

مقایسه سه وضعیت بازتابشی، عبوری و تقابلی در تعیین غیرمخرب رطوبت خرمای مضافتی با استفاده از اسپکتروسکوپی NIR

سید احمد میره‌ای^{۱*}، سید سعید محتسبی^۲، مرتضی صادقی^۳ و شاهین رفیعی^۴
^{۱،۲} استادیاران گروه ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان^{۳،۴} استادان دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۸/۲۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۷/۱۸)

چکیده

تعیین غیرمخرب، سریع و کم هزینه مقدار رطوبت خرما یکی از اقدامات بسیار مهم در تعیین رسیدگی و فراوری این محصول ارزشمند محسوب می‌شود. از طرف دیگر، روش اسپکتروسکوپی NIR یکی از روش‌های توانمند در تخمین غیرمخرب خواص درونی محصولات کشاورزی است. در این تحقیق، اثر سه روش متداول بازتابشی، عبوری و تقابلی در اندازه‌گیری طیف NIR بر توانایی مدل‌های PLS در تخمین مقدار رطوبت خرماهای مضافتی مورد مطالعه قرار گرفت. طیف NIR خرماها با استفاده از یک اسپکترومتر PDA در محدوده طول موج ۱۷۰۰-۹۰۰ نانومتر و در هر سه وضعیت بازتابشی، عبوری و تقابلی جمع‌آوری گردید. از الگوریتم ساویتسکی-گولای برای یکنواخت کردن، پیش‌پردازش تصحیح پراکنش افزایشده (MSC) برای حذف اطلاعات اضافی از طیف‌ها و روش حداقل مربعات نسبی (PLS) برای مدل‌سازی مقدار رطوبت از روی داده‌های NIR استفاده شد. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد که وضعیت تقابلی بهترین حالت برای اندازه‌گیری طیف NIR خرماهای مضافتی می‌باشد، به طوری که مدل PLS به دست آمده در این وضعیت توانست مقدار رطوبت خرماهای مضافتی را با یک ضریب تبیین (R^2) برابر ۰/۹۲۲، ریشه میانگین مربعات خطای (RMSECV) برابر ۱/۵۷٪ و انحراف پیشگوی باقیمانده (RPD) برابر ۳/۶۰ پیش‌بینی کند. از جمله علل این برتری را می‌توان تأثیر کمتر عوامل مزاحم مانند تغییر در فاصله نمونه با فیبر و همچنین اثر کمتر ناهمواری‌های سطحی پوست خرما در وضعیت تقابلی دانست.

واژه‌های کلیدی: الگوریتم ساویتسکی-گولای، پیش‌پردازش تصحیح پراکنش افزایشده، حداقل مربعات نسبی، انحراف پیشگوی باقیمانده.

مقدمه

نظر تولید و صادرات با دارا بودن ۱۶/۵ درصد صادرات جهان، دارای مقام دوم می‌باشد (FAOSTAT, 2006). در میان ارقام ایرانی خرما، معروف‌ترین و پرطرفدارترین نوع، خرماهای مضافتی به نام است. خرماهای مضافتی را می‌توان یکی از خوش طعم‌ترین و دلچسب‌ترین انواع خرماهای جهان دانست، به ویژه آن که این خرما بیشتر به صورت رطب مورد استفاده قرار می‌گیرد (Ashraf, 2002). Jahani, متأسفانه، بر اساس گزارش وزارت بازرگانی، صادرات خرماهای ایران در طی سال‌های گذشته همواره در نوسان بوده، به طوری که در اکثر سال‌ها دارای رشد منفی بوده است. یکی از مهمترین دلایل این امر، عدم استفاده از روش‌های روز دنیا برای درجه‌بندی و بسته‌بندی خرماهای صادراتی است به نحوی که بتوان در آن استانداردهای روز کشورهای پیشرفته را لحاظ کرد.

میوه خرما جزء محصولات فرازگرا^۴ محسوب می‌شود که می‌تواند حتی پس از برداشت نیز مراحل رسیدگی را طی کند.

خرما مهمترین نبات خانواده پالماسه^۱ و از جنس فینیکس^۲ و گونه داکتیلفرا^۳ است که اغلب در مناطق گرم و مرطوب می‌روید. در حال حاضر، سطح زیر کشت خرما در دنیا بیش از یک میلیون و ۱۳۰ هزار هکتار است که این سطح عمدتاً شامل کشورهایی می‌شود که در عرض جغرافیایی بین ۱۲ تا ۳۷ درجه قرار گرفته‌اند. از جمله کشورهای تولیدکننده خرما می‌توان ایران، مصر، عربستان سعودی، امارات متحده عربی، الجزایر و عراق را نام برد (FAOSTAT, 2006). طبق آخرین آمارهای موجود، کشور ایران با دارا بودن شرایط مناسب برای کشت خرما، از نظر سطح زیر کشت با ۲۳۳ هزار هکتار (که ۸۳/۶۹ درصد آن درختان بارور است)، دارای مقام اول جهان و از

* نویسنده مسئول: samireei@cc.iut.ac.ir

1. Palmaceae
2. Phoenix
3. Dactylifera

4. Climacteric

به طور موازی با یکدیگر و به طریقی قرار گرفته‌اند که پرتوهای ناشی از بازتابش معمولی نمی‌توانند به طور مستقیم وارد آشکار ساز شود (Nicolai et al., 2007).

Schaare & Fraser (2000)، روش‌های اندازه‌گیری بازتابشی، عبوری و تقابلی را در اندازه‌گیری SSC، چگالی و رنگ بافت درونی کیوی، مقایسه کردند. روش تقابلی توسعه یافته توسط آن‌ها به نحوی بود که تنها برای جمع‌آوری پرتو از نمونه از فیبر نوری استفاده می‌شد و پرتوهای نمونه به صورت گسترده و بدون استفاده از فیبر نوری انجام می‌گردید. با این سامانه ابتکاری، آن‌ها دریافتند که روش تقابلی بهترین تخمین‌ها را در اندازه‌گیری موارد ذکر شده، در بردارد. (Kavdir et al., 2011)، در مقایسه دو روش بازتابشی و عبوری در تخمین میزان روغن موجود در زیتون دریافتند که تنها اختلافات جزئی بین این دو روش وجود دارد. با توجه به موارد ذکر شده، نوع روش اندازه‌گیری NIR ممکن است بر دقت نتایج به دست آمده تأثیرگذار باشد. برای انتخاب روش بهینه علاوه بر در نظر گرفتن شرایط فیزیکی محصول، بایستی دقت هر روش را در تخمین یک ویژگی مورد نظر مورد مقایسه قرار داد.

