

تعیین مراحل رسیدگی خرماى مضافتی با استفاده از طیف‌سنجی رامان

رسول خدابخشیان^{۱*} - باقر عمادی^۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۵/۱۹

چکیده

در این تحقیق، پتانسیل تکنیک طیف‌سنجی رامان در تعیین مراحل رسیدگی، مواد جامد محلول و pH میوه خرماى مضافتی مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف‌سنجی نمونه‌ها در ناحیه ۲۵۰۰-۴۰۰ سانتی‌متر معکوس با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Thermo Nicolet از نوع پاشنده به‌دست آمد. نتایج حاصله حاکی از این بود که طیف‌های به‌دست آمده از پراکندگی رامان می‌توانند نوارهای شاخصی (۶۵۰، ۱۳۵۷ و ۱۵۹۰ سانتی‌متر معکوس) را با توجه به مراحل مختلف رسیدگی خرما بروز دهند. این نوارها را می‌توان به ارتعاشات کششی کربن-کربن (C=C و C-C) و کربن-هیدروژن (C-H) که در زنجیره اصلی ترکیبات شیمیایی محصول قرار دارند نسبت داد. همچنین مقایسه مقادیر پیش‌بینی شده مواد جامد محلول و pH از طیف‌سنجی با مقادیر واقعی آنها توانایی پیشگویی مدل‌هایی با ضرایب همبستگی بالا (۰/۹۵۵ و ۰/۹۸۱ درجه بریکس به‌ترتیب برای مواد جامد محلول و pH) و مقادیر خطای پایین (۱/۲ و ۱/۴ به‌ترتیب برای مواد جامد محلول و pH) را با استفاده از طیف‌سنجی رامان نتیجه داد.

واژه‌های کلیدی: ارزیابی رسیدگی، پراکندگی رامان، خرما، فاکتورهای کیفی

مقدمه

این رقم به نسبت زیاد بوده و چنانچه به‌طور کامل و خوب از آن نگهداری شود می‌توان تا ۳۰۰ کیلوگرم از هر درخت محصول برداشت نمود (Hashempour, 1999)

کشاورزان و پرورش‌دهندگان خرما به‌منظور مجزا ساختن مراحل رسیدگی این میوه اصطلاحاتی را به‌کار می‌برند که شامل کیمیری، خلال، رطب و تمر (خرما) است. در مرحله کیمیری، میوه دارای رنگ سبز بوده و هسته آن سفید می‌باشد. همچنین وزن، اندازه و میزان قندهای احیاء‌کننده افزایش یافته و میزان اسیدیته و رطوبت میوه در حد بالایی است. سپس در مرحله خلال، رنگ میوه بسته به رقم به زرد یا قرمز تغییر می‌یابد و افزایش وزن به کندی صورت می‌گیرد ولی مقدار ساکارز افزایش یافته و میزان رطوبت کم می‌شود. در مرحله رطب، بافت میوه نرم شده و رنگ آن به قهوه‌ای یا سیاه تغییر می‌یابد. در صورتی که میوه روی درخت باقی بماند، مقدار رطوبت آن کاهش یافته و به تمر تبدیل می‌شود. درصد رطوبت خرما در مرحله تمر در حدود ۲۴-۲۵ درصد است (Kulkarni et al., 2008). بنابراین در طول مراحل مختلف رشد و رسیدگی، تغییرهای فیزیکی و شیمیایی آشکاری در میوه خرما پدید می‌آید. با این حال بسته به نوع واریته و تقاضای بازار، خرماها معمولاً در سه مرحله آخر برداشت می‌شوند (Awad, 2007; Sahari et al., 2007).

میزان رطوبت در خرما علاوه بر اینکه شاخص مهمی برای تعیین رسیدگی است، می‌تواند در طول مراحل انبارداری و یا درجه‌بندی و

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., 2009; Biglari et al., 2007). کشور ایران با تولید و صادرات به‌ترتیب ۱۰۱۶۶۱۰ و ۱۰۵۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۱، همواره نقش مهمی در تولید و صادرات ارقام مختلف خرما در سطح جهان داشته است (FAO, 2011). طبق برخی از گزارش‌ها در ایران حدود ۴۰۰ رقم خرما وجود دارد که در این میان، خرماى مضافتی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ارقام خرماى ایران و سومین رقم خرماى اقتصادی کشور بعد از سمرمان و شاهانی است که در نقاط مختلف کشور کشت می‌شود، اما موطن اصلی آن بم کرمان می‌باشد. این رقم از گروه خرماهای نرم (یا مرطوب) و نیمه خشک به رنگ قرمز تیره متمایل به سیاه و بهترین نوع خرما از لحاظ بازار داخلی محسوب می‌شود. البته در سال‌های اخیر به صادرات آن توجه زیادی شده است. میزان تولید

۱- دانش‌آموخته دکترای مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشگاه فردوسی مشهد

*- نویسنده مسئول: (Email: ra_kh544@stu-mail.um.ac.ir)

۲- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد و عضو مرکز پژوهشی ماشین‌های کشاورزی

آماده‌سازی نمونه و غیر مخرب بودن این تکنیک، مزایای دیگری هستند که بر جذابیت استفاده از طیف‌سنجی پراکندگی رامان افزوده‌اند (Zhang *et al.*, 2006). با این توصیف تکنیک رامان، روشی رو به رشد است و هر روز ابعاد جدیدی از کاربردهای آن برای محققان روشن می‌شود (Lewis and Edwards, 2001). همانند سایر روش‌های اندازه‌گیری خواص درونی محصولات کشاورزی این روش دارای معایبی می‌باشد که از معایب مهم آن توقف نمونه در هنگام طیف‌گیری بوده که استفاده آن برای کاربردهای زمان واقعی را کاهش می‌دهد و دیگری تأثیر مهم زیاد سرعت اندازه‌گیری بر دقت دستگاه است. بنابراین سرعت اندازه‌گیری، پایین خواهد بود.

