

## پیش‌بینی برخی ویژگی‌های کیفی میوه انگور رقم بی‌دانه قرمز با استفاده از روش غیرمخرب طیف‌سنجی فرسرخ نزدیک

فرزاد آزادشهرکی<sup>۱</sup>، سیامک کلانتری<sup>۲\*</sup>، یونس مستوفی<sup>۳</sup>، بهاره جمشیدی<sup>۴</sup>، رضا مسعودی<sup>۵</sup>، سمیه نجفی<sup>۶</sup>

۱. دانشجوی دکتری علوم باغبانی گرایش فیزیولوژی و فناوری پس از برداشت دانشگاه تهران

۲، ۳. استادیار و استاد گروه باغبانی دانشگاه تهران

۴. استادیار مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی

۵، ۶. استاد و دانشجوی دکتری پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱/۱۵ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۲/۱)

### چکیده

به منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های رسیدن و کیفیت درونی میوه از روش‌های مخرب و غیرمخرب گوناگونی استفاده می‌شود. روش‌های مخرب غالباً وقت‌گیر و پرهزینه‌اند. در این پژوهش توانایی روش طیف‌سنجی فرسرخ نزدیک به منظور پیش‌بینی ویژگی‌های کیفی از قبیل مواد جامد حل‌شدنی، اسید قابل تیتر، pH، فنل کل، و آنتوسیانین عصاره انگور رقم بی‌دانه قرمز بررسی شد. بدین منظور پس از طیف‌سنجی نمونه‌های ده‌جبه‌ای انگور در ناحیه ۹۰۰-۱۷۰۰ nm آزمون‌های مرجع شیمیایی برای اندازه‌گیری پارامترهای مورد نظر انجام و مدل‌های کالیبراسیون برای ایجاد ارتباط بین داده‌های طیفی پیش‌پردازش‌شده و اندازه‌گیری‌های مرجع تدوین شدند. پیش‌پردازش‌های استفاده‌شده به صورت ترکیبی اعمال شدند. نتایج حاصل از اعتبارسنجی بهترین مدل‌ها گویای پیش‌بینی میزان مواد جامد حل‌شدنی با دقت بالا ( $r_{cv} = 0/949$ ) و اسید قابل تیتر و فنل کل توسط این روش غیرمخرب با دقت متوسط به ترتیب با  $r_{cv}$  معادل  $0/772$  و  $0/822$  و SDR معادل  $2/838$  و  $1/60$  و  $1/718$  پیش‌گویی شدند. آنتوسیانین عصاره انگور رقم بی‌دانه قرمز توسط طیف‌سنجی فرسرخ نزدیک قابل پیش‌بینی نبود.

**کلیدواژگان:** انگور، طیف‌سنجی فرسرخ نزدیک، کیفیت.

### مقدمه

کیفیت بیان‌کننده خوبی یا برتری کالا با در نظر گرفتن یک یا چند صفت است. کیفیت در میوه و سبزی برآیند صفات و خواصی است که در پایان به استفاده از میوه و سبزی به عنوان غذا منجر می‌شود (Abbot, 1999; Kader, 2003). طعم و مزه از عوامل مهم در تشخیص رسیدگی و مؤثر بر کیفیت میوه است که ناشی از مزه شیرین و ترش است که به ترتیب مربوط به مواد جامد حل‌شدنی<sup>۱</sup> (SSC) و اسید قابل تیتر<sup>۲</sup> (TA)، ترکیبات فنلی<sup>۳</sup>، و مواد معطر و رنگیزه‌هاست (Kader, 1999). ترکیبات فنلی آنتی‌اکسیدان‌هایی هستند که در مقاومت گیاه به بیماری و کیفیت میوه دخالت دارند (Fadock, 2011) و از قندهای شش کربنه و از طریق مسیرهای شیکیمیت<sup>۴</sup>، فنیل پروپانوید<sup>۵</sup>، و

فلاونوئید<sup>۶</sup> ساخته می‌شوند (Rabiei, 2004). از مهمترین این ترکیبات می‌توان آنتوسیانین‌ها<sup>۷</sup> را نام برد که مسئول رنگ بسیاری از گل‌ها، میوه‌ها، و سبزی‌ها هستند (Lee et al., 2005). آنتوسیانین‌ها خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ارزش تغذیه‌ای بالایی دارند و به نسبت سایر ترکیبات فنلی در مهار رشد تومورهای سرطان مفیدترند (Nazoori, 2013).

