

استفاده از تکنیک غیرمخرب طیف سنجی FT-NIR در تعیین میزان رسیدگی خرماهای شاهانی

سید احمد میرهای^{۱*}، سید سعید محتسبی^۲، رضا مسعودی^۳، شاهین رفیعی^۴ و آتوسا سادات عربانیان^۵^۱ دانشجوی دکتری، ^۲ استاد و ^۳ دانشیار دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران^۴ دانشیار و ^۵ دانشجوی دکتری پژوهشکده لیزر، دانشگاه شهید بهشتی

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۷/۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۸۹/۴/۲۲)

چکیده

در این تحقیق، پتانسیل تکنیک غیرمخرب طیف سنجی FT-NIR در تعیین میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرماهای شاهانی مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف FT-NIR خرماها با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر FT-NIR در وضعیت انعکاسی و در محدوده طول موجی ۱۲۰۰۰-۴۰۰۰ سانتیمتر معکوس (۸۰۰-۲۵۰۰ نانومتر) به دست آمد. از سه روش متفاوت پیش پردازش (تصحیح پراکنش افزایشده، مشتق اول و مشتق دوم) برای حذف اطلاعات اضافی از طیفها استفاده شد و اثر آنها در توانایی پیشگویی مدل، مورد مقایسه قرار گرفت. بهترین مدل‌های به دست آمده از روش حداقل مربعات نسبی (PLS)، میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرماها را با ضرایب تبیین به ترتیب برابر ۰/۹۷۷ و ۰/۹۷۳ و ریشه میانگین مربعات خطای کمتر از ۱/۴ درصد و ۱/۶ درجه بریکس پیش بینی کردند. مقادیر نسبتاً بالای انحراف پیشگوی باقیمانده (RPD) به دست آمده از این تحقیق (۷/۴ و ۶/۴ برای به ترتیب تخمین میزان رطوبت و مواد جامد محلول) نشان دادند که تکنیک طیف سنجی FT-NIR می‌تواند به عنوان یک روش غیرمخرب، سریع و دقیق در تعیین رسیدگی خرماهای شاهانی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: میزان رطوبت، میزان مواد جامد محلول، وضعیت انعکاسی، حداقل مربعات نسبی، انحراف پیشگوی باقیمانده.

مقدمه

خرما (*Phoenix dactylifera L.*) یکی از مهمترین محصولات تجاری کشورهای خاورمیانه از جمله ایران می‌باشد. میوه خرما سرشار از انرژی، ویتامین‌ها و گروهی از مواد معدنی مانند فسفر، آهن، پتاسیم و مقدار قابل توجهی منیزیم و کلسیم می‌باشد (Sahari et al., 2007; Biglari et al., 2009). کشور ایران با تولید و صادرات به ترتیب ۱۰۰۰۰۰۰ و ۳۵۱۱۴۳ تن در سال ۲۰۰۶، همواره نقش مهمی در تولید و صادرات ارقام مختلف خرما در سطح جهان داشته است (FAOSTAT, 2006). طبق برخی از گزارش‌ها در ایران حدود ۴۰۰ رقم خرما وجود دارد که در این میان، خرماهای شاهانی یکی از مهمترین ارقام خرماهای ایران می‌باشد که عمدتاً در نواحی جنوبی استان فارس و بخصوص در شهرستان جهرم کشت می‌شود. خرماهای شاهانی در مرحله رطب بسیار لذیذ بوده و در مرحله خرما، می‌تواند به عنوان یکی از بهترین واریته‌ها جهت تولید شیر خرما و سایر صنایع تبدیلی مورد استفاده قرار گیرد (Keramat Jahromi et al., 2008).

به طور کلی رسیدگی خرما شامل چهار مرحله می‌باشد که

عبارتند از: مرحله کنگلو، مرحله کنگ یا خارک، مرحله رطب و مرحله خرما (Imad et al., 1995; Al-Shahib & Marshall, 2003; Sahahri et al., 2007). با این حال بسته به نوع واریته و تقاضای بازار، خرماها معمولاً در سه مرحله آخر برداشت می‌شوند (Sahari et al., 2007; Awad, 2007). در این میان مهمترین فاکتورهایی که رسیدگی صحیح خرما را در پس از برداشت تحت تأثیر قرار می‌دهند، میزان قند و رطوبت آنها می‌باشد (Schmilovitch et al., 1999). در طول مراحل بعدی رسیدگی، به مقدار قند خرما افزوده شده و از میزان آب آن کاسته می‌شود. در طی این فرآیند، میوه‌های با محتوای قند پایین‌تر از یک مقدار بحرانی هرگز به درستی نخواهند رسید و رنگ و طعم مطلوبی نخواهند داشت. به طور کلی، خرماهای با میزان آب کمتر از ۶۶ درصد و یا میزان قند بالاتر از ۳۰/۵ درصد برحسب میزان مواد جامد محلول^۱ (SSC) به عنوان یک میوه بالغ در نظر گرفته شده که در طول شرایط انبارداری به درستی خواهند رسید (Schmilovitch et al., 1999). از آنجا که برداشت خوشه‌های خرما به یکباره انجام می‌شود لازم است که در هر منطقه، زمان برداشت محصول به طور سریع مشخص شود به نحوی که در آن زمان، مقدار محصول بالغ در آن منطقه