مطالعات کمی در مورد کاربرد طیف‌سنجی رامان در محصولات کشاورزی گزارش شده است. اما کاربرد روش رامان در ارزیابی غیر مخرب محصولات کشاورزی، زمینه نوینی است که همچنان رو به رشد می‌باشد. (Nikbakht *et al.*, 2011). با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان به اندازه‌گیری غیر مخرب پارامترهای کیفی میوه گوجه‌فرنگی پرداختند. نتایج حاصل نشان دادند که وجود کارنتوئیدهای لیکوپن و کاروتن به‌عنوان مهم‌ترین رنگدانه‌های موجود در گوجه‌فرنگی به خوبی توسط طیف‌های به‌دست‌آمده اثبات شد به طوری که هر سه منطقه مشخصه کارنتوئیدها در تمامی طیف‌ها قابل تمیز بود. همچنین طیف‌سنجی انجام شده در این تحقیق وجود کربوهیدرات‌ها را نیز با ارتعاش C-H بروز داد (Nikbakht *et al.*, 2011). لپیدگی میوه سیب با طیف‌سنجی پراکندگی رامان، در تحقیقی به‌صورت غیر مخرب اندازه‌گیری شده است. در این تحقیق سیب‌ها از ارتفاع معینی سقوط داده شدند تا لپیدگی ظاهر شود، سپس با استفاده از دستگاه رامان Thermo Nicolet، طیف‌های به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بررسی مطلوب گزارش شده است (Gao *et al.*, 2003). از طیف‌های رامان برای تشخیص میزان آفت‌کش‌ها بر روی سطح ظاهری میوه‌ها استفاده شده است. در این کار دو نوع لیزر در طول موج‌های مختلف به‌کار برده شد و تأثیر آنها در کاوش میزان آلودگی سطحی میوه بررسی شد. لیزر با طول موج ۱۰۶۴ nm نتیجه قابل قبولی ارائه کرد (Zhang *et al.*, 2006). هدف از انجام این پژوهش امکان‌سنجی استفاده از طیف‌سنجی رامان در پیشگویی خواص درونی و کیفی خرما با یک مدل دارای قابلیت بالا در یک مدت زمان کوتاه می‌باشد. لذا در مطالعه اخیر برخی از ترکیب‌های فیزیوشیمیایی خرما در مراحل مختلف رشد میوه (کیمری، خلال، رطب و تمر) با استفاده از طیف‌سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفته است تا ضمن تعیین میزان هریک از این ترکیبات در هر مرحله، بتوان از اطلاعات به‌دست آمده در درجه‌بندی و فرآوری خرما استفاده کرد.

بسته‌بندی نیز به‌عنوان فاکتور مهمی مد نظر قرار گیرد. در حال حاضر اکثر روش‌های متداول برای اندازه‌گیری میزان رطوبت و SSC خرما، روش‌های غیر مخرب بوده که نیازمند صرف زمان و کار زیاد است. مطالعات اندکی در مورد تعیین رطوبت و SSC خرما با استفاده از تکنیک‌های غیر مخرب گزارش شده است. در یک تحقیق از روش الکترونیکی برای تخمین میزان رطوبت در چهار واریته خرما استفاده شد (Ismail and Alyahya, 2003). محققان دیگری میزان رطوبت خرما را با استفاده از تکنیکی مبتنی بر خواص دی‌الکتریک خرما تعیین کردند (Schmilovitch *et al.*, 2006). در یک تحقیق پتانسیل تکنیک غیرمخرب طیف‌سنجی نزدیک مادون قرمز در تعیین میزان رطوبت و مواد جامد محلول خرماي شاهانی مورد ارزیابی قرار گرفت (Mireei *et al.*, 2010). آنها طیف FT-NIR-خرماها را با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر FT-NIR در وضعیت انعکاسی و در محدوده طول موجی ۱۲۰۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر معکوس (۸۰۰-۲۵۰۰ نانومتر) به‌دست آوردند. از سه روش متفاوت پیش پردازش (تصحیح پراکنش افزاینده، مشتق اول و مشتق دوم) برای حذف اطلاعات اضافی از طیف‌ها استفاده شد و اثر آنها در توانایی پیشگویی مدل، مورد مقایسه قرار گرفت (Mireei *et al.*, 2010). در حال حاضر روش طیف‌سنجی پراکندگی رامان به دلایلی که در ادامه آمده است جذابیت فوق‌العاده‌ای در میان محققان علوم پزشکی، دارویی و علوم زیستی پیدا نموده است، به طوری که قوی‌ترین روش از بین روش‌های فوق قلمداد می‌شود (Schrader *et al.*, 1999; Edwards *et al.*, 2005).

- پدیده رامان تکنیکی ایده‌آل برای مطالعات بیولوژیکی است، چرا که آب یک پخش‌کننده رامان ضعیف به‌شمار می‌رود و در نتیجه تأثیر آن در ایجاد خطا بسیار اندک است. این مسأله به‌خصوص در مورد محصولات کشاورزی که بخش اعظمی از مواد آنها را آب تشکیل می‌دهد، اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند (Nikbakht *et al.*, 2011).

- رامان می‌تواند محدوده وسیعی از نواحی طیفی را (10 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1}) در یک بار ثبت طیفی پوشش دهد. این در حالی است که برای پوشش چنین محدوده‌ای با تکنیک NIR به شبکه‌های پخش‌کننده، فیلترها و آشکارسازهای متنوعی نیاز هست و بایستی برای هر محدوده این تجهیزات را تغییر داد (Ghiymati-Yazdi, 2000).

- قطر اشعه لیزری که به‌عنوان منبع نوردهی در دستگاه طیف‌سنج رامان استفاده می‌شود، در حدود ۰/۲ تا ۲ میلی‌متر است. به عبارت دیگر می‌توان با نمونه‌های بسیار ریز و با حجم کم هم کار کرد و یا مناطق کوچک روی میوه را هم کاوش نمود (Zhang *et al.*, 2006).

- علاوه بر آن، حساسیت بالا، زمان کوتاه آزمایش، عدم نیاز به

مواد و روش‌ها

تهیه و آماده‌سازی نمونه‌ها

تعداد ۱۰۰ عدد خرما مضافتی در دو تاریخ متفاوت (۱ خرداد تا ۳۰ شهریور ۱۳۹۱) از دو نخلستان متفاوت واقع در شهرستان بزم استان کرمان برداشت و برای انجام آزمایش انتخاب شدند. خرماهای انتخاب شده شامل هر چهار مرحله کیمری، خلال، رطب و تمر بوده به نحوی که دارای حداکثر تغییرپذیری در میزان قند و رطوبت در طول دوره رسیدگی باشند (شکل ۱). نمونه‌های خرما بلافاصله پس از نمونه‌برداری، بسته‌بندی شده و به نحوی که به آن‌ها ضربه و آسیبی وارد نشود به آزمایشگاه خواص فیزیکی گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد منتقل شدند. در ابتدا در اندازه‌گیری رطوبت نمونه‌ها تعداد ۱۰ نمونه از هر مرحله رسیدگی به‌طور تصادفی انتخاب شد. نمونه‌ها وزن شده و در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت سه روز در آون نگهداری شدند (Salari Kia *et al.*, 2014). با وزن نمودن مجدد نمونه‌ها و محاسبه کاهش وزن نسبت به وزن اولیه قبل از قرار گرفتن در آون، رطوبت نمونه‌ها بر مبنای تر محاسبه گردید (AOAC, 1984). نمونه‌های آماده شده برای آزمایش در کیسه‌های پلی اتیلن دو جداره کم چگالی با ضخامت ۹۰ 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 (Khodabakhshian *et al.*, 2010).