میوه انگور نافرازگرا<sup>۸</sup> است و قابلیت فسادپذیری بالایی دارد (Rahemi, 2010; Ebadi & Hadadninejad, 2014). شروع رسیدن حبه<sup>۹</sup> انگور در مراحل پایانی رشد اتفاق می‌افتد که در آن زمان همراه با افزایش اندازه حبه‌ها محتوی قند حبه سریعاً افزایش و میزان اسید و pH کاهش می‌یابد. در این زمان پوست حبه کلروفیل<sup>۱۰</sup> خود را از دست می‌دهد و رنگ زرد طلایی ناشی از تشکیل فلاونل یا قرمز و صورتی ناشی از تشکیل آنتوسیانین

\* نویسنده مسئول: kalantaris@ut.ac.ir

6. Flavonoid  
7. Anthocyanins  
8. Non- Climacteric  
9. Verison  
10. Cholorophyll

1. Soluble Solids Content  
2. Titratable Acid  
3. Phenol  
4. Shikimate  
5. Phenyl Propanoid

ایجاد می‌شود (Rabiei, 2004).

ترک، و غیره بودند. تعداد نمونه‌ها شامل ۱۱۰ نمونه بود. هر نمونه داخل ظرف مناسبی قرار داده شد و هر ظرف که معرف یک نمونه بود، برچسب زده شد. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۱۵ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا به دمای محیط برسند.

#### نحوه ثبت طیف از میوه

در این مطالعه از طیف‌سنج نوع فوتو دیودی<sup>۴</sup> مدل EPP2000NIR (StellarNet, USA) متعلق به پژوهشکده لیزر دانشگاه شهید بهشتی تهران استفاده شد. آشکارساز این طیف‌سنج ایندیم-گالیم-آرسناید است و دامنه کاری آن ۱۷۰۰-۹۰۰ نانومتر است و قادر به ایجاد طیفی با وضوح ۱۰۲۴ نانومتر است. مد اندازه‌گیری استفاده‌شده در این آزمایش مد برهمکنش بود. پیش از طیف‌سنجی، ابتدا طیف‌های تیره و سفید (مرجع) تعریف و ذخیره شدند. به این ترتیب که ابتدا با خاموش کردن منبع نور طیف تیره گرفته شد، سپس در حالت منبع نور روشن، از یک دیسک تفلون استاندارد که توانایی بازتاب ۹۵ درصد را در محدوده ۲۲۰۰-۲۵۰ nm داشت برای دستیابی به طیف مرجع استفاده شد. بنابراین هنگام طیف‌سنجی از نمونه، نرم‌افزار طیف‌سنج میزان بازتاب نور را براساس رابطه ۱ به دست آورد:

$$\%Tr_{\lambda} = \frac{S_{\lambda} - D_{\lambda}}{Ref_{\lambda} - D_{\lambda}} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در این رابطه:  $Tr_{\lambda}$  بازتاب یا عبور در طول موج  $\lambda$ ،  $S_{\lambda}$  شدت نور خروجی نمونه در طول موج  $\lambda$ ،  $Ref_{\lambda}$  شدت نور خروجی مرجع در طول موج  $\lambda$ ، و  $D_{\lambda}$  شدت نور خروجی تیره در طول موج  $\lambda$  است.

میانگین طیف‌های حاصل از هر ده حبه یک نمونه به‌عنوان طیف آن نمونه در نظر گرفته شد.

#### آزمایش‌های مرجع

پس از طیف‌سنجی، نمونه‌ها بلافاصله به پژوهشکده گیاهان دارویی دانشگاه شهید بهشتی تهران منتقل و نسبت به اندازه‌گیری ویژگی‌های کیفی نمونه‌ها اقدام شد. قبل از عصاره‌گیری، طول و قطر حبه‌های یک نمونه اندازه‌گیری و میانگین گرفته شد و پس از آن نمونه‌ها توزین شدند.

- اندازه‌گیری میزان مواد جامد حل‌شدنی و اسید قابل تیتر درصد مواد جامد حل‌شدنی نمونه‌ها با استفاده از دو تا سه قطره از عصاره‌شان توسط رفراکتومتر دیجیتال مدل DBR-95 (MIC, Taiwan) برحسب درجه بریکس با دوار اندازه‌گیری تعیین شد. قبل از اندازه‌گیری pH، TA، عصاره توسط pH متر مدل 744

اندازه‌گیری ویژگی‌های مؤثر بر رسیدگی و کیفیت در میوه‌ها مستلزم صرف هزینه و وقت زیاد و استفاده از روش‌های شیمیایی است، حال آن‌که روش‌های غیرمخرب<sup>۱</sup> با سرعت بیشتر قادر به اندازه‌گیری این ویژگی‌هاست. یکی از روش‌های غیرتخریبی که قادر به اندازه‌گیری چندین صفت در یکبار اندازه‌گیری است روش طیف‌سنجی فرورسرخ نزدیک<sup>۲</sup> (NIRs) است (Nicolai *et al.*, 2007). از این روش طیف‌سنجی به‌طور موفقیت‌آمیزی در تدوین مدل‌های کالیبراسیون SSC در میوه‌های گوناگون شامل گیلاس (Lu, 2001)، آلو (Golic and Walsh, 2006)، گوجه‌فرنگی (Shao *et al.*, 2007)، سیب (Bobelyn *et al.*, 2010)، و پرتقال (Jamshidi *et al.*, 2012) استفاده شده و ریشه میانگین مربعات خطای پیشگویی<sup>۳</sup> (RMSEP) کمتر از ۱ درجه بریکس بوده است. با این حال در مورد خواص کیفی میوه که اندازه‌گیری آزمایشگاهی آن‌ها دشوار است، تحقیقات کمتری به عمل آمده است (Nicolai *et al.*, 2014).