* نویسنده مسئول: samireei@ut.ac.ir

(Ying, 2005). در حالی که در اسپکتروفوتومترهای تبدیل فوریه از یک تداخل سنج^۷ برای تداخل امواج انعکاسی از نمونه و امواج انعکاسی از یک آینه متحرک استفاده می‌شود و در نهایت سیگنال وابسته به زمان به وجود آمده از تداخل با استفاده از یک تبدیل فوریه به طیف وابسته به طول موج تبدیل می‌شود (Nicolaï et al., 2007; Wetzel, 2001). اسپکتروفوتومترهای تبدیل فوریه نسبت به نوع متفرق کننده دارای مزایایی از جمله تکنولوژی جدیدتر و سرعت بالاتر، اجزای مکانیکی ساده‌تر و قابلیت تنظیم خودکار با استفاده از لیزر هلیوم-نئون را می‌باشند. Peirs et al. (2002) عملکرد اسپکتروفوتومتر متفرق کننده را با نوع تبدیل فوریه آن از نقطه نظر ثبات دستگاه، عمق نفوذ نور و ظرفیت تخمین برخی خواص کیفی سیب مقایسه کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که اسپکتروفوتومتر تبدیل فوریه مزایای قابل توجهی نسبت به نوع متفرق کننده در اندازه‌گیری غیرمخرب خواص کیفی سیب دارد. در مورد کاربرد طیفسنجی FT-NIR در ارزیابی غیرمخرب محصولات کشاورزی می‌توان به اندازه‌گیری SSC و اسیدیته سیب (Liu & Peirs et al., 2002; Ying et al., 2007; Yan-de et al., 2005) و هلو (Ying et al., 2005) در مرکبات (Huishan et al., 2005) و تعیین رسیدگی گلابی (Liu & Ying, 2004) اشاره کرد.

مطالعات کمی در مورد کاربرد طیف سنجی NIR در خرما گزارش شده است. Schmilovitch et al. (۱۹۹۹)، از یک سیستم نیمه خودکار که بر مبنای طیف سنجی NIR در دامنه ۱۲۰۰-۲۴۰۰ نانومتر کار می‌کرد، برای تخمین SSC و رطوبت خرما حیاتی استفاده کردند. نتایج این تحقیق یک خطای استاندارد پیشگویی^۸ (SEP) ۱ درصد و ضریب تبیین (R^2) ۰/۸۱ در هر دو مدل تخمین SSC و رطوبت را نشان دادند. هدف از این تحقیق، بررسی یک روش سریع و غیرمخرب بر مبنای طیف سنجی FT-NIR برای تعیین میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرما شاهی در طول دوره رسیدگی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تعداد ۱۵۰ دانه خرما شاهی در دو تاریخ متفاوت (۳۰ مرداد و ۳۰ شهریور ۱۳۸۷) از دو نخلستان متفاوت واقع در شهرستان جهرم استان فارس برداشت و برای آزمایش انتخاب شدند. خرماهای انتخاب شده شامل هر سه مرحله خارک، رطب و خرما بوده به نحوی که دارای حداکثر تغییرپذیری در میزان قند و رطوبت در طول دوره رسیدگی خرما شاهی باشند.

بهینه بوده و حداقل ۸۰ درصد میوه‌های بانگ برداشت شوند (Ashraf Jahani, 2002).

میزان رطوبت در خرما علاوه بر اینکه شاخص مهمی برای تعیین رسیدگی است، می‌تواند در طول مراحل انبارداری و یا درجه‌بندی و بسته‌بندی نیز به عنوان فاکتور مهمی مد نظر قرار گیرد. انبارداری یا بسته‌بندی خرماها با یک درصد رطوبت بهینه می‌تواند از شکرک زدن و یا قارچ زدگی خرماها جلوگیری کند. در حال حاضر اکثر روش‌های متداول برای اندازه‌گیری میزان رطوبت و SSC خرما، روش‌های مخرب بوده که نیازمند صرف زمان و کار زیاد است. مطالعات اندکی در مورد تعیین رطوبت و SSC خرما با استفاده از تکنیک‌های غیرمخرب گزارش شده است. Ismail & Alyahya (2003) از روش الکترونیکی برای تخمین میزان رطوبت در چهار وارته خرما استفاده کردند. Schmilovitch et al. (2006)، میزان رطوبت خرما را با استفاده از تکنیکی مبتنی بر خواص دی الکترونیک خرما تعیین کردند. Lee et al. (2008)، با استفاده از یک تبدیل فضای رنگی و تکنیک تحلیل توزیع رنگ^۱، رسیدگی خرما را به صورت پیوسته ارزیابی کردند.

در حال حاضر تکنیک طیف سنجی NIR^۲ به عنوان روشی غیرمخرب، سریع و دقیق در تعیین خواص درونی محصولات کشاورزی ارائه می‌شود. در این تکنیک، اطلاعات راجع به خواص درونی یک محصول با استفاده از اندازه‌گیری میزان جذب امواج فروسرخ نزدیک در ناحیه ۸۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر، توسط ترکیبات شیمیایی موجود در آن محصول و پراکنش امواج در طول موج‌های بخصوص انجام می‌شود (Martens & Naes, 2001). Nicolaï et al. (2007) مروری کامل بر تحقیقات انجام شده بر روی کاربرد طیف‌سنجی NIR در تعیین شاخص‌های کیفی میوه و سبزیجات انجام داده‌اند. در این تحقیقات انواع متفاوتی از اسپکتروفوتومترها برای به دست آوردن طیف جذبی یا انعکاسی محصول مورد نظر استفاده شده‌اند که عموماً براساس نوع تکفام‌ساز^۳ به کار رفته در آنها طبقه‌بندی می‌شوند. دو نوع معمول و متداول اسپکتروفوتومترهای استفاده شده در این تحقیقات عبارتند از: اسپکتروفوتومترهای فروسرخ نزدیک متفرق کننده^۴ و اسپکتروفوتومترهای فروسرخ نزدیک تبدیل فوریه^۵. در اسپکتروفوتومترهای متفرق کننده از یک شبکه^۶ برای تجزیه پرتوی نور خروجی از نمونه استفاده می‌شود (Liu &

