

تشخیص تقلب پوره کدو در رب گوجه‌فرنگی با استفاده از آرایه حسگری گازی

آیت محمدرزاداری^{۱*}، مهدی قاسمی ورنامخواستی^۲، سیده هدی یوسفیان^۱، مریم سیادت^۳، زهرا ایزدی^۴، سجاد رستمی^۲

۱. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۲. دانشیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

۳. استادیار، گروه مهندسی میکرو الکترونیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه لورن

۴. استادیار، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهرکرد

(تاریخ دریافت: ۹۷/۳/۲۸، تاریخ آخرین بازنگری: ۹۷/۷/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۷/۸/۵)

چکیده

گوجه‌فرنگی دومین محصول پرطرفدار در سطح جهان است که اغلب به صورت تازه مصرف می‌شود. یکی از مهم‌ترین فرآورده‌های گوجه‌فرنگی، رب می‌باشد که مهم‌ترین چاشنی در غذاهای ایرانی به‌شمار می‌آید. بنابراین سلامت رب گوجه‌فرنگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بررسی تقلب در رب گوجه‌فرنگی انگیزه اصلی انجام پژوهش حاضر بود. برای این منظور یک سامانه ماشین بویایی مبتنی بر پنج حسگر گازی شامل TGS2600، TGS2620، MQ3، TGS880 و TGS2610 ساخته شد و پتانسیل آن در شناسایی سطوح مختلف تقلب پوره کدو حلوايي در رب گوجه‌فرنگی ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ ارزیابی گردید. تفکیک رب خالص از نمونه‌های تقلب بر اساس بوی حاصل از نمونه‌ها در فضای هد نمونه و دریافت بو توسط حسگرها صورت گرفت. برای طبقه‌بندی و تحلیل ویژگی‌های مستخرج از پاسخ حسگرها، از روش‌های تحلیل مولفه اصلی تحلیل تفکیک خطی، ماشین بردار پشتیبان و حداقل مربعات جزئی استفاده شد. نتایج PCA و PLS حاکی از پوشش ۹۹ و ۹۴٪ از واریانس داده‌ها با دو مولفه اصلی بود. بر اساس نتایج تحلیل مولفه اصلی، حسگرهای TGS2610 و MQ-3 بیش‌ترین و حسگر TGS880 کم‌ترین اهمیت را در تشخیص تقلب رب داشتند. دقت طبقه‌بندی با روش LDA، ۷۹/۰۷٪ به‌دست آمد. تابع چند جمله‌ای با دقت ۸۷/۷۷٪ آموزش و ۷۶/۶۶٪ اعتبارسنجی در روش C-SVM و تابع پایه شعاعی با دقت ۹۸/۸۴٪ آموزش و ۸۸/۱۴٪ اعتبارسنجی در روش Nu-SVM بیش‌ترین دقت طبقه‌بندی را داشتند. در مجموع سیستم ماشین بویایی عملکرد قابل قبولی در تفکیک سطوح مختلف تقلب داشت.

واژه‌های کلیدی: ماشین بویایی، تقلب، شناسایی الگو، رب گوجه‌فرنگی.

* نویسنده مسئول: am.razdari@sku.stu.ac.ir

۱. مقدمه

بهداشتی، اقتصادی و اجتماعی بسیار اهمیت دارد. جنبه بهداشتی این است که موادی که به عنوان تقلب اضافه می‌شوند، اکثراً برای سلامتی مضر است. همچنین آسیب اقتصادی زیادی وارد می‌شود، زیرا پولی که جهت خرید پرداخت شده بیش‌تر از ارزش ماده غذایی است و از نظر اجتماعی اعتماد مصرف‌کنندگان نسبت به محصول تقلبی از بین رفته و اساس اجتماع بر اساس فساد و تقلب پایه‌گذاری می‌شود [۹].

یکی از روش‌های کاربردی و غیرمخرب در بررسی کیفیت مواد غذایی، سامانه ماشین بویایی است. این سامانه حس بویایی انسان را شبیه‌سازی کرده و با آرایه‌ای از حسگرها، بوی فضای بالای نمونه‌ها را تشخیص می‌دهد [۱۰-۱۲]. پتانسیل ماشین بویایی در بررسی تقلب به اثبات رسیده است. سامانه حسگرهای ماشین بویایی روشی با عملکرد و دقت بسیار بالا است و در زمان کم تمام اطلاعات و مشخصات ماده غذایی را به صورت داده (ولتاژ بر حسب زمان) در اختیار محقق قرار می‌دهد. سامانه حسگرهای ماشین بویایی شامل دو مرحله تشخیص و تحلیل است و این دو مرحله شامل تشخیص سیگنال، استخراج ویژگی‌ها و خروجی داده‌ها با الگوهای مشخص است. همچنین این سامانه اطلاعات مؤثر و مفید جهت پیش‌بینی مدل‌های رگرسیونی را ارائه می‌دهد [۱۳].

تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینه ماشین بویایی جهت بررسی اصالت مواد غذایی از جمله شیر [۱۴، ۱۵]، روغن آفتابگردان [۱۶]، زیره [۱۷، ۱۸]، زعفران [۱۹]، روغن زیتون [۲۰، ۲۱]، و شالی [۲۲] صورت گرفته است.

در جوامع امروزی مشکلاتی مانند تقلبات در مواد غذایی، فساد، عدم رعایت اصول بهداشتی در تهیه، تبدیل، نگهداری، توزیع و مصرف این مواد باعث بروز مشکلات بسیاری برای انسان شده است. بنابراین ضروری است تا با کمک روش‌های سریع و بی‌خطر انواع تقلب را تشخیص داد. هدف این تحقیق تشخیص تقلب در رب گوجه‌فرنگی به کمک آرایه حسگری گازی (ماشین بویایی) در ترکیب با روش‌های شناسایی الگو شامل PCA، LDA، SVM و PLS می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. آماده سازی نمونه‌ها

به منظور انجام آزمایش‌های مورد نظر، رب گوجه‌فرنگی

با افزایش نرخ جمعیت، تهیه غذای کافی به یکی از مسائل مهم در دنیا تبدیل شده است. طبق تعریف سازمان بهداشت جهانی، افزودن هرگونه ماده غیرمجاز و مضر به سبب غذایی انسان و حیوان تقلب نام دارد. گاهی افراد سودجو برای کم کردن هزینه‌های تولید و رسیدن به سود بیش‌تر دست به تقلب در مواد غذایی می‌زنند و سلامت انسان را به خطر می‌اندازند [۱].

در این میان مواد غذایی فراوری‌شده بسیاری توسط تولیدکنندگان دست خوش تغییر می‌شوند. گوجه‌فرنگی (*Solanum lycopersicum*) دومین محصول مهم مصرفی در سطح جهان است که اغلب به صورت تازه مصرف می‌شود. مصرف‌کننده اغلب از این محصول به صورت آب گوجه‌فرنگی، رب گوجه‌فرنگی، سس، کچاپ و غیره استفاده می‌کند. در سال‌های اخیر به دلیل فواید گوجه‌فرنگی برای بدن، مصرف آن افزایش یافته است. این محصول سرشار از ویتامین‌های C و A، اسیدفولیک یا بتا کاروتن و مقدار کمی ویتامین‌های گروه B شامل B1، B2، B3، B5 و همچنین دارای مواد معدنی مختلف شامل کلسیم، فسفر، پتاسیم، فیبر، سدیم، گوگرد، کمی آهن، مس و روی است [۲، ۳]. از طرفی رب گوجه‌فرنگی مهم‌ترین چاشنی در مواد غذایی بوده بنابراین کیفیت و امنیت غذایی این محصول از اهمیت بسیاری برخوردار است [۴، ۵].