هم‌اکنون در کشور ما تعیین شاخص‌های رسیدن و کیفیت انگور به روش‌های معمول و مخرب انجام می‌شود. هدف از انجام این پژوهش تدوین مدل‌های مناسب کالیبراسیون و پیش‌گویی خواص درونی (مواد جامد حل‌شدنی، اسید قابل تیتر، pH، فنل کل، و آنتوسیانین عصاره) انگور رقم بی‌دانه قرمز بود.

## مواد و روش‌ها

### تهیه نمونه

نمونه‌ها از ایستگاه تحقیقات انگور مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان قزوین تهیه و به سردخانه در دمای ۱°C منتقل شد. به‌منظور ایجاد تنوع در نمونه‌ها، خوشه‌ها از درختان گوناگون براساس زمان مرسوم برداشت شدند. هیچ آماده‌سازی روی نمونه‌ها انجام نشد که این امر از مزیت‌های طیف‌سنجی NIR است. هر نمونه خود شامل ده حبه مستقل بود که این نمونه‌های ده‌حبه‌ای از یک بخش یک خوشه انگور (بالا یا پایین) انتخاب شد. در حین جداسازی حبه‌ها از خوشه، محل اتصال دم حبه به خوشه حفظ شد تا در حین حمل‌ونقل کمترین آسیب به نمونه‌ها وارد شود. نمونه‌ها فاقد هرگونه آسیب شامل له‌شدگی،

1. Non-Destructive  
2. NIR Spectroscopy  
3. Root Mean Square Error of Prediction

4. Photo Diode Array

### تدوین مدل

پس از اتمام آزمون غیرمخرب (طیف‌سنجی) و اندازه‌گیری ویژگی‌های کیفی نمونه‌ها با روش‌های شیمیایی و مخرب، تدوین مدل‌های چندمتغیره برازش برای استفاده از طیف‌های حاصل انجام شد. در این پژوهش از تکنیک خطی حداقل مربعات جزئی<sup>۳</sup> (PLS) برای ایجاد مدل بین طیف‌های حاصل و داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش‌های مرجع (آزمایش‌های مخرب) استفاده شد. استفاده از تکنیک PLS در تدوین مدل کالیبراسیون در راستای کاهش تعداد متغیرهای طیفی به گونه‌ای است که داده‌ها به دستگاه مختصات جدید که محورهای آن مؤلفه‌های اصلی هستند، در جهت بیشینه‌شدن کواریانس<sup>۴</sup> بین ماتریس داده‌های طیفی و صفت بررسی‌شده، برده می‌شوند (Wold et al., 2007).

### - پیش‌پردازش داده‌ها

به علت آن‌که داده‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنج علاوه بر اطلاعات نمونه دارای اطلاعات ناخواسته پس‌زمینه و نویز هستند، قبل از تدوین مدل‌های کالیبراسیون، پیش‌پردازش داده‌های به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی انجام شد و سپس مدل‌های کالیبراسیون تدوین شدند. از آن‌جا که میزان جذب پرتو با غلظت رابطه مستقیم دارد ابتدا طیف‌های ذخیره‌شده برای هر نمونه با رابطه ۵ به طیف جذبی تبدیل شد.

$$A = \log T^{-1} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در رابطه ۵: T میزان بازتاب و A میزان جذب است (Chen and Nattuvetty, 1980).

قبل از اقدام به پیش‌پردازش داده‌ها، داده‌های پرت حاصل از طیف‌سنجی که ناشی از نمونه‌گیری نادرست، مشکلات فنی طیف‌سنج و غیره بودند با روش آنالیز مؤلفه‌های اصلی<sup>۵</sup> شناسایی و حذف شدند و در پایان ۱۰۶ نمونه برای مدل‌سازی انتخاب شد. بهترین پیش‌پردازش برای این پژوهش با آزمون ترکیب انواع پیش‌پردازش‌های کاهش نویز، هموارسازی، و افزایش قدرت تفکیک طیف و براساس داشتن حداقل خطا در پیشگویی به‌دست آمد. پیش‌پردازش حداقل خطا را برای این رقم داشت که در این پژوهش شامل ترکیب توزیع نرمال استاندارد<sup>۶</sup>، فیلتر میانه<sup>۷</sup>، و مشتق دوم<sup>۸</sup>، روی طیف‌های جذبی بود. در این پژوهش از اعتبارسنجی متقاطع کامل (حذف