1. Color distribution analysis techniques
2. Near-Infrared Spectroscopy
3. Monochromator
4. Dispersive NIR Spectrophotometer
5. Fourier-Transform NIR Spectrophotometer (FT-NIR Spectrophotometer)
6. Grating

7. Interferometer
8. Standard Error of Prediction

SSC استفاده شد. روش اندازه‌گیری رطوبت خرما مبتنی بر استاندارد AOAC شامل خشک کردن نمونه در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت و محاسبه درصد کاهش وزن بر مبنای وزن تر نمونه، بود (A.O.A.C, 1998; Elleuch et al., 2008; Keramat Jahromi et al., 2008). روش اندازه‌گیری SSC نیز شامل مخلوط کردن نیمه خرما با آب مقطر با استفاده از یک میکسر مخصوص و اندازه‌گیری درجه بریکس مخلوط با استفاده از یک رفکٹومتر دیجیتال (مدل PR 101 ساخت شرکت ATAGO، آمریکا) می‌شد. سپس درجه بریکس واقعی نمونه با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شد:

$$Brix_s = \frac{W_s + W_w}{W_s} \times Brix_{mix} \quad (1)$$

که در آن $Brix_s$ و $Brix_{mix}$ به ترتیب درجه بریکس واقعی نمونه و درجه بریکس مخلوط و W_w و W_s به ترتیب وزن نمونه و وزن آب مقطر اضافه شده به نمونه می‌باشد. (A.O.A.C, 1998).

پیش پردازش و تحلیل داده‌ها

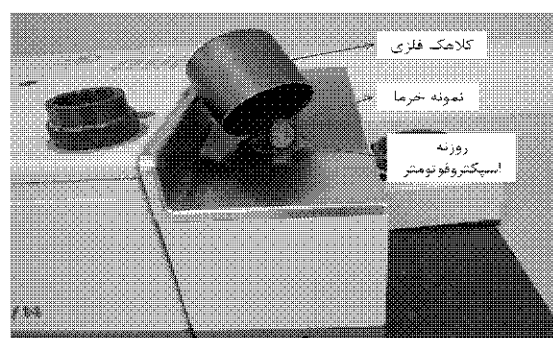
به دلیل خطی بودن رابطه بین طیف جذبی و میزان یک ترکیب شیمیایی (Williams & Norris, 2001) تمام طیف‌های انعکاسی با استفاده از معادله ۲ به طیف جذبی تبدیل شدند:

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

که در آن Abs طیف جذبی و R طیف انعکاسی نمونه می‌باشد. از سه تکنیک متفاوت برای پیش‌پردازش طیف‌ها استفاده شد و اثر هر کدام در توانایی مدل‌های پیشگو تعیین گردید. این تکنیک‌ها عبارت بودند از: تصحیح پراکنش افزاینده^۶ (MSC)، مشتق اول و مشتق دوم. از این تکنیک‌ها 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). روش MSC تلاش می‌کند که اثرات پراکنش نور را با خطی‌سازی هر طیف به یک طیف ایده‌آل از نمونه که در عمل همان طیف میانگین می‌باشد، حذف کند. مشتق مرتبه اول نیز با محاسبه شیب خط مماس بر هر نقطه از منحنی، علاوه بر یکنواخت کردن طیف‌ها، اثرات جابه‌جایی نقطه شروع طیف‌ها را نیز برطرف می‌کند. با استفاده از پیش‌پردازش مشتق دوم، علاوه بر از بین رفتن اثرات جابه‌جایی نقطه شروع و یکنواخت شدن طیف‌ها، تغییر فرم‌های ایجاد شده در ظاهر طیف (ناشی از تغییر فاصله آشکارساز با نمونه) از بین رفته و علاوه بر آن، پیک‌های ضعیف موجود در طیف به صورت واضح‌تر و برجسته‌تر نشان داده می‌شوند که می‌تواند در نشان دادن یک ترکیب و یا یک پیوند شیمیایی خاص مفید باشد.

طیف NIR خرماها در وضعیت^۱ انعکاسی و در ناحیه ۱۲۰۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر معکوس (۸۰۰-۲۵۰۰ نانومتر) با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر FT-NIR (مدل VECTOR 22/N ساخت شرکت بروکر اپتیک^۲ کشور آلمان) به دست آمدند. اجزای اپتیکی اسپکترومتر مورد استفاده عبارت بودند از یک تداخل‌سنج نوع میکلسون^۳ که می‌توانست وضوحی برابر ۰/۸ نانومتر را ایجاد کند، یک آشکارساز سلونید سرب (PbSe)، یک منبع نوری از نوع هالوژن- تنگستن با پهنای باند وسیع و توان ۵۰ وات و یک کره مجتمع‌کننده^۴ که امکان اندازه‌گیری در وضعیت انعکاسی- نفوذی^۵ را فراهم می‌کرد. خرماها بر روی روزنه جمع‌آوری طیف با قطر ۳۰ میلی‌متر طوری قرار می‌گرفتند که محور ساقه- غلاف گل به صورت افقی قرار می‌گرفت (شکل ۱).