هدف انجام این تحقیق عبارت است از به کار گیری و مقایسه سه روش بازتابشی، عبوری و تقابلی در اندازه‌گیری پرتوهای NIR به دست آمده از خرماهای مضافتی و انتخاب وضعیت مناسب به منظور ارائه مدل‌های تخمین مقدار رطوبت.

مواد و روش‌ها

نمونه‌های انتخاب شده در این تحقیق شامل تعداد ۱۰۰ عدد خرما مضافتی بودند که از یک بازار محلی در شهر کرج خریداری گردیدند. نمونه‌ها در ابتدا از حیث عاری بودن از هر گونه آسیب شامل له‌شدگی، کپک‌زدگی و غیره بررسی شدند. پس از انتخاب، نمونه‌ها در سردخانه و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. پیش از شروع هر آزمایش و به منظور برقراری شرایط تعادل، نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در محل آزمایش نگهداری شده تا به دمای اتاق (حدود ۲۲ درجه سلسیوس) برسند.

اسپکترومتر استفاده شده در این تحقیق از نوع PDA^۷ مدل EPP2000NIR ساخت شرکت استلانت^۸ کشور آمریکا بود. این اسپکترومتر از نوع غیراسکن کننده و قابل حمل محسوب شده که مجهز به آشکارساز ایندیم- گالیم- آرسناید (InGaAs) می‌باشد، بنابراین می‌تواند در دامنه ۱۷۰۰-۹۰۰

در این میان یکی از مهمترین فاکتورهایی که رسیدگی صحیح بعدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد مقدار رطوبت می‌باشد (Schmilovitch et al., 1999). خرماهای با مقدار آب کمتر از ۶۶ درصد به عنوان یک میوه بالغ در نظر گرفته شده که در طول شرایط انبارداری به درستی خواهند رسید. مقدار رطوبت در خرما علاوه بر اینکه شاخص مهمی برای تعیین رسیدگی است، می‌تواند در طول مراحل درجه‌بندی و بسته‌بندی و همچنین انبارداری نیز به عنوان فاکتوری مهم مد نظر قرار گیرد. انبارداری یا بسته‌بندی خرماها با یک درصد رطوبت بهینه می‌تواند از شکرزدگی، کپک‌زدگی، تخمیر، تیره‌شدگی و کاهش طعم و بوی آن‌ها جلوگیری کند (Ashrafjehani, 2002).

با توجه به اینکه کنترل رطوبت خرما یکی از اقدامات بسیار مهم در تعیین رسیدگی و فراوری آن می‌باشد، لازم است با استفاده از یک روش آسان، سریع و کم هزینه مقدار رطوبت خرما اندازه‌گیری شود. تحقیقات گذشته، توانایی روش غیرمخرب اسپکتروسکوپی NIR (Mireei et al., 2010a) و FT-NIR (Mireei et al., 2010b) را در تعیین میزان رطوبت و قند خرماهای مضافتی و شاهانی به اثبات رسانده‌اند. با این حال، براساس پدیده‌هایی که در هنگام بر هم کنش نور با یک محصول بیولوژیکی رخ می‌دهند، روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری پرتوهای NIR وجود دارد که انتخاب روش بهینه می‌تواند نقش بسزایی در توانایی مدل‌های پیشگو داشته باشد. به طور کلی، روش‌های اندازه‌گیری NIR را می‌توان به سه روش بازتابشی^۱، عبوری^۲ و تقابلی^۳ تقسیم کرد. در روش بازتابشی، منبع پرتو و آشکارساز در یک جهت و برای جلوگیری از بازتابش معمولی، تحت زاویه ۴۵ درجه نسبت به یکدیگر قرار داده می‌شوند. در روش عبوری، پرتو عبور داده شده که از میان بافت‌های نمونه عبور کرده است را اندازه‌گیری می‌کنند. روش عبوری بر اساس ترتیب قرارگیری منبع پرتو و آشکارساز خود به دو روش تقسیم می‌شود: روش اندازه‌گیری عبور کامل^۴ و روش اندازه‌گیری عبور نیمه^۵ (Noh & Choui, 2006). در سیستم اندازه‌گیری عبور کامل، منبع پرتو، نمونه و آشکارساز در دو طرف نمونه و در یک امتداد قرار می‌گیرند، در حالی که در روش عبور نیمه، راستای منبع پرتو و آشکارساز نسبت به یکدیگر عمودند. در نهایت در روش تقابلی، که عموماً با استفاده از کابل‌های نوری دو شاخه^۶ انجام می‌شود، منبع پرتو و آشکارساز

1. Reflectance
2. Transmission
3. Interactance
4. Full Transmittance Measuring Method
5. Half Transmittance Measuring Method
6. Bifurcated optical cable

7. Photo-Diode Array
8. StellarNet, Inc. Oldsmar, Florida, USA

طیف تیره (R_{dark}) و سپس قرار دادن دیسک مرجع و اندازه‌گیری طیف مرجع ($R_{reference}$) انجام می‌شود. با تعریف طیف تیره و مرجع، و سپس قرار دادن نمونه، نرم‌افزار اسپکترومتر طیف بازتابشی نسبی از هر نمونه را با استفاده از رابطه (۱) به دست می‌دهد.

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

که در آن: $R_{relative}$ طیف بازتابش نسبی نمونه، R_{sample} طیف بازتابشی نمونه، R_{dark} طیف تیره و $R_{reference}$ طیف مرجع می‌باشند.

بخشی از پرتوی تابیده شده از منبع نوری، پس از برخورد با نمونه، از پوست خرما عبور کرده و به داخل گوشت آن نفوذ می‌کند. پرتو نفوذ کرده توسط ترکیبات شیمیایی موجود جذب شده و یا دوباره از سطح نمونه خارج می‌شود که بخشی از آن به داخل پروپ فیبر نوری و در نهایت اسپکترومتر وارد می‌شود.

در وضعیت عبوری (شکل ۱-ب)، به دلیل بزرگ بودن هسته خرما در مقایسه با کل میوه از روش عبور نیمه برای به دست آوردن طیف عبوری خرما استفاده گردید. در این روش، پرتو منبع نوری پس از عبور از روزنه‌ای که به قطر ۵ میلی‌متر در محفظه نگهدارنده نمونه و فیبر ایجاد شده است، به نمونه برخورد می‌کند. بخشی از پرتو برخوردی به نمونه، به داخل گوشت میوه نفوذ کرده که مقداری از آن دارای این قابلیت است که از اطراف میوه خارج شود. مقداری از پرتو عبوری که تحت زاویه ۹۰ درجه نسبت به امتداد روزنه در حال ترک محصول است، وارد فیبر نوری و سپس اسپکترومتر می‌شود که به عنوان طیف عبوری نمونه ذخیره می‌گردد. همانند وضعیت بازتابشی، در ابتدای هر آزمایش و برای اندازه‌گیری طیف عبور نسبی ($T_{relative}$) نمونه‌ها، ابتدا طیف تیره (T_{dark}) و مرجع ($T_{reference}$) برای اسپکترومتر تعریف شد و سپس با استفاده از رابطه‌ای مشابه رابطه (۱)، طیف عبور نسبی هر نمونه به دست آمد.

