آنالیز چندمتغیره طیف‌های Vis/NIR بازتابی بر پایه تبدیل موجک برای تشخیص غیرمخرب و همزمان رنگ و pH پرتقال

بهاره جمشیدی[1]، سعید مینایی[2]، عزالدین مهاجرانی[3]، حسن قاسمیان[4]

1- دانشجوی دکتری مکانیک ماشین‌های کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

2- دانشیار دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس

3- دانشیار پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی

4- استاد دانشکده برق و کامپیوتر، دانشگاه تربیت مدرس

آدرس پست الکترونیکی مکاتبه کننده jamshidi.bahareh@gmail.com

چکیده

اسپکتروسکوپی مرئی/ فرو سرخ نزدیک (Vis/NIR) یکی از پرکاربردترین روش‌های غیر مخرب به ویژه در صنعت غذایی و کشاورزی است که به منظور آنالیز و ارزیابی کیفی محصولات ، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. پیشرفت‌های اخیر در علم کامپیوتر، ریاضی و روش های آماری، محبوبیت این روش و تلاش برای هر چه توانمندتر شدن آن در کاربردهای کنترل فرایند on-line را دو چندان نموده است. در این پژوهش، امکان تشخیص غیر مخرب بعضی پارامترهای کیفی مهم پرتقال شامل رنگ (پارامتر ظاهری) و pH (پارامتر درونی) به طور همزمان با اسپکتروسکوپی Vis/NIR و مدل‌سازی چندمتغیره حداقل مربعات جزئی (PLS2) بر پایه پیش پردازش تبدیل موجک (WT) که یک روش ریاضی نسبتاً جدید و بسیار سودمند در کاربردهای پردازش سیگنال است، مورد ارزیابی قرار گرفت . به منظور حذف اثرات جمعی و افزاینده طیفی نیز از روش های تصحیح پخش افزاینده (MSC) و متغیر نرمال استاندارد (SNV) استفاده شد. نتایج نشان داد که مدل های واسنجی تدوین‌شده به خوبی قادر به تشخیص و پیشگویی همزمان شاخص رنگ (CI) و pH بر اساس طیف های بازتابی Vis/NIR پرتقال و پیش‌پردازش تبدیل موجک هستند . ارزیابی مدل ها همچنین نشان داد که مدل تدوین شده با طیف های نرمالیزه‌شده به روش MSC نسبت به مد ل تدوین‌شده با طیف های نرمالیزه‌شده به روش SNV برای پیشگویی همزمان این پارامترها از دقت بیشتری برخوردار است. به گونه‌ای که بهترین مدل، توانایی پیشگویی CI و pH را به ترتیب با ضریب‌های همبستگی (r_p) 0/952 و 0/903 و خطاهای پیشگویی (RMSEP) 0/486 و 0/145 دارد.

کلمات کلیدی: آنالیز چندمتغیره، اسپکتروسکوپی Vis/NIR، پرتقال، تبدیل موجک، غیر مخرب

مقدمه

در سال‌های اخیر کاربرد روش‌های غیر مخرب به منظور سنجش و ارزیابی کیفی محصولات کشاورزی و مواد غذایی به دلیل سریع‌بودن، قابلیت بکارگیری در سیستم های کنترل فرایند و عدم آسیب‌رسانی به نمونه، بسیار مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است.

اسپکتروسکوپی فرو سرخ نزدیک (NIR) یکی از پرکاربردترین این روش‌ها در آنالیزهای غذایی (به ویژه به منظور ارزیابی کیفیت درونی میوه ها و سبزی‌ها) و مبتنی بر پایه اصول اپتیکی است که توانایی نمایش جزئیات ترکیبی و غذایی مواد و اندازه گیری ترکیبات مواد بیولوژیکی را دارد . لکنون از این روش برای تعیین غیر مخرب برخی ویژگی‌های کیفی درونی میوه ها و سبزی ها استفاده شده است [Blakey *et al.*, 2009; Cayuela, 2008; Flores *et al.*, 2009; Jamshidi *et al.*, 2012; Penchaiya *et al.*, 2009; Subedi & Walsh, 2011].