جهت افزایش دقت و کاهش نویز حرارتی در آشکارساز، اسپکتروفوتومتر در هر اندازه‌گیری، تعداد ۳۲ اسکن متوالی از نمونه گرفته و میانگین آن‌ها را به عنوان طیف اندازه‌گیری شده در نظر می‌گرفت. زمان جمع‌آوری هر اسکن برابر ۹۳۰ میلی‌ثانیه بود که باعث می‌شد هر طیف در مدت ۳۰ ثانیه به دست آید. از هر نمونه خرما دو طیف مجزا از هر دو طرف خرما گرفته می‌شد که میانگین این دو طیف برای تحلیل‌های بعدی استفاده گردید. قبل از شروع هر طیف‌گیری، از کلاهی فلزی مخصوصی برای پوشاندن مجموعه نمونه و روزنه استفاده می‌شد تا از ورود نور محیط به داخل اسپکتروفوتومتر جلوگیری شود.



شکل ۱- نحوه قرارگیری نمونه بر روی دستگاه اسپکتروفوتومتر

بلافاصله بعد از جمع‌آوری طیف‌ها، خرماها به دو نیمه بریده شده و هسته داخلی آنها برداشته شدند. از یک نیمه آن برای اندازه‌گیری میزان رطوبت و از نیمه دیگر، برای اندازه‌گیری

1. Mode
2. Bruker Optics
3. Michelson Interferometer
4. Integrating Sphere
5. Diffuse Reflectance

باقیمانده به عنوان دسته آزمون در نظر گرفته شدند. دقت مدل‌های پیشگو با استفاده از پارامترهای آماری ضریب تبیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطا در اعتبارسنجی متقاطع یگانه^۶ (RMSECV) و آزمونی^۷ (RMSEP) و انحراف پیشگوی باقیمانده^۸ (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 یا RMSEP) 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 نرم افزار آماری برای رگرسیون چند متغیره می‌باشد، انجام شدند.

نتایج و بحث

شکل ۲ طیف NIR جذبی خرماها را به صورت خام و بدون هرگونه پیش پردازشی نشان می‌دهد. همان طور که ذکر شد، هر طیف، میانگین دو طیف متفاوتی است که از دو سوی مختلف هر نمونه گرفته شده است. در تمامی این طیف‌ها، تعداد ۵ باند جذبی در اطراف عدد موج‌های ۱۰۲۲۵، ۸۶۷۳، ۶۸۴۹، ۵۶۱۸ و ۵۱۸۱ سانتی‌متر معکوس وجود دارد. تمامی این باندهای جذبی به باندهای جذبی آب خالص (۱۰۴۳۸، ۸۶۷۰، ۶۸۵۰، ۵۶۲۰ و ۵۱۸۰ سانتی‌متر معکوس) بسیار نزدیک هستند (Lu, 2001). با این حال باندهای جذبی در عدد موج‌های ۱۰۲۲۵ و ۶۸۴۹ مربوط به محتوای قند میوه‌جات نیز می‌شوند که با باندهای جذبی آب خالص همپوشانی دارند (Park et al., 2005; Huishan et al., 2003).

جدول ۱ پارامترهای آماری خرماهای استفاده شده در واسنجی (اعتبارسنجی متقاطع یگانه) و اعتبارسنجی آزمونی را نشان می‌دهد. به دلیل جمع‌آوری نمونه‌ها در طول فصل برداشت، نمونه‌ها دارای تغییرپذیری زیادی در میزان رطوبت و SSC در هر دو دسته داده‌های واسنجی و اعتبارسنجی آزمونی بودند. تفاوت اندک ضرایب تغییرپذیری در نمونه‌های استفاده شده برای واسنجی و اعتبارسنجی آزمونی در هر دو پارامتر اندازه‌گیری شده، نشان دهنده توزیع خوب نمونه‌ها در هر دو دسته واسنجی و اعتبارسنجی آزمونی می‌باشد.

در این تحقیق، برای ساخت مدل‌های پیشگویی میزان رطوبت و SSC، از روش حداقل مربعات نسبی^۱ (PLS) استفاده شد. PLS یک روش مدل‌سازی است که در آن برای ساده سازی روابط بین متغیرهای مستقل X (میزان جذب در طول موج‌های مختلف) و متغیر وابسته Y (میزان رطوبت یا SSC)، مقادیر متغیرهای مستقل X به تعداد اندکی از متغیرهای پنهانی^۲ (LV) مطابق با معادلات ۳ و ۴ تصویر می‌شوند:

$$X = TP + E \quad (3)$$

$$Y = UQ + F \quad (4)$$

در این معادلات، T و U ماتریس‌های رتبه^۳ به ترتیب ماتریس‌های X و Y (تعداد ستون‌های ماتریس T برابر تعداد متغیرهای پنهانی)، P و Q ماتریس‌های بارگذاری به ترتیب ماتریس‌های X و Y و در نهایت E و F مقادیر خطایی هستند که از فرآیند تصویر متغیرهای به ترتیب X و Y به دست می‌آیند. مرحله دوم در مدل‌سازی PLS، پردازش ماتریس‌های T و U با استفاده از رگرسیون خطی است که طی آن می‌بایست رابطه خطی ۵ ساخته شود.

$$u = bt + e \quad (5)$$

که در آن u و t ماتریس‌های پردازش شده U و T ، b ماتریس ضرایب رگرسیون و e میزان خطای رگرسیون می‌باشد (Shao & He, 2007).