در وضعیت تقابلی (شکل ۱-ج)، از منبع نوری اسپکترومتر برای تولید پرتو استفاده شد. برای این منظور، یک طرف فیبر نوری دو شاخه که در برگیرنده ۶ فیبر نوری بود به منبع نوری و طرف دیگر که شامل یک فیبر نوری می‌شد به اسپکترومتر متصل شدند. همانند دو وضعیت قبلی اندازه‌گیری، لازم است که در ابتدای هر آزمایش، طیف تقابلی تیره (I_{dark}) و مرجع ($I_{reference}$) برای اسپکترومتر تعریف شود تا به کمک رابطه مشابه با رابطه (۱)، طیف تقابلی نسبی ($I_{relative}$) از هر نمونه به دست آید. در تمامی اندازه‌گیری‌ها، فاصله فیبر نوری از سطح محفظه نگهدارنده نمونه ثابت و برابر ۲ میلی‌متر بود، به نحوی که از تماس مستقیم فیبر با نمونه جلوگیری شود.

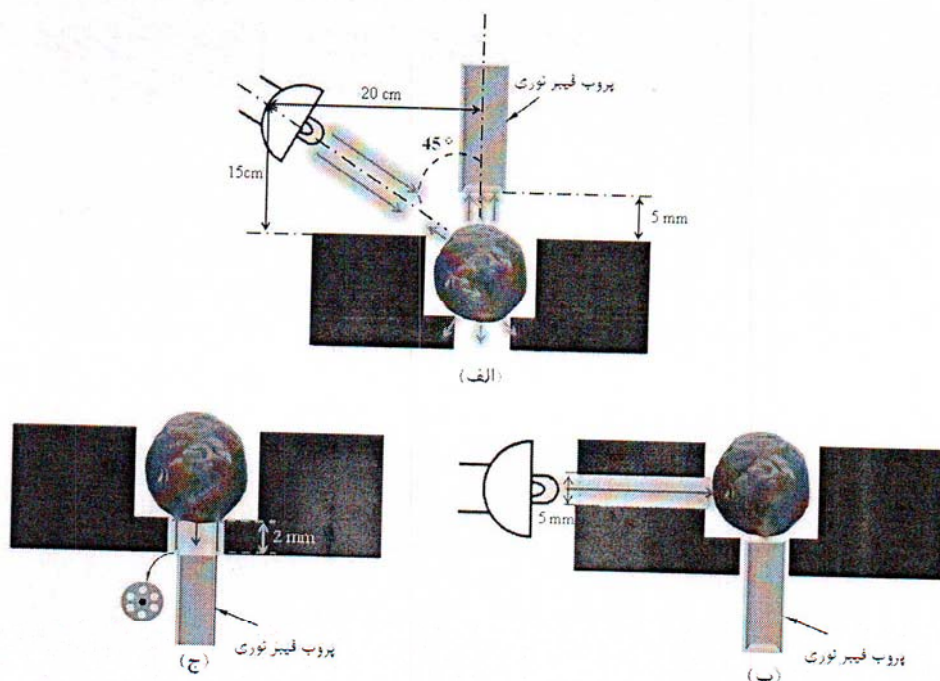
نانومتر به خوبی کار کند. آشکارساز این اسپکترومتر دارای وضوح ۱۰۲۴ پیکسل با ابعاد هر پیکسل ۲۵ در ۵۰۰ میکرومتر می‌باشد که می‌تواند طیفی با وضوح ۲/۵ نانومتر را ایجاد کند. منبع نوری اسپکترومتر (در صورت استفاده در وضعیت تقابلی) از جنس هالوژن تنگستن مدل SL1-CAL ساخت شرکت استلارنت است که دارای توان ۲۰ وات و قابلیت پخش پرتو در یک ناحیه وسیع از ناحیه مرئی تا امواج فروسرخ را دارد.

از یک کابل نوری دو شاخه مدل R400-7-VISNIR برای هدایت پرتو از نمونه به اسپکترومتر (در هر سه وضعیت) و از منبع نوری به نمونه (در وضعیت تقابلی) استفاده شد. در این کابل نوری، تعداد ۷ فیبر نوری با قطر ۴۰۰ میکرومتر به طور موازی با یکدیگر قرار گرفته‌اند، به طوری که ۶ فیبر وظیفه پرتو دهی (در وضعیت تقابلی) و یک فیبر وظیفه هدایت پرتوی برآمده از نمونه به اسپکترومتر را بر عهده داشتند.

تنظیمات اسپکترومتر به نحوی قرار داده شد که در هر اندازه‌گیری، تعداد ۱۰ اسکن متوالی از نمونه گرفته شده و سپس میانگین آن‌ها را به عنوان طیف نمونه در محل اندازه‌گیری، ثبت می‌شد. این کار برای افزایش دقت و کاهش نویز حرارتی در آشکارساز اسپکترومتر انجام گردید. زمان هر اسکن نیز ۲۴۰ میلی ثانیه می‌باشد.

شکل (۱)، طرحواره روش اندازه‌گیری طیف NIR خرما در وضعیت‌های بازتابشی (الف)، عبوری (ب) و تقابلی (ج) را نشان می‌دهد. در هر سه وضعیت، خرماها بر روی صفحه نگه‌دارنده طوری قرار می‌گرفتند که محور ساقه-غلاف گل به صورت افقی قرار گیرد. همانطور که در شکل (۱) نیز نشان داده شده است، در وضعیت‌های بازتابشی و عبوری از منابع نوری جداگانه که در حقیقت لامپ‌های هالوژنی ۵۰ وات می‌باشند، برای پرتو دهی به نمونه استفاده شد. این لامپ‌ها دارای صفحه شیشه‌ای محافظ در جلوی خود بودند تا از انتقال حرارت به نمونه تا آنجا که ممکن است جلوگیری شود. همچنین شدت نور آن‌ها به کمک یک دیمر قابل کنترل بود. این در حالیست که در وضعیت تقابلی برای پرتو دهی به نمونه از منبع نوری اسپکترومتر و مسیر فیبر نوری استفاده شد.