با این حال، کلوبرد روش مذکور در تعیین ویژگی های درونی میوه هایی که دارای سطح ناصاف و پوست ضخیم هستند مانند مرکبات به مراتب سخت تر، پیچیده‌تر و نیازمند پژوهش های بیشتر است [جمشیدی و همکاران، 1389؛ Jamshidi *et al.*, 2011]. ضمن این‌که، پیشرفت‌های اخیر در علم کامپیوتر، ریاضی و روش های آماری، محبوبیت اسپکتروسکوپی NIR و تلاش برای هر چه توانمندتر شدن آن در کاربردهای کنترل فرایند on-line را دو چندان نموده است.

در این پژوهش، امکان تشخیص غیر مخرب بعضی پارامتره ای کیفی مهم پرتقال شامل رنگ (پارامتر ظاهری) و pH (پارامتر درونی) به طور همزمان با اسپکتروسکوپی Vis/NIR و مدل‌سازی چندمتغیره حداقل مربعات جزئی (PLS2) بر پایه پیش پردازش تبدیل موجک (WT) که یک روش ریاضی نسبتاً جدید و بسیار سودمند در کاربردهای پردازش سیگنال است، مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روشها

آزمون‌های اسپکتروسکوپی به منظور جمع آوری طیف های Vis/NIR بازتابی تعداد 150 عدد پرتقال والنسیا (دارای رنگ یکنواخت و میانگین pH 3/6) در محدوده طیفی 450-1000nm با چیدمان اسپکتروسکوپی طراحی‌شده توسط جمشیدی و همکاران (2012) انجام شدند. سپس هر نمونه پرتقال با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج مبتنی بر فضای سه‌بعدی رنگ (L^*، a^* و b^* هانتر)، رنگ‌سنجی و شاخص رنگ (CI) آن با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (Jiménez-Cuesta *et al.*, 1981):

$$CI=1000 \times a^*/(L^* \times b^*)$$

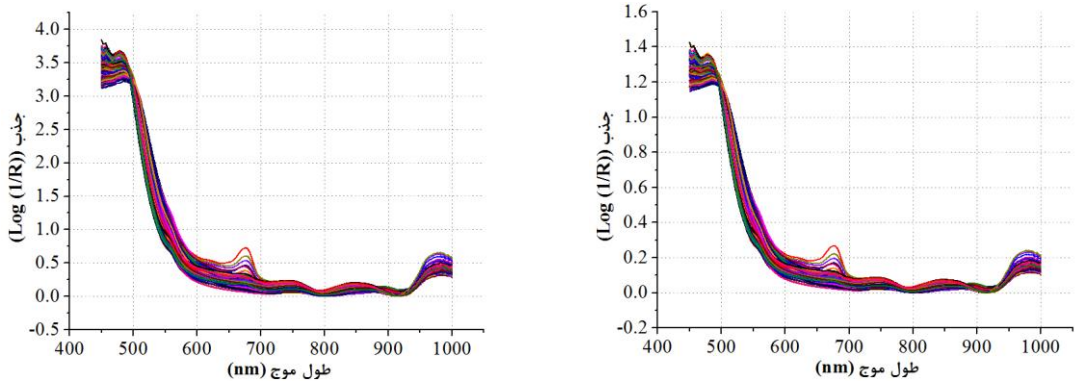
اندازه‌گیری pH نمونه‌ها نیز (پس از آب‌گیری) با استفاده از دستگاه pH متر انجام شد.