اندازه‌گیری خواص فیزیکی، میزان قند، مواد جامد محلول،

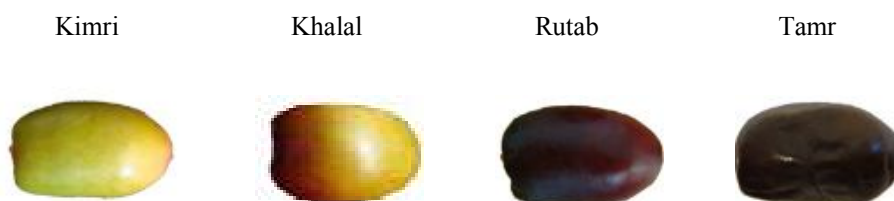
میزان اسیدیته و pH خرما

آزمایشات فیزیکی شامل اندازه‌گیری ابعادی میوه خرما شامل بیشترین طول (L)، عرض (W)، ضخامت (T)، قطر متوسط هندسی، کرویت، سطح، حجم، وزن میوه و وزن هسته و چگالی توده و حقیقی در مراحل مختلف رسیدگی انجام گرفت. روش مورد استفاده برای انجام این آزمایشات فیزیکی مطابق روش ارائه شده توسط

Keramat jahromi *et al.* و Khodabakhshian *et al.* (2010) (2008) آزمایشات شیمیایی نظیر درصد کل مواد جامد محلول (TSS)، میزان قندهای احیاء‌کننده، میزان اسیدیته و pH نیز روی نمونه‌ها با استفاده از استاندارد ملی آب میوه‌ها - روش‌های آزمون شماره ۲۶۸۵ (سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران) صورت گرفت (موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۱۳۸۶). درصد کل مواد جامد محلول با استفاده از رفرکتومتر دستی (مدل Carl Zeiss، ساخت آلمان) قندهای احیاء‌کننده با روش فهلینگ و میزان اسیدیته به روش تیتراسیون با سود ۰/۱ نرمال اندازه‌گیری و بر حسب درصدی از اسیدمالیک گزارش شد. pH نیز با دستگاه دیجیتالی (691 Metrohm) اندازه‌گیری شد.

نحوه ثبت طیف رامان خرما

طیف‌سنجی نمونه‌ها در ناحیه ۲۵۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر معکوس که در محدوده مادون قرمز قرار گرفته و بهترین گستره جهت نمایش ترکیبات مولکولی می‌باشد با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Thermo Nicolet از نوع پاشنده (مدل NEXUS 870 ساخت شرکت ترمو الکترون کشور آمریکا) به‌دست آمدند. اجزاء دستگاه طیف‌سنج مورد استفاده عبارت بودند از یک آشکارساز DTGS که می‌توانست وضوحی برابر ۴ سانتی‌متر معکوس که در طیف‌سنجی یک وضوح ایده‌آل به شمار می‌رود را ایجاد کند، یک منبع نوری از نوع لیزری با پهنای باند وسیع و توان حداکثر ۲۰۰ میلی‌وات. جهت افزایش دقت و کاهش نویز در آشکارساز، دستگاه طیف‌سنج در هر اندازه‌گیری، تعداد ۱۲۸ اسکن متوالی از نمونه‌ها گرفته و میانگین آن‌ها را به‌عنوان طیف اندازه‌گیری شده در نظر می‌گرفت. تجزیه و تحلیل طیف‌های به‌دست آمده ابتدا در نرم افزار OMNIC NICOLET که به‌صورت بسته نرم‌افزاری در کنار دستگاه طیف‌سنج قرار داشته انجام شد و سپس طیف‌ها به‌صورت علائم یک بعدی وارد محیط نرم افزارهای Excel و پارس شده و مورد پردازش قرار گرفتند.



شکل ۱- نمونه خرماهای مضافتی مورد استفاده در مراحل مختلف رسیدگی

Fig.1. Sample of Mazafati variety of date fruit at different ripeness stages

پیش‌پردازش و تحلیل داده‌ها

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 (Blanco and Villarroya, 2002; Cen and He, 2007) لذا ابتدا پیش زمینه فلورسانسی که به‌عنوان مهمترین مشکل پردازشی در طیف‌سنجی مطرح می‌باشد، حذف شد. همچنین جهت یافتن نوارهای مهم و تعیین‌کننده در مدل‌سازی، طیف‌ها را پس از انجام پیش‌پردازش اولیه در نرم افزار OMNIC NICOLET به نرم افزار پارلس^۱ وارد نموده و سه تکنیک متفاوت برای پیش‌پردازش‌ها طیف‌ها شامل تصحیح پخش افزایشنده، مشتق اول و دوم استفاده شد. از این تکنیک‌ها به‌طور معمول برای حذف اطلاعات اضافی از طیف‌ها ناشی از منابع نامعلوم مانند ناهمواری سطحی نمونه و تغییر فاصله نمونه با آشکارساز استفاده می‌شود. روش MSC تلاش می‌کند که اثرات پراکنش نور را با خطی‌سازی هر طیف به یک طیف ایده‌آل از نمونه، حذف کند.

در آزمایش‌های انجام شده متغیر مستقل طول موج‌ها و متغیر وابسته میزان پارامترهای کیفی آزمون شده (درصد کل مواد جامد محلول، میزان قندهای احیاء‌کننده، میزان اسیدیته و pH) بود. برای تدوین مدل یا به عبارت دیگر رابطه بین متغیرهای وابسته و مستقل از نرم افزارهای پارلس و متلب استفاده شد که به کمک آنها کمترین توان دوم جزئی^۲ اعمال گردید. پس از پیش‌پردازش، آنالیز مؤلفه‌های اصلی با نرم افزار پارلس انجام شد. برای ارزیابی مدل، ضریب همبستگی (r) بین مقادیر اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مخرب و پیشگویی شده توسط مدل تعیین شد. همچنین با استفاده از رابطه (۱) میزان خطای مدل به‌دست آمد (Nicolai et al., 2007):

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

که در این رابطه ریشه میانگین توان‌های دوم خطای پیشگویی^۳، n_p تعداد نمونه‌های مجموعه پیشگویی، \hat{y}_i مقدار پیشگویی شده هر پارامتر برای نمونه i ام و y_i مقدار اندازه‌گیری شده برای نمونه i ام می‌باشد.

نتایج و بحث

پارامترهای فیزیکی، طیفی و شیمیایی خرما

با توجه به آنچه که در بخش مواد و روش‌ها اشاره شد، بررسی خصوصیات فیزیکی، طیفی و شیمیایی میوه خرما مضافتی در طول مراحل مختلف رسیدگی (کیمری، خلال، رطب و خرما) انجام گرفت. با توجه به ساختار بافتی وارسته مورد مطالعه، رنگ میوه خرما در مرحله کیمری سبز بود در صورتی که در مرحله خلال، میوه از نظر فیزیولوژیکی رسیده و دارای بافتی سخت و ترد و به رنگ زرد بود. در مراحل رطب و تمر نیز رنگ میوه به قهوه‌ای روشن و تیره در آمد. علاوه بر تغییر رنگ، بافت میوه نیز در طول مراحل رسیدگی دستخوش تغییراتی گردید. به‌طوری که میوه خرما در مرحله رطب به حالت نرمی و آبدار شدن رسید. همچنین در مرحله تمر بافت میوه از حالت نرمی به سفتی گرایش پیدا کرد که در این شرایط می‌توان میوه را برای مدت زمان طولانی‌تری نگهداری کرد. مقادیر پارامترهای فیزیکی اندازه‌گیری شده در طول مراحل رسیدگی میوه خرما مضافتی در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج این جدول می‌توان دریافت که مراحل مختلف رسیدگی بر صفات فیزیکی میوه خرما تأثیر قابل ملاحظه‌ای دارند. (Al-Hooti, 1995) نیز نتایج مشابهی را در مورد ۵ رقم از خرماهای امارات متحده عربی در طول مراحل رسیدگی گزارش کردند.

