فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، سال چهارم، شماره ۱۵، صفحه ۶۳-۵۳، بهار ۱۳۹۶

کاربرد روش طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک با یک حسگر صفحه موازی برای تشخیص تازگی شیر

نوشین قطره سامانی[1]، مجتبی نادری بلداجی[2*]، مهدی قاسمی ورنامخواستی[2]، حسین مهربان[3]، مجتبی بنیادیان[4]

1. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد
2. استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد
3. استادیار، گروه علوم دامی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد
4. دانشیار، گروه بهداشت و کنترل کیفی مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه شهرکرد

(تاریخ دریافت: **95/7/7**، تاریخ پذیرش: **95/10/29**)

چکیده

شیر و فراورده‌های لبنی به‌عنوان یک منبع پروتئین دامی و با ارزش غذایی بالا، جایگاه ویژه‌ای را در تغذیه انسان دارا هستند. توسعه روش‌های اندازه‌گیری غیرمخرب و سریع کیفیت و تازگی شیر از اهمیت ویژه‌ای در تضمین سلامت محصول قبل از مصرف برخوردار است. هدف از این مطالعه، توسعه یک روش جدید برای ارزیابی سریع تازگی شیر با اندازه‌گیری توان دی‌الکتریک با استفاده از یک حسگر دی‌الکتریک می‌باشد. در این مطالعه با استفاده از روش طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک، سه نمونه شیر با نام‌های تجاری پاک، کاله و دامداران و یک نمونه شیر فله دامداری در طی هفت روز ماندگاری با استفاده از حسگر صفحه موازی و دستگاه تحلیل‌گر طیف مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و توان خازن در محدوده فرکانس 0 تا 150 مگاهرتز با سه تکرار در روز ثبت شد. نتایج نشان داد که محدوده فرکانسی 100-75 مگاهرتز طیف‌های توان، با گذشت ماندگاری شیر، تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده به‌طوری که فرکانس دره موجود در این ناحیه افزایش یافته که این تغییرات تا حد زیادی با تغییرات pH شیر به‌واسطه ماندگاری قابل توجیه می‌باشد. نتایج آنالیز رگرسیون تک متغیره خطی نشان داد که فرکانس دره به‌عنوان یک مشخصه طیف، روز ماندگاری شیر را با ضریب تبیین 0/84 و خطای 0/8 پیش‌بینی نمود. ارتباط pH شیر با فرکانس دره نشان داد که در چهار روز اول ماندگاری علی‌رغم تغییر ناچیز pH، فرکانس دره تغییر به‌نسبت زیادی داشته که می‌تواند بیانگر تغییرات فیزیکی-شیمیایی دیگری در شیر باشد. تحلیل‌های همبستگی نشان داد که توان دی-الکتریک در دو فرکانس 2/7 و 89/4 مگاهرتز به‌ترتیب روز ماندگاری و pH را با ضرایب تبیین 0/95 و 0/94 و خطای 0/4 و 0/22 پیش‌بینی نمود. توسعه مدل‌های خطی چند متغیره این خطا را به 0/26 و 0/11 به‌ترتیب برای روز ماندگاری و pH کاهش داد. بر اساس یافته‌های این تحقیق، طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک می‌تواند به‌عنوان یک روش غیرمخرب، ساده و دقیق برای تعیین تازگی شیر پیاده‌سازی شود.

واژه‌های کلیدی: تازگی شیر، حسگر خازنی، طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک، ماندگاری.

* نویسنده مسئول: m.nadery_boldaji@yahoo.com

Archive of SID
www.SID.ir

1- مقدمه

شیر به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد غذایی در تامین مواد مغذی در زندگی روزمره، یک جزء اساسی از یک رژیم غذایی سالم برای تمام گروه‌های سنی است. شیر حاوی پروتئین، چربی، قند لاکتوز، مواد معدنی و ویتامین است [1]. هرگونه افت در کیفیت شیر می‌تواند سلامت گروه‌های حساس مصرف‌کننده را به شدت تهدید نماید. تازگی شیر توسط عواملی که مربوط به تولید و فرایندهای توزیع است مشخص شده و کیفیت اولیه شیر توسط تولیدکنندگان کنترل می‌گردد [2]. شیر تولید شده باید در یک مدت زمان مشخص فروخته و به مصرف برسد چرا که به راحتی در طی مدت نگه‌داری فاسد می‌شود. میکروارگانیسم‌های موجود در شیر، باعث تغییر در طعم، مزه و pH شیر در طول نگه‌داری می‌شوند [3]. لذا pH یکی از متغیرهایی است که با ماندگاری و فساد شیر به شدت تغییر می‌کند. شیر خالص و تازه دارای رنگ و بوی طبیعی و مطبوع، فاقد طعم ترشیدگی یا هرگونه طعم غیرطبیعی است. روش سنتی مرسوم برای تعیین فساد در شیر مشاهده فولوکوله شدن (لخته شدن) شیر در اثر جوشاندن است که یک روش زمان بر و مخرب می‌باشد [4]. از دیگر روش‌های آزمایشگاهی تعیین تازگی شیر می‌توان استفاده از الکل، آزمایش احیای متین بلو، و یا استفاده از برخی شناساگرهای رنگی را نام برد که این روش‌ها اساسا جز روش‌های مخرب می‌باشند.

از آن‌جا که روش‌های سنتی و آزمایشگاهی متداول برای ارزیابی کیفیت و تازگی شیر زمان‌بر و پرهزینه هستند، چندین روش تحلیلی و الکتریکی برای تشخیص تازگی و تقلب شیر توسعه یافته‌اند. یکی از روش‌های غیرمخرب برای ارزیابی تازگی شیر خام استفاده از طیف‌سنجی FT-NIR است که وانگ و همکاران به بررسی تازگی شیر گاو با استفاده از این روش پرداختند [5]. در مطالعه‌ای دیگر تازگی شیر پاستوریزه تحت شرایط نوسانی درجه حرارت با استفاده از RFID (شناسایی فرکانس رادیویی) و WSN (شبکه‌های حسگر بی‌سیم) و پیش‌بینی محتوای میکروبی مورد بررسی قرار گرفت [2]. از دیگر روش‌های مورد استفاده برای بررسی تازگی شیر می‌توان به روش هدایت الکتریکی توسط زبان‌های الکترونیکی بر اساس ولتامتری اشاره کرد [6]. از جمله روش‌های ساده و کم‌هزینه برای تعیین کیفیت شیر می‌توان به طیف‌سنجی دی‌الکتریک نیز اشاره نمود که امکان تجزیه تحلیل ساده و سریع ترکیبات و خواص مختلف محصولات غذایی را بدون آماده‌سازی نمونه‌های پیچیده فراهم می‌کند.

