسه این مدل‌ها نشان می‌دهد که انجام پیش‌پردازش تا چه حد در دقت مدل و میزان خطای آن نقش دارد.

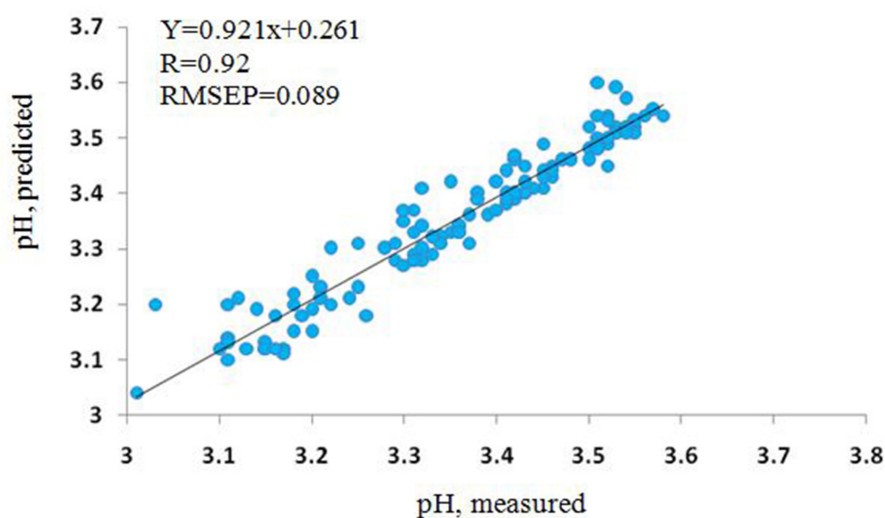
۳-۴- مدل‌های PLS برای پیشگویی pH در طول مدت بلوغ میوه

برای پیشگویی میزان pH روش تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق دوم منجر به بهترین مدل با میزان ضریب همبستگی ۰/۹۲ و RMSEP ۰/۰۸ شد. شکل ۶ این نتایج را نشان می‌دهد. هم‌چنین همانند شکل ۴، نمودار پراکنش^۱ به‌دست آمده از نتایج بهترین مدل برای pH (شکل ۵) شیب خط نزدیک به ۴۵ درجه را نشان داد که این مسئله همبستگی بالای بین نتایج اندازه‌گیری واقعی و پیشگویی pH با استفاده از روش طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک را بیان می‌کند. ژانگ و همکاران (۲۰۱۳) یک ضریب همبستگی ۰/۶ و خطای اعتبارسنجی متقابل ۰/۱۳ را بین مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از تصویربرداری تشدید مغناطیسی و اندازه‌گیری شده با روش‌های آزمایشگاهی را با استفاده از مدل‌های PLS برای میوه انار گزارش نمودند. آن‌ها

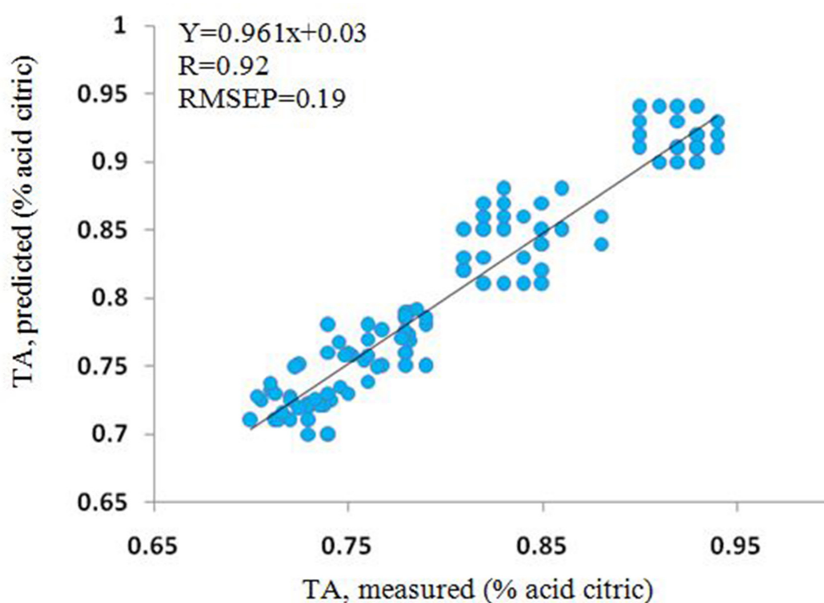
جدول (۳) نتایج برخی مدل‌های PLS برای برآورد شاخص‌های کیفی انار با استفاده از پیش پردازش‌های مختلف