جدول ۲ مقادیر میانگین و انحراف معیار پارامترهای شیمیایی میوه خرما شامل pH، اسیدیته، قند کاهنده و مواد جامد محلول (بریکس) را در مراحل مختلف رسیدگی نشان می‌دهد. همانطور که از این جدول مشخص می‌شود، درصد کل مواد جامد محلول در ابتدا با تراکم کمی افزایش یافته به‌طوری که میزان آن در مرحله خلال به ۱۷ درصد رسید. پس از پایان این مرحله افزایش چشمگیری را دنبال کرده به قسمی که میزان آن از ۱۷ به ۴۰ درصد رسید تا جایی که در پایان مرحله تمر به ۶۰ درصد افزایش یافت. میزان قندهای کاهنده رفتاری مشابه با درصد کل مواد جامد محلول نشان داد به‌طوری که تا پایان مرحله خلال با تراکم کمی افزایش یافته و به میزان ۱۴ درصد رسید. سپس تراکم سریعی را دنبال کرده و میزان آن به ۴۲ درصد رسید. پس از پایان این دوره نیز این مقدار افزایش یافت و در نهایت به ۸۰ درصد رسید (جدول ۲). به‌طور کلی درصد کل مواد جامد محلول و همچنین میزان قندهای کاهنده در خرما مضافتی با پیشرفت رسیدگی میوه افزایش یافت. این نتایج با گزارش Bukhaev et al. (1988) که اظهار داشتند مقادیر کل قندهای کاهنده در ارقام خرما زاهدی و خضراوی با رسیدگی میوه افزایش می‌یابد، مطابقت دارد.

1- ParLeS

2- Partial Least Squares (PLS)

3- Root Mean Squares Error of Prediction (RMSEP)

جدول ۱- مقادیر برخی خواص فیزیکی میوه خرماى مضافتی در مراحل رسیدگی

Table 1- Values of some physical properties of Mazafati variety of date fruit at different ripeness stages

پارامتر Parameter	مراحل رسیدگی Ripeness stages			
	کیمری Kimri	خلال Khalal	رطب Rutab	تمر Tamr
محتوای رطوبتی (درصد) Moisture content (%)	84±1.5	52±2.25	43±2.5	20±3.5
جرم (گرم) Mass (g)	8.69±0.85	9.86±0.56	8.06±0.74	7.36±0.85
قطر متوسط هندسی (میلی‌متر) Geometric mean diameter (mm)	21.36±1.11	23.90±1.85	20.32±1.52	18.78±1.22
ضریب کروییت (درصد) Sphericity (%)	0.65±0.02	0.63±0.02	0.6±0.01	0.58±0.02
چگالی (گرم بر سانتی‌متر مکعب) Density (g cm ⁻³)	1.7±0.07	1.38±0.11	1.83±0.04	2.12±0.03

جدول ۲- مقادیر پارامترهای شیمیایی میوه خرما

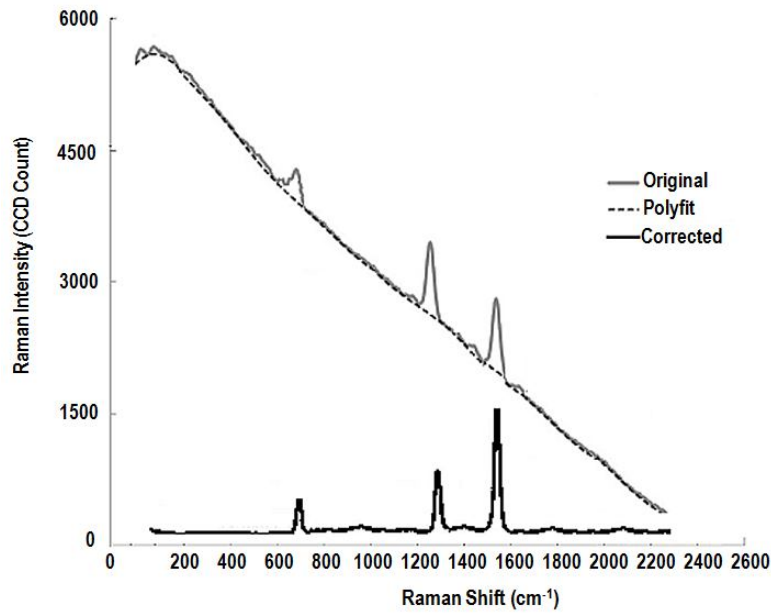
Table 2- Values of chemical parameters of date fruit

پارامتر Parameter	مراحل رسیدگی Ripeness stages			
	کیمری Kimri	خلال Khalal	رطب Rutab	تمر Tamr
مواد جامد محلول (درصد) SSC (%)	10±2.82	17±4.10	40±5.3	58±6.26
قند کاهنده (درصد) Reduced sugar (%)	10±1.75	14±1.84	42±4.32	80±6.5
اسیدیته (درصد) Acidity (%)	5±0.24	4±0.32	6.35±0.74	7.5±0.85
pH	6.5±0.28	6.03±0.57	7.8±0.26	7.02±0.15

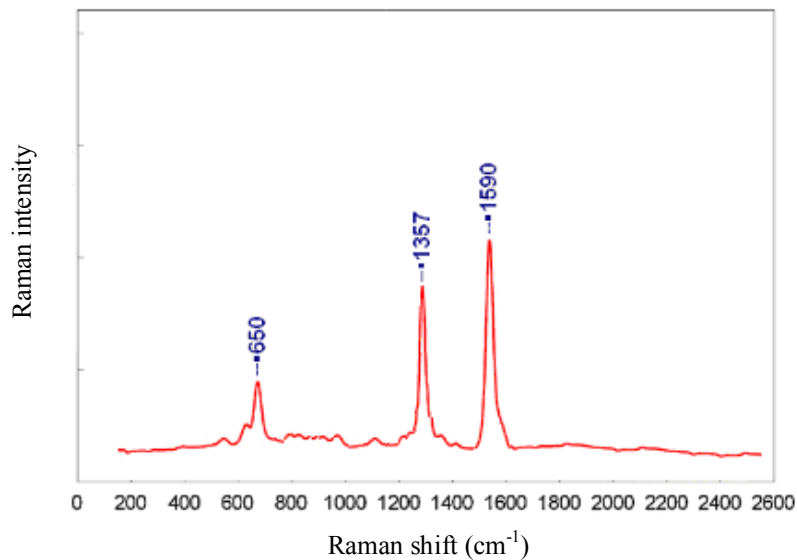
میوه خرما نشان داد که عمده خواص فیزیکوشیمیایی میوه خرما در طول مراحل رسیدگی به یک جزء ترکیبی به نام Tannin مربوط می‌باشد، به طوری که میزان این ترکیب با رسیدگی میوه کاهش یافته و در مرحله تمر به کمترین مقدار خود می‌رسد (Barreveld, 1993; Myhara *et al.*, 1999; Al-Farsi, 2005). این طیف اطلاعات بسیار مفیدی را در اختیار گذاشت. با مقایسه این طیف‌ها و طیف‌های گرفته شده از میوه خرما (شکل ۲)، می‌توان اثر سه نوار اصلی ۱۳۵۷، ۶۵۰ و ۱۵۹۰ سانتی‌متر معکوس مربوط به Tannin را در طیف‌ها پیدا نمود.