بررسی خواص دی‌الکتریک محصولات کشاورزی به‌عنوان یک روش ساده و غیرمخرب در ارزیابی کیفیت مواد غذایی مورد توجه بوده است [7]. خواص دی‌الکتریک یا گذردهی، خواص ذاتی هستند که اثر متقابل میدان الکتریکی با ماده را تعیین می‌کنند. خواص دی‌الکتریک مواد حاوی رطوبت مانند محصولات غذایی و کشاورزی به شدت به میزان آب مواد، هم‌چنین فرکانس میدان الکتریکی، درجه حرارت مواد، چگالی و ترکیب و ساختار مواد بستگی دارد [8]. روش دی‌الکتریک در مطالعات متنوعی در مورد کیفیت مواد غذایی و کشاورزی استفاده شده است؛ از جمله آب انگور [9]، رسیدگی موز [10]، رسیدگی سیب [11]، کیفیت تخم‌مرغ [12]، کیفیت گوشت [13]، اندازه‌گیری محتوای قند و آب عسل [14]. به‌طور کلی نتایج آزمایش‌ها، پتانسیل مؤثر روش دی‌الکتریک برای سنجش کیفیت مواد غذایی و محصولات کشاورزی را نشان داده است. دانش خواص دی‌الکتریک زمینه‌ای برای توسعه یک روش جدید برای ارزیابی کیفیت شیر ایجاد می‌کند [3]. گیو و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی اثر غلظت (بر حسب درصد وزنی شیر در اختلاط با آب) و تازگی شیر بر خواص دی‌الکتریک مایکروویو پرداختند. نتایج نشان داد که شیر تازه کم‌ترین ثابت دی‌الکتریک را در فرکانس‌های پایین و کم‌ترین ضریب اتلاف را در فرکانس کم‌تر از 1700 مگاهرتز داشت، شیر نگه‌داری شده به مدت 72 ساعت بالاترین ثابت دی‌الکتریک و پایین‌ترین ضریب اتلاف را نسبت به شیر تازه در تمامی فرکانس‌ها دارا بود و شیر نگه‌داری شده به مدت 144 ساعت پایین‌ترین ثابت دی‌الکتریک و بالاترین ضریب اتلاف را نسبت به شیر تازه در فرکانس کم‌تر از 1700 مگاهرتز داشت [3]. خواص دی‌الکتریک شیر تحت تاثیر پروتئین، لاکتوز و چربی در فرکانس 2450 MHz گزارش شد. نتایج نشان داد که تغییر در میزان گذردهی و فاکتور افت به‌دلیل هدایت یونی است که می‌تواند بر اساس غلظت کاتیون و آنیون و یا بر اساس هم ارزی سدیم کلرید از هدایت الکتریکی محاسبه شود [15]. نونس

Archive of SID

www.SID.ir

و همکاران خواص دی‌الکتریک شیر کامل و شیر کم‌چرب و پرچرب را در طی دوره دو هفته‌ای در دمای اتاق گزارش کردند. نتایج نشان داد که ثابت دی‌الکتریک در فرکانس‌های پایین‌تر از 5 GHz با گذر زمان ابتدا کاهش و سپس شروع به افزایش می-کند. در این مطالعه، ارتباطی بین ثابت دی‌الکتریک و pH که یک شاخص مهم برای ارزیابی تازگی شیر است گزارش نشد [16]. به‌منظور بررسی تأثیر محتوای شیر بر هدایت الکتریکی، ترکیبات لاکتوز، چربی، کازئینات سدیم در شیر گاو برای هدایت الکتریکی شیر در فرکانس 100 kHz اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که لاکتوز اثر کمی بر هدایت الکتریکی شیر داشته در حالی‌که افزایش چربی باعث کاهش هدایت الکتریکی شیر شد [17].

استفاده از روش‌های دی‌الکتریک در ارزیابی تازگی شیر در ارتباط با تغییر pH شیر که می‌تواند به‌عنوان شاخص فساد استفاده شود، کم‌تر گزارش شده است. هدف از انجام این مطالعه به‌طور کلی بررسی امکان پایش تازگی شیر با استفاده از طیف نگاری توان دی‌الکتریک می‌باشد. اهداف جزئی مطالعه عبارتند از مطالعه و تشخیص تازگی و تغییر pH شیر در طول 7 روز ماندگاری در دمای ثابت با روش طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک در محدوده فرکانسی 0 تا 150 مگاهرتز با استفاده از حسگر صفحه موازی، تعیین مشخصه‌های طیفی حساس به تغییرات فیزیکی-شیمیایی شیر در طی ماندگاری و توسعه مدل‌های پیش‌بینی برای pH و ماندگاری شیر از طیف‌های توان دی‌الکتریک.

2- مواد و روش‌ها

2-1 اصول نظری اندازه‌گیری

ظرفیت یک خازن معیاری از توانایی ذخیره انرژی الکتریکی است. ظرفیت یک خازن صفحه موازی با معادله (1) تعیین می‌شود:

$$C = \varepsilon_r \frac{A}{D} \times \left(8.854 \times 10^{-12}\right) \quad (1)$$

که در آن C ظرفیت خازن (F)، A مساحت صفحات خازن (m^2)، D فاصله میان صفحات (m)، و ε_r گذردهی نسبی (گذردهی ماده دی‌الکتریک نسبت به هوا) است.

گذر دهی نسبی مواد بیولوژیکی یک کمیت فیزیکی است که بخش واقعی آن (ε'_r) میزان انرژی ذخیره شده در مواد در معرض میدان الکتریکی خارجی و بخش موهومی آن (ε''_r) نشان دهنده اتلاف انرژی به‌صورت گرماست که ضریب اتلاف یا فاکتور افت نیز نامیده می‌شود [18]. ذخیره انرژی میدان در مواد دی‌الکتریک نتیجه چرخش آزادانه دوقطبی‌های الکتریکی (به‌عنوان مثال آب) در جهت میدان الکتریکی است در حالی‌که اتلاف انرژی بخشی از انرژی است که به‌خاطر اینرسی مولکول‌های دوقطبی در فرکانس‌های بالا و یا هدایت یونی در فرکانس‌های پایین نمی‌تواند ذخیره شود [19].

توان خازن با رابطه (2) بیان می‌شود [20]:

$$P = \frac{V^2}{2X_C} \quad (2)$$

که در آن P توان خازن (W)، V بیشینه ولتاژ سینوسی (V) است که به دو سر خازن وصل می‌شود، و X_c مقاومت معادل خازن (Ω) است که از رابطه (3) به دست می‌آید:

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC} \quad (3)$$

که در آن، f فرکانس (Hz) می‌باشد.