RPD	RMSEP	R	R	پیش پردازش‌های مختلف	شاخص کیفی
۴/۶۵	۰/۹۶	۰/۷۱	۰/۷۱	بدون اعمال پیش پردازش	درصد کل مواد جامد
۴/۸۲	۰/۵۵	۰/۸۴	۰/۸۴	MSC، فیلتر میانه و مشتق اول	محلول (درجه بریکس)
۵/۲۰	۰/۰۹	۰/۹۶	۰/۹۶	SNV، فیلتر میانه و مشتق اول	
۴/۷۱	۰/۶۸	۰/۷۹	۰/۷۹	MSC، الگوریتم ساویتزکی و مشتق اول	
۴/۸۵	۰/۳۶	۰/۹	۰/۹	SNV، فیلتر میانه و مشتق دوم	
۴/۶۱	۰/۶۵	۰/۸۱	۰/۸۱	بدون اعمال پیش پردازش	
۴/۷۱	۰/۳۵	۰/۸۶	۰/۸۶	MSC، الگوریتم ساویتزکی و مشتق اول	pH
۴/۹۴	۰/۱۳	۰/۸۸	۰/۸۸	SNV، فیلتر میانه و مشتق اول	
۴/۸۲	۰/۱۱	۰/۸۹	۰/۸۹	MSC، تبدیل موجک و مشتق اول	
۵/۱۲	۰/۰۸	۰/۹۲	۰/۹۲	SNV، فیلتر میانه و مشتق دوم	
۴/۶۸	۰/۸۲	۰/۷	۰/۷	بدون اعمال پیش پردازش	اسیدیته
۴/۷۲	۰/۶۱	۰/۷۸	۰/۷۸	MSC، تبدیل موجک و مشتق اول	
۵/۱۰	۰/۱۹	۰/۹۲	۰/۹۲	SNV، فیلتر میانه و مشتق اول	
۴/۸۶	۰/۴۲	۰/۸۲	۰/۸۲	MSC، تبدیل موجک و مشتق دوم	
۴/۷۵	۰/۲۸	۰/۸۵	۰/۸۵	SNV، الگوریتم ساویتزکی و مشتق دوم	

هم‌چنین گزارش نمودند که میزان خطای مدل پیشگویی می‌باشد که میزان ضریب همبستگی ۰/۸۱ با میزان RMSEP برابر با ۰/۶۵ را به دست آمد. در جدول ۳ چند مدل دیگر که به یکدیگر نزدیک بودند. میزان ضریب همبستگی و خطاهای متفاوتی را به دست داده، ضعیف‌ترین مدل مربوط به حالت بدون اعمال پیش پردازش آورده شده است.



شکل (۶) مقادیر میزان pH پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی



شکل (۶) مقادیر میزان pH پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی

با جمع‌بندی نتایج ارائه شده، طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک روش مناسبی است برای اندازه‌گیری کمی و کیفی محصولات کشاورزی می‌باشد. بنابراین همان‌طور که محققان متعددی گزارش کردند، به‌طور قطع می‌توان از این روش در حوزه محصولات کشاورزی بهره برد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که روش طیف‌سنجی مرئی/مادون قرمز نزدیک روشی کارا و دارای پتانسیل بسیار قوی در تشخیص هم‌زمان و سریع مراحل بلوغ و پارامترهای کیفی دانه انار می‌باشد. نتایج طیف‌سنجی برای تشخیص هر یک از ۴ مرحله بلوغ دانه انار، یک باند اصلی ۷۶۰ نانومتر را در طیف هر مرحله بلوغ مشخص نمود. این نوع باند قابل تخصیص به اورتون سوم کششی پیوند OH، در مورد آب، می‌باشد. کاهش مقادیر حداکثر این نقطه (شدت بازتاب) در باند مشاهده شده تفاوت معنی‌داری در طیف‌های به‌دست آمده با توجه به روند بلوغ در هر مرحله را نشان داد. توانایی مدل‌های توانایی مدل‌های PLS برای پیش‌بینی میزان درصد کل مواد جامد محلول، pH و اسیددیده قابل تیتراسیون