شکل ۲ فرآیند طیف به دست آمده از عملیات پیش پردازش برای تصحیح پس زمینه برای نمونه میوه خرما در مرحله کیمری را نشان می‌دهد. همانطور که از این شکل مشخص می‌شود، سه نوار اصلی ۶۵۰، ۱۳۵۷ و ۱۵۹۰ سانتی‌متر معکوس در تمامی طیف‌ها ظهور کرده است. این نوارها را می‌توان به ارتعاشات کششی کربن-کربن (C=C) و کربن-کربن-هیدروژن (C-H) که در زنجیره اصلی ترکیبات شیمیایی محصول قرار داشته نسبت داد (Withnall, 2003). تحقیقات قبلی که توسط طیف‌سنجی رامان بر روی برخی محصولات کشاورزی انجام شده است، این نتیجه‌گیری را تأیید می‌کند (Nikbakht *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2006).

نتایج حاصله از تحقیقات محققان مختلف بر روی دوره رسیدگی



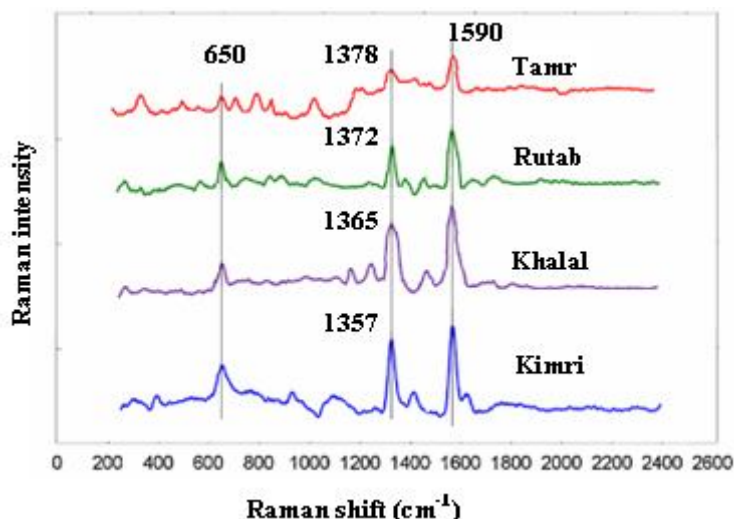
شکل ۲- فرآیند طیف به‌دست آمده از عملیات پیش پردازش برای تصحیح پس زمینه برای نمونه میوه خرما در مرحله کیمری
Fig.2. Procedure of obtained spectrum from preprocessing operations for correcting foreground for date fruit at Kimri stage



شکل ۳- طیف رامان به‌دست آمده از ماده خالص Tannin
Fig.3. Obtained spectrum from pure tannin

معنی‌داری در طیف‌های به‌دست آمده با توجه به تغییرات میزان ماده Tannin را نشان داد. نتایج مشابهی برای تغییرات رسیدگی خرما و میزان ماده Tannin توسط محققان مختلفی گزارش شده است (Barreveld, 1993; Myhara *et al.*, 1999; Al-Farsi, 2005).

از روی شکل ۴ اثرات Tannin در طول ۴ مرحله رسیدگی میوه خرما در محدوده طیفی ۲۵۰۰-۴۰۰ سانتی‌متر معکوس را می‌توان کاوش نمود. کاهش مقادیر حداکثر نقاط اوج و تغییر موقعیت این نقاط در سه باند مشاهده شده بر روی هر ۴ مرحله رسیدگی تفاوت



شکل ۴- طیف‌های رامان به‌دست آمده از میوه خرما در مراحل مختلف رسیدگی
 Fig.4. Obtained spectrums from date fruit at different ripeness stages

توسط بهترین مدل PLS را در برابر مقادیر واقعی اندازه‌گیری شده توسط روش‌های مرجع را نشان می‌دهد. این نتایج با یافته‌های گزارش شده توسط Mireei *et al.* (2010) به منظور پیشگویی غیر مخرب میزان مواد جامد محلول خرما با استفاده از طیف‌سنجی نزدیک مادون قرمز مطابقت دارد.

جدول ۳ نتایج دیگر مدل‌های شاخه شده در تعیین میزان مواد جامد محلول میوه خرما 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.

برای پیشگویی میزان pH روش اجرای پیش‌پردازش‌های تصحیح پخش افزایشده، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول منجر به بهترین مدل با میزان ضریب همبستگی ۰/۹۸۱ و RMSEP ۱/۴ شد. شکل ۶ این نتایج را نشان می‌دهد. مطابق با (Williams and Norris, 2001)، پیش‌پردازش تصحیح پخش افزایشده منجر به مدلی با ضریب همبستگی ۰/۹۶۹ و ضریب همبستگی ۱/۴ درصد شد.

ضعیف‌ترین مدل مربوط به پیش‌پردازش تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، تبدیل موجک و مشتق اول می‌باشد که میزان ضریب همبستگی ۰/۷۲ با میزان RMSEP برابر با ۱/۹ را به‌دست آمد. در جدول ۴ چند مدل دیگر که میزان ضریب همبستگی و خطاهای متفاوتی را به‌دست داده، آورده شده است.

با جمع‌بندی نتایج ارائه شده، طیف‌سنجی رامان روش مناسبی برای اندازه‌گیری کمی و کیفی محصولات کشاورزی می‌باشد. بنابراین به‌طور قطع می‌توان از این روش جدید در حوزه محصولات کشاورزی بهره برد.

نکته دیگر در مورد طیف‌ها اختلال قابل توجه در شدت باندها است که عمدتاً مربوط به میزان رسیدگی میوه و در نتیجه مقدار کمی رنگدانه‌ها است. البته این مقایسه کمی بعد از تغییرات گوناگون و پردازش سیگنال‌های طیفی صورت گرفته است. نرمالیزاسیون طیفی با استفاده از روش تقسیم شدت باندها به I-normal انجام گرفت تا اثرات مختلف آزمایش و دستگاه که عمدتاً در شدت پیک‌ها ظاهر می‌شود، از بین رفته و بتوان تحلیل کمی نیز انجام داد. (شکل ۴) بدیهی است که غلظت ماده Tannin می‌بایست در شدت پراکندگی رامان اثرگذار باشد، این نکته را به وضوح می‌توان در شکل ۴ مشاهده نمود. با جمع‌بندی دلایل فوق، طیف‌سنجی رامان روش مناسبی است برای اندازه‌گیری کمی و کیفی رنگ موادی که حاوی Tannin می‌باشند. بنابراین به‌طور قطع می‌توان از این روش جدید در حوزه درجه‌بندی براساس رنگ بهره برد. اساساً به همین جهت است که روش طیف‌سنجی رامان در بسیاری از تحقیقات مربوط به رنگ حتی در مباحث غیر کشاورزی گزارش شده است.