با جایگذاری روابط 1 و 3 در رابطه (2) توان خازن مطابق رابطه (4) به دست می‌آید [20]:

$$P = \left(8.854 \times 10^{-12}\right) \pi \varepsilon_r V^2 f \frac{A}{D} \quad (4)$$

رابطه (4) نشان می‌دهد که در یک ولتاژ ثابت، توان یک خازن صفحه موازی تابعی از مشخصات هندسی حسگر، ضریب گذردهی مختلط و فرکانس است. از این رو اندازه‌گیری توان به‌عنوان تابعی از فرکانس می‌تواند اطلاعاتی در مورد خواص دی‌الکتریک ارائه دهد. اساساً این روش اندازه‌گیری ساده و کم‌هزینه بوده و با ترکیبی از یک مولد تابع و تحلیل‌گر طیف قابلیت به‌کارگیری دارد. این در حالی است که اندازه‌گیری مستقل ضریب دی‌الکتریک و فاکتور افت نیاز به تجهیزات

Archive of SID
www.SID.ir

اندازه‌گیری گران قیمت مانند تحلیل‌گر بردار دارد. در مطالعات دیگر نیز این روش برای اندازه‌گیری غیرمخرب رطوبت خرما [19، 20] و غلظت قند ساقه نیشکر [21] استفاده شده است که نتایج مطلوبی نشان داده است.

دراین مطالعه یک خازن صفحه موازی با ابعاد 60 mm ×60 با فاصله صفحات 20 mm ساخته شد. صفحات از جنس آلومینیوم با ضخامت 0/2 mm بریده شد و بر روی صفحاتی از جنس پلاکسی گلاس نصب و عایق شد. خازن از طریق کابل کواکسیال با امپدانس مشخصه 50 Ω به دستگاه مولد تابع 0-150 MHz (Ag-4151, Owon, Hong Kong) و دستگاه تحلیل‌گر طیف (GSP-827, GW Instek, Taiwan) متصل شد. برای اندازه‌گیری نمونه‌ها، توان خازن در 139 فرکانس بین 0-150 MHz اندازه‌گیری شد و توسط نرم افزار الحاقی تحلیل‌گر طیف (Egleshot) ثبت شد. علت اندازه‌گیری به شکل گسسته در این 139 فرکانس عدم امکان ثبت داده‌ها به شکل پیوسته در حین جاروب فرکانس توسط مولد تابع می‌باشد. لذا فرکانس‌ها به شکل دستی تنظیم شده و اندازه‌گیری توان در هر فرکانس جداگانه انجام شد. در محدوده‌هایی که تغییرات ناگهانی در توان مشاهده شد، اندازه‌گیری در فرکانس‌های نزدیک‌تر انجام شد تا روند تغییرات طیف با دقت بیش‌تری ثبت شود. شکل (1) حسگر صفحه موازی و سامانه اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.

2-2 روش تهیه نمونه‌ها

برای انجام این مطالعه، از سه برند شیر موجود در بازار با نام‌های تجاری پاک، کاله و دامداران شیرهای تازه با تاریخ تولید یکسان تهیه شد. هم‌چنین یک نمونه شیر گاو تازه از محل دامداری دانشگاه شهرکرد تهیه شد. نمونه‌ای از هر شیر جهت آنالیز ترکیبات به آزمایشگاه کیفیت مواد غذایی ارسال شد و با استفاده از دستگاه لاکتواستار (Lactostar, Funke-Dr.N. Gerber Labortechnik GmbH, Germany) مورد تحلیل ترکیبات قرار گرفت (جدول 1). نمونه‌های 100 گرمی از هر شیر برای اندازه‌گیری در هفت روز متوالی با سه تکرار در هر روز (مجموعا 21 نمونه 100 گرمی از هر شیر) در بطری‌های پلاستیکی استریل ذخیره و در یخچال (در دمای 3°C) نگه‌داری شد.

3-2 روش کار

برای مطالعه تاثیر فساد شیر بر رفتار دی‌الکتریک، قبل از هر اندازه‌گیری، شیر در بطری هم زده شد. شیر ذخیره شده در یخچال دو ساعت قبل از انجام آزمایش از یخچال بیرون آورده شد تا با دمای محیط متعادل شود. جهت اطمینان از عدم وجود تفاوت زیاد دما در زمان اندازه‌گیری، دمای نمونه‌ها در هر اندازه‌گیری توسط ترمومتر دیجیتالی

جدول (1) محتوای ترکیبات شیرهای آزمون شده

نام نمونه شیر	(%) چربی	(%) پروتئین	(%) لاکتوز	(%) ماده خشک
پاک	2/96	3/36	4/89	8/97
دامداران	2/97	2/43	4/97	9/12
کاله	2/99	3/37	4/89	8/98
فله دامداری	3/21	3/51	5/08	9/34

(ب) (الف)

شکل(1) الف) حسگر دی‌الکتریک و ب) سامانه اندازه‌گیری توان دی‌الکتریک و اجزاء آن

Archive of SID

www.SID.ir

(Doostman, Germany) مشخص شد. برای انجام اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک، 70 میلی لیتر شیر درون حسگر ریخته شد. حسگر قبل از ریختن نمونه با آب شسته و با دمای محیط خشک گردید. سپس پس از اتصال کابل‌ها به دستگاه‌های مولد تابع و تحلیل‌گر طیف اطلاعات مربوط به توان دی‌الکتریک حسگر در بازه فرکانس 150-0 MHz به رایانه منتقل و ثبت گردید. پس از آن pH شیر توسط دستگاه pH متر (Consort C-933, Belgium) اندازه‌گیری شد.

4-2- تجزیه و تحلیل داده‌ها و مدل‌های پیش‌بینی

در این مطالعه پیش‌بینی روز ماندگاری و pH از اندازه‌گیری‌های دی‌الکتریک مد نظر بود. شایان ذکر است که اندازه‌گیری pH ابزار اندازه‌گیری خاص خود را داشته که البته به روش تماسی این اندازه‌گیری را انجام می‌دهد. روش ارائه شده در این مطالعه با مدل‌های پیش‌بینی دقیق می‌تواند برای اندازه‌گیری pH بدون نیاز به تماس مستقیم با نمونه (برای مثال از روی پاکت شیر) نیز توسعه داده شوند. هم‌چنین در این مطالعه امکان توجیه تغییرات دی الکتریک شیر با تغییرات pH در طی ماندگاری مورد بررسی بود.

در ساده‌ترین حالت، با استخراج مشخصه‌ای از طیف به‌عنوان متغیر و با استفاده از رگرسیون خطی تک متغیره امکان پیش‌بینی روز ماندگاری و pH بررسی شد. هم‌چنین با تحلیل همبستگی، قوی‌ترین فرکانس‌ها در توجیه تغییرات روز ماندگاری و pH تعیین شد. برای اعتبارسنجی مدل‌های پیش‌بینی از روش برون‌گذاری دسته‌ای[1] با k =7 استفاده شد. در این روش هر بار با برون‌گذاری داده‌های یکی از شیرها (با هفت مشاهده در طی هفت روز ماندگاری)، مدل پیش‌بینی توسعه و با داده‌های دسته برون گذاشته شده اعتبارسنجی شد. تحلیل‌هایی نیز جهت توسعه مدل‌های پیش‌بینی خطی چند متغیره و کاهش خطای پیش‌بینی انجام شد. در انتخاب متغیرهای مدل در تحلیل خطی چند متغیره از روش انتخاب پیشرو[2] استفاده شد. معیار انتخاب متغیرها داشتن کوچک‌ترین مقادیر P با معیار P<0/05 تعیین شد. برای اجتناب از بیش برازش مدل به دلیل همراستایی خطی[3] متغیرها از فاکتور ضریب تورم واریانس[1] (VIF) در انتخاب متغیرها استفاده شد. VIF شاخصی است که میزان همراستایی خطی برای هر متغیر مستقل پیش‌بینی کننده را در ارتباط با دیگر متغیرهای مستقل بیان می‌کند:

$$VIF = \frac{1}{1-R_k^2} \qquad (5)$$

که R^2_k ضریب تبیین رگرسیون متغیر مستقل k از دیگر متغیرهای مستقل مدل پیش‌بینی کننده می‌باشد. در صورتی‌که هیچ گونه همبستگی بین یک متغیر و دیگر متغیرهای مستقل وجود نداشته باشد، شاخص VIF برابر یک و در صورت وجود همبستگی صد در صد این ضریب به بی‌نهایت میل می‌نماید. به‌طور عملی مقادیر VIF کوچک‌تر از 10 می‌تواند در انتخاب متغیرها با پرهیز از بیش برازش مدل استفاده شود[22]. تحلیل‌های آماری با استفاده از نرم‌افزار SAS اجرا شد.

3- نتایج و بحث

3-1- مقایسه طیف‌های توان دی‌الکتریک

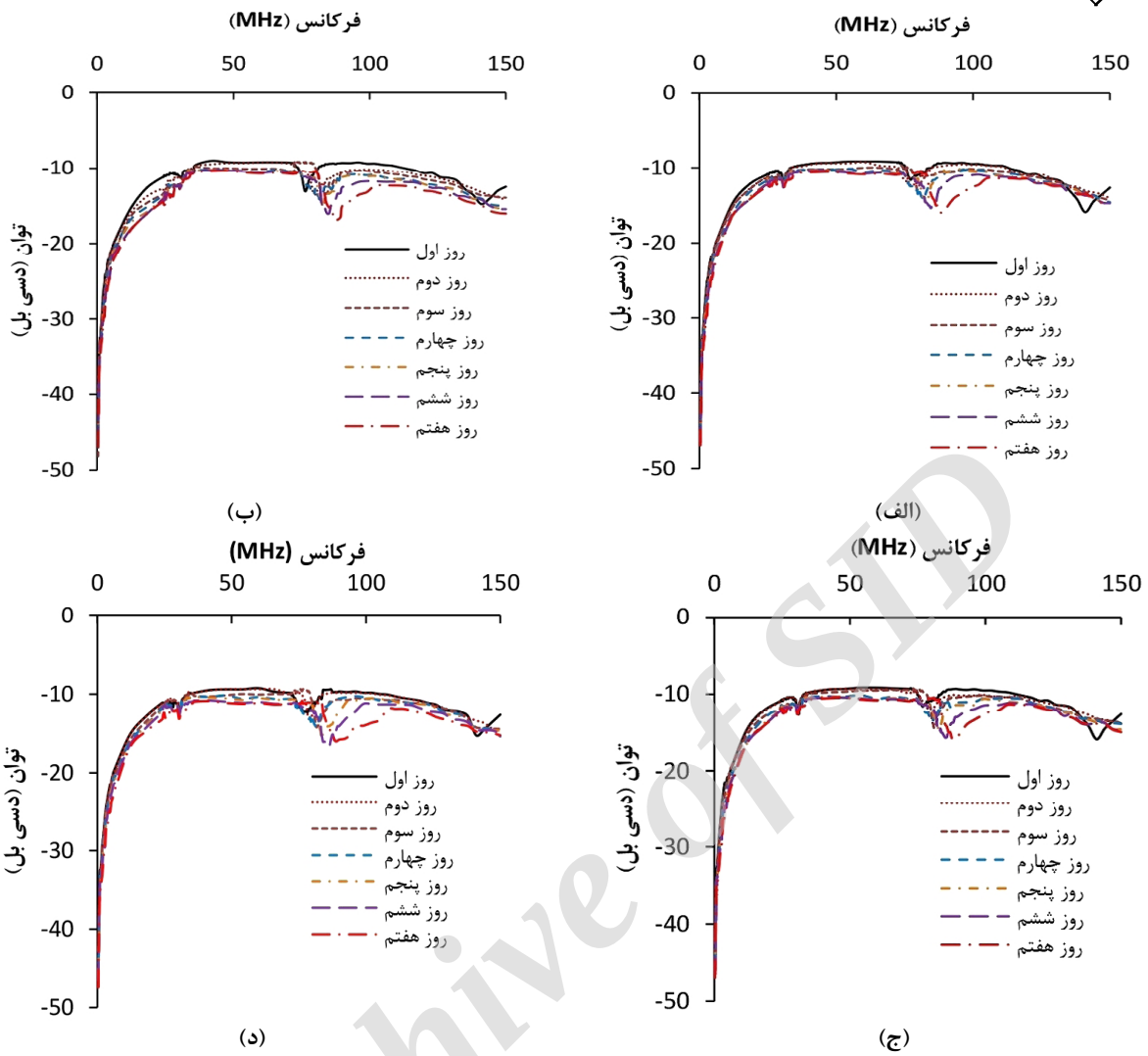
شکل (2) طیف‌های توان دی‌الکتریک بر حسب فرکانس در بازه 150-0 مگاهرتز را برای چهار نمونه شیر در هفت روز ماندگاری نشان می‌دهد. توان دی‌الکتریک را به‌طور معمول با واحدهای میکروواٹ و یا دسی بل (dB) می‌توان نشان داد که خروجی دستگاه تحلیل‌گر طیف با واحد دسی بل می‌باشد. مشاهده شد که طیف‌های با واحد دسی بل وضوح و تفکیک بهتری بین روزهای ماندگاری شیر نشان می‌دهند در حالی‌که با تبدیل واحد توان به میکروواٹ طیف‌ها آشفتگی زیادی نشان دادند. لذا در این مطالعه توان دی‌الکتریک با واحد دسی بل مورد تحلیل قرار گرفت.