در وضعیت بازتابشی (شکل ۱-الف)، جهت قرارگیری منبع نور به نحوی است که راستای عمود بر لامپ با پروپ فیبر نوری زاویه ۴۵ درجه می‌سازد تا اندازه‌گیری پرتوهای پراکنش یافته از نمونه را ممکن سازد. در ابتدای هر آزمایش و برای اندازه‌گیری طیف بازتابش نسبی ($R_{relative}$) از هر نمونه نیاز است که طیف تیره و مرجع برای اسپکترومتر تعریف شود. این کار ابتدا با قرار دادن سرپوش استاندارد در انتهای فیبر و اندازه‌گیری



شکل ۱- طرحواره اندازه‌گیری طیف NIR خرما در وضعیت‌های (الف) بازتابشی، (ب) عبوری و (ج) تقابلی (طرحواره ترسیم شده بر اساس مقیاس نیست).

پس از جمع‌آوری طیف‌های جذبی خرما در هر سه وضعیت، از الگوریتم ساویتسکی-گولای^۱ برای برطرف کردن نویزهای به وجود آمده و همچنین یکنواخت کردن طیف‌ها استفاده گردید. سپس با استفاده از روش تصحیح پراکنش افزاینده^۲ (MSC) طیف‌های یکنواخت شده، پیش‌پردازش شدند. به طور کلی، از تکنیک‌های پیش‌پردازش، معمولاً برای حذف اطلاعات اضافی از طیف‌ها ناشی از منابع نامعلوم مانند ناهمواری‌های سطحی نمونه و تغییر فاصله نمونه با آشکارساز استفاده می‌شود (Lu, 2001). بخصوص، روش MSC تلاش می‌کند که اثرات پراکنش نور را با خطی‌سازی هر طیف به یک طیف ایده آل از نمونه که در عمل همان طیف میانگین می‌باشد، حذف کند.

پس از پیش‌پردازش طیف‌ها در هر سه وضعیت، از روش حداقل مربعات نسبی^۳ (PLS) برای توسعه مدل‌های پیشگوی مقدار رطوبت، استفاده شد. PLS یک روش مدلسازی است که در آن برای ساده‌سازی روابط بین متغیرهای مستقل X (مقدار جذب در طول موج‌های مختلف) و متغیر وابسته Y (مقدار رطوبت)، مقادیر متغیرهای مستقل X به تعداد اندکی از

به منظور افزایش دقت در هر سه وضعیت، اندازه‌گیری طیف مرجع پس از هر ۲۰ بار اندازه‌گیری طیف نمونه تکرار می‌شد. همچنین برای اینکه طیف به دست آمده حاوی اطلاعاتی از تمام قسمت‌های نمونه باشد، از هر نمونه دو طیف تحت زاویه ۱۸۰ درجه حول محور استوایی میوه گرفته شده و میانگین آن‌ها به عنوان طیف بازتابشی نمونه در نظر گرفته شد. بلافاصله بعد از جمع‌آوری طیف‌ها، هر نمونه خرما ابتدا بریده شده و هسته داخلی آن برداشته شد و سپس از باقیمانده آن برای اندازه‌گیری رطوبت استفاده گردید. روش اندازه‌گیری رطوبت خرما مبتنی بر استاندارد AOAC شامل خشک کردن نمونه در آون در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۷۲ ساعت و محاسبه درصد کاهش وزن بر مبنای وزن تر نمونه، بود (Elleuch et al., 2008; Keramat Jahromi et al., 2008).

تحلیل داده‌ها

از آنجا که رابطه بین طیف جذبی و میزان یک ترکیب شیمیایی یک رابطه خطی است (Williams & Norris, 2001)، کلیه طیف‌های بازتابشی، عبوری و تقابلی به طیف جذبی تبدیل شدند. این کار با گرفتن لگاریتم معکوس هر طیف انجام می‌گیرد.

1. Savitzky- Golay Algorithm
2. Multiplicative Scatter Correction
3. Partial Least Squares

یگانه^۳ (RMSECV) و انحراف پیشگوی باقیمانده^۴ (RPD) ارزیابی شدند. RPD که بهترین پارامتر در ارزیابی مدل‌های رگرسیون محسوب می‌شود با تقسیم انحراف استاندارد مقادیر مرجع بر میانگین مربعات خطای مدل (RMSECV) محاسبه می‌شود (Li et al., 2007; Williams & Norris, 2001). تعداد بهینه متغیرهای پنهانی در مدل‌های PLS با یافتن مینیمم منحنی RMSECV در برابر تعداد متغیرهای پنهان تعیین شدند. تمامی تحلیل‌های آماری در این تحقیق با استفاده از نرم افزار Unscrambler نسخه ۹/۷ که یک نرم‌افزار آماری برای رگرسیون چند متغیره می‌باشد، انجام شدند.

نتایج و بحث

جدول (۱)، مشخصات رطوبت خرماهای مضافتی استفاده شده برای تعیین وضعیت بهینه اندازه‌گیری NIR را نشان می‌دهد. با وجود تعداد نسبتاً کم نمونه‌های انتخاب شده (۱۰۰ عدد)، این نمونه‌ها به نحوی هستند که دارای یک دامنه قابل قبولی از میزان رطوبت (۲۰-۴۳/۳۱ درصد) و همچنین ضریب تغییرپذیری خوب ۱۸/۴۲٪ هستند.

3. Root Mean Square Error of Cross Validation
4. Residual Predictive Deviation

متغیرهای پنهانی^۱ (LV) تصویر می‌شوند. اطلاعات بیشتر در مورد روش PLS در منابع Williams & Norris, 2001 و Mireei et al., 2010b آورده شده است.

پس از مدلسازی به کمک روش PLS، اعتبار مدل‌های پیشگوی به دست آمده بررسی شدند. در این تحقیق به علت تعداد نسبتاً کم نمونه‌ها از روش اعتبارسنجی متقاطع یگانه^۲ برای اعتبارسنجی مدل‌های PLS استفاده شد. در روش اعتبارسنجی متقاطع یگانه، یک نمونه را از مجموعه خارج و از بقیه نمونه‌ها برای ساختن مدل کالیبراسیون استفاده می‌شود. سپس با استفاده از مدل، تک نمونه باقیمانده پیش‌بینی شده و میزان خطا محاسبه می‌شود. این عمل برای تمام نمونه‌های موجود در دسته کالیبراسیون انجام شده و در نهایت میانگین مربعات خطای کل نمونه‌ها به عنوان خطای مدل در نظر گرفته می‌شود (Williams & Norris, 2001). در نهایت، دقت مدل‌های پیشگو با استفاده از پارامترهای آماری همچون ضریب تبیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطا در اعتبارسنجی متقاطع

1. Latent Variables
2. Leave one-out Cross Validation

جدول ۱- مشخصات رطوبت نمونه‌های خرما مضافتی استفاده شده برای تعیین وضعیت بهینه اندازه‌گیری NIR

پارامتر	دسته داده	تعداد نمونه‌ها	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف استاندارد	ضریب تغییرپذیری (%)
مقدار رطوبت (%)	کالیبراسیون/اعتبارسنجی متقاطع یگانه	۱۰۰	۲۰/۰۰	۴۳/۳۱	۳۰/۶۸	۵/۶۵	۱۸/۴۲