بررسی روابط به‌دست آمده بین طیف‌های رامان و

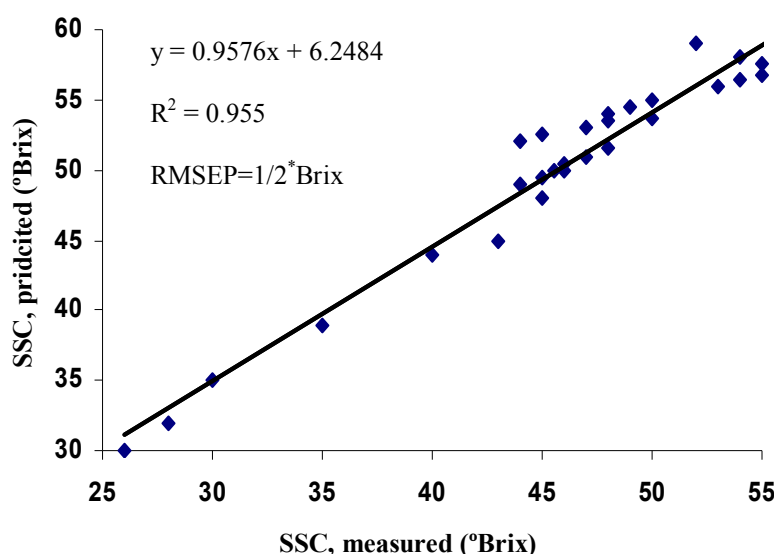
پارامترهای شیمیایی در مرحله رسیدگی خرما

به‌منظور پیشگویی میزان مواد جامد محلول بهترین مدل از اجرای پیش‌پردازش‌های تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول نتیجه داد. میزان ضریب همبستگی و خطای RMSEP به‌ترتیب ۰/۹۵۵ و ۱/۲ درجه بریکس برای عامل نهم PLS بود. شکل ۵ مقادیر میزان مواد جامد محلول پیش‌بینی شده

نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که تکنیک طیف‌سنجی رامان روشی کارا و دارای پتانسیل بسیار قوی در تشخیص همزمان و سریع مراحل رسیدگی و پارامترهای کیفی خرما می‌باشد. نتایج طیف‌سنجی برای تشخیص هریک از ۴ مرحله رسیدگی خرما، سه نوار اصلی ۶۵۰، ۱۳۵۷ و ۱۵۹۰ سانتی‌متر معکوس را با توجه به تغییرات جزء ترکیبی Tannin موجود در هر مرحله رسیدگی مشخص نمود به طوری که کاهش مقادیر حداکثر نقاط اوج و تغییر موقعیت این نقاط در سه باند مشاهده شده بر روی هر ۴ مرحله رسیدگی تفاوت معنی‌داری در طیف‌های به‌دست آمده با توجه به

تغییرات میزان ماده Tannin را نشان داد. توانایی مدل‌های PLS برای پیش‌بینی میزان موارد جامد محلول و pH به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر نوع پیش‌پردازش‌های مورد استفاده بودند. در میان اعمال پیش‌پردازش‌های متفاوت به منظور پیشگویی میزان مواد جامد محلول بهترین مدل از اجرای پیش‌پردازش‌های تبدیل متغیرهای نرمال استاندارد، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول نتیجه شد. همچنین برای پیشگویی میزان pH روش اجرای پیش‌پردازش‌های تصحیح پخش افزاینده، فیلتر میانه با درجه ۴ و مشتق اول منجر به بهترین مدل با میزان ضریب همبستگی ۰/۹۸۱ و RMSEP ۱/۴ شد.



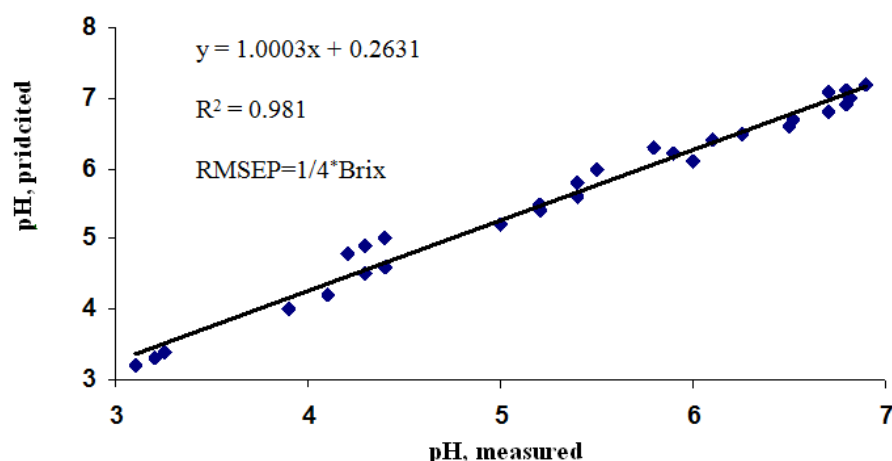
شکل ۵- مقادیر مواد جامد محلول پیش‌بینی شده توسط بهترین مدل PLS در برابر مقادیر واقعی

Fig.5. Values of predicted SSC by best model of PLS versus actual values

جدول ۳- نتایج مدل‌های PLS برای تخمین میزان مواد جامد محلول خرما با استفاده از پردازش‌های مختلف

Table 3- Results of PLS models for estimating of SSC of date fruit by using of different preprocessing

پیش‌پردازش‌های اعمال شده Operated preprocessing	مؤلفه‌های اصلی Principle components	بهترین فاکتور Best factor	R ²	RMSEP
بدون اعمال پیش‌پردازش Original data	15	15	0.54	1.9
تصحیح پخش افزاینده MSC	15	15	0.68	1.7
SNV، موجک، مشتق اول SNV, Wavelet, D ¹	15	8	0.78	1.5
SNV، فیلتر میانه، مشتق اول SNV, Median filter, D ¹	15	7	0.82	1.4
SNV، فیلتر میانه، مشتق دوم SNV, Median filter, D ²	15	12	0.89	1.3



شکل ۶- مقادير pH پيش‌بيني شده توسط بهترين مدل PLS در برابر مقادير واقعي
Fig.6. Values of predicted pH by best model of PLS versus actual values

جدول ۴- نتايج مدل‌هاى PLS براى تخمين ميزان pH خرما با استفاده از پردازش‌هاى مختلف

Table 4- Results of PLS models for estimating of pH of date fruit by using of different preprocessing

پيش‌پردازش‌هاى اعمال شده Operated preprocessing	مؤلفه‌هاى اصلى Principle components	بهترين فاکتور Best factor	R ²	RMSEP
بدون اعمال پيش‌پردازش Original data	15	13	0.83	1.7
تصحیح پخش افزاینده MSC	15	15	0.89	1.6
SNV، موجک، مشتق اول SNV, Wavelet, D ¹	15	11	0.72	1.9
SNV، فیلتر میانه، مشتق اول SNV, Median filter, D ¹	15	15	0.95	1.4
SNV، فیلتر میانه، مشتق دوم SNV, Median filter, D ²	15	12	0.91	1.5

همکاری دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد.