مشاهده می‌شود که در بازه 0 تا 30 مگاهرتز با افزایش فرکانس توان افزایش می‌یابد و پس از آن روندی تقریبا کاهشی دارد. در ناحیه بین 75 تا 100 مگاهرتز تغییراتی به شکل دره در طیف اتفاق افتاده که می‌تواند در ارتباط با روز ماندگاری و یا تغییرات فیزیکی-شیمیایی شیر باشد. مشخص است که با افزایش ماندگاری تا روز هفتم فرکانس دره افزایش و توان آن به مرور کاهش یافته است. روندی نسبتا مشابه برای هر چهار

1. K-fold cross validation
2. Forward selection
3. Multi collinearity

1. Variance inflation factor

Archive of SID
www.SID.ir



شکل (2) طیف‌های توان دی‌الکتریک در بازه صفر تا 150 مگاهرتز در زمان ماندگاری شیر (الف) دامداران، (ب) پاک، (ج) کاله و (د) فله دامداری

نمونه شیر مشاهده می‌شود. نتایج دیگر محققین در خصوص روند تغییرات ضریب دی‌الکتریک و فاکتور افت شیر نیز نشان دهنده رفتاری تقریبا مشابه بوده است. نونس و همکاران گزارش کردند که تا روز هفتم ماندگاری شیر در دمای اتاق، ضریب دی الکتریک در فرکانس‌های کوچک‌تر از 5 GHz کاهش یافته و پس از آن شروع به افزایش نموده است که علت این افزایش را در دو فازی شدن محیط به آب و سایر محتویات شیر توجیه نمودند. فاکتور افت در همین محدوده فرکانسی به‌طور پیوسته با زمان ماندگاری افزایش یافت که علت آن افزایش غلظت یون‌های موجود در شیر و پیرو آن افزایش هدایت یونی با فساد شیر بیان شد [16]. نتایج گیو و همکاران نشان داد که ضریب دی‌الکتریک و فاکتور افت در بازه فرکانسی کم‌تر از یک گیگاهرتز تا 36 ساعت از ماندگاری شیر افزایش داشته است که نتیجه‌ای به‌نسبت متفاوت در مقایسه با نتایج نونس و همکاران می‌باشد [3].

در واقع آب موجود در مواد غذایی از جمله اثرگذارترین اجزا بر رفتار دی‌الکتریک ماده می‌باشد. آب به خاطر ضریب گذردهی بالا (حدودا 80) نسبت به سایر مواد اثر غالب دی‌الکتریک را دارد. تا محدوده فرکانس میدان 10^9 هرتز [23]، مولکول‌های دو قطبی آزاد آب با قابلیت چرخش و همسو شدن با میدان الکتریکی قابلیت ذخیره سازی انرژی را دارد. پیوند مولکول‌های دو قطبی آب با سایر ترکیبات می‌تواند منجر به کاهش مولکول‌های دو قطبی آب در ماده و لذا کاهش ضریب گذردهی دی‌الکتریک شود. فساد شیر در اثر ماندگاری

Archive of SID

www.SID.ir

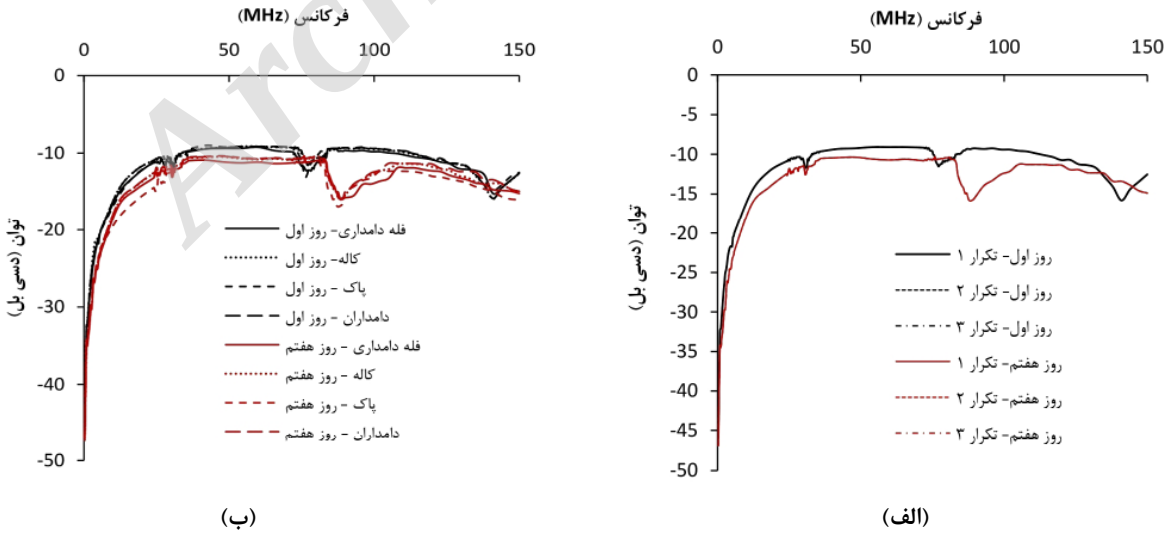
و اسیدی شدن محیط آن می‌تواند با کاهش مولکول‌های دو قطبی آب نیز همراه باشد [3].

همان‌طور که پیش‌تر بحث شد، توان دی‌الکتریک تحت تاثیر ضریب دی‌الکتریک مختلط (ضریب دی‌الکتریک به‌عنوان بخش حقیقی و فاکتور افت به‌عنوان بخش موهومی) می‌باشد. لذا توجیه تغییرات توان با توجه به بحث‌های اشاره شده در خصوص تغییرات ضریب دی‌الکتریک و فاکتور افت با زمان ماندگاری امر ساده‌ای به‌نظر نمی‌رسد و نیاز به مطالعات بیش‌تری خواهد داشت. به‌طور کلی می‌توان انتظار داشت که با کاهش ضریب دی‌الکتریک با ماندگاری شیر، توان دی‌الکتریک نیز کاهش یابد چرا که فاکتور افت معمولا تغییرات بسیار کوچک‌تری در مقایسه با ضریب دی‌الکتریک دارد [24]. به هر حال، طیف‌های توان دی‌الکتریک در محدوده 75 تا 100 مگاهرتز نشان دهنده تغییرات فیزیکی و شیمیایی است که با فساد شیر اتفاق افتاده است.

مشاهده شد که در تکرارهای روزانه هر شیر، طیف‌های دی‌الکتریک کاملا مشابه بوده که بیانگر این حقیقت است که طیف توان دی‌الکتریک یک اثر انگشت منحصر به فرد از حالت فیزیکی و شیمیایی شیر به دست می‌دهد (شکل 3-الف). لذا تا زمانی که ماده مورد آزمون دچار تغییر حالت فیزیکی و یا ترکیب شیمیایی نشود این اثر انگشت یکسان می‌ماند. شکل 3- ب طیف‌های توان دی‌الکتریک را برای چهار نوع شیر در روزهای اول و هفتم نشان می‌دهد. تفاوت‌هایی جزئی در طیف برای شیرهای مختلف در ابتدا و انتهای دوره نگه‌داری مشاهده می‌شود که اساسا به خاطر تفاوت‌های محتوای ترکیبات این چهار نوع شیر می‌باشد (جدول 1). نکته حائز اهمیت این‌که روند تغییرات دی‌الکتریک شیرهای مختلف با زمان یکسان بوده طوری که دره موجود در فرکانس 75 مگاهرتز در روز اول تقریبا به فرکانس 87 مگاهرتز در روز هفتم برای هر چهار نوع شیر جابه‌جا شده است.