داده‌های طیفی به‌دست‌آمده از اسپکتروسکوپی Vis/NIR، افزون بر اطلاعات ظاهری و درونی نمونه شامل اطلاعات ناخواسته پس‌زمینه و نویزها نیز هستند. از این رو، برای دستیابی به مدل های واسنجی پایدار، دقیق و قابل اعتماد نیاز به پیش پردازش داده های طیفی پیش از تدوین مدل های چندمتغیره است. برای این منظور، روش های پیش‌پردازش بسیاری بر پایه شیوه های ریاضی و آماری گسترش یافته و یا در حال توسعه اند که هر کدام برای هدف ویژه‌ای مورد استفاده قرار می گیرند. در این پژوهش، ابتدا طیف های بازتابی به طیف های جذبی (log 1/R) برای ایجاد یک رابطه خطی بین طیف و غلظت های مولکولی نمونه تبدیل و تفسیر شدند. سپس به منظور هموارسازی طیف ها، با استفاده از تبدیل موج ک (WT) نوع دابیچی 3 (db3)، طیف‌ها به مولفه‌های فرکانسی تجزیه شدند و پس ا ز حذف درصدی از جزئیات فرکانس بالا، تبدیل موجک وارون اجرا شد. در این مرحله همچنین، برای حذف اثرات جمعی و افزاینده طیفی ناشی از پخش غیر یکنواخت نور از نقاط مختلف نمونه، طول مسیر نوری، اندازهٔ نمونه و غیره از دو روش تصحیح پخش افزاینده (MSC) و متغیر نرمال استاندارد (SNV) استفاده شد [Cen & He, 2007; Nicolaï *et al.*, 2007]. در ادامه، مدل های واسنجی چندمتغیره PLS2 بر

پایه طیف های پیش پردازش‌شده با روش های WT+MSC و WT+SNV، و اندازه‌گیری‌های مرجع به منظور پیشگویی همزمان شاخص رنگ (CI) و pH نمونه‌ها تدوین شدند. در این مرحله پس از حذف داده‌های پرت، 75٪ نمونه‌ها برای تدوین مدل واسنجی و باقیمانده برای بررسی توانایی مدل در پیشگویی پارامترهای موردنظر استفاده شدند. برای این منظور، تعداد 15 متغیر نهان (LV) بررسی شد. ارزیابی مدل های تدوین شده بر اساس مقدار ضریب‌های همبستگی واسنجی و پیشگویی (r_c , r_p)، و ریشه میانگین مربعات خطای واسنجی و پیشگویی (RMSEC, RMSEP) انجام و تعداد بهینه LVs بر اساس داشتن کمترین میزان RMSEP مشخص شد.

نتایج و بحث

شکل 1 (الف و ب) طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌های پرتقال را که با روش‌های WT+MSC و WT+SNV پیش‌پردازش شده‌اند، نشان می‌دهد.



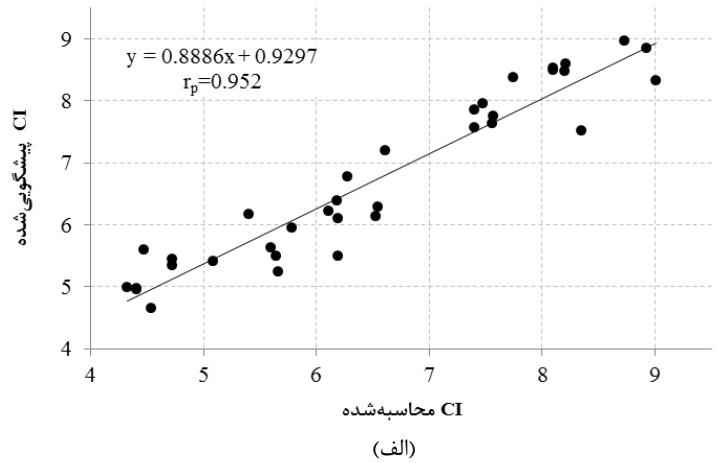
شکل 1- طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌ها، پیش‌پردازش‌شده با روش‌های WT+MSC (الف) و WT+SNV (ب)