۳-۵- مدل‌های PLS برای پیش‌گویی اسیددیده در طول مدت بلوغ میوه

جهت پیش‌گویی اسیددیده نیز چندین مدل PLS با اجرای پیش پردازش‌های مختلف مورد آزمون اعتبارسنجی قرار گرفتند و در نتیجه بهترین مدل با به‌کارگیری پیش پردازش تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول به‌دست آمد. میزان ضریب همبستگی و خطای RMSEP به ترتیب ۰/۹۲ و ۰/۱۹ بود. شکل ۷ مقادیر اسیددیده قابل تیتراسیون پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS را در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع را نشان می‌دهد. مقادیر ضریب همبستگی و خطای اعتبارسنجی متقابل مدل PLS به‌دست آمده توسط ژانگ و همکاران (۲۰۱۳) با تصویربرداری تشدید مغناطیسی میوه انار برای پیش‌گویی میزان اسیددیده قابل تیتراسیون به ترتیب ۰/۵۴ و ۰/۲۶ گزارش شد.

جدول ۳ نتایج برخی دیگر مدل‌های ساخته شده در تعیین اسیددیده قابل تیتراسیون انار را با استفاده از پیش پردازش‌های متفاوت نشان می‌دهد. مقایسه این مدل‌ها نشان می‌دهد که انجام پیش پردازش تا چه حد در دقت مدل و میزان خطای آن نقش دارد.

- [4] Fan, G., Zha, J., Du, R., Gao, L. (2009). Determination of soluble solids and firmness of apples by Vis/NIR transmittance. *J. Food Eng.*, 93, 416-420.
- [5] Carlini, P., Massantini, R. Mencarelli, F. (2000). Vis-NIR measurement of soluble solids in cherry and apricot by PLS regression and wavelength selection. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5236-5242.
- [6] Clark, C.J., McGlone, V.A., Requejo, C., White, A. Woolf, A.B. (2003). Dry matter determination in 'Hass' avocado by NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.*, 29, 300-307.
- [7] Tarkosova, J., Copikova, J. (2000). Determination of carbohydrate content in bananas during ripening and storage by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 8, 21-26.
- [8] Lu, R. (2001). Predicting firmness and sugar content of sweet cherries using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Trans. ASAE*, 44, 1265-1271.
- [9] Herrera, J., Guesalaga, A., Agosin, E. (2003). Shortwave-near infrared spectroscopy for non-destructive determination of maturity of wine grapes. *Meas. Sci. Technol.*, 14, 689-697.
- [10] Gomez, H.A., He, Y., Pereira, A.G. (2006). Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR spectroscopy techniques. *J. Food Eng.*, 77, 313-319.
- [11] Ying, Y.B., Liu, Y.D., Wang, J.P., Fu, X.P., Li, Y.B. (2005). Fourier transform near-infrared determination of total soluble solids and available acid in intact peaches. *Trans. ASAE*, 48, 229-234.
- [12] Shao, Y.H., He, Y., Bao, Y.D., Mao, J.Y. (2009). Near-infrared spectroscopy for classification of oranges and prediction of the sugar content. *Int. J. Food Prop.*, 12, 644-658.
- [13] Louw, E.D., Theron, K.I. (2010). Robust prediction models for quality parameters in Japanese

به‌طور قابل توجهی تحت تاثیر نوع پیش پردازش‌های مورد استفاده بودند. در میان اعمال پیش پردازش‌های متفاوت به‌منظور پیشگویی درصد کل مواد جامد محلول بهترین مدل از اجرای پیش پردازش‌های تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۳ و مشتق اول نتیجه شد. همچنین برای پیشگویی میزان pH روش اجرای پیش پردازش‌های متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق دوم منجر به بهترین مدل با میزان ضریب همبستگی ۰/۹۲ و RMSEP ۰/۰۹ شد. در رابطه با نتایج اجرای پیش پردازش‌های مختلف بر روی پارامتر اسیدیته قابل تیتراسیون، بهترین مدل میزان ضریب همبستگی ۰/۹۲ و RMSEP ۰/۱۹ را با به‌کارگیری تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول نتیجه داد.