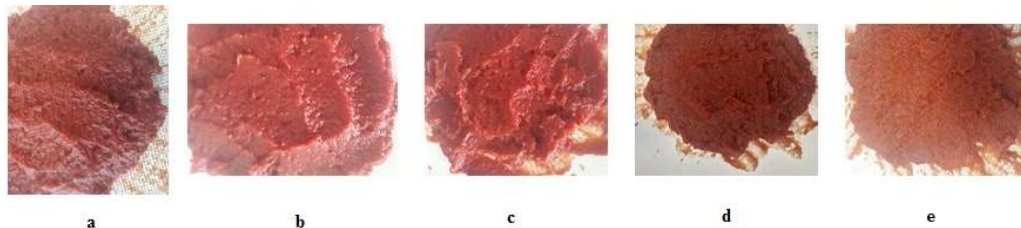
تولیدکنندگان جهت تقلب در رب گوجه‌فرنگی، مواد افزودنی از جمله کدو، سیب زمینی و نشاسته به آن اضافه می‌کنند. نشاسته آب رب را جذب کرده و در نتیجه غلظت رب را افزایش می‌دهد [۶]. تقلب در رب گوجه‌فرنگی علاوه بر آسیب به ماده غذایی برای مصرف‌کننده نیز عواقب بدی دارد. بنابراین نیاز است تا روش‌های جدید و با سطح پاسخ سریع و بالا جهت شناسایی مواد افزودنی در رب استفاده شوند [۷]. تقلب در مواد غذایی از لحاظ میزان خطرناک بودن به دو دسته تقلب کم خطر و خطرناک تقسیم می‌شوند. همچنین از لحاظ ماهیت دسته‌بندی‌های دیگری وجود دارد: از جمله فروش ماده غذایی جای ماده دیگر، مخلوط کردن یک ماده غذایی با ماده غذایی دیگر، عدم رعایت استاندارد یا فرمول ثبت شده، عرضه مواد غذایی فاسد، استفاده از رنگ‌ها و اسانس‌ها غیرخوراکی و کم و زیاد کردن ترکیبات یک ماده غذایی [۸]. شناخت تقلب در مواد غذایی از سه جنبه

زیاد، پاسخ بسیار پایین به رطوبت، پایداری شیمیایی بالا و قیمت پایین اشاره نمود. هر یک از حسگرهای مذکور به ترکیبات خاصی از مواد فرار در محفظه واکنش نشان می‌دهند (جدول ۱). مراحل کاری سیستم ماشین بویایی شامل تصحیح خط مبنا، اندازه‌گیری و پاکسازی محفظه حسگرها است. مرحله تصحیح خط مبنا، به منظور رساندن پاسخ آرایه حسگرها به حالت پایدار انجام شد. در این مرحله گاز حامل، اکسیژن، با پمپ به مدت ۳۰۰s به محفظه حسگرها تزریق شد؛ بدین صورت که شیر ۱ باز و شیرهای ۲ و ۳ بسته بودند. در مرحله اندازه‌گیری، گاز اکسیژن با ورود به محفظه نمونه، گاز فضای هد رب گوجه‌فرنگی را به محفظه حسگرها منتقل می‌کرد. مدت زمان ۳۰۰s برای رسیدن پاسخ حسگرها به حالت ماکزیمم در نظر گرفته شد که شیر ۱ بسته و شیرهای ۲ و ۳ باز بودند. مرحله پاکسازی برای رساندن پاسخ حسگرها به خط مبنا و آماده‌سازی سامانه بویایی و آرایه حسگرها بعدی، انجام می‌شود. گاز حامل به مدت ۳۰۰s به محفظه حسگرها تزریق شد بدین صورت که شیر ۱ باز و شیرهای ۲ و ۳ بسته بودند. در شکل (۳) مراحل کاری سیستم ماشین بویایی برای حسگر TGS2610 نشان داده شده است.

BAKTAT, France از فروشگاه‌های در فرانسه تهیه گردید و در دمای یخچال (4°C) نگهداری شد. برای بررسی تقلب پوره کدوی حلوایی در رب گوجه‌فرنگی، در پنج سطح تقلب شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ (بر مبنای وزن) تهیه شد (شکل ۱). برای هر آزمایش ۲g در محفظه نمونه‌گیری ریخته شد.

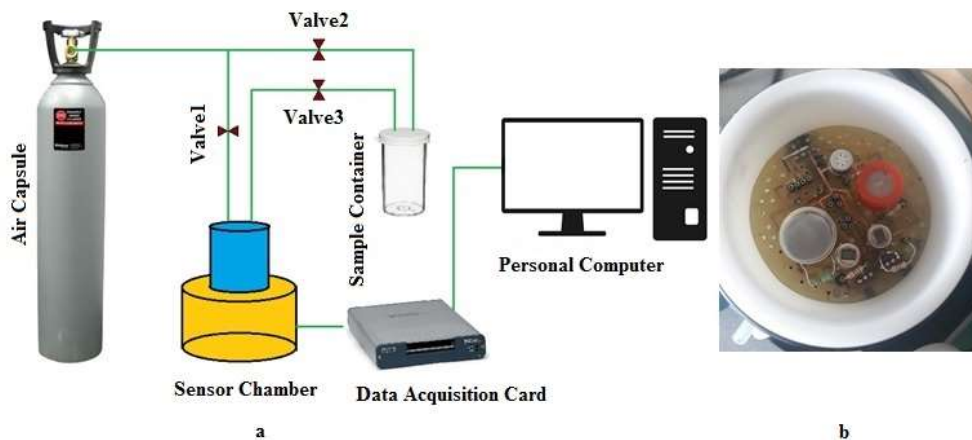
۲.۲. سامانه آرایه حسگری

یک سامانه آرایه حسگری (ماشین بویایی) مبتنی بر پنج حسگر گازی جهت تشخیص تقلب پوره کدو حلوایی در رب گوجه‌فرنگی در آزمایشگاه دانشکده الکترونیک دانشگاه لورن فرانسه طراحی و ساخته شد. سامانه شامل کپسول اکسیژن، محفظه حسگرها، محفظه نمونه‌گیری، سامانه تحویل و گردآوری داده که با استفاده از نرم افزار متلب کد نویسی شده و شیرهای قطع و وصل جریان هوا بود. طرحواره شماتیک سامانه ماشین بویایی و آرایه حسگری در شکل (۲) آورده شده است. محفظه حسگرها شامل پنج حسگر گازی بر پایه نیمه‌هادی اکسید فلزی (MOS) با نام‌های تجاری TGS2600، TGS2620، MQ-3، TGS880 و TGS2610 بود که از ویژگی بارز این نوع حسگرها می‌توان به عمر



شکل (۱) طبقه‌بندی تقلب ایجاد شده در رب گوجه‌فرنگی (a) ۰٪، (b) ۵٪، (c) ۱۰٪، (d) ۱۵٪ و (e) ۲۰٪

Fig.1 Tomato paste adulteration classes a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% and e) 20%



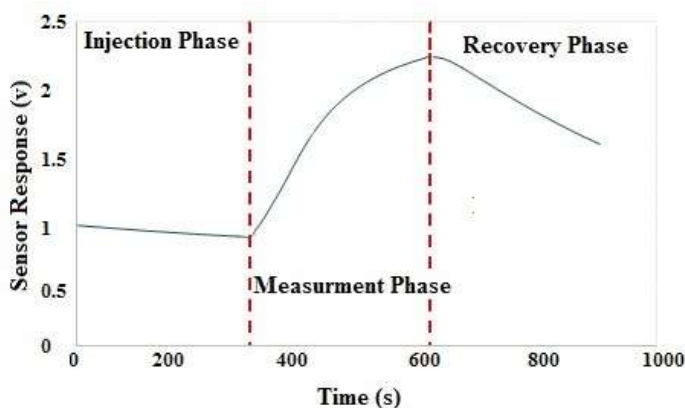
شکل (۲) (a) شماتیک سامانه ماشین بویایی و (b) آرایه حسگری

Fig.2 a) Schematic view of the experimental set-up, b) Sensor array used

جدول (۱) مشخصات و کاربرد حسگرهای بکار رفته در آرایه حسگری.