مرحله بعدی در مدل‌سازی PLS، بررسی اعتبار مدل‌های پیشگویی به دست آمده می‌باشد. در این تحقیق اعتبار مدل‌های PLS با دو روش متفاوت بررسی شدند: روش اعتبارسنجی متقاطع یگانه^۴ و روش اعتبارسنجی آزمونی^۵. 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. در روش معتبرسازی آزمونی، نمونه‌ها به دو دسته کاملاً مستقل تقسیم می‌شوند: دسته اول برای کالیبراسیون و دسته دیگر برای معتبرسازی مدل کالیبراسیون (Williams & Norris, 2001). در این تحقیق ۷۵ درصد نمونه‌ها به طور اتفاقی به عنوان دسته واسنجی (اعتبارسنجی متقاطع یگانه) و ۲۵ درصد

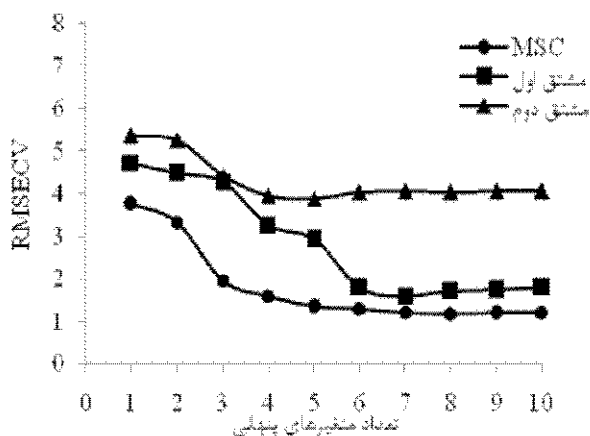
6. Root Mean Square Error of Cross Validation
7. Root Mean Square Error of Prediction
8. Residual Predictive Deviation

1. Partial Least Squares
2. Latent Variables
3. Score Matrices
4. Leave one-out Cross Validation
5. Test Validation

جدول ۱- پارامترهای آماری خرماهای استفاده شده در واسنجی (اعتبارسنجی متقاطع یگانه) و اعتبارسنجی آزمونی

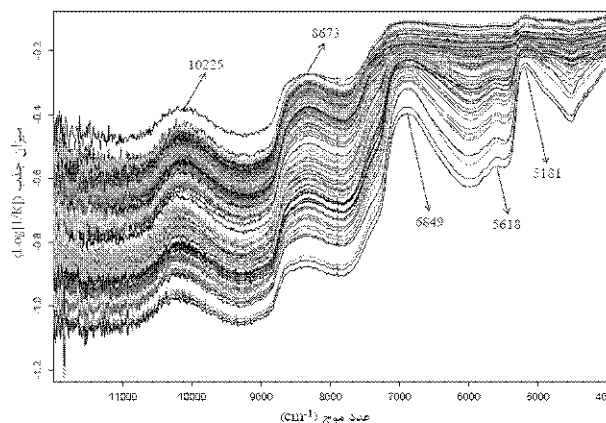
پارامتر	کالیبراسیون یا اعتبارسنجی متقاطع یگانه (۱۱۲ عدد)		اعتبارسنجی آزمونی (۳۸ عدد)	
	درصد رطوبت	SSC (درجه بریکس)	درصد رطوبت	SSC (درجه بریکس)
حداکثر	۸۷/۷	۵۲/۹	۷۷/۰	۵۳/۹
حداقل	۳۷/۴	۱۴/۴	۲۸/۵	۱۵/۷
میانگین	۵۰/۵	۴۲/۴	۵۲/۵	۳۹/۲
انحراف استاندارد	۸/۳	۷/۷	۱۰/۴	۱۰/۱
ضریب تغییرپذیری (/)	۱۶/۵	۱۸/۲	۱۹/۸	۲۵/۸

اعتبارسنجی آزمونی به ترتیب برابر ۰/۹۶۹ و ۰/۹۷۷، RMSECV برابر ۱/۲ درصد و RMSEP برابر ۱/۴ درصد شد. مقادیر RPD به دست آمده از این مدل برابر ۷/۱ و ۷/۴ برای به ترتیب اعتبارسنجی متقاطع یگانه و اعتبارسنجی آزمونی بودند. مطابق با Williams & Norris (2001)، مقادیر RPD بین ۶/۵-۸ اشاره به عملکرد بسیار خوب مدل‌های پیشگو براساس داده‌های NIR دارند. پیش پردازش مشتق اول منجر به مدلی با RMSECV برابر ۱/۶ درصد ($R^2 = 0.953$) برای اعتبارسنجی متقاطع یگانه و RMSEP برابر ۱/۸ درصد ($R^2 = 0.969$) شد که دومین مدل از نظر توانایی در پیش‌بینی درصد رطوبت خرماها می‌باشد. ضعیف‌ترین مدل مربوط به پیش پردازش مشتق دوم می‌باشد که RMSECV برابر ۳/۹ درصد ($R^2 = 0.665$) برای اعتبارسنجی متقاطع یگانه و RMSEP برابر ۵/۰ درصد ($R^2 = 0.710$) به دست داد.