قدردانی

این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی شماره ۲۸۵۸۰ با حمایت و همکاری دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. بدین وسیله از زحمات آقای مهندس مهدی اسماعیل پور دانشجوی ارشد مکانیزاسیون دانشگاه فردوسی مشهد جهت تهیه نمونه‌ها تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از آقای مهندس علی مقیمی دانشجوی دکتری مکانیک بیوسیستم که نرم افزار پارس را جهت تجزیه و تحلیل در اختیار ما قرار دادند، تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

- [۱] خدابخشیان، ر. (۱۳۹۴) روش‌های کیفیت سنجی غیرمخرب محصولات کشاورزی- از اصول تا اجرا. انتشارات آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ص ۲۵۶.
- [2] Smith, B.C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd edition, Taylor and Francis, USA.
- [3] Lu, R., Guyer, D., Beaudry, R.M. (2000). Determination of firmness and sugar content of apple using NIR diffuse reflectance. *J. Texture Stud.*, 31, 615-630.

- content and acidity (pH) of kiwifruit. *Biosyst. Eng.*, 106, 295-302.
- [22] Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E., Ghassemian, H. (2012). Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of Valencia oranges. *Comput. Electron in Agric.*, 85, 64-69.
- [23] Fadavi, A., Barzegar, M., Azizi, M. (2005). Determination of fatty acid and total lipid content in oilseed of 25 pomegranate varieties grown in Iran. *J. Food Compost. Anal.*, 19, 676-680.
- [24] Wang, X., Zhao, W., Chu, T., Li, D., Lu, S., Zheng, Y. (2013). Modeling for Quantitative Analysis of Anthocyanins in Pomegranate by Near-infrared Spectroscopy. *Food Sci.*, 34(13), 75-78
- [۲۵] خوشرو، ع؛ کیهانی، ع؛ آقایی زاده، ر؛ رفیعی، ش؛ زمانی، ذ. (۱۳۸۸) ارزیابی غیر مخرب مبتنی بر تصویر میوه انار به منظور تعیین شاخص‌های بلوغ، کیفیت و آسیب درونی. رساله دکتری. دانشگاه تهران.
- [۲۶] سلمانی زاده، ف؛ نصیری، م؛ راحمی، م؛ جعفری، ع. (۱۳۹۲). امکان سنجی استفاده از جذب اشعه ایکس به عنوان یک روش غیر مخرب برای تعیین برخی از شاخص‌های کیفی میوه انار، نشریه علوم باغبانی، ۲۷، ۳۴۱-۳۳۵.
- [27] Khodabakhshian, R., Emadi B., Abbaspour Fard, M.H. (2010). Some engineering properties of sunflower seed and its kernel. *J. Agric. Sci. Technol.*, 4, 37-46.
- [28] Zhang, L., McCarthy, M.J. (2013). Assessment of pomegranate postharvest quality using nuclear magnetic resonance. *Postharvest Biol. Technol.*, 77, 59-66.
- plums (*Prunus salicina* L.) using NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.*, 58, 176-184.
- [14] Morales-Sillero, A., Fernandez-Cabanas, V.M., Casanova, L., Jimenez, M.R., Suarez, M.P., Rallo, P. (2011). Feasibility of NIR spectroscopy for non-destructive characterization of table olive traits. *J. Food Eng.*, 107, 99-106.
- [15] Li, J., Huang, W., Zhao, C., Zhang, B. (2013). A comparative study for the quantitative determination of soluble solids content, pH and firmness of pears by Vis/NIR spectroscopy. *J. Food Eng.*, 116(2), 324-332.
- [16] Shao, Y., He, Y., Gomez, A.H., Pereir, A.G., Qiu, Z., Zhag, Y. (2007). Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato 'Heatwave' (*Lycopersicum esculentum*) quality characteristics. *J. Food Eng.*, 81, 672-678.
- [17] Peirs, A., Ooms, K., Lammertyn, J., Nicolai, B. (2001). Prediction of the optimal picking date of different apple cultivars by means of VIS/NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.*, 21, 189-199.
- [18] Kim, G., Lee, K., Choi, K., Son, J., Choi, D., Kang, S. (2004). Defect and ripeness inspection of citrus using NIR transmission spectrum. *Key. Eng. Mat.*, 270-273, 1008-1013.
- [19] Carlomagno, G., Capozzo, L., Attolico, G., Distanto, A. (2004). Non-destructive grading of peaches by near-infrared spectrometry. *Infrared Physics. Technol.*, 46, 23-29.
- [20] Nicolai, B.M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K.I., Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest Biol. Technol.*, 46, 99-118.
- [21] Moghimi, A., Aghkhani, M.H., Sazgarnia, A., Sarmad, M. (2010). Vis/NIR spectroscopy and chemometrics for the prediction of soluble solids