3-2- تغییرات pH

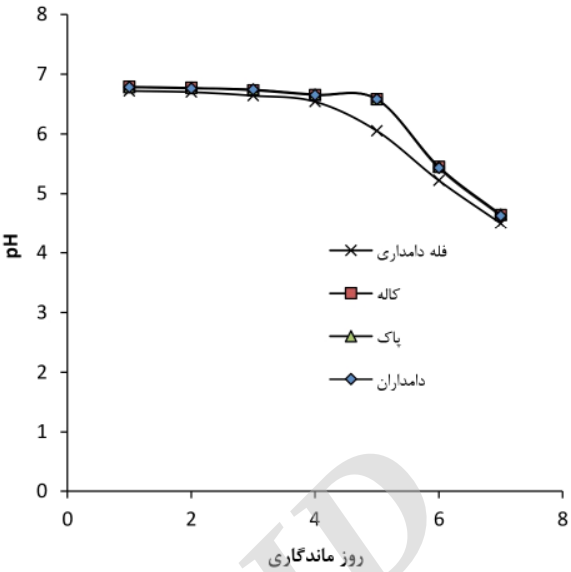
شکل (4) تغییرات pH را برای چهار نوع شیر در طی هفت روز ماندگاری نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که سه نوع شیر تجاری دارای روند تغییرات کاملا مشابه در pH می‌باشند، ولی شیر فله دامداری تفاوت اندکی را نشان می‌دهد. در کل بعد از روز چهارم روند اسیدی شدن محیط شیر شدید می‌شود [3]. اسیدی شدن شیر با گذشت زمان با نتایج دیگر پژوهش‌ها همخوانی دارد [25]. شیر ترکیب پیچیده‌ای از آب، لاکتوز، چربی، پروتئین و موادمعدنی و ویتامین‌ها می‌باشد که در فاز محلول و کلوئیدی توزیع شده است [17]. میکروارگانیسم‌های موجود در شیر آن را در طول نگه‌داری و طی زمان ابتدا به آرامی و پس از آن با سرعت بیش‌تری فاسد می‌کنند. با رشد میکروارگانیسم‌ها، اجزای موجود در شیر مانند لاکتوز،



(الف) (ب)

شکل (3) الف) طیف‌های توان دی‌الکتریک برای سه تکرار اندازه‌گیری در روزهای اول و هفتم ماندگاری شیر پاک و ب) برای چهار نوع شیر در روزهای اول و هفتم

Archive of SID
www.SID.ir



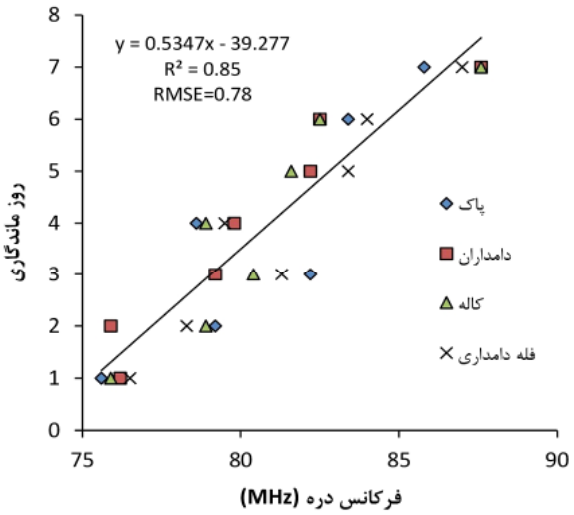
شکل (4) تغییرات pH شیر در طول مدت زمان نگه‌داری

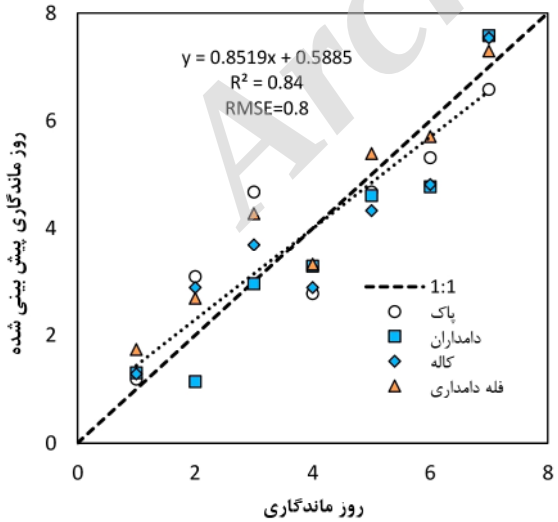
پروتئین، چربی به اسیدهای مختلف به خصوص اسیدلاکتیک و دیگر مواد معدنی با مولکول‌های کوچک تجزیه می‌شوند [26]. این امر منجر به کاهش قابل توجهی در pH شیر می‌شود.

3-3- پیش‌بینی روز ماندگاری و pH از فرکانس دره طیف توان دی‌الکتریک

با ملاحظه تغییرات طیف‌های توان دی‌الکتریک (شکل 2) همان‌طور که اشاره شد فرکانس دره واقع در ناحیه فرکانسی 75-100 مگاهرتز افزایش می‌یابند. شکل (5) همبستگی روز ماندگاری (5-الف) و شکل (6) همبستگی pH را با فرکانس دره‌ها نشان می‌دهند. خطوط رگرسیون بر همه داده‌های انواع شیرهای آزمون شده برازش شده است. مشاهده می‌شود که روز ماندگاری همبستگی قوی با فرکانس دره طیف دارد (5-الف). با استفاده از این مشخصه طیف و روش اعتبارسنجی برون گذاری دسته‌ای پیش‌بینی روز ماندگاری از فرکانس دره طیف بررسی شد (شکل 5-ب). خطای این پیش بینی حدود یک روز (RMSE= 0/8) تعیین شد.

تغییرات pH (شکل 6) در مقابل فرکانس دره برای انواع شیر نشان می‌دهد که در روزهای اول تا چهارم ماندگاری (بیضی نشان داده در شکل) که pH تغییر چندانی نداشته است فرکانس دره‌ها تغییرات نسبتا زیادی داشته است. این نتیجه نشان می‌دهد که تغییرات واقع شده در فرکانس دره به‌طور کامل با تغییرات pH توجیه نمی‌شود و احتمالا تغییرات شیمیایی دیگری نیز در شیر اتفاق افتاده است که بر pH تاثیری نداشته ولی بر فرکانس دره طیف‌های توان دی‌الکتریک اثر گذار بوده است. با کاهش pH بعد از روز چهارم مشاهده می‌شود که فرکانس دره افزایش داشته است. به‌نظر می‌رسد که ارتباط بین pH و فرکانس دره با دو تابع خطی بهتر بیان شود (شکل 6) هر چند خطای قسمت تابع روزهای اول ماندگاری مطلوب نمی‌باشد. لذا فرکانس دره طیف به‌عنوان مشخصه مطلوبی برای پیش‌بینی pH پیشنهاد نمی‌شود.