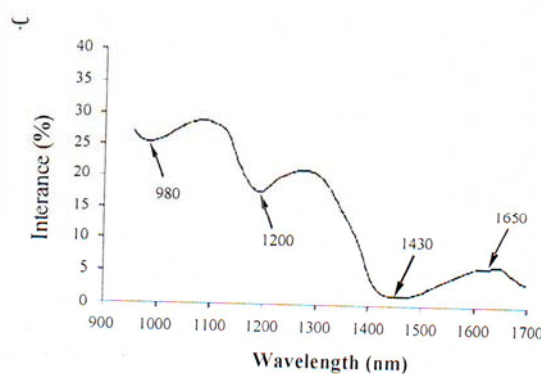
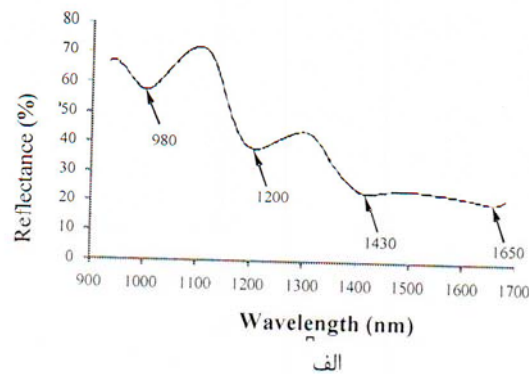
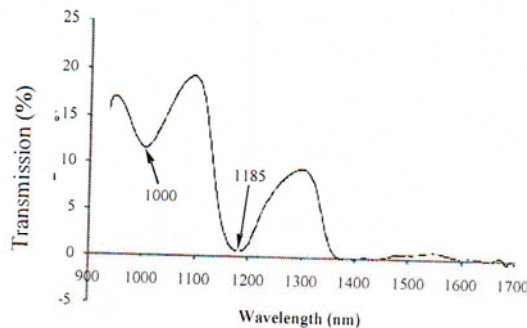
جذبی در حدود ۹۸۰ نانومتر است که نزدیک به دومین اورتون گروه پایه OH- و سومین اورتون گروه‌های پایه CH- و CH₂- می‌باشد. پیک جذبی در حدود ۹۸۰ نانومتر می‌تواند ناشی از جذب آب و کربوهیدرات‌های موجود در خرما باشد. Williams & Norris (2001)، یک باند جذب قوی آب در دامنه ۹۶۰ تا ۹۹۰ نانومتر را گزارش کرده‌اند. بنابراین، برای خرما با توجه به اینکه به طور متوسط ۳۱ درصد وزنی نمونه‌ها را در این مرحله آب تشکیل می‌دهد، وجود این پیک قابل انتظار می‌باشد.

پیک بعدی طیف‌های NIR در حدود ۱۲۰۰ نانومتر اتفاق افتاد. این پیک بسیار نزدیک به دومین اورتون گروه‌های پایه CH و CH₂- می‌باشد. این پیک جذبی می‌تواند ناشی از کربوهیدرات‌های موجود در خرما مانند انواع قندها باشد که از این جهت با پیک ۹۸۰ نانومتر شباهت دارد. اما این پیک تنها منحصر به انواع کربوهیدرات‌های موجود در خرماست و با جذب گروه پایه OH- همپوشانی ندارد. بنابراین، انتظار می‌رود که در مقایسه با پیک ۹۸۰ نانومتر بهتر بتواند در به دست آوردن قند

شکل (۲) طیف‌های یکنواخت شده به دست آمده از یک نمونه خرما را در وضعیت‌های بازتابشی (الف)، عبوری (ب) و تقابلی (ج) نشان می‌دهد. طیف‌های نشان داده شده میانگین دو طیف متفاوتی است که از دو قسمت مختلف نمونه جمع‌آوری شده‌اند. به دلیل اینکه میزان پرتو ورودی به اسپکترومتر در وضعیت بازتابشی نسبت به تقابلی و در تقابلی نسبت به عبوری، بالاتر بود، در طیف‌های به دست آمده در وضعیت بازتابشی، کمترین نویز و در وضعیت عبوری بیشترین نویز مشاهده شد. برای از بین بردن نویزهای به دست آمده، از الگوریتم ساویتسکی-گولای با بازه یکنواخت کردن ۳، ۵ و ۹ نقطه در طیف‌های به ترتیب بازتابشی، تقابلی و عبوری استفاده شد. از آنجا که طیف جذبی از منفی لگاریتم طیف بازتابشی، عبوری یا تقابلی به دست می‌آید، نقاط نشان داده شده در شکل (۲)، نشان‌دهنده پیک‌های جذبی در طیف جذبی مربوط می‌باشند. همان طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، طیف‌های به دست آمده در هر سه وضعیت، دارای یک پیک

طیف‌های بازتابشی و تقابلی (۹۸۰ و ۱۲۰۰ نانومتر) توسط Schaare & Fraser, 2000 نیز گزارش شده است.

خرما مفید باشد. جابه‌جایی اندک محل پیک‌های طیف عبوری (۱۰۰۰ و ۱۱۸۵ نانومتر) در مقایسه با پیک‌های مشابه در



شکل ۲- طیف‌های یکنواخت شده به دست آمده از یک نمونه خرما در وضعیت‌های (الف) بازتابشی، (ب) عبوری و (ج) تقابلی

(2003) نشان دادند که پیک جذبی ۱۴۳۰ نانومتر با وجود همپوشانی با آب، می‌تواند ناشی از قند موجود در سیب باشد. در نهایت پیک کوچک ۱۶۵۰ نانومتر در دو وضعیت بازتابشی و عبوری رخ داد که بسیار نزدیک به باند جذبی CH_2 - است که در طیف‌های ارائه شده می‌تواند ناشی از وجود کربوهیدرات‌های موجود در خرما باشد. در مرحله بعد، پس از پیش پردازش طیف‌ها با استفاده از روش MSC، از روش PLS برای ایجاد مدل کالیبراسیون NIR استفاده شد. در این روش، ابتدا یک تحلیل PLS با ۱۰ مؤلفه اصلی (PLS-PCs) بر روی ماتریس طیف NIR و مقدار رطوبت (برای هر سه وضعیت) انجام گرفت. با این ۱۰ مؤلفه اصلی، ۹۹/۹۹، ۹۹/۷۴ و ۹۹/۸۷ درصد واریانس طیف‌های NIR در وضعیت‌های به ترتیب بازتابشی، عبوری و تقابلی و ۹۳/۱۴، ۹۵/۱۵ و ۹۴/۷۰ درصد واریانس موجود در داده‌های مقدار رطوبت در وضعیت‌های به ترتیب بازتابشی، عبوری و تقابلی قابل توصیف بود. سپس، تعداد بهینه مؤلفه‌های اصلی و یا متغیرهای پنهانی (LV) با تعیین مینیمم نمودار RMSECV در برابر تعداد متغیرهای پنهانی تعیین شدند. این مینیمم در استفاده از ۵، ۷