شکل ۳- نمودار RMSECV در مدل‌های PLS پیشگویی میزان رطوبت در برابر تعداد متغیرهای پنهانی با استفاده از پیش پردازش‌های MSC، مشتق اول و دوم

شکل‌های ۴ و ۵ مقادیر میزان رطوبت پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS را در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع برای به ترتیب اعتبارسنجی متقاطع یگانه و اعتبارسنجی آزمونی نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف FT-NIR و جذبی خرماها در ناحیه ۱۲۰۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر معکوس

مدل‌های PLS برای پیشگویی میزان رطوبت

برای پیشگویی میزان رطوبت خرماها، سه مدل PLS با استفاده از سه روش پیش‌پردازش MSC، مشتق اول و مشتق دوم به دست آمدند. شکل ۳ نمودار RMSECV را در برابر تعداد متغیرهای پنهانی PLS برای پیشگویی میزان رطوبت خرماها با استفاده از پیش پردازش‌های متفاوت (MSC، مشتق‌های اول و دوم) نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، روش MSC به وضوح میزان RMSECV کمتری را در مقایسه با دیگر پیش‌پردازش‌ها به دست می‌دهد. در این مدل، میزان RMSECV با افزایش مقدار متغیرهای پنهانی کاهش می‌یابد تا تعداد متغیرها به عدد ۸ برسد. بعد از هشتمین متغیر پنهانی، مقدار RMSECV اندکی افزایش می‌یابد که نشان از بیش‌برازش^۱ مدل است. بنابراین تعداد بهینه متغیرهای پنهانی در مدل PLS با پیش‌پردازش MSC برابر ۸ انتخاب شد، حال آن‌که این تعداد در مدل‌های PLS با پیش‌پردازش‌های مشتق اول و دوم به ترتیب برابر ۷ و ۵ انتخاب گردید.

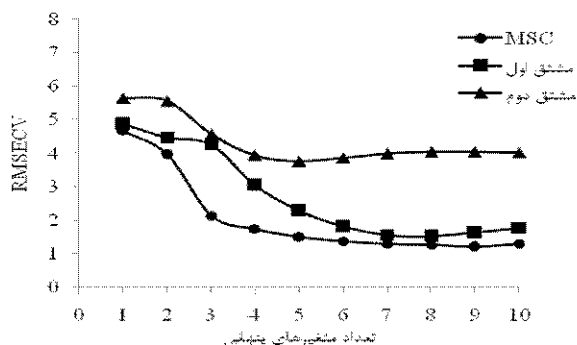
جدول ۲ نتایج مدل‌های PLS در تعیین درصد رطوبت خرماها را با استفاده از پیش‌پردازش‌های متفاوت نشان می‌دهد. در بین سه روش پیش‌پردازش، روش MSC منجر به بهترین مدل پیشگویی رطوبت با R^2 اعتبارسنجی متقاطع یگانه و

1. Over-fitting

جدول ۲- نتایج مدل‌های PLS برای تخمین میزان رطوبت خرما با استفاده از پیش پردازش‌های متفاوت

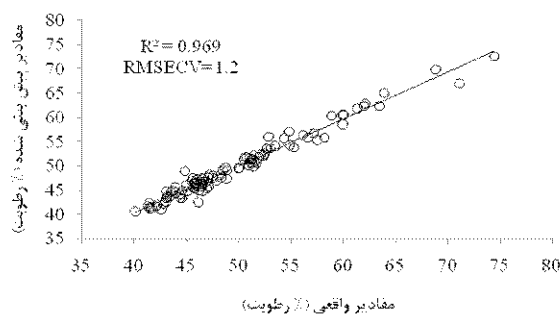
پیش پردازشگر	کالیبراسیون متغیرهای پنهانی	اعتبارسنجی متقاطع یگانه		اعتبارسنجی آزمون	
		RMSEC	R ²	RPD	RMSEP
MSC	۸	۱/۰	۰/۹۷۸	۷/۱	۱/۴
مشتق اول	۷	۱/۱	۰/۹۷۹	۵/۲	۱/۷۱
مشتق دوم	۵	۲/۲	۰/۸۹۴	۳/۹	۵/۰

نتایج مدل‌های PLS در پیشگویی SSC خرماها با استفاده از روش‌های مختلف پیش پردازش در جدول ۳ خلاصه شده است. بهترین مدل PLS با پیش پردازش MSC و تعداد ۹ متغیر پنهانی، ضریب تبیینی (R²) برابر ۰/۹۷۵ و ۰/۹۷۳ برای به ترتیب اعتبارسنجی متقاطع یگانه و اعتبارسنجی آزمون، RMSECV برابر با ۱/۲ درجه بریکس و RMSEP برابر با ۱/۶ درجه بریکس را ارائه داد. مقادیر RPD به دست آمده از این مدل برابر ۶/۳ و ۶/۴ برای به ترتیب اعتبارسنجی متقاطع یگانه و اعتبارسنجی آزمون بود که مطابق با Williams & Norris (۲۰۰۱)، مقادیر RPD بین ۵ تا ۶/۴ بیانگر عملکرد خوب یک مدل NIR در تخمین ماده شیمیایی است و چنین مدلی می‌تواند در فرآیندهای کنترل کیفی به کار گرفته شود. مانند مدل‌های تخمین رطوبت، پیش پردازش مشتق اول منجر به مدلی با RMSECV برابر ۱/۵ درجه بریکس (R²= ۰/۹۵۳) برای اعتبارسنجی متقاطع یگانه و RMSEP برابر با ۱/۹ درجه بریکس (R²= ۰/۹۶۸) شد که دومین مدل از نظر توانایی در پیش بینی SSC خرماها می‌باشد. ضعیف‌ترین مدل نیز ناشی از پیش پردازش مشتق دوم گزارش شد که RMSECV برابر ۳/۸ درجه بریکس (R²= ۰/۷۰۱) برای اعتبارسنجی متقاطع یگانه و RMSEP برابر با ۵/۲ درجه بریکس (R²= ۰/۷۰۴) به دست داد.