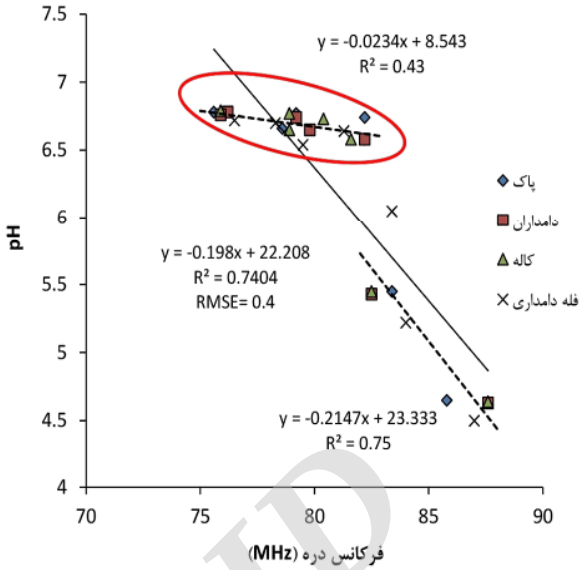




شکل (5) الف) همبستگی روز ماندگاری و فرکانس دره طیف توان دی الکتریک و ب) آزمون پیش‌بینی روز ماندگاری از فرکانس دره طیف توان دی‌الکتریک

Archive of SID

www.SID.ir



شکل (6) همبستگی بین pH شیر و فرکانس دره طیف توان دی‌الکتریک

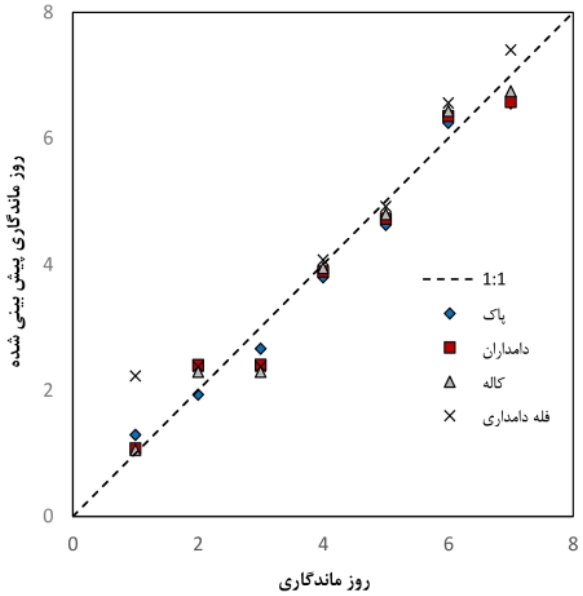
4-3- قوی‌ترین فرکانس‌های توجیه کننده روز ماندگاری و pH

تحلیل همبستگی بین روز ماندگاری و pH و توان دی‌الکتریک در فرکانس‌های مختلف نشان داد که دو فرکانس 2/7 و 89/4 مگاهرتز به‌ترتیب قوی‌ترین فرکانس‌ها در توجیه این دو متغیر وابسته می‌باشند. شکل‌های 7 و 8 آزمون‌های اعتبارسنجی پیش‌بینی روز ماندگاری و pH را از فرکانس‌های مذکور نشان می‌دهد که ضرایب تبیین 0/95 و 0/94 و خطاهای 0/4 و 0/22 به‌دست داده‌اند. لذا با استفاده از توان دی‌الکتریک در این تک فرکانس‌ها به نحو مطلوبی می‌توان روز ماندگاری و pH شیر را پیش‌بینی نمود.

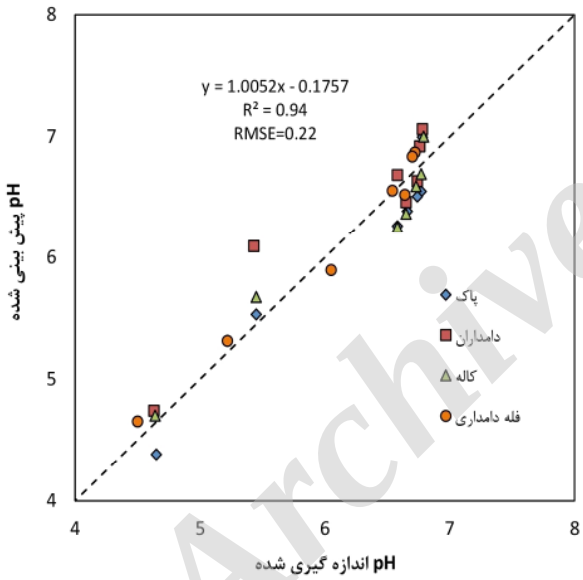
اگرچه دقت پیش بینی مدل های تک متغیره بحث شده در بالا مطلوب به‌نظر می‌رسد، با استفاده از مدل‌های چند متغیره خطی خطای پیش‌بینی تا حد بسیار ناچیزی کاهش یافت. مدل رگرسیون خطی چند متغیره با فرکانس‌های انتخاب شده توسط معادله (6) بیان می‌شود.

$$Y = A + B_1P_{f1} + B_2P_{f2} + \ldots\ldots + B_iP_{fi} \qquad (6)$$

که در آن Y روز ماندگاری و pH، A عرض از مبدا، P_{fi} توان مربوط به فرکانس B_i ضریب رگرسیون مربوط به P_{fi}، می‌باشد.



شکل (7) آزمون پیش‌بینی روز ماندگاری از توان دی‌الکتریک در فرکانس 2/7 مگاهرتز



شکل (8) آزمون پیش‌بینی pH از توان دی‌الکتریک در فرکانس 89/4 مگاهرتز

پارامترهای مدل رگرسیون خطی چند متغیره با فرکانس‌های مؤثر انتخاب شده برای pH و روز ماندگاری در جدول (2) گزارش شده‌اند. همان‌طور که قبلا اشاره شد، متغیرها با کم‌ترین مقادیر P و فاکتور VIF کوچک‌تر از 10 انتخاب شدند. در کل چهار فرکانس برای روز ماندگاری و پنج فرکانس برای پیش بینی pH انتخاب شدند. نتایج اعتبارسنجی این مدل‌ها نشان می‌دهد که خطای پیش‌بینی روز ماندگاری و pH به

Archive of SID
www.SID.ir

جدول (2) ضرایب رگرسیون مدل‌های خطی چند متغیره برای پیش بینی روز ماندگاری و pH شیر

	روز ماندگاری A = -29/44				pH A= 12/93			
	f_i	B_i	VIF	P	f_i	B_i	VIF	P
1	2/7	-1/01	9/87	<0/0001	89/4	0/18	9/12	<0/0001
2	75/3	0/39	1/18	<0/0001	81/9	-0/26	9/32	<0/0001
3	3/9	-0/37	9/9	0/01	4/8	0/24	9/77	0/0004
4	81/6	-0/08	1/12	0/05	84/6	0/08	4/25	0/001
5	-	-	-	-	81/3	0/11	7/80	0/026
R^2_{Adj}	0/98				0/98			
RMSE	0/26				0/11			

0/26 و 0/11 کاهش یافته‌اند.