Meter (Metrohm, UK) با دوبار اندازه‌گیری تعیین شد. به‌منظور اندازه‌گیری TA، پنج میلی‌لیتر از عصاره به‌دست‌آمده از هر نمونه برداشته و برای رقیق‌سازی ۴۵ml آب مقطر به آن اضافه شد. عصاره رقیق‌شده توسط هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تا زمانی که pH محلول به ۸/۳-۸/۱ برسد، تیتر شد و TA با رابطه ۲ برحسب درصد محاسبه شد.

(رابطه ۲)

$$TA = \frac{ml(NaOH) \times N(NaOH) \times acidmeq.factor}{mljuice} \times 100$$

که در این رابطه: ml(NaOH) حجم سود مصرفی (میلی‌لیتر)، N(NaOH) نرمالیتت سود، ml juice حجم عصاره (میلی‌لیتر) هستند. acidmeq.factor براساس اسید آلی غالب هر میوه محاسبه می‌شود که با توجه به آنکه اسید غالب انگور اسیدتارتاریک است این عدد برای انگور ۰/۰۷۵ در نظر گرفته شد (Mitcham et al., 1996).

### - اندازه‌گیری میزان فنل کل و آنتوسیانین عصاره

اندازه‌گیری فنل کل براساس روش فولین سیوکالتیو<sup>۱</sup> انجام شد. میزان جذب محلول واکنش در ۷۶۰ نانومتر قرائت شد. میزان فنل کل براساس منحنی استاندارد و برحسب میلی‌گرم در لیتر غلظت اسیدگالیک بیان شد (Raja et al., 2014).

برای سنجش میزان آنتوسیانین عصاره روش اختلاف pH به‌کار برده شد. در این روش میزان جذب عصاره در طول موج‌های ۵۲۰ و ۷۰۰ نانومتر همراه با بافرهای با pH متفاوت ۱ و ۴/۵ اندازه‌گیری شد. غلظت آنتوسیانین عصاره با رابطه ۳ و برحسب میلی‌گرم سیانیدین<sup>۳</sup>- گلوکوزید<sup>۲</sup> در لیتر محاسبه شد (Raja et al., 2014).

$$EA (mg/l) = (A / 26900) \times 1000 \times 445 / 2 \times 5 \quad (\text{رابطه ۳})$$

در این رابطه: A میزان جذب است و با توجه به جذب دو محلول با pH متفاوت در دو طول موج براساس رابطه ۴ محاسبه شد:

(رابطه ۴)

$$(A) = (A_{\delta 2 \cdot pH 1} - A_{\gamma \cdot pH 1}) - (A_{\delta 2 \cdot pH 4.5} - A_{\gamma \cdot pH 4.5})$$

۲۶۹۰۰=ضریب مولی سیانیدین<sup>۳</sup>- گلوکوزید

۴۴۵/۲=وزن ملکولی سیانیدین<sup>۳</sup>- گلوکوزید

۵=ضریب رقت

3. Partial Least Square  
4. Covariance  
5. Principal Component Analysis  
6. Standard Normal Variate  
7. Median Filter  
8. Second Derivative