همان طور که مشاهده می‌شود، در ادامه و بعد از طول موج ۱۴۰۰ نانومتر، طیف عبوری به سمت صفر میل می‌کند، این در حالی است که در طیف‌های بازتابشی و تقابلی، پیک‌های ۱۴۳۰ و ۱۶۵۰ نانومتر قابل رؤیت هستند. صفر شدن طیف عبوری بعد از ۱۴۰۰ نانومتر، می‌تواند دو دلیل اصلی داشته باشد. دلیل اول اینکه در ناحیه ۱۴۰۰ تا ۱۴۸۵ نانومتر یک باند جذبی آب بسیار قوی وجود دارد (Williams & Norris, 2001)، در نتیجه، با توجه به وجود آب در خرما، عبور پرتو در این ناحیه طول موجی دچار مشکل می‌شود. دلیل دوم کاهش قابلیت عبور پرتوهای NIR با افزایش طول موج آن‌ها به دلیل وجود رابطه معکوس بین انرژی یک پرتو و طول موج آن می‌باشد.

پیک ۱۴۳۰ نانومتر در دو وضعیت بازتابشی و تقابلی نیز بسیار نزدیک به اولین اورتون گروه‌های پایه OH- و باند ترکیبی OH+CH- می‌باشد. Williams & Norris (2001)، یک باند جذبی قوی آب در دامنه ۱۴۰۰ تا ۱۴۸۵ نانومتر گزارش کرده است که با توجه به وجود آب در خرما، وجود این پیک امری عادی است. اما این پیک همانند پیک ۹۸۰ نانومتر، به علت نزدیکی به باند جذبی گروه‌های CH- و CH_2 - می‌تواند ناشی از وجود کربوهیدرات‌های موجود در خرما نیز باشد. Park et al.

جدول (۲)، نتایج مدل‌های PLS برای تخمین رطوبت خرما و شکل (۳)، منحنی ضرایب رگرسیون را در هر سه وضعیت بازتابشی، عبوری و تقابلی نشان می‌دهند.

جدول ۲- نتایج مدل‌های PLS برای تخمین رطوبت خرما در سه وضعیت بازتابشی، عبوری و تقابلی.

وضعیت	کالیبراسیون			اعتبارسنجی متقاطع یگانه		
	متغیرهای پنهانی	R^2	RMSEC	R^2_{cv}	RMSECV	RPD
بازتابشی	۷	۰/۹۲۲	۱/۵۶	۰/۸۴۷	۲/۰۵	۲/۷۶
عبوری	۵	۰/۹۳۲	۱/۵۳	۰/۸۹۶	۱/۸۲	۳/۱۰
تقابلی	۷	۰/۹۴۲	۱/۴۴	۰/۹۲۲	۱/۵۷	۳/۶۰

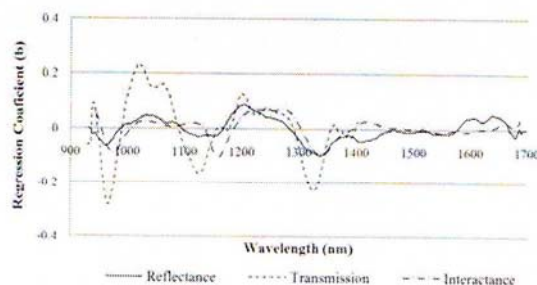
کالیبراسیون در طول موج ۱۳۵۰ نانومتر نیز می‌تواند ناشی از نزدیکی این طول موج به طول موج ۱۴۰۰ می‌باشد که شروع ناحیه جذب قوی آب است. همچنین مقدار ضرایب کالیبراسیون در وضعیت تقابلی در اطراف طول موج‌های ۹۸۰ و ۱۱۶۲ نانومتر بیشتر از وضعیت بازتابشی است.

منحنی ضرایب کالیبراسیون در مد عبوری (شکل ۳) نیز نشان می‌دهد که تقریباً تمامی طول موج‌ها در ناحیه ۱۴۰۰-۹۳۰ نانومتر برای تخمین میزان آب خرما از اهمیت برخوردارند. نکته قابل توجه، افزایش مقدار ضرایب کالیبراسیون در اطراف طول موج ۹۷۰ نانومتر است طوری که منحنی در این طول موج دارای مینیمم تیزی می‌شود. همان طور که گفته شد، طول موج ۹۷۰ نانومتر به خاطر قرارگیری دومین اورتون گروه پایه -OH، اهمیت خاصی در تخمین رطوبت دارد که این امر به وضوح در شکل (۳) مشاهده می‌شود. اهمیت بیشتر طول موج ۹۷۰ نانومتر در منحنی ضرایب کالیبراسیون در وضعیت عبوری نسبت به دو وضعیت بازتابشی و تقابلی را می‌توان ناشی از حذف طول موج‌های بالاتر از ۱۴۰۰ نانومتر در طیف عبوری و نبود پیک‌های جذب آب بیشتر دانست. به طور کلی، منحنی ضرایب کالیبراسیون در وضعیت عبوری از نقطه نظر اهمیت طول موج‌های قرار گرفته در دامنه‌های ۱۱۰۰-۱۱۵۰، ۱۰۰۰-۱۱۰۰، ۱۳۰۰-۱۳۵۰ و ۱۲۰۰-۱۳۰۰ نانومتر شبیه به دو وضعیت دیگر می‌باشد.

شکل (۴)، مقادیر رطوبت به دست آمده توسط مدل‌های PLS در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع در هر دو مرحله کالیبراسیون و اعتبارسنجی متقاطع یگانه را در وضعیت‌های بازتابشی (الف)، عبوری (ب) و تقابلی (ج) نشان می‌دهند.

همان طور که در جدول (۲) و شکل (۴-ج) مشاهده می‌شود، مدل PLS به دست آمده در وضعیت تقابلی منجر به بهترین نتایج در هر دو مرحله کالیبراسیون ($R^2=0/942$) و

و ۷ متغیر پنهانی برای وضعیت‌های به ترتیب بازتابشی، عبوری و تقابلی به دست آمد. لذا از این تعداد متغیر پنهانی برای مدل‌سازی‌های PLS مربوط به هر وضعیت استفاده شد.