Table 1 Main features and the applicability of sensors utilized in sensor array.

نام حسگر Sensor name	محدوده تشخیص Detection ranges (ppm)	کاربرد Main applications
TGS2600	1-100	هیدروژن، اتانول hydrogen, ethanol
TGS2620	50-5000	الکل، تولوئن، اگزیلن، عطر، دیگر بخارات آلی و الکل Alcohol, toluene, xylene, other volatile organic vapors
MQ-3	0.05-10	Alcohol
TGS880	30-3000	بخارات آلی مواد غذایی (الکل) Volatile vapors from food (alcohol)
TGS2610	500-1000	بوتان، گاز مایع Butane, liquid petroleum gas



شکل (۳) فاز تصحیح خط مبنا، اندازه‌گیری و ریکاوری برای پاسخ حسگر TGS2610

Fig. 3 Baseline correction, measurement and recovery phases for sensor response TGS 2610

در رابطه فوق، $x_r(t)$ پاسخ حسگر در زمان t ، $x_r(0)$ کم‌ترین پاسخ حسگر قبل از مرحله اندازه‌گیری و $y_r(t)$ پاسخ پیش پردازش شده می‌باشد. مرحله بعد فشرده‌سازی پاسخ‌ها می‌باشد که این کار با هدف ایجاد بردار ویژگی برای تمام حسگرها صورت می‌گیرد و بدین منظور بیش‌ترین پاسخ حسگر در مرحله تزریق گاز فضای هد نمونه به عنوان ویژگی در نظر گرفته می‌شود. در مرحله آخر نرمال‌سازی داده‌های هر حسگر (s) در محدوده (۰ و ۱) با استفاده از رابطه (۲) انجام شد:

$$y_r^s = \frac{x_r^s - \min_{v_k} [x_r^s]}{\max_{v_s} [x_r^s] - \min_{v_s} [x_r^s]} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، x_r^s پاسخ حسگر، $\min_{v_k} [x_r^s]$ کم‌ترین پاسخ و

۳.۲. پیش‌پردازش و آماده‌سازی داده‌های مستخرج از سیگنال حسگرها

هدف از پیش‌پردازش داده‌ها، آشکارسازی پاسخ حسگرها و افزایش دقت در تحلیل الگوهای تشخیص است. مرحله پیش‌پردازش داده‌ها، تصحیح خط مبنا، فشرده‌سازی و نرمال‌سازی را شامل می‌شود. تصحیح خط مبنا به منظور افزایش کیفیت پاسخ حسگرها به سه روش اختلافی، کسری و نسبی صورت می‌گیرد [۲۳]. در این پژوهش از روش کسری جهت تصحیح خط مبنا استفاده گردید. روش کسری در حسگرهای نیمه‌هادی اکسید فلزی (MOS) کاربرد فراوانی داشته و علاوه بر تصحیح خط مبنا، داده‌ها را نیز نرمال می‌کند [۲۴].

$$y_r(t) = \frac{x_r(t) - x_r(0)}{x_r(0)} \quad (1)$$

بندی شده‌اند و توسط یک صفحه محدوده‌های بین داده‌ها مشخص می‌گردد. داده‌های جدید نیز در همان فضا قرار می‌گیرند و بر اساس محدوده‌ای که روی صفحه قرار می‌گیرند، طبقه‌بندی آن‌ها پیش‌بینی می‌شود [۲۵].

۴.۴.۲. حداقل مربعات جزئی (PLS)^۱

یکی از قدرتمندترین تکنیک‌ها در حوزه کمومتریکس، تحلیل فاکتور می‌باشد. تحلیل فاکتور روشی چند متغیره است که با استفاده از کاهش ابعاد داده‌ها و حداقل تعداد بردارهای عمود بر هم، اطلاعات مهم و کاربردی ارائه می‌دهد. از جمله روش‌های تحلیل فاکتور روش حداقل مربعات جزئی می‌باشد. فاکتور یا اجزاء اصلی ترکیبی خطی از متغیرهای اصلی موجود در ماتریس‌ها می‌باشد و می‌توان به جای ماتریس $J \times I$ ، متغیرهای آن را به صورت ترکیب خطی از J فاکتور تعریف نمود و در نهایت متغیرهای جدید برای ماتریس تعریف می‌گردند [۲۸].

روش PLS به جای یافتن صفحه‌ای از ماکزیمم واریانس‌ها بین پاسخ‌ها و متغیرهای غیر مستقل، بین اجزای اصلی ارتباط برقرار می‌کند. این روش مدل رگرسیون خطی بین متغیرهای پیش‌بینی شده و متغیرهای مشاهده شده را در فضای جدید ایجاد می‌کند [۲۹]. در نهایت مدل رگرسیونی جدید بین نتایج متغیرهای ورودی و خروجی در طی یک فرایند مدل‌سازی PLS ساخته می‌شود. عملکرد مدل با استفاده از ضرایب R^2 و RMSE مشخص می‌گردد:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (p_i - a_i)^2}{n}} \quad (3)$$

P_i مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل، a_i مقادیر واقعی، n تعداد مقادیر می‌باشد. کلیه تحلیل‌های PCA، LDA، SVM و PLS با استفاده از نرم افزار (CAMO AS, Trondheim, Norway) x10.4 Unscrambler انجام شد.

۳. نتایج و بحث

بر طبق نتایج، پاسخ آرایه‌های حسگری به تغییرات الگوی بو در فضای هد نمونه برای پنج تیمار رب خالص و تقلب‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪، با ۱۸ تکرار ثبت شد. جهت توصیف سیگنال‌ها از میانگین ۵ داده آخر مرحله تزریق فضای هد نمونه به حسگرها

$\max_{\forall k} [x_r^s]$ بیش‌ترین پاسخ در فاز اندازه‌گیری بودند [۲۴].

۴.۲. تحلیل داده‌ها

۱.۴.۲. تحلیل مؤلفه‌های اصلی (PCA)^۱

روش تحلیل مؤلفه‌های اصلی روشی آماری است که از انتقال متعامد برای تبدیل مجموعه‌ای از متغیرهای مشاهده شده دارای همبستگی به مجموعه‌ای از متغیرهای غیرهمبسته خطی که اجزای اصلی هستند، استفاده می‌کند. این تبدیل بدین صورت است که اولین جزء اصلی دارای واریانس بالایی است و سپس اجزای دیگر نیز دارای واریانس بالا و البته با محدودیت می‌باشند که در تعامد با اجزای پیشین می‌باشند. روش PCA حساس و با دقت بالا در یافتن متغیرهای اصلی می‌باشد. PCA از جمله روش‌های متداول در تجزیه و تحلیل داده‌ها و کاهش ابعاد در سیستم‌های چند متغیره است [۲۵]. هم‌چنین نمودارهای لودینگ اطلاعاتی در رابطه با اهمیت نسبی مجموعه حسگری در تحلیل مؤلفه‌های اصلی می‌دهند [۱۱]. از این روش تشخیص الگو جهت بررسی تمایز بین درصدهای مختلف تقلب رب گوجه‌فرنگی استفاده شد.