1. Folin-Ciocaltiu  
2. Cyanidin 3- glucoside

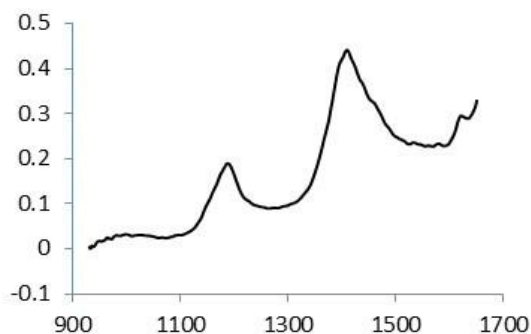
### نتایج و بحث

در جدول ۱ داده‌های آماری ویژگی‌های مرفولوژیکی و کیفیت انگور رقم بی‌دانه قرمز پس از حذف داده‌های پرت (تعداد نمونه‌ها ۱۰۶ عدد) آورده شده است. میانگین طول و قطر حبه‌ها به ترتیب در دامنه ۹/۴۴-۱۳/۵۱ میلی‌متر و ۸/۰۳-۱۲/۰۲ میلی‌متر و وزن ده‌حبه در دامنه ۵/۹۷-۱۲/۳۶ گرم قرار داشت که بیان‌کننده تنوع مرفولوژیکی داده‌ها بود. دامنه تغییرات SSC و TA نیز به ترتیب بین ۱۷-۲۶/۶۲ درجه بریکس و ۰/۷۹-۰/۴۶ درصد بود. میزان اسید و تنوع آن پایین بود که در انگور امری طبیعی است. فنل کل در دامنه ۲۸۵/۶۴-۴۷۱/۳۲ میلی‌گرم در لیتر قرار داشت. میزان آنتوسیانین عصاره با متوسط ۰/۵۱۳ میلی‌گرم در لیتر در این رقم بسیار پایین بود. شکل ۱ طیف جذبی یک نمونه را در محدوده ۹۳۰-۱۶۵۰ nm نشان می‌دهد (طول موج‌های ابتدایی و انتهایی به دلیل وجود نویز حذف شدند). طیف جذبی دارای یک پیک بسیار پهن اطراف ۹۷۰ nm وابسته به اورتون دوم OH، و پیک‌های مشخص دیگری وابسته به اورتون‌های دوم CH و اول OH به ترتیب در حدود ۱۱۹۰ nm و ۱۴۲۰ nm و همچنین یک پیک کوچک در حدود ۱۶۲۰ nm مربوط به اورتون اول CH بود (Cen and He, 2007).

جدول ۱. داده‌های آماری انگور رقم بی‌دانه قرمز پس از حذف داده‌های پرت

SD	میانگین	بیشینه	کمینه	صفت*
۰/۷۷۵	۱۱/۹۰۳	۱۳/۵۱	۹/۴۴	طول (میلی‌متر)
۰/۶۹۸	۱۰/۲۲۸	۱۲/۰۲	۸/۰۳	قطر (میلی‌متر)
۱/۳۱۸	۸/۸۵۵	۱۲/۳۶	۵/۹۷	وزن تر (گرم در ده حبه)
۱/۸۹۰	۲۲/۷۴۸	۲۶/۶۲	۱۷/۰۰	SSC(°Brix)
۰/۰۷۲	۰/۶۳۴	۰/۷۹	۰/۴۶	TA (%)
۰/۲۸۷	۳/۶۰۱	۳/۹۶	۳/۰۰	pH
۴۲/۸۵۹	۳۷۴/۷۱۷	۴۷۱/۳۲	۲۸۵/۶۴	TP(mg/l)
۰/۲۹۵	۰/۵۱۳	۱/۵۳	۰/۰۷	EA(mg/l)

\* SSC: میزان مواد جامد حل‌شده، TA: اسید قابل تیتر، TP: فنل کل، و EA: آنتوسیانین عصاره



شکل ۱. تصویر طیف جذبی حاصل از یک نمونه تصادفی انگور رقم بی‌دانه قرمز

تک‌نمونه<sup>۱</sup> برای ارزیابی مدل‌های کالیبراسیون تدوین‌شده استفاده شد و مدل‌های کالیبراسیون توسط ضریب همبستگی<sup>۲</sup> ( $r_{cv}$ )، ریشه میانگین مربعات خطای اعتبارسنجی متقاطع نمونه‌های کالیبراسیون (RMSECV)، و نسبت انحراف معیار به این خطا (SDR)<sup>۳</sup> که به ترتیب براساس روابط ۶، ۷، و ۸ محاسبه می‌شوند، ارزیابی شدند (Nicolai et al., 2007). روش اعتبارسنجی متقاطع کامل زمانی که تعداد نمونه‌ها کم یا متوسط است، مناسب‌ترین روش مدل‌سازی است (Jamshidi, 2012).

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}} \quad \text{(رابطه ۶)}$$

$$r_{cv} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (y_m - \hat{y}_i)^2}{n_p}}} \quad \text{(رابطه ۷)}$$

$$SDR = \frac{SD}{RMSECV} \quad \text{(رابطه ۸)}$$

که در این روابط: RMSECV ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی،  $y_i$  مقدار اندازه‌گیری شده صفت مورد نظر،  $\hat{y}_i$  مقدار پیش‌بینی شده صفت مورد نظر برای نمونه  $i$  هنگامی که مدل بدون نمونه  $i$  ساخته شده است،  $n_p$  تعداد نمونه دسته آزمون،  $y_m$  میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده صفت، SD انحراف معیار صفت مورد نظر در دسته آزمون، SDR نسبت انحراف معیار هستند. SDR بین ۱/۵ و ۲ بیانگر این است که مدل توانایی تمیزدادن مقادیر پایین صفت مورد نظر را از مقادیر بالا دارد. مقدار بین ۲ و ۲/۵ برای این شاخص بیانگر آن است که صفت مورد نظر با دقت کمی پیش‌بینی می‌شود و در صورتی که این شاخص بالای ۲/۵ باشد، بیان‌کننده دقت بالای مدل در پیش‌بینی صفت مورد نظر است (Nicolai et al., 2007).