شکل ۳- منحنی ضرایب کالیبراسیون (b) در مدل تخمین میزان رطوبت خرما با استفاده از مد تقابلی

شکل (۲) نشان می‌دهد که در دو وضعیت بازتابشی و تقابلی، روند کلی منحنی کالیبراسیون شبیه به یکدیگر می‌باشد. در این دو وضعیت، اهمیت ناحیه ۱۵۰۰-۹۳۰ نانومتر در پیش‌بینی میزان رطوبت بیشتر از ناحیه ۱۷۰۰-۱۵۰۰ نانومتر است، هر چند ضرایب کالیبراسیون در وضعیت بازتابشی در ناحیه ۱۷۰۰-۱۶۰۰ اندکی بیشتر از وضعیت تقابلی است (به دلیل وجود نویز در اسپکترومتر، ۳۰ نانومتر اول حذف شدند). در این دو وضعیت، طول موج‌های ۹۷۰، ۱۲۰۰ و ۱۳۵۰ نانومتر از اهمیت خاصی در مدل کالیبراسیون برخوردارند، زیرا ضرایب کالیبراسیون مدل در این طول موج‌ها نسبت به دیگر طول موج‌ها بیشتر است. افزایش مقدار ضرایب کالیبراسیون در طول موج ۹۷۰ نانومتر می‌تواند ناشی از باند جذب قوی آب در ناحیه ۹۹۰-۹۶۰ نانومتر باشد که در قسمت قبل به آن اشاره شد. اما طول موج ۱۲۰۰ نانومتر، بیشتر مربوط به میزان قند خرما می‌شود. افزایش مقدار ضرایب کالیبراسیون در این دامنه را می‌توان ناشی از آن دانست که میزان آب و قند در یک محصول فرازگرا مانند خرما، همبستگی نسبتاً بالایی دارند. بنابراین در عمل، نقش طول موج‌های موجود در ناحیه ۱۲۸۰-۱۱۷۰ نانومتر در تخمین میزان آب را می‌توان در نقش آن‌ها در تخمین میزان قند وابسته به آب در خرما دانست. افزایش ضریب

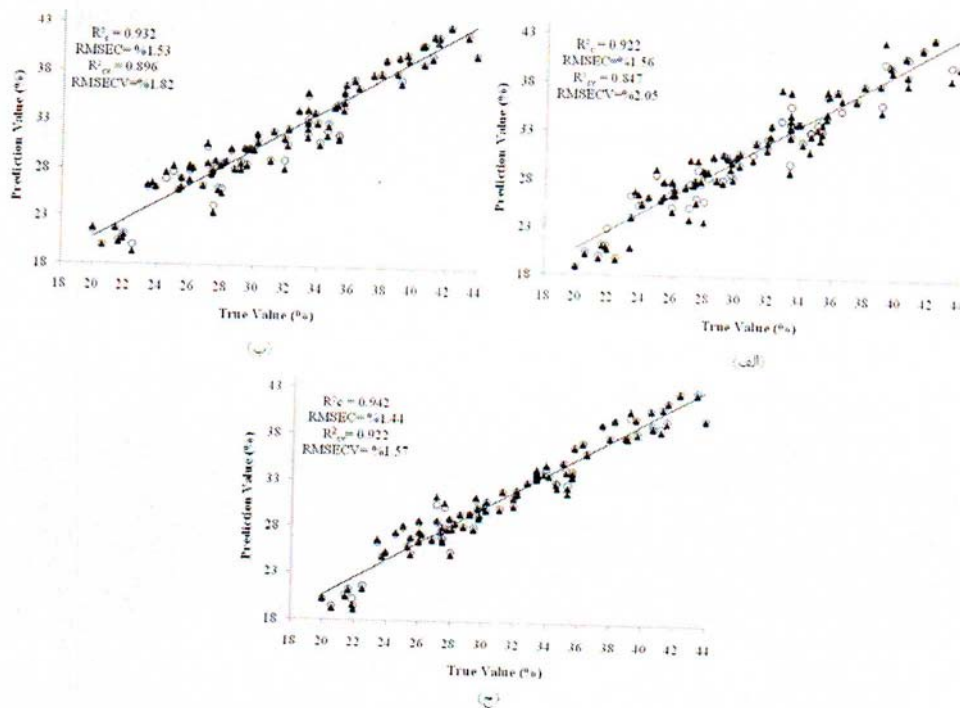
بر روی فیبر نوری قرار می‌گرفتند. در نتیجه، اثر تغییر در اندازه خرماها در مقایسه با دو وضعیت دیگر کمتر بوده است.

ب- به دلیل فاصله کمتر پروب با نمونه در مقایسه با وضعیت بازتابشی اثر ناهمواری‌های سطحی نمونه نیز کمتر می‌شود. همان‌طور که گفته شد، نمونه‌های استفاده شده، در مرحله آخر رسیدگی خود (مرحله خرما) به سر می‌بردند که با از دست دادن بخش زیادی از رطوبت خود، پوست میوه دچار چروکیدگی و ناهمواری زیادی می‌شود. کاهش فاصله پروب با نمونه می‌تواند اثر چروکیدگی‌های سطحی را کمتر کند.

با این حال، ایراد این روش این است که به دلیل فاصله کم پروب و نمونه و همچنین کاهش سطح زیر پوشش پرتودهی و اندازه‌گیری در مقایسه با دو وضعیت قبلی، طیف به دست آمده بیشتر حاوی اطلاعاتی نقطه‌ای از نمونه می‌باشد. همچنین استفاده از این روش در کاربردهای برخط به سختی انجام می‌شود.

$R^2_{cv}=0.922$ و $RMSEC=0.144$ (اعتبارسنجی برای تخمین مقدار رطوبت خرماهای مضافتی گردید. نتایج بهتر به دست آمده در این وضعیت را می‌توان ناشی از دو عامل زیر دانست:

الف - با وجود استفاده از پیش پردازش MSC برای حذف اثر عوامل مزاحم مانند فاصله نمونه با فیبر و غیره در هر سه وضعیت اندازه‌گیری، طیف‌های به دست آمده از وضعیت تقابلی، کمتر از دو وضعیت دیگر تحت تأثیر این عوامل مزاحم قرار می‌گیرند. در وضعیت بازتابشی به دلیل قرارگیری فیبر بر روی نمونه، هرگونه تغییر در اندازه نمونه باعث تغییر در فاصله نمونه با فیبر و در نتیجه طیف به دست آمده می‌شد. همچنین در وضعیت عبوری، به دلیل اینکه پرتویی که به پروب می‌رسد از خود نمونه می‌گذرد، طیف حاصل بیشتر تحت تأثیر اندازه نمونه قرار می‌گیرد. این در حالی است که در وضعیت تقابلی نمونه‌ها



شکل ۴- مقادیر رطوبت بدست آمده توسط مدل‌های PLS در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع در هر دو مرحله کالیبراسیون (○) و اعتبارسنجی متقاطع یگانه (▲) در وضعیت‌های الف) بازتابشی، ب) عبوری و ج) تقابلی.