۲.۴.۲. تحلیل تفکیک خطی (LDA)^۲

روش تحلیل تفکیک خطی ترکیبی خطی از تمام ویژگی‌هایی که موجب ایجاد کلاسه بندی در یک سری نمونه می‌گردد، ایجاد می‌کند. این تابع نسبت واریانس بین گروهی را به واریانس درون گروهی افزایش می‌دهد. تبدیلات و انتقالات در این تابع به صورتی انجام می‌شود که وقتی مشاهدات جدیدی وارد می‌شوند، جهت پیش‌بینی اختلافات بین گروه‌ها به حداکثر مقدار خود می‌رسد [۲۵، ۲۶].

۳.۴.۲. ماشین بردار پشتیبان (SVM)^۳

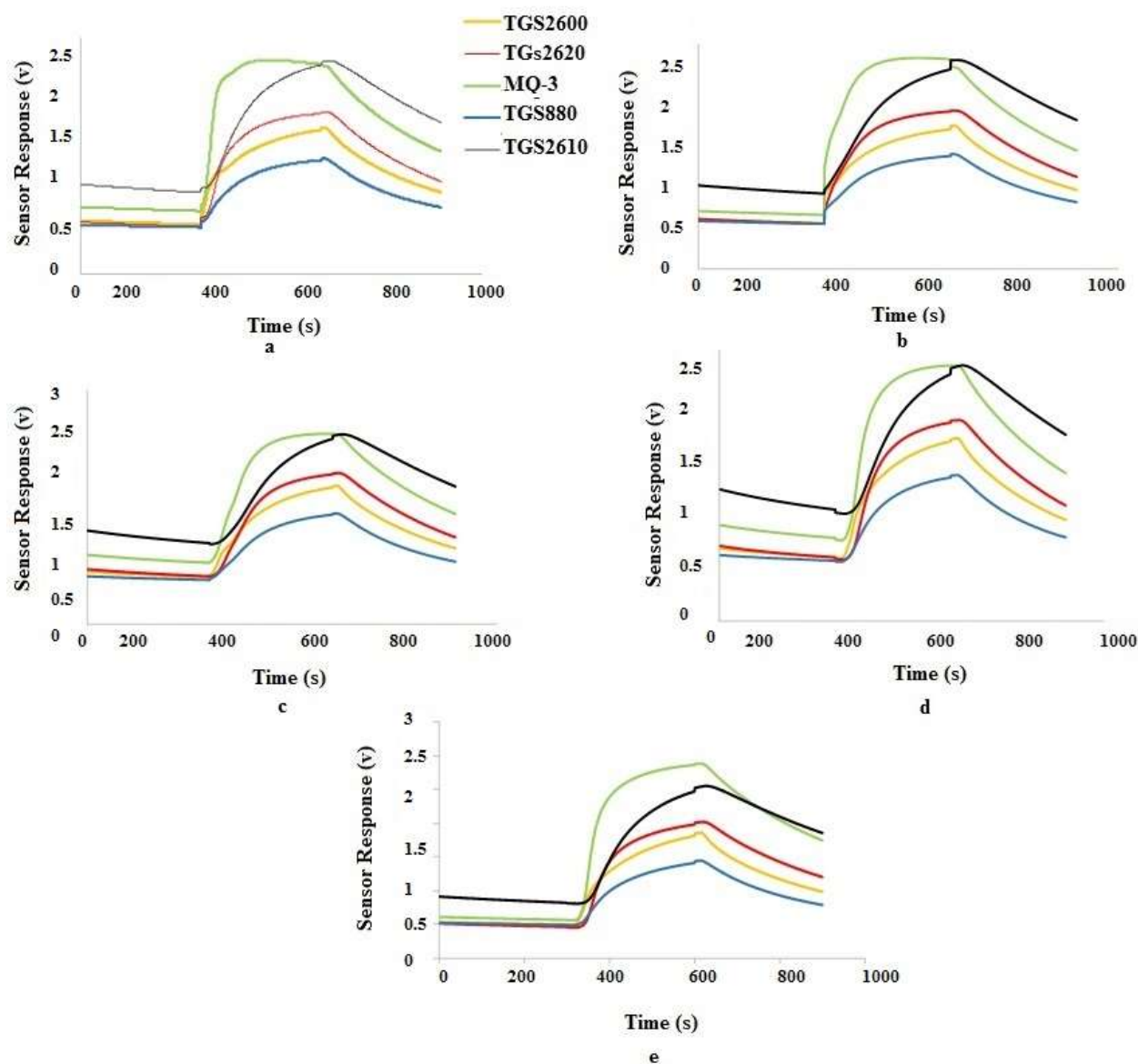
روش SVM توسط واپنیک و همکاران معرفی گردید. هدف این روش یافتن صفحه‌ای بهینه با کم‌ترین فاصله بین تمام داده‌ها و نقاط می‌باشد [۲۷]. الگوریتم آموزشی SVM، مدلی جدید به دسته داده‌ها نسبت می‌دهد یا داده‌ها را به یک طبقه‌بندی خطی مرزی غیر احتمالی تبدیل می‌کند. نتیجه این مدل، نمایشی از داده‌ها در فضای چند بعدی است که داده‌ها در طبقه‌هایی تقسیم-

1. Principal Component Analysis
2. Linear Discriminant Analysis
3. Support vector machine

1. Partial Least Square

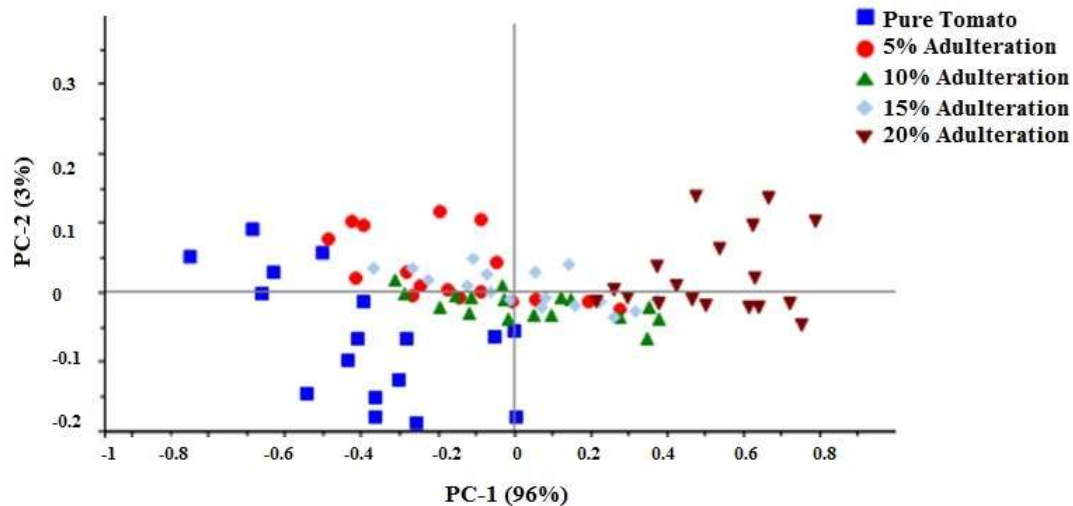
بین نمونه و در مجموع ۹۹٪ واریانس کل داده‌ها را داشتند (شکل ۵). نمونه‌های مربوط به تقلب ۵، ۱۰ و ۱۵٪ دارای همپوشانی بوده که بیانگر این موضوع است که پاسخ حسگرها مشابه یکدیگر بوده است. با توجه به عوض نشدن ظاهر فیزیکی و رنگ رب حاوی ۲۰٪ پوره کدو حلوایی، نمونه تقلب ۲۰٪ پوره کدو حلوایی و رب خالص از هم متمایز بوده که نمایانگر تشخیص بالای حسگرها در تغییرات الگوی بوی فضای هد نمونه می‌باشد.