انتخاب مناسب تعداد مؤلفه‌ها یا متغیرهای نهان<sup>۴</sup> (LVs) برای تدوین مدل باید به گونه‌ای باشد که از کم‌برازش و بیش‌برازش مدل جلوگیری کند. در این پژوهش تعداد LVs به گونه‌ای انتخاب شد که دارای حداقل RMSECV و حداکثر  $r_{cv}$  و SDR بود.

تمام عملیات مربوط به پیش‌پردازش طیف‌ها و تدوین مدل در این پژوهش با نرم‌افزار ParLeS\_v3.1 انجام شد.

1. Leave One-out Cross Validation
2. Correlation Coefficient of Validation
3. Standard Deviation Ratio
4. Latent Variables

(2011) با ضریب همبستگی  $0.910$  -  $0.758$  و نسبت انحراف معیار  $1.54$  -  $2.20$  واقع بود. فنل کل با ضریب همبستگی  $0.822$ ، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $24.948$ ، و نسبت انحراف معیار  $1.718$  پیش‌بینی شد (جدول ۲ و شکل ۳-ب) که از پیش‌بینی فنل توسط (Fadock, 2011) با ضریب همبستگی  $0.497$  -  $0.516$  و نسبت انحراف معیار  $1.10$  -  $1.22$  و (Guidetti *et al.*, 2010) با ضریب همبستگی  $0.73$  بهتر بود. پیش‌بینی آنتوسیانین عصاره این رقم انگور با طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک ضعیف (ضریب همبستگی  $0.662$ ، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.224$ ، و نسبت انحراف معیار  $1.317$ ) بود (جدول ۲ و شکل ۴). در پژوهشی که توسط (Fadock, 2011) در زمینه پیش‌بینی آنتوسیانین عصاره انگور شراب با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک به عمل آمد دقت پیش‌بینی این صفت در انگور شراب دارای ضریب همبستگی  $0.411$  -  $0.808$  و نسبت انحراف معیار  $1.78$  -  $1.16$  بود. (Giovenzana *et al.*, 2013) آنتوسیانین عصاره را با ضریب همبستگی  $0.86$  پیش‌بینی کردند. تفاوت زیاد پیش‌بینی آنتوسیانین توسط این روش غیرتخریبی را می‌توان به تفاوت زیاد آنتوسیانین آب‌میوه در ارقام گوناگون انگور نسبت داد. رنگیزه‌ها در انگورهای خوراکی (غیرشرابی) درون پوست حبه انگور و اکثراً به عمق ۳ تا ۴ لایه سلولی قرار دارند و مقدار بسیار ناچیزی از آنها درون گوشت حبه انگور قرار دارند. گوشت حبه اکثراً بی‌رنگ و مایل به سبز است (Tafazali *et al.*, 1991). پیشنهاد می‌شود نتایج طیف‌سنجی به دلیل تفاوت در دامنه کاری طیف‌سنج‌ها و تفاوت تجهیزات، تغییر ویژگی‌های کیفی میوه‌ها به دلیل تغییر محیط و رقم، نوع پیش‌پردازش‌ها، و مانند اینها مقایسه نشود (Nicolai *et al.*, 2007).

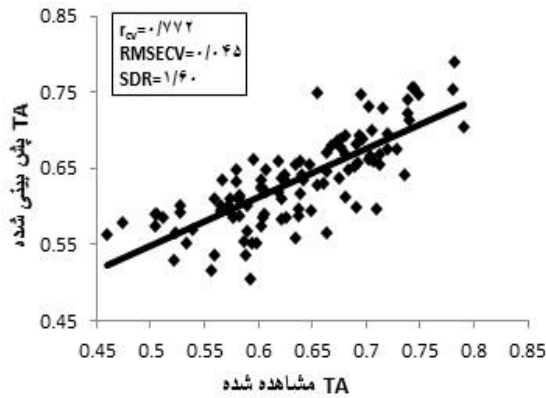
جدول ۲. نتایج پیش‌گویی مدل‌ها براساس ترکیب روش‌های گوناگون  $SNV+MD+D2^*$  برای پارامترهای کیفی انگور رقم بی‌دانه قرمز

	LVs	RMSECV	$r_{cv}$	SDR
(SSC) <sup>o</sup> Brix	۷	۰/۶۶۶	۰/۹۴۹	۲/۸۳۸
TA (%)	۶	۰/۰۴۵	۰/۷۷۲	۱/۶۰۰
pH	۷	۰/۱۴۴	۰/۹۰۶	۱/۹۹۳
TP (mg/l)	۵	۲۴/۹۴۸	۰/۸۲۲	۱/۷۱۸
EA (mg/l)	۵	۰/۲۲۴	۰/۶۶۲	۱/۳۱۷