طیف‌ها که دارای پیک های جذبی ناشی از جذب پیگمنت ها (در ناحیه مرئی) و اورتون های کششی پیوندهای مولکولی O-H، C-H یا N-H (به ویژه در ناحیه NIR) بودند [Jamshidi *et al.*, 2012]، پس از هموارسازی با روش WT، به کمک روش های MSC و SNV به یکدیگر نزدیک تر و تفاوت‌های آنها در محل پیک های جذبی نمایان‌تر شدند. جدول 1 نتایج واسنجی و پیشگویی مدل های PLS2 تدوین‌شده بر پایه پیش پردازش‌های WT+MSC و WT+SNV را برای پیشگویی همزمان پارامترهای CI و pH نمونه‌ها نشان می‌دهد.

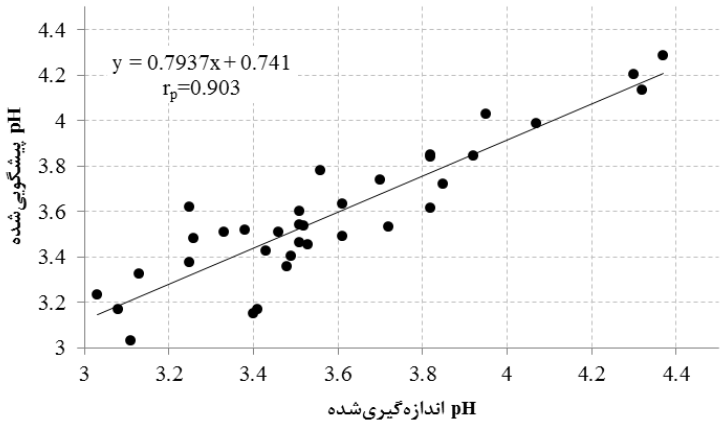
جدول 1- نتایج واسنجی و پیشگویی مدل‌های PLS2 تدوین‌شده برای پیشگویی پارامترهای CI و pH نمونه‌ها

ویژگی	پیش‌پردازش	تعداد LV	RMSEC	r_c	RMSEP	r_p
CI	WT+MSC	13	0/418	0/962	0/486	0/952
	WT+SNV	13	0/421	0/962	0/490	0/952
pH	WT+MSC	13	0/155	0/889	0/145	0/903
	WT+SNV	13	0/158	0/883	0/155	0/889

نتایج پیشگویی نشان داد که مدل های تدوین‌شده به خوبی قادر به تشخیص و پیشگویی همزمان شاخص رنگ (CI) و pH بر اساس طیف های بازتابی Vis/NIR پرتقال و پیش پردازش تبدیل موجک هستند . ارزیابی مدل‌ها همچنین نشان داد که مدل تدوین شده با طیف های نرمالیزه‌شده به روش MSC نسبت به مدل تدوین شده با طیف‌های نرمالیزه‌شده به روش SNV برای پیشگویی همزمان این پارامترها از دقت بیشتری برخوردار است . به گونه‌ای که بهترین مدل، توانایی پیشگویی CI و pH را به ترتیب با ضریب‌های همبستگی (r_p) 0/952 و 0/903 و خطاهای پیشگویی (RMSEP) 0/486 و 0/145 دارد. شکل 2 (الف و ب) مقدارهای اندازه گیری‌شده این پارامترها را در مقابل مقدارهای پیشگویی‌شده آنها با بهترین مدل تدوین‌شده نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل 2- مقدارهای مرجع در مقابل مقدارهای پیشگویی‌شده CI (الف) و pH (ب) نمونه‌ها با بهترین مدل تدوین‌شده

از سوی دیگر، نتایج به دست‌آمده در این پژوهش برای پیشگویی pH نمونه‌های پرتقال (همزمان با پیشگویی CI) بسیار بهتر از نتایج گزارش شده برای پیشگویی pH (به تنهایی) توسط کایوئلا (2008) در مد بازتابی و محدوده طیفی 580-1850nm برای پرتقال والنسیا (r^2_c=0/441، RMSEP=0/490) بود. همچنین، مدل‌های پیشگوی