سپاسگزاری

این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی شماره ۲۳۰۳۴ با حمایت و

References

- Al-Farsi, M., C. Alasalvar, A. Morris, M. Baron, and F. Shaihi. 2005. Comparison of antioxidant activity, anthocyanins, carotenoids and phenolics of three native fresh and sun-dried date (*Phoenix dactylifera*. L.) varieties grown in Oman. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 7592-7599.
- Al-Hooti, S., J. S. Sidhu, and H. Qabazard. 1995. Studies on the physio-chemical characteristics of date fruits of five UAE cultivars at different stages of maturity. *Arab Gulf Journal of Scientific Research* 13: 553-569.
- AOAC. 1984. Official methods of analysis. 14th edition. Association of Official Analytical Chemists, Washington D.C.
- Awad, M. A. 2007. Increasing the rate of ripening of date palm fruit, Helali by preharvest and postharvest treatments. *Postharvest Biology and Technology* 43: 121-127.
- Barrevel, W. H. 1993. Date Palm Products. FAO Agricultural Services Bulletin. Food and Agriculture Organisation of the United Nations, Rome.
- Biglari, F., A. F. M. Alkarkhi, and A. M. Easa. 2009. Cluster analysis of antioxidant compounds in

- dates. *Journal of Food Chemistry* 112: 998-1001.
7. Blanco, M., and I. Villarroya. 2002. NIR spectroscopy. A rapid-response analytical tool. *Tractrends in analytical chemistry* 21: 240-250.
 8. Bukhaev, V. T., B. A. Abdul-Nour, and V. F. Noure. 1988. Physical and chemical changes in dates during ripening with special reference to pectic substances. *Date palm Journal* 5: 199-207.
 9. Cen, H., and Y. He. 2007. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology* 18: 72-83.
 10. Edwards, H. G. M., T. Munshi, and M. Anstis. 2005. Raman spectroscopic characterisations and analytical discrimination between caffeine and demethylated analogues of pharmaceutical relevance. *Spectrochimica Acta* 61: 1453-1459.
 11. FAOSTAT. 2011. Statistical Year Book of FAO, Available from: [http:// faostat.fao.org](http://faostat.fao.org).
 12. Gao, X., P. H. Heinemann, and J. Irudayaraj. 2003. Non-destructive apple bruise on-line test and classification with Raman spectroscopy. American Society of Agricultural and Biological Engineers, ASAE Annual Meeting, St. Joseph, Michigan.
 13. Ghiyamati-Yazdi, E. 2000. Biochemical Application of Raman spectroscopy 251 pages. (In Farsi).
 14. Hashempour, M. 1991. Treasure of date palm. Amozesh keshavarzi Publisher. Karaj, Tehran. (In Farsi).
 15. Hedayati, K., B. Emadi, M. Khojastehpour, and S. Beyraghi Toosi. 2013. The effect of ultrasound on the extraction of sugar and mechanical properties of sugar beet. *Journal of Agricultural Machinery* 3 (2): 144-153.
 16. Ismail, K. M., and S. A. Alyahya. 2003. A quick method for measuring date moisture content. *Transaction of the ASAE* 46: 401-405.
 17. Jahromi, M. K., S. S. Mohtasebi, A. Jafari, R. Mirasheh, and Sh. Rafiee. 2008. Determination of some physical properties of date fruit (cv. Mazafati). *Journal of Agricultural Technology* 4: 1-9.
 18. Khodabakhshian, R., B. Emadi, and M. H. Abbaspour-Fard. 2010. Some engineering properties of sunflower seed and its kernel. *Journal of Agricultural Science and Technology* 4: 37-46.
 19. Kulkarni, S. G., P. Vijayanand, M. Aksha, P. Reena, and K. V. R. Ramana, 2008. Effect of dehydration on the quality and storage stability of immature dates (*Phoenix dactylifera*). *LWT- Food Science and Technology* 41: 278-283.
 20. Lewis, I. R., and H. G. M. Edwards. 2001. Handbook of Raman spectroscopy, from the research laboratory to the process line. Marcel Dekker, Inc. USA.
 21. Mireei, S. A., S. S. Mohtasebi, R. Massudi, Sh. Rafiee, and A. S. Arabanian. 2010. Feasibility of near infrared spectroscopy for analysis of date fruits. *International Agrophysics* 24: 351-356.
 22. Nicolai, M. B., K. Beullens, E. Bobelyn, A. Peirs, W. Saeys, I. K. Theron, and J. Lammertyn. 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology* 46: 99-118.
 23. Nikbakht, A. M., T. Tavakkoli Hashjin, R. Malekfar, and B. Gobadian. 2011. Nondestructive Determination of Tomato Fruit Quality Parameters Using Raman Spectroscopy. *Journal of Agricultural Science and Technology* 13: 517-526.
 24. Sahari, M. A., M. Barzegar, and R. Radfar. 2007. Effect of Varieties on the Composition of Dates (*Phoenix dactylifera* L.). *Journal of Food Science and Technology International* 13: 269-275.
 25. Salari Kia, A., M. H. Aghkhani, and M. H. Abbaspour-Fard. 2014. Study of the effects of different levels of moisture contents and temperature on the specific heat capacity of two varieties of Iranian pistachio. *Journal of Agricultural Machinery* 4 (1): 30-36.
 26. Sang-He, N., and C. Kyu-Hong. 2007. Nondestructive quality evaluation technologies for fruits and vegetables. Available from: <http://www.unapcaem.org>.
 27. Schmilovitch, Z., A. Hoffman., H. Egozi, and J. Grinshpun. 2006. Determination of single-date water content by a novel RF device. *Transaction of the ASAE* 22: 401-405.
 28. Schrader, B., B. Dippel, I. Erb, S. Keller, T. Lochte, H. Schulz, E. Tatsch, and S. Wessel. 1999. NIR Raman spectroscopy in medicine and biology: results and aspects. *Journal of Molecular Structure* 480-481: 21-32.
 29. Williams, P. C., and K. Norris. 2001. Near-Infrared technology in the Agricultural and Food industry. St. Paul, MN: American Association of Cereal Chemists, Inc.
 30. Withnall, R., B. Z. Chowdhry, J. Silver, H. G. M. Edwards, and L. F. C. de Oliveira. 2003. Raman spectra of carotenoids in natural products. *Spectrochimica Acta* 59: 2207-2212.