روی طیف‌های به دست آمده در مقایسه با وضعیت بازتابشی کمتر می‌باشد. با این حال، با عبور بخشی از پرتو از نمونه، اثر تغییرات اندازه بر طیف عبوری بیشتر از طیف تقابلی باشد. عیب دیگر این روش این است که با وجود استفاده از وضعیت عبور نیمه و کم شدن اثر هسته، همچنان انتظار می‌رود که طیف عبوری، علاوه بر گوشت میوه، حاوی اطلاعاتی از هسته خرما نیز

پس از وضعیت تقابلی، وضعیت عبوری نتایج بهتری را در هر دو مرحله کالیبراسیون ($R^2_{cv}=0.932$ و $RMSEC=0.153$) و اعتبارسنجی ($R^2_{cv}=0.896$ ، $RMSECV=0.182$) از خود نشان داد. در این قسمت به دلیل قرارگیری نمونه‌ها بر روی فیبر و همچنین فاصله کم پروب با نمونه‌ها، اثرات ناشی از تغییرات شکل و چروکیدگی‌های سطحی

وضعیت دیگر توسط Schaare & Fraser (2000) در بررسی خواص درونی کیوی نیز گزارش شده است.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که در مقایسه سه وضعیت بازتابشی، عبوری و تقابلی در تخمین غیرمخرب مقدار رطوبت خرماهای مضافتی با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی NIR، وضعیت تقابلی بهترین حالت می‌باشد. توانایی مدل PLS به دست آمده در وضعیت تقابلی به حدی بود که می‌توانست مقدار رطوبت خرما مضافتی را با یک خطای RMSECV به ترتیب برابر ۱/۴ درصد ($R^2_{cv} = 0.977$) و RPD قابل قبول ۳/۶۰ پیش‌بینی کند. تأثیر کمتر عوامل مزاحم مانند تغییر در فاصله نمونه با فیبر و همچنین اثر ناهمواری‌های سطحی بر روی پوست خرما در وضعیت تقابلی را می‌توان از جمله عوامل مؤثر در برتری این وضعیت نسبت به دو وضعیت دیگر دانست.

REFERENCES

- Ashrafjehani A. (2002). *Date fruit, The fruit of life*. Iran. Agricultural Sciences Publication. (in Farsi)
- Association of Official Agricultural Chemists. (1998). *Official Methods of Analysis*. A.O.A.C. 16th ed. Published by A.O.A.C. Washington, D.C. (U.S.A).
- Elleuch M., Besbes S., Roiseux O., Blecker C., Deroanne C., Drira N. & Attia H. (2008). Date flesh: Chemical composition and characteristics of the dietary fibre. *Journal of Food Chemistry*, 111, 676-682.
- FAOSTAT (2007). *Statistical Year Book of FAO*. Available in: <http://faostat.fao.org>.
- Kavdir I., Buyukan M. B., Lu R., Kocabiyik H., Seker M. (2011). Prediction of olive quality using FT-NIR spectroscopy in reflectance and transmittance modes. *Biosystems Engineering*, 103, 304-312.
- Keramat Jahromi M., Jafari A., Rafiee Sh., Mirasheh R. & Mohtasebi S. S. (2008). Changes in physical properties of date fruit (cv. Shahani) during three edible stages of ripening. *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science*, 3 (1), 132-136.
- Li X., He Y., Wu C. & Sun D. (2007). Nondestructive measurement and fingerprint analysis of soluble solid content of tea soft drink based on Vis/NIR spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 82, 316-323.
- Lu R. (2001). Predicting Firmness and sugar content of sweet cherries using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Transactions of the ASAE*, 44(5), 1265-1271.
- Mireei S. A., Mohtasebi S. S., Massudi R., Rafiee S., Arabanian A. S. & Berardinelli A. (2010a). Non-destructive Measurement of Moisture and Soluble Solids Content of Mazafati Date Fruit by NIR Spectroscopy. *Australian Journal of Crop Science*, 4 (3), 175-179.
- Mireei S. A., Mohtasebi S. S., Massudi R., Rafiee S., Arabanian A. S. (2010b). Using FT-NIR Spectroscopy in Nondestructive Maturity Determination of Shahani Date Fruits. *Iranian Journal of Biosystems Engineering*, 41(2), 113-120. (in Farsi)
- Nicolaï 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 Biology and Technology*, 46, 99-118.
- Noh S. H. & Choui K. H. (2006). Nondestructive Quality Evaluation Technology for Fruits and Vegetables. *International Seminar on Enhancing Export Competitiveness of Asian Fruits*.
- Park B., Abbott J. A., Lee K. J., Choi C. H. & Choi K. H. (2003). Near-infrared diffused reflectance for quantitative and qualitative measurement of soluble solids and firmness of Delicious and Gala apples. *Transactions of the ASAE*, 46 (6), 1721-1731.
- Schaare P. N. & Fraser D. G. (2000). Comparison of Reflectance, Interactance and Transmission Modes of Visible-Near Infrared Spectroscopy for Measuring Internal Properties of Kiwifruit. *Postharvest Biology and Technology*, 20, 175-184.
- Schmilovitch Z., Hoffman A., Egozi H., Ben-Zvi R., Bernstein Z. & Alchanatis V. (1999). Maturity determination of fresh dates by near infrared spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 86-90.
- Williams P. C. & Norris K. (2001). *Near-Infrared technology in the Agricultural and Food industry*. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, Inc.

باشد که برای ما نامطلوب است. همچنین به دلیل اینکه پرتو عبوری از میوه، دو بار از طرف‌های مختلف و با پوست متفاوت عبور می‌کند، این وضعیت بیشتر آن را تحت تأثیر ویژگی‌های شیمیایی پوست قرار می‌دهد.

وضعیت بازتابشی در مقایسه با دو وضعیت دیگر نتایج ضعیف‌تری را در هر دو مرحله کالیبراسیون ($R^2_{cv} = 0.922$) و ($RMSEC = 1.156$) و اعتبارسنجی ($R^2_{cv} = 0.847$) و ($RMSECV = 2.105$) از خود نشان داد. در این وضعیت چروک‌ها و ناهمواری‌های سطحی پوست خرما باعث می‌شدند که پرتوی بازتابیده و پراکنش یافته از نمونه، در هنگام خروج مسیرهای متفاوتی را طی کنند که این امر خود موجب تغییر در طیف به دست آمده از هر نمونه می‌شد. همچنین، به دلیل متفاوت بودن نمونه‌های خرما از نظر اندازه و شکل، فاصله فیبر نوری از نمونه‌ها تغییر می‌کرد که این تغییر روی طیف به دست آمده تأثیر می‌گذاشت. برتری وضعیت تقابلی نسبت به دو