و از ماتریس ۵×۹۰ به عنوان ورودی‌های تجزیه و تحلیل روش‌های تشخیص الگو استفاده شد. پاسخ حسگرها در مقابل مقادیر مختلف تقلب پوره کدو در رب گوجه‌فرنگی در شکل (۴) نشان داده شده است. با افزایش درصد تقلب و در نتیجه تغییرات در الگوی بوی فضای هد نمونه، پاسخ حسگرها افزایش یافته است. بر طبق نتایج PCA، تمایز قابل توجهی بین نمونه رب خالص و نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلفی از پوره کدو ایجاد شد. دو مولفه PC1 و PC2 توانایی توصیف به ترتیب ۹۶ و ۳٪ واریانس



شکل (۴) پاسخ آرایه حسگری (a) رب خالص، (b) تقلب ۵٪، (c) تقلب ۱۰٪، (d) تقلب ۱۵٪ و (e) تقلب ۲۰٪

Fig. 4 Sensor array response a) pure tomato paste, b) 5% adulteration, c) 10% adulteration, d) 15% adulteration, e) 20% adulteration



شکل (۵) نمودار اسکور تحلیل PCA در تقلب رب با درصدهای مختلف کدو

Fig. 5 Scores plot of PCA analysis for adulteration of tomato paste with different percentage of pumpkin

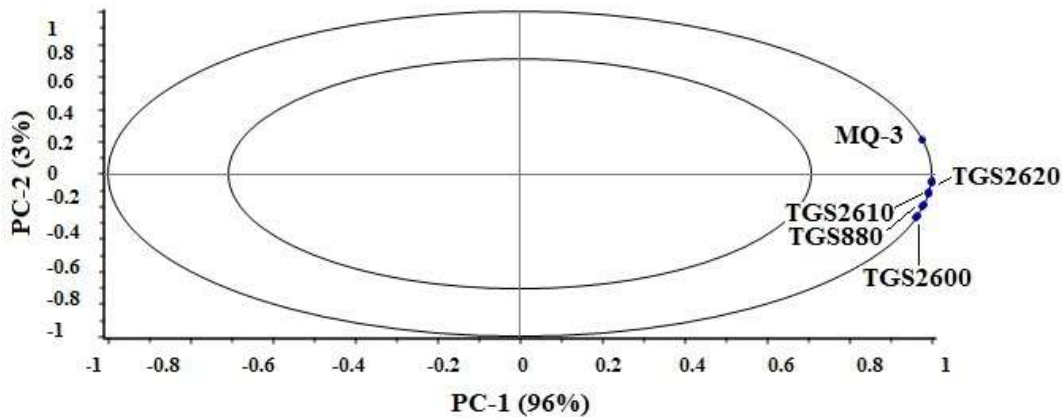
حسگرهای TGS2610 و MQ-3 بهترین انتخاب جهت بررسی تقلب در رب گوجه فرنگی می باشند. هم چنین با توجه به میانگین پاسخ پایین حسگر TGS880 در تشخیص، این حسگر می تواند از آرایه حسگری حذف گردد.

در تحقیقی درصدهای مختلف وجود فرمالین، پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم در شیر خام با استفاده از PCA شناسایی و طبقه بندی گردید و ۸۳٪ واریانس کل داده ها را پوشش داد [۱۵].

نمودار اسکور در شکل (۸) با توجه به دو مولفه اصلی اول (LD1-LD2) نشان داده شده است. از روش LDA، جهت بررسی قابلیت سامانه بویایی تشخیص بوی فضای هد نمونه، استفاده گردید. با توجه به نتایج، این روش قابلیت بالایی (با دقت ۷۹/۰۷٪) در طبقه بندی الگوهای بوی تقلب داشت. نمونه های رب خالص و تقلب ۲۰٪ به خوبی تفکیک شدند. نمونه ها با تقلب ۱۰ و ۱۵٪ با هم هم پوشانی نزدیکی داشتند هم چنین تقلب ۵٪ در چند مورد با نمونه های ۱۰ و ۱۵٪ هم پوشانی کمی داشتند (شکل ۸). با افزودن حتی مقدار اندکی از یک ماده غذایی دیگر به یک ماده، الگوی بو نسبت به حالت طبیعی آن تغییر کرده و با توجه به حساسیت بالای حسگر و توان تفکیک پذیری بالای آن ها، حسگر توانایی ایجاد تفاوت بین مواد فرار روی سطح حسگر را نشان می دهد [۳۲].

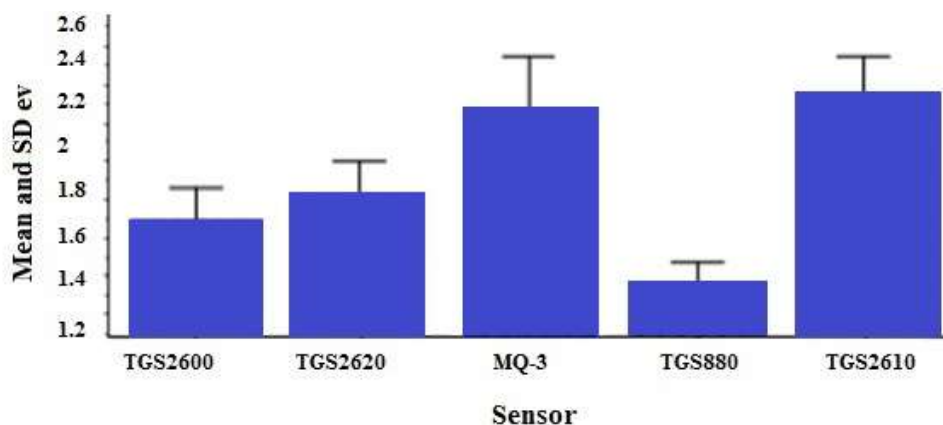
در تحقیقی درصدهای مختلف وجود فرمالین، پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم در شیر خام با استفاده از LDA

جهت بررسی کاربردی بودن حسگرها در تحلیل های شناسایی الگو، حسگرها با توجه به پاسخ هایشان در نمودار لودینگ با ضرایب مقادیر ویژه رسم گردیدند. مطابق شکل (۶) تمامی حسگرهای به کار رفته در تحقیق (MQ-3، TGS880، TGS2600، TGS2610، TGS2620) مقادیر ضریب لودینگ بالایی دارند که نشان دهنده نقش بالای این حسگرها در تشخیص تمایز میان نمونه ها می باشد. حسگرهای TGS2620 جهت تشخیص تولوئن، الکل، اگزین و بخارات دیگر به کار می رود و TGS2610 جهت تشخیص دارای ضریب لودینگ با مقادیر نزدیک به هم می باشد و نقش یکسانی در شناسایی الگوها داشتند و می توان یکی از این حسگرها را حذف نمود. در ماشین های بویایی حسگرهای متفاوت با حساسیت های مختلف و سطوح شناسایی مختلف استفاده نمود. ماشین بویایی ترکیبات بودار را با تخمینی از غلظت آن تشخیص می دهد. بنابراین مجموعه جواب و واکنش های حسگر به ترکیبات ماده مورد نظر ارتباطی نداشته و فقط پیام های دریافتی ناشی از تفاوت در غلظت بو برای آن اهمیت دارد. با توجه به بالا بودن مقادیر ضریب لودینگ و نزدیک بودن این مقادیر برای حسگرهای TGS2600، TGS2610، TGS2620، TGS880 در شکل (۷)، پاسخ حسگرها به الگوی بوی فضای هد نمونه ها با استفاده از میانگین و انحراف معیار آورده شده است. همان طور که قابل مشاهده است، حسگرهای MQ-3، TGS2610، TGS2620، TGS2600 و TGS880 به ترتیب بیشترین اهمیت را در شناسایی الگوی بو داشتند. بر طبق نتایج شکل (۷)،