4- نتیجه گیری

در این مطالعه از روش طیف‌نگاری توان دی‌الکتریک به‌عنوان یک روش غیرمخرب و سریع برای برآورد میزان ماندگاری شیر استفاده شد. با گذشت زمان میزان pH شیر کاهش یافت و تغییراتی در طیف‌های توان دی‌الکتریک مشاهده شد که در ارتباط با تغییرات فیزیکی و شیمیایی شیر با ماندگاری است. قوی‌ترین فرکانس‌ها در توجیه روز ماندگاری و pH شیر فرکانس‌های 2/7 و 89/4 مگاهرتز انتخاب شدند که خطای پیش‌بینی 0/4 و 0/22 را به‌ترتیب برای روز ماندگاری و pH به دست داد. تحلیل‌های رگرسیون چند متغیره خطی با انتخاب چهار فرکانس 2/7، 75/3، 3/9 و 81/6 مگاهرتز در برآورد روز ماندگاری شیر و پنج فرکانس 89/4، 81/9، 4/8، 84/6 و 81/3 مگاهرتز در برآورد میزان pH ریشه میانگین مربعات خطا را به 0/26 و 0/11 کاهش دادند. نتایج این تحقیق تایید می‌کند که روش دی‌الکتریک یک روش توانمند و دقیق در اندازه‌گیری میزان تازگی شیر می‌باشد. این مطالعه اطلاعات مفیدی را برای توسعه روشی سریع و ساده برای ارزیابی تازگی شیر در صنایع غذایی فراهم می‌نماید.

منابع

[1] Sadat A., Mustajab P., Khan I.A. (2006). Determining the adulteration of natural milk with synthetic milk using ac conductance measurement. *J. Food Eng*., 77, 472-477.

[2] Kim, B.S., Lee, M., Kim, J.Y., Jung, J.Y., Koo, J. (2016). Development of a freshness-assessment model for a real-time online monitoring system of packaged commercial milk in distribution. *J. Food Sci. Technol*., 68, 532-540.

[3] Guo, W., Zhu, X., Liu, H., Yue, R., Wanga, Sh. 2010). Effects of milk concentration and freshness on microwave dielectric properties. *J. Food Eng*., 99, 344-350.

[4] نواب پور، ث.؛ کمال زاده، ع.؛ چمنی ح. (1392) پاسخ به سیصد و سی و سه سؤال شیری. چاپ دوم، انتشارات تهران لمپا، ص 49.

[5] Wang,Y., Ding, W., Kou, L., Li, L., Wang, Ch., Jurick, W. (2015). A Non-destructive method to assess freshness of raw bovine milk using FT-NIR spectroscopy. *J. Food Sci. Technol.*, 52, 5305-5310.

[6] Winquist, F., Krantz-Rulcker, C., Wide, P., Lund-

Archive of SID

www.SID.ir

GHz. *J. Food Eng.*, 76, 250-255.

[17] Mabrook, M.F., Petty, M.C. (2003). Effect of composition on the electrical conductance of milk. *J. Food Eng*., 60, 321-325.

[18] Skierucha, W., Wilczek, A., Szypowska, A. (2012). Dielectric spectroscopy in agrophysics. *J. Int. Agrophys.*, 26, 187-197.

[19] Bagheri, R. (2014). Non-destructive moisture content determination of date fruit by dielectric method (MSc. thesis). Isfahan, Iran: Isfahan University of Technology.

[20] Mireei, A., Bagheri, R., Sadeghi, M., Shahraki, A. (2016). Developing an electronic portable device based on dielectric powerspectroscopy for non-destructive prediction of date moisture content. *J. Sensor. Actuator A*., 247, 289-297.

[21] Naderi-Boldaji, M., Fazelian-Dehkordi, M., Mireei, A., Ghasemi-Varnamkhasti, M. (2015). Dielectric power spectroscopy as a potential technique for the non-destructive measurement of sugar concentration in sugarcane. *J. Biosyst. Eng*., 140, 1-10.

[22] Kaps, M., Lamberson, W.R. (2009). Biostatistics for Animal Science. CABI publishing, Cambridge, MA, USA.

[23] Skierucha, W., Wilczek, A., Szypłowska, A. (2012). Dielectric spectroscopy in agrophysics. *Int. Agrophys.*, 26, 187-197.

[24] Jha, S.N. (2010). Nondestructive Evaluation of Food Quality. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp 238.

[25] Gu, X., Hua, Z. (2005). Experimental study on effect of storage time on quality of milk. *J. Refrig.*, 26, 48-50. (in Chinese).

[26] Weng, H., Gao, Y., Yuan, J. (2006). Milk and milk products detection technology. Chinese Light Industry Publisher. Peking.

strom, I. (1998). Monitoring of freshness of milk by an electronic tongue on the basis of voltammetry. *J. Meas. Sci. Technol*., 9, 1937-1946.

[7] Nelson, S.O., Bartley, P.G.Jr. (2000). Measuring frequency and temperature dependent dielectric properties of food materials. *Trans. ASAE.*, 43, 1733-1736.

[8] Nelson, S. O., Trabelsi, S. (2012). Factors influencing the dielectric properties of agricultural and food products. *J. Microw. Power Electromagn. Energy*., 46, 93-107.

[9] Garcıa, A., Torres, J.L., De Blas, M., De Francisco, A., Illanes, R. (2004). Dielectric characteristics of grape juice and wine. *J. Biosyst. Eng*., 88, 343-349.

[10] Soltani, M., Alimardani, R., Omid, M. (2011). Evaluating banana ripening status from measuring dielectric properties. *J. Food Eng*., 105, 625-631.

[11] Guo, W., Zhu, X., Nelson, S.O., Yue, R., Liu, H., Liu, Y. (2011). Maturity effects on dielectric properties of apples from 10 to 4500 MHz. *LWT-Food Sci. Technol.*, 44, 224-230.

[12] Ragni, L., Cevoli, C., Berardinelli, A. (2010). A waveguide technique for non-destructive determination of egg quality parameters. *J. Food Eng.*, 100, 343-348.

[13] Castro-Gir_aldeza, M., Botella, P., Toldr_a, F., Fito, P. (2010). Lowfrequency dielectric spectrum to determine pork meat quality. *Innov Food Sci. Emerg.*, 11, 376-386.

[14] Guo, W., Zhu, X., Liu, Y., Zhuang, H. (2010). Sugar and water contents of honey with dielectric property sensing. *J. Food Eng*., 97, 275-281.

[15] Kudra, T., Raghavan, G.S.V., Akyel, C., Bosisio, R., Voort, F.R.v.d. (1992). Electromagnetic properties of milk and its constituents at 2.45 GHz. *J. Microw. Power Electromagn. Energy.*, 27, 199-204.

[16] Nunes, A.C., Bohigas, X., Tejada, J. (2006). Dielectric study of milk for frequencies between 1 and 20

Archive of SID

www.SID.ir