31. Myhara, R. M., J. Karkalas, and M. S. Taylor. 1999. The composition of maturing Omani dates. *Journal of Science and Food Agriculture* 79: 1345-1350.
32. Zhang, P. X., X. Zhou, A. Y. S. Cheng, and Y. Fang. 2006. Raman spectra from pesticides on the surface of fruits. *Journal of Physics, Conference Series* 28: 7-11.

Determination of ripeness stages of Mazafati variety of date fruit by Raman spectroscopy

R. Khodabakhshian^{1*} - B. Emadi²

Received: 26-04-2014

Accepted: 10-08-2014

Introduction: The economical yield of date fruits depends on many factors (Al-Shahib and Marshall, 2003). One of them is harvesting in optimum stage. Generally, date fruits have four distinct stages of ripeness to satisfy different consumption requirements (e.g., fresh and processed). They are known throughout the world by their Arabic names which are *Kimri*, *Khalal*, *Rutab* and *Tamr* in order of ripeness (Imad and Abdul Wahab, 1995; Al-Shahib and Marshall, 2003; Sahari *et al.*, 2007). Decreasing moisture content and increasing sugar content happens gradually while the date ripeness approaches to Tamr stage. From Kimri to Khalal stage, the size and acidity decreases when the color of Mazafati variety changes from green to red. The change in acidity continues from Rutab to Tamr stage while color transforms from brown to black. At the final stage of ripeness, Mazafati variety is soft and has a good storability (Al-Shahib and Marshall, 2003). The main Raman techniques commonly applied in agricultural product and food analyzing include dispersive Raman spectroscopy, Fourier Transform (FT), Raman spectroscopy, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and Spatially Offset Raman Spectroscopy (SORS). Synytsya *et al.* (2003) illustrated that FT-Raman spectroscopy is a valuable tool in structural analysis of commercial citrus and sugar beet pectin. Yang and Irudayaraj (2003) employed an FT-Raman approach to detect and classify foodborne microorganisms on the whole apple surface for the first time. Schulz *et al.*, (2005) revealed the potential of FT-Raman spectroscopy in natural carotenoid analysis. Also, many researchers have attempted to apply FT-Raman spectra on the whole fruits and vegetables. FT-Raman spectroscopy was used by Veraverbeke *et al.* (2005) to evaluate the natural, intact wax layers on the surface of whole fruits. Nikbakht *et al.* (2011) used a FT-Raman spectroscopy for qualitative and quantitative analysis of tomato ripeness parameters. The scope of this study was to evaluate the feasibility of a nondestructive method based on FT-Raman spectroscopy in distinction of Mazafati date fruits according to four mentioned ripeness stages.

Materials and Methods:

Sample preparation: Mazafati variety of date fruit was used for this study. During the harvest seasons of 2012 (July-August), the samples from each four stages of ripening namely *Kimri*, *Khalal*, *Rutab* and *Tamr* were collected from two different orchards in Bam, Kerman province, Iran. A number of 100 date samples were tested in this study, and the external features of the four stages are exemplified in Fig.1. To characterize the physical properties of studied samples, the selected physical properties such as initial moisture content, mass, geometric mean diameter, sphericity and density of studied samples were measured using represented methods by Mohsenin (1896), Jahromi *et al.* (2008) and Shakeri and Khodabakhshian (2011). At least, the samples were kept at 5°C in a refrigerator for 7 days to distribute the moisture uniformly throughout the sample. Before spectral acquisition, the required quantities of date fruits in each ripeness stage was taken out of the frig and allowed to warm with room temperature for approximately 2 hr (Khodabakhshian *et al.*, 2012).

Chemical properties measurements: Tissue samples were cut from each fruit separately and were macerated with a commercial juice extractor, filtered and centrifuged. The supernatant juice was used for the determination of sugar content with a manual refractometer, and expressed as percent Brix in the juice. Dry weight percentage of samples (Between 3-5 g) was determined by weighing them first, then dried them at 105°C in a forced-air oven for 4 h and finally reweighed. PH value of date fruits was determined by a pH meter.

Raman spectroscopic set-up: FT-Raman spectra on the whole fruits in the region 200-2500 cm⁻¹ were recorded using a Thermo Nicolet NEXUS 870 spectrometer (Thermo Electron Corp, Madison, Wis., U.S.A) equipped with a Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) detector and a solid substrate beam splitter. The spectra were collected with rapid scan software running under OMNIC (Nicolet, Madison, Wis., U.S.A) and a resolution of 4 cm⁻¹ by coadding of 128 scans. FT-Raman has three main advantages over dispersive Raman systems: (1) reducing the laser-induced fluorescence that a number of samples exhibit; (2) easing the operation as with a

1- Graduated PhD Student, Department of Biosystem Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2- Associated Professor, Department of Biosystem Engineering and Member of Research Center for Agricultural Machines, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

(*- Corresponding Author Email: ra_kh544@stu-mail.um.ac.ir)

Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer; and (3) showing a high spectral resolution with a good wavelength accuracy (Yang and Ying, 2011). Furthermore, the Raman spectra of pure tannin were measured as a reference spectrum. The original data were used for further analysis only after subtracting dark current spectra. For obtaining dark current spectra, the laser was set to zero.

Results and Discussion:

Physical properties of date fruits: The results of some physical parameters of the studied date fruit are shown in Table 1. The changes in the physical properties were dependent on the internal quality in different ripeness stages. This justification also was revealed for date fruits by Al-Hooti *et al.* (1995). The obtained relations between ripening stages and internal quality of studied samples are represented in the next part.

Raman spectra of tannin: Raman features of the tannin in the wavelength range of 200-2500 cm^{-1} are shown in Figure 3. As shown in the figure, major Raman features of the tannin were observed in the spectral region of 600-1600 cm^{-1} . Three main Raman peaks were identified in this region. The tannin showed its highest Raman intensity at 1590 cm^{-1} , which was higher than that at 1357 cm^{-1} . The other peak (650 cm^{-1}) showed low intensity. As stated by many researchers (Shahidi and Naczka, 2004; Al-Farsi *et al.*, 2005; Biglari *et al.*, 2008), these bands are assigned to stretching C-C, C=C and C-H bonds which compose the structure of phytochemicals. Beyond 1600 cm^{-1} , no notable Raman scattering signals were observed. The main Raman features of tannin were revealed in the wavelength range of 600 to 1600 cm^{-1} since the main Raman features of tannin are in the wavelength range of 600-1600 cm^{-1} , this region was used for calculating the spectral information divergence to evaluate the ripeness degree of the date fruits.

Conclusions: This study reports the potential of FT Raman spectroscopy for nondestructive discriminating of Mazafati date fruits according to the four ripeness stages. The analysis of the Raman signal changes that happening during date ripening and its relationship with the ripeness degree of the date fruits was studied. In this regard, changes of pure tannin content in the wavelength range of 200-2500 cm^{-1} as a good ripeness index for date fruits was investigated. A modified polynomial, Self-Modeling mixture Analysis (SMA) and the Spectral Information Divergence (SID) was performed on different samples at four ripeness stages.

Keywords: Date fruit, Non-destructive evaluation, Raman spectroscopy, Quality factors