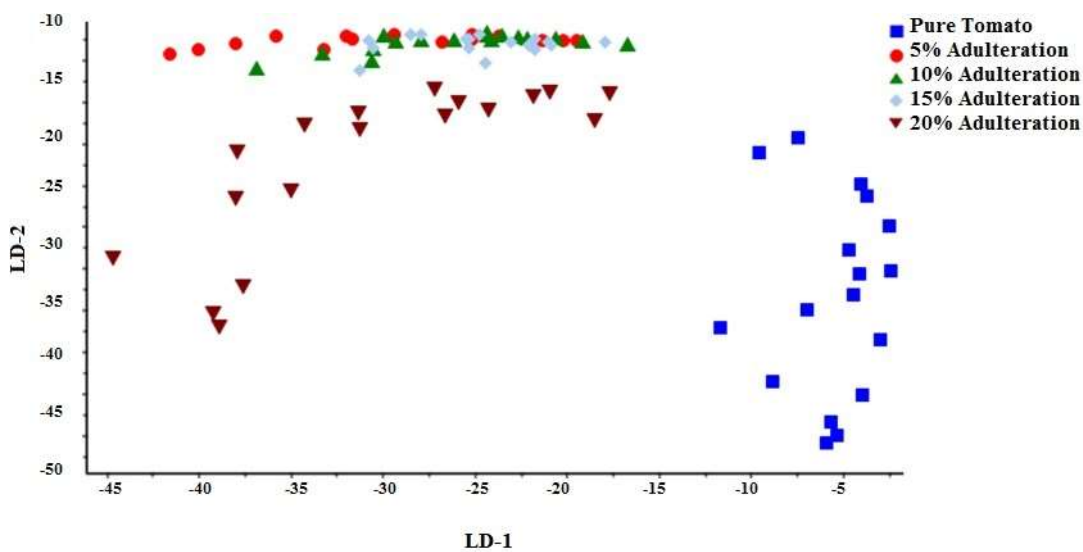
شکل (۶) نمودار لودینگ تحلیل PCA در تقابل رب با درصدهای مختلف کدو

Fig.6 Loading plot of PCA analysis for adulteration of tomato paste with different percentage of pumpkin



شکل (۷) پاسخ میانگین آرایه حسگری در مقابل بوی فضای هد نمونه

Fig.7 Average response of the sensors versus pattern of the odor of sample head space



شکل (۸) تحلیل LDA در تقابل رب با درصدهای مختلف کدو

Fig. 8 LDA analysis for adulteration of tomato paste with different percentage of pumpkin

استفاده از روش PLS، حسگرهای MQ-3 و TGS2610 بیشترین ضریب همبستگی را به خودش اختصاص دادند که با نتایج نمودار لودینگ هم‌راستا می‌باشد. عملکرد این مدل برای پیش‌بینی با استفاده از ضرایب R2 و RMSE مشخص می‌گردد. در نهایت با توجه به نقش بالای حسگرهای MQ-3 و TGS2610 و توانایی بالای روش PLS در پیش‌بینی، محققان کنترل کیفیت رب گوجه‌فرنگی می‌توانند از تلفیق روش PLS و استفاده از حسگر MQ-3 جهت شناسایی تقلب رب گوجه‌فرنگی استفاده کنند.

در روش PLS، دو مولفه factor1 و factor2 به ترتیب ۷۹ و ۱۵٪ از واریانس داده‌ها و در مجموع ۹۴٪ واریانس کل داده‌ها را پوشش می‌دهند (شکل ۱۰). رب گوجه‌فرنگی خالص به خوبی از نمونه‌های تقلبی تفکیک شد. روش PLS توانایی قدرت تفکیک درصد‌های مختلف افزوده شده کدو به رب گوجه‌فرنگی را طبقه‌بندی نکرده است و فقط توانایی قدرت تفکیک از نمونه رب خالص را داشته است.

مابود و همکاران از روش PLS جهت پیش‌بینی درصد‌های تقلب شیرین کننده‌های تجاری در آب میوه با دقت ۹۷/۹۰ استفاده نمودند [۲۸]. هم‌چنین اوسامه و همکاران با کمک PLS درصد‌های تقلب در روغن زیتون را با دقت ۹۹/۹٪ طبقه‌بندی نمودند [۳۰]. نتایج محققان و این تحقیق نمایانگر دقت بالای این روش و کاربردی بودن آن در تشخیص تقلب و طبقه‌بندی درصد‌های مختلف تقلب در مواد غذایی می‌باشد. قاسمی ورنامخواستی و همکاران با استفاده از PLS و با دقت ۱۰۰٪ رقم‌های مختلف زیره را طبقه‌بندی نمودند [۱۴]. نتایج توحیدی و همکاران نیز با نتایج تحقیق همخوانی دارد [۳۱].

شناسایی و طبقه‌بندی گردید و به ترتیب ۷۹/۱۶، ۷۰/۸۳ و ۶۶/۶۶٪ واریانس کل داده‌ها را به ترتیب پوشش داد [۱۵]. قاسمی ورنامخواستی و همکاران نیز نتایج مشابهی برای طبقه‌بندی زیره گزارش کردند [۱۴].

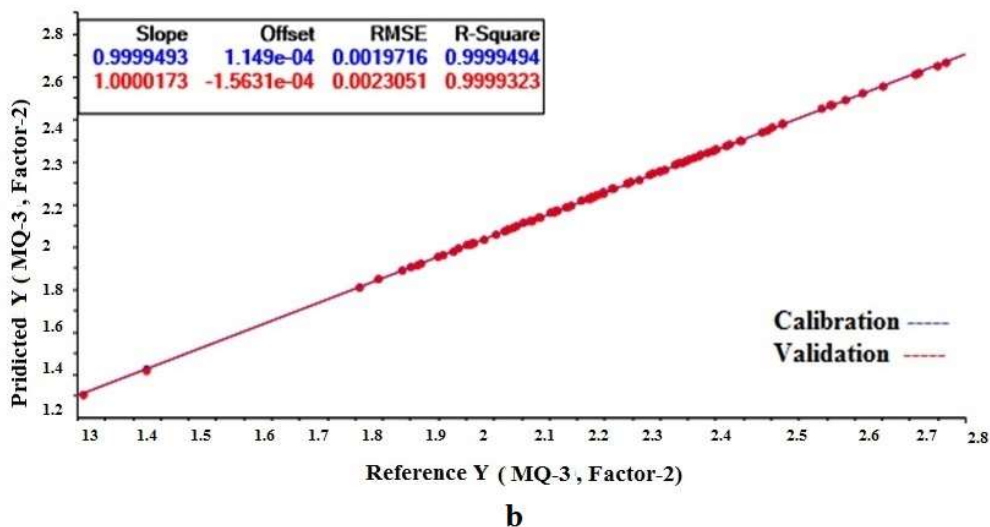
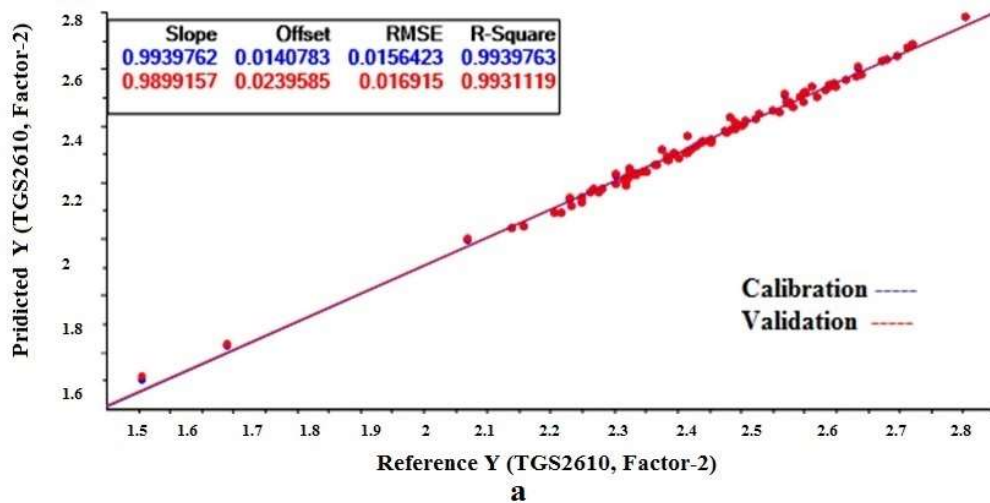
برای طبقه‌بندی نمونه‌ها در روش SVM از دو نوع C-SVM و Nu-SVM استفاده گردید. پارامترهای C، Nu و γ با سعی و خطا و از طریق به حداقل رساندن اعتبارسنجی شدند. چهار نوع تابع کرنل شامل خطی، چندجمله‌ای، تابع پایه شعاعی و سیگموئید استفاده شد. در روش C-SVM تابع چندجمله‌ای با درجه سه بالاترین دقت را در طبقه‌بندی رب داشت. در حالی که در روش Nu-SVM، تابع پایه شعاعی با دقت ۹۸/۸۴ و ۸۸/۱۴٪ به ترتیب برای آموزش و اعتبارسنجی بیشترین دقت طبقه‌بندی برای نمونه‌های رب گوجه‌فرنگی را به خود اختصاص دادند. نتایج حاصله از روش SVM در جدول (۲) نشان داده شده است. توحیدی و همکاران درصد‌های مختلف وجود فرمالین، پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم در شیر را با دقت ۹۴/۶۴، ۹۲/۸۵ و ۸۷/۷۵٪ با کمک SVM طبقه‌بندی کردند [۱۵].