همزمان CI و pH پرتقال‌ها در این پژوهش نتایج پیشگویی بهتری برای شاخص رنگ (CI) نمونه‌ها نسبت به نتایج گزارش‌شده توسط کایوئلا و ویلند (2010) برای پیشگویی CI پرتقال‌ها (به تنهایی) در مد بازتابی و محدوده طیفی 500-2300nm (r_c=0/9، RMSEP=2/65) نشان دادند. با این حال، به دلیل متفاوت‌بودن محدوده‌های طیفی، نوع اسپکترومترها، و روش‌های پیش‌پردازش مقایسه نتایج پیشنهاد نمی‌شود.

به این ترتیب، از اسپکتروسکوپی Vis/NIR بازتابی و آنالیزهای چندمتغیره مبتنی بر پیش پردازش تبدیل موجک می‌توان به خوبی برای پیشگویی همزمان شاخص رنگ CI (پارامتر ظاهری) و pH (پارامتر درونی) پرتقال‌ها استفاده کرد.

منابع

- جمشیدی، ب.، مینایی، س.، مهاجرانی، ع.، قاسمیان، حسن. و افخمی‌اردکانی، ه. (1389) بررسی طیف بازتاب مرکبات برای شناسایی غیر مخرب ترکیبات شیمیایی درونی با اسپکتروسکوپی Vis/NIR. سومین کنفرانس مهندسی فوتونیک ایران. 21-19 بهمن. مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی. ماهان. کرمان.

- Blakey, R. J., Bower, J. P. and Bertling, I. (2009) Influence of water and ABA supply on the ripening pattern of avocado (*Persea americana* Mill.) fruit and the prediction of water content using near infrared spectroscopy. Postharvest Biol. Technol. 53, 72-76.
- Cayuela, J. A. (2008) VIS/NIR soluble solids prediction in intact oranges (*Citrus sinensis L.*) cv. Valencia Late by reflectance. Postharvest Biol. Technol. 47, 75-80.
- Cayuela, J. A. and Weiland, C. (2010) Intact orange quality prediction with two portable NIR spectrometers. Postharvest Biol. Technol. 58(2), 113-120.
- Cen, H. and He, Y. (2007) Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. Trends Food Sci. Technol. 18, 72-83.
- Flores, K., Sánchez, M., Pérez-Marín, D., Guerrero, J. and Garrido-Varo, A. (2009) Feasibility in NIRS instruments for predicting internal quality in intact tomato. J. Food Eng. 91, 311-318.
- Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E. and Ghassemian, H. (2011) Analysis of citrus peel for non-destructive determination of fruit composition by reflectance Vis/NIR spectroscopy. XXXIV CIOSTA CIGR V Conference on Efficient and Safe Production Processes in Sustainable Agriculture and Forestry. June 29 - July 1. Vienna. Austria.
- Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E. and Ghassemian, H. (2012) Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of valencia oranges. Comput. Electron. Agric. 85, 64-69.
- Jiménez-Cuesta, M., Cuquerella, J. and Martínez-Javega, J. M. (1981) Determination of a color index for citrus degreening. Proc. Int. Soc. Citriculture. 2, 750-753.
- Nicolaï, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I. and Lammertyn, J. (2007) Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. Postharvest Biol. Technol. 46, 99-118.
- Penchaiya, P., Bobelyn, E., Verlinden, B. E., Nicolaï, B. M. and Saeys, W. (2009) Non-destructive measurement of firmness and soluble solids content in bell pepper using NIR spectroscopy. J. Food Eng. 94, 267-273.

- Subedi, P. P. and Walsh, K. B. (2011) Assessment of sugar and starch in intact banana and mango fruit by SWNIR spectroscopy. Postharvest Biol. Technol. 62(3), 238-245.