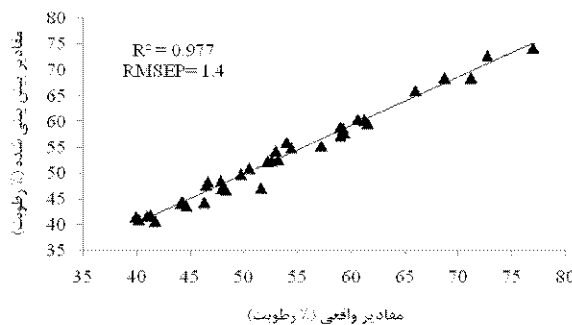


شکل ۶- نمودار RMSECV در مدل‌های PLS تخمین SSC در برابر تعداد متغیرهای پنهانی با استفاده از پیش پردازش‌های MSC، مشتق‌های اول و دوم

مقادیر SSC پیش بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع در شکل‌های ۷ و ۸ برای به ترتیب اعتبارسنجی متقاطع یگانه و اعتبارسنجی آزمون نشان داده شده است.



شکل ۴- مقادیر میزان رطوبت پیش بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی برای اعتبارسنجی متقاطع یگانه



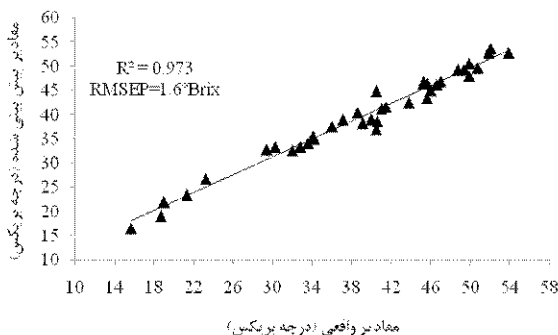
شکل ۵- مقادیر میزان رطوبت پیش بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی برای اعتبارسنجی آزمون

مدل‌های PLS برای پیشگویی SSC

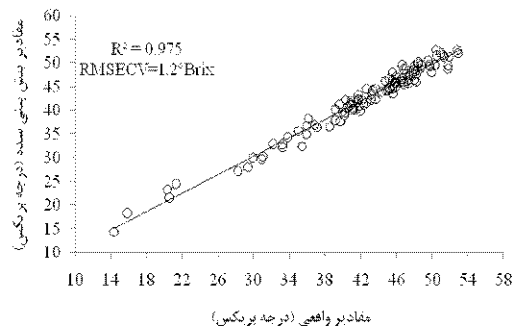
جهت پیشگویی SSC خرماها، سه مدل PLS با استفاده از سه روش پیش پردازش MSC، مشتق اول و مشتق دوم ساخته شدند. شکل ۶ نمودار RMSECV در برابر تعداد متغیرهای پنهانی PLS برای پیشگویی SSC خرماها با استفاده از پیش پردازش‌های متفاوت (MSC، مشتق‌های اول و دوم) را نشان می‌دهد. همانند مدل تخمین میزان رطوبت، روش MSC بهترین مدل PLS برای پیش‌بینی SSC را ارائه داد. منحنی RMSECV برای این مدل دارای یک مینیمم در نهمین متغیر پنهانی بود بنابراین تعداد بهینه متغیرهای پنهانی برابر ۹ انتخاب شد. منحنی‌های RMSECV در برابر تعداد متغیرهای پنهانی در مدل‌های PLS با پیش‌پردازش‌های مشتق اول و دوم، دارای مینیمم در به ترتیب ۸ و ۵ متغیر پنهانی بودند که این اعداد به عنوان تعداد متغیرهای پنهانی بهینه در مدل‌های مربوط در نظر گرفته شدند.