درصد‌های تقلب در رب گوجه‌فرنگی با استفاده از روش PLS طبقه‌بندی و پیش‌بینی شدند. با توجه به این‌که حسگر TGS2610 بیش‌ترین اهمیت را در نمودار لودینگ به خود اختصاص داده بود، نتایج پیش‌بینی شده توسط این حسگر برای شناسایی درصد‌های تقلب گزارش شد. شکل (۹) وزن‌های پیش‌بینی شده را در مقایسه با وزن‌های واقعی در نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ضریب همبستگی بالایی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مقادیر پیش‌بینی شده وجود دارد و روش PLS قابلیت بالایی در بررسی تقلب در رب گوجه‌فرنگی را دارد. با

جدول (۲) نتایج مدل‌های Nu-SVM و C-SVM تحت عنوان تابع کرنل.

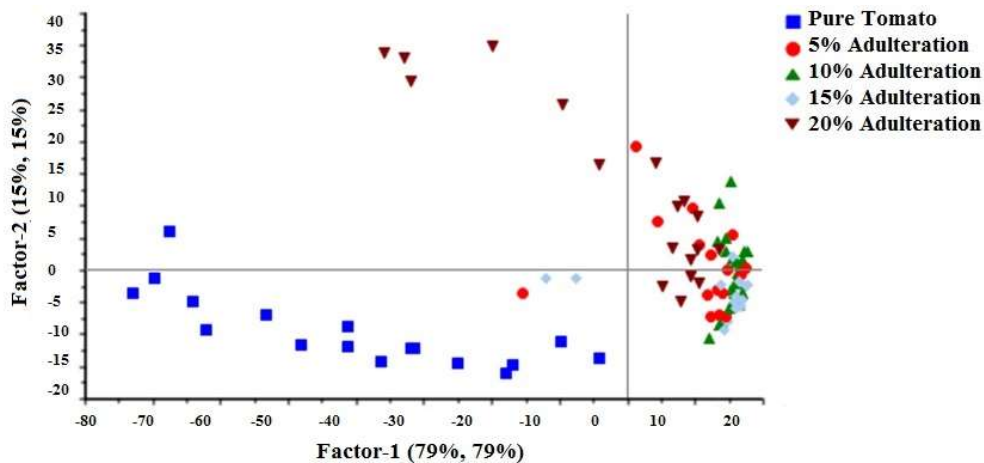
Table 2 Results and comparison of Nu-SVM and C-SVM models subjected to the kernel functions.

تابع کرنل Kernel function	C-SVM				Nu-SVM			
	c	γ	آموزش Train	اعتبارسنجی Validation	Nu	γ	آموزش Train	اعتبارسنجی Validation
خطی Linear	1.66	-	56.66	54.44	0.22	-	79.07	68.60
چندجمله‌ای Polynomial	0.59	1.66	87.77	76.66	0.22	12.91	90.70	69.77
تابع پایه شعاعی Radial Basis Function	1.66	4.64	60.00	44.44	0.11	35.93	98.84	88.14
سیگموئید Sigmoid	0.21	0.02	47.77	47.77	0.22	0.027	67.44	58.14



شکل (۹) نتایج رگرسیون PLS در پیش‌بینی پاسخ حسگر (a) TGS2610 و (b) MQ-3

Fig. 9 Result of PLS regression in prediction of sensor response a) TGS2610 and b) MQ-3



شکل (۱۰) نمودار اسکور تحلیل PLS در تقابل رب با درصد‌های مختلف کدو

Fig. 10 Scores plot of PLS analysis for adulteration of tomato paste with different percentage of pumpkin

C-SVM بیشترین دقت طبقه‌بندی را داشتند. در روش LDA دقت طبقه‌بندی ۷۹/۰۷٪ به‌دست آمد. در بین حسگرهای مورد استفاده TGS2610 و MQ-3 بیشترین حساسیت را در شناسایی نمونه‌های تقلب رب گوجه‌فرنگی داشتند. پیشنهاد می‌گردد حسگرهای TGS2610 و MQ-3 در ترکیب با روش PCA و SVM در طراحی و توسعه سامانه ماشین بویایی استفاده گردد. هم‌چنین می‌توان از پتانسیل سامانه ماشین بویایی در پایش تقلب‌های مواد غذایی استفاده نمود.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک سامانه ماشین بویایی مبتنی بر ۵ حسگر نیمه‌هادی اکسید فلزی به منظور تشخیص تقلب پوره کدو حلوایی در رب گوجه‌فرنگی در ترکیب با روش‌های شناسایی الگو شامل PCA، LDA، SVM و PLS مورد بررسی قرار گرفت. در روش PCA و PLS به ترتیب ۹۹٪ و ۹۴٪ از واریانس کل داده‌ها با دو مولفه اصلی پوشش داده شد. هم‌چنین در روش SVM تابع پایه شعاعی و تابع چندجمله‌ای در Nu-SVM و