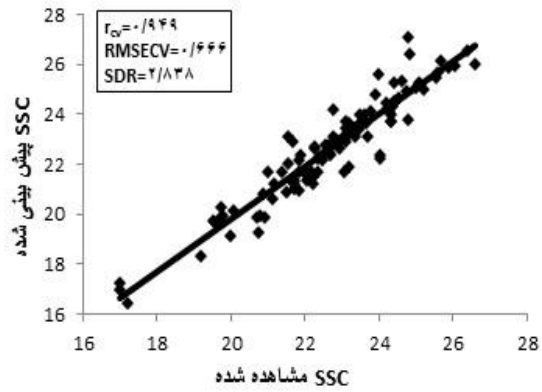
\* SNV: توزیع نرمال استاندارد، MD: فیلتر میانه، D2: مشتق دوم، و LVs: تعداد

متغیرهای نهان

در جدول ۲ نتایج پیش‌گویی مدل‌های PLS بر پایه ترکیب روش‌های پیش‌پردازش مشتق دوم به‌همراه فیلتر میانه و نرمال‌کردن طیف‌های جذبی حاصل از طیف‌سنجی با روش برهمکنش ذکر شده است. در اشکال ۲ تا ۴ نمودار مقادیر پیش‌گویی‌شده توسط مدل بهینه در برابر مقادیر اندازه‌گیری‌شده برای ویژگی‌های رسیدگی انگور رقم بی‌دانه قرمز آورده شده است. طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک به‌خوبی قادر به پیش‌بینی SSC ( $RMSECV=0.666$ ،  $r_{cv}=0.949$ ،  $SDR=2.838$ ) و در درجه بعد pH ( $RMSECV=0.144$ ،  $r_{cv}=0.906$ ،  $SDR=1.993$ ) این رقم انگور بود (شکل ۲-الف و شکل ۳-الف). نتایج یافته‌های تحقیقات اغلب پژوهشگران روی انگور حاکی از این مطلب است که SSC ارقام گوناگون انگور توسط طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک با ضریب همبستگی  $0.925$  -  $0.961$  (Jaren *et al.*, 2001)، ضریب همبستگی  $0.906$  و ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.224$  (Cao *et al.*, 2010)، ضریب همبستگی  $0.883$  -  $0.964$  (Geraudie *et al.*, 2010)، ضریب همبستگی  $0.72$ ، و ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.88$  (Guidetti *et al.*, 2010)، ضریب همبستگی  $0.951$  -  $0.914$ ، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.65$  -  $0.63$ ، نسبت انحراف معیار  $2.54$  -  $3.11$  (Fadock, 2011)، و ضریب همبستگی  $0.860$  -  $0.883$  (Giovenzana *et al.*, 2013) قابل پیش‌بینی است و یافته‌های پژوهش آن‌ها با نتایج این تحقیق همخوانی دارد. نتایج این پژوهش همچنین نشان داد که اسید این رقم انگور با ضریب همبستگی  $0.772$ ، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.45$  و نسبت انحراف معیار  $1.60$  پیش‌بینی شد که با توجه به غلظت کم اسید در این رقم انگور قابل قبول به‌نظر می‌رسد (جدول ۲ و شکل ۲-ب). سایر پژوهشگران میزان اسید انگور را توسط طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک با ضریب همبستگی  $0.762$  -  $0.744$ ، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.86$  -  $0.59$ ، نسبت انحراف معیار  $1.45$  -  $1.89$  (Fadock, 2011)، و ضریب همبستگی  $0.836$  -  $0.692$  (Giovenzana *et al.*, 2013) پیش‌بینی کردند. pH پیش‌بینی‌شده در این پژوهش از نتایج (Cao *et al.*, 2010) با ضریب همبستگی  $0.978$  و ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی  $0.126$  ضعیف‌تر بود و در محدوده پیش‌بینی Fadock

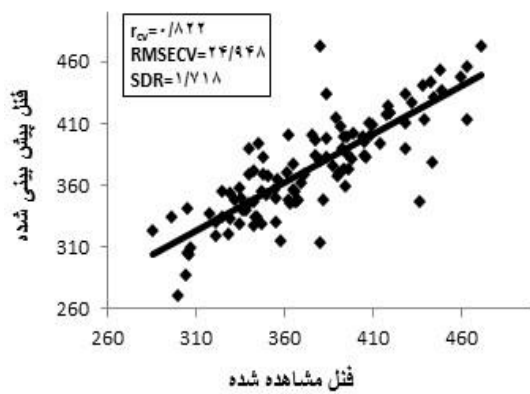


شکل ۲-ب

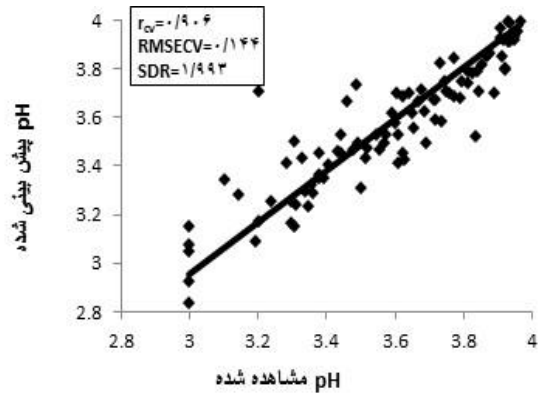


شکل ۲-الف

شکل ۲- الف و ب. مقادیر پیش‌بینی شده SSC و TA توسط بهترین مدل در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن‌ها