جدول ۳- نتایج مدل‌های PLS برای تخمین SSC خرما با استفاده از پردازش‌های متفاوت

اعتبارسنجی آزمونی			اعتبارسنجی مقاطع یگانه			کالیبراسیون		پیش پردازشگر
RPD	RMSEP	R ²	RPD	RMSECV	R ²	RMSEC	R ²	متغیرهای پنهانی
۶/۳	۱/۶	۰/۹۷۳	۶/۴	۱/۲	۰/۹۷۵	۱/۰	۰/۹۸۳	۹
۵/۳	۱/۹	۰/۹۶۸	۵/۱	۱/۵	۰/۹۵۳	۱/۱	۰/۹۸۰	۸
۱/۹	۵/۲	۰/۷۰۴	۲/۰	۳/۸	۰/۷۰۱	۲/۴	۰/۸۸۱	۵



شکل ۸- مقادیر SSC پیش بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی برای اعتبارسنجی آزمونی



شکل ۷- مقادیر SSC پیش بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی برای اعتبارسنجی مقاطع یگانه

منجر به بهترین مدل شد که می‌توانست میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرما را با یک RMSEP به ترتیب برابر ۱/۴ درصد ($R^2 = 0.977$) و ۱/۶ درجه بریکس ($R^2 = 0.973$) پیش بینی کند. مقادیر RPD نسبتاً بالای به دست آمده از این تحقیق (۷/۴۱ و ۶/۳ برای به ترتیب میزان رطوبت و مواد جامد محلول) پیشنهاد کاربرد طیف سنجی FT-NIR در تعیین غیرمخرب و سریع (کمتر از ۳۰ ثانیه) میزان رسیدگی خرماهای شاهانی را ارائه می‌دهد.

نتیجه‌گیری
نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که تکنیک غیرمخرب طیف سنجی FT-NIR دارای پتانسیل بسیار قوی در تشخیص همزمان و سریع میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرما می‌باشد. توانایی مدل‌های PLS برای پیش‌بینی میزان رطوبت و SSC، به طور قابل توجهی تحت تأثیر نوع پیش‌پردازش مورد استفاده بودند. در میان پیش‌پردازش‌های متفاوت (MSC، مشتق‌های اول و دوم) پیش‌پردازش MSC

REFERENCES

- Al-Shahib W. & Marshall R. J. (2003). The fruit of the date palm: its possible use as the best food for the future. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 54(4), 247-259.
- Ashrafjehani A. (2002). Date fruit, The fruit of life. Iran, *Agricultural Sciences publication*.
- 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).
- Awad M. A. (2007). Increasing the rate of ripening of date palm fruit (*Phoenix dactylifera* L.) cv. Helali by preharvest and postharvest treatments. *Postharvest Biology and Technology*, 43, 121-127.
- Biglari F., AlKarkhi A. F. M. & Easa A. M. (2009). Cluster analysis of antioxidant compounds in dates (*Phoenix dactylifera*): Effect of long-term cold storage. *Journal of Food Chemistry*, 112, 998-1001.
- 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 (2006). Statistical Year Book of FAO. Available in: <http://faostat.fao.org>.
- Huishan, L., Yibin Y., Huanyu J., Yande L., Xiaping F. & Wang J. (2005). Application Fourier Transform Near Infrared Spectrometer in Rapid Estimation of Soluble Solids Content of Intact Citrus Fruits. *ASAE Paper No: 053042. St. Joseph, Mich.: ASAE*.
- Imad, A. A. & Abdul Wahab K. A. (1995). Chemical composition of date varieties as influenced by the stage of ripening. *Journal of Food Chemistry*, 54, 305-309.
- Ismail, K. M. & Alyahya S. A. (2003). A quick method for measuring date moisture content. *Transactions of the ASAE*, 46(2), 401-405.
- 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.

- Lee, D.J., Archibald, J. K., Chang Y.C. & Greco, C. R. (2008). Robust color space conversion and color distribution analysis techniques for date maturity evaluation. *Journal of Food Engineering*, 88, 364-372.
- 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.
- Liu, Y. & Ying, Y. (2004). Prediction of Maturity for Pears using Fourier Transform Near Infrared Spectroscopic Technology. *ASAE Paper Number: 046187. St. Joseph, Mich.: ASAE*.
- Liu, Y. & Ying, Y. (2005). Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples. *Postharvest Biology and Technology*, 37, 65-71.
- 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.
- Martens, H. & Naes, T. (2001), Near-infrared technology in the agricultural and food industry. St. Paul, MN: *American Association of Cereal Chemists, Inc.*
- 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 Biology and Technology*, 46, 99-118.
- 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.
- Peirs, A., Scheerlinck, N., Touchant, K., Nicolai, B.M. (2002). Comparison of Fourier transform and dispersive near-infrared reflectance spectroscopy for apple quality measurements. *Biosystems Engineering*, 81 (3), 305-311.
- Sahari, M.A., Barzegar, M. & Radfar, R. (2007). Effect of Varieties on the Composition of Dates (*Phoenix dactylifera L.*). *Journal of Food Science and Technology International*, 13(4), 269-275.
- Schmilovitch, Z., Hoffman, A., Egozi, H. & Grinshpun, J. (2006). Determination of single-date water content by a novel RF device. *Transactions of the ASAE*, 22(3), 401-405.
- 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.
- Shao, Y. & He, Y. (2007). Nondestructive measurement of the internal quality of bayberry juice using Vis/NIR spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 79, 1015-1019.
- Wetzel, D. L. (2001). Near-Infrared technology in the Agricultural and Food industry. St. Paul, MN: *American Association of Cereal Chemists, Inc.*
- Williams, P. C. & Norris, K. (2001). Near-Infrared technology in the Agricultural and Food industry. St. Paul, MN: *American Association of Cereal Chemists, Inc.*
- Yan-de, L., Yi-bin, Y., Xiaping, F., Huishan, L. (2007). Experiments on predicting sugar content in apples by FT-NIR Technique. *Journal of Food Engineering*, 80, 986-989.
- 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. *Transactions of the ASAE*, 48(1), 229-234.