منابع

- spectrometric fingerprints combined with chemometrics. *Food Chem.*, 240, 573-578.
- [9] Sciuto, S., Esposito, G., Dell'Atti, L., Guglielmetti, C., Acutis, P. L., & Martucci, F. (2017). Rapid Screening Technique to Identify Sudan Dyes (I to IV) in Adulterated Tomato Sauce, Chilli Powder, and Palm Oil by Innovative High-Resolution Mass Spectrometry. *J. Food Prot.*, 80(4), 640-644.
- [10] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Siadat, M., Lozano, J., Ahmadi, H., Razavi, S.H. & Dicko, A. (2011). Aging fingerprint characterization of beer using electronic nose. *Sens. Actuator B-Chem.*, 159, 51– 59.
- [11] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Siadat, M., Lozano, J., Ahmadi, H., Razavi, S.H. & Dicko, A. (2012). Discriminatory power assessment of the sensor array of an electronic nose system for the detection of nonalcoholic beer aging. *Czech J. Food Sci*, 30(3), 236–240.
- [12] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Mohtasebi, S.S., Siadat, M., Ahmadi, H. & Razavi, S.H. (2015). From simple classification methods to machine learning for the binary discrimination of beers using electronic nose data. *Engineering in Agriculture, Envir. Food.*, 8, 44-51.
- [13] Men, H., Shi, Y., Jiao, Y., Gong, F., & Liu, J. (2018). Electronic nose sensors data feature mining: a synergetic strategy for the classification of beer. *Anal. Methods.*, 10, 2016-2025.
- [14] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Tohidi, M., Mishra, P., & Izadi, Z. (2018). Temperature modulation of electronic nose combined with multi-class support vector machine classification for identifying export caraway cultivars. *Postharvest Biol Technol.*, 138, 134-139.
- [15] Tohidi, M., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Ghafarinia, V., Bonyadian, M., & Mohtasebi, S. S. (2018). Development of a metal oxide semiconductor-based artificial nose as a fast, reliable and non-expensive
- [1] Hong, X., & Wang, J. (2014). Detection of adulteration in cherry tomato juices based on electronic nose and tongue: Comparison of different data fusion approaches. *J. Food Eng.*, 126, 89-97.
- [2] Rizwan, M., Rodriguez-Blanco, I., Harbottle, A., Birch-Machin, M.A., Watson, R.E.B., Rhodes, L.E. (2011). Tomato paste rich in lycopene protects against cutaneous photodamage in humans in vivo: a randomized controlled trial. *Brit. J. Dermatol.*, 164, 154-162.
- [3] Burton-Freeman, B., Talbot, J., Park, E., Krishnankutty, S., Edirisinghe, I. (2012). Protective activity of processed tomato products on postprandial oxidation and inflammation: a clinical trial in healthy weight men and women. *Mol. Nutr. Food Res.*, 56, 622-631.
- [4] Zhang, L., Schultz, M.A., Cash, R., Barrett, D.M., McCarthy, M.J. (2014). Determination of quality parameters of tomato paste using guided microwave spectroscopy. *Food Control.*, 40, 214-223.
- [5] Biondi, A., Guedes, R. N. C., Wan, F. H., & Desneux, N. (2018). Ecology, worldwide spread, and management of the invasive South American tomato pinworm, *Tuta absoluta*: past, present, and future. *Annu Rev. Entomol.*, 63, 239-258.
- [6] Liu, C., Hao, G., Su, M., Chen, Y., & Zheng, L. (2017). Potential of multispectral imaging combined with chemometric methods for rapid detection of sucrose adulteration in tomato paste. *J. Food Eng.*, 215, 78-83.
- [7] Hong, X., Wang, J., & Qi, G. (2014). Comparison of spectral clustering, K-clustering and hierarchical clustering on e-nose datasets: application to the recognition of material freshness, adulteration levels and pretreatment approaches for tomato juices. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 133, 17-24.
- [8] Du, L., Lu, W., Cai, Z. J., Bao, L., Hartmann, C., Gao, B., & Yu, L. L. (2018). Rapid detection of milk adulteration using intact protein flow injection mass

- saccharin adulteration in commercial fruit juices. *Food Addit Contam.* 35(6), 1052-1060.
- [29] Geladi P, Kowalski BR. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial. *Anal Chim Acta.*, 185(6):1-17.
- [30] Oussama, A., Elabadi, F., Platikanov, S., Kzaiber, F., & Tauler, R. (2012). Detection of olive oil adulteration using FT-IR spectroscopy and PLS with variable importance of projection (VIP) scores. *J. Am Oil Chem. Soc.*, 89, 1807-1812.
- [31] Tohidi, M., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Ghafarinia, V., Mohtasebi, S. S., & Bonyadian, M. (2018). Identification of trace amounts of detergent powder in raw milk using a customized low-cost artificial olfactory system: A novel method. *Measurement.* 124, 120-129.
- [32] Bhattacharyya N., Bandhopadhyay R. (2010) Electronic Nose and Electronic Tongue. In: Jha S. (eds) *Nondestructive Evaluation of Food Quality*. Springer, Berlin, Heidelberg: pp 73-100.
- analytical technique for aroma profiling of milk adulteration. *Int. Dairy J.*, 77, 38-46.
- [16] Haddi, Z., Alami, H., ElBari, N., Tounsi, M., Barhoumi, H., Maaref, A., Jaffrezic-Renault, N., & Bouchikhi, B. (2013). Electronic nose and tongue combination for improved classification of Moroccan virgin olive oil profiles. *Food Res. Int.*, 54, 1488-1498.
- [17] Ghasemi-Varnamkhasti, M., Amiri, Z. S., Tohidi, M., Dowlati, M., Mohtasebi, S. S., Silva, A. C., & Araujo, M. C. (2018). Differentiation of cumin seeds using a metal-oxide based gas sensor array in tandem with chemometric tools. *Talanta.*, 176, 221-226.
- [18] Tahri, K., Tiebe, C., El Bari, N., Hübert, T., & Bouchikhi, B. (2017). Geographical classification and adulteration detection of cumin by using electronic sensing coupled to multivariate analysis. *Proc. Technol.*, 27, 240-241.
- [19] Kiani, S., Minaei, S., & Ghasemi-Varnamkhasti, M. (2017). Integration of computer vision and electronic nose as non-destructive systems for saffron adulteration detection. *Comput Electron Agric.*, 141, 46-53.
- [20] Jolayemi, O. S., Tokatli, F., Buratti, S., & Alamprese, C. (2017). Discriminative capacities of infrared spectroscopy and e-nose on Turkish olive oils. *Eur Food Res Technol.*, 243(11), 2035-2042.
- [21] Ordukaya, E., & Karlik, B. (2017). Quality Control of Olive Oils Using Machine Learning and Electronic Nose. *J. Food Quality*, 17, 1-7.
- [22] Baskar, C., Nesakumar, N., Rayappan, J. B. B., & Doraipandian, M. (2017). A framework for analysing E-Nose data based on fuzzy set multiple linear regression: Paddy quality assessment. *Sens Actuators A Phys.*, 267, 200-209.
- [23] Kiani, S., Minaei, S., & Ghasemi-Varnamkhasti, M. (2018). Real-time aroma monitoring of mint (*Mentha spicata* L.) leaves during the drying process using electronic nose system. *Measurement.*, 124, 447-452.
- [24] Sanaeifar, A., Mohtasebi, S. S., Ghasemi-Varnamkhasti, M., & Ahmadi, H. (2016). Application of MOS based electronic nose for the prediction of banana quality properties. *Measurement.*, 82, 105-114.
- [25] Esteki, M., Farajmand, B., Kolahderazi, Y., & Simal-Gandara, J. (2017). Chromatographic Fingerprinting with Multivariate Data Analysis for Detection and Quantification of Apricot Kernel in Almond Powder. *Food Anal Method.*, 10, 3312-3320.
- [26] Varmuza K, Filzmoser P. (2009). Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics. 1st Edition. CRC Press, Boca Raton. pp 1-336.
- [27] Smola AJ, Schölkopf B. (2004). A tutorial on support vector regression. *Stat Comput.*, 14: 199-222.
- [28] Mabood, F., Hussain, J., Jabeen, F., Abbas, G., Allaham, B. A., Albroumi, M., & Haq, Q. M. (2018). Applications of FT-NIRS combined with PLS multivariate methods for the detection & quantification of