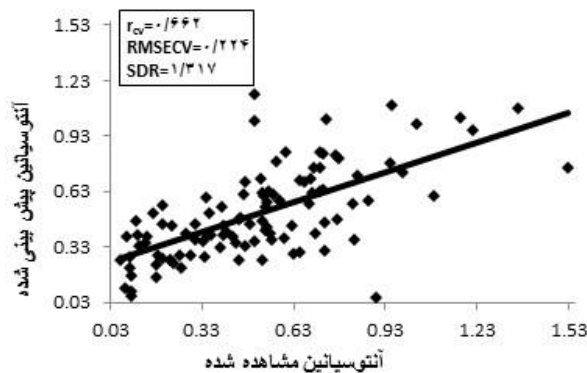


شکل ۳-ب



شکل ۳-الف

شکل ۳- الف و ب. مقادیر پیش‌بینی شده pH و فنل کل توسط بهترین مدل در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن‌ها



شکل ۴. مقادیر پیش‌بینی شده آنتوسیانین عصاره توسط بهترین مدل در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده آن

نتیجه‌گیری  
 نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش نشان داد که روش غیرمخرب طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک دارای قابلیت بسیار بالا در ارزیابی مواد جامد حل‌شده انگور رقم بی‌دانه قرمز است و این صفت در صورت استفاده از ترکیب سه پیش‌پردازش فیلتر میانه، توزیع نرمال استاندارد، و مشتق دوم با دقت بالا ( $RMSECV=0.066$ )، pH این رقم انگور با دقت قابل قبولی ( $RMSECV=0.144$ )، قابل پیش‌بینی است. علاوه بر این تیتراژ ( $r_{cv}=0.772$ ) و فنل کل ( $r_{cv}=0.822$ ) از مقادیر پایین آن‌ها بود.

نتیجه‌گیری  
 نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش نشان داد که روش غیرمخرب طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک دارای قابلیت بسیار بالا در ارزیابی مواد جامد حل‌شده انگور رقم بی‌دانه قرمز است و این صفت در صورت استفاده از ترکیب سه پیش‌پردازش فیلتر میانه، توزیع نرمال استاندارد، و مشتق دوم با دقت بالا ( $RMSECV=0.066$ )، pH این رقم انگور با دقت قابل قبولی ( $RMSECV=0.144$ )، قابل پیش‌بینی است. علاوه بر این تیتراژ ( $r_{cv}=0.772$ ) و فنل کل ( $r_{cv}=0.822$ ) از مقادیر پایین آن‌ها بود.

## REFERENCES

- Abbot, J. A. (1999). Quality measurement of fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology*, 15, 207-225.
- Bobelyn, E., Serban, A. S., Nicu, M., Lammertyn, J., Nicoli, B. M. & Saeys, W. (2010). Postharvest quality predicted by NIR-spectroscopy: Study of the effect of biological variability on spectra and model performance. *Postharvest Biology and Technology*, 55, 133-143.
- Cao, F., Wu, D. & He, Y. (2010). Soluble solids content and pH prediction and varieties discrimination of grapes based on visible-near infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 71, 15-18.
- Cen, H. & He, Y. (2007). Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food science and Technology*, 18, 72-83.
- Chen, P. & Nattuvetty, V. R. (1980). Light transmittance through a region of an intact fruit. *Transactions of the ASAE*, 23(2), 519-522.
- Ebadi, A. & Hadadinejad, M. (2014). Physiology, breeding and production of grapevine. University of Tehran Press. 383pp. (In Farsi).
- Fadock, M. (2011). Non-destructive vis-NIR reflectance spectrometry for red wine grape analysis. M. A. Sc. Thesis. Faculty of Graduate Studies, University of Guelph, Ontario, Canada.
- Rahemi, M. (2010). Postharvest: an introduction to the physiology and handling of fruit, vegetables & ornamentals. Shiraz University Press. 437pp. (In Farsi).
- Tafazali, E., Hekmati, J. & Firoozeh, P. (1991). Grape. Shiraz University Press. 343pp. (In Farsi).
- Jamshidi, B. (2012). None-destructive taste characterization and classification of oranges using Vis/NIR spectroscopy. Ph.D. Thesis. Faculty of Agriculture, University of Tarbiat Modares, Iran. (In Farsi).
- Nazoori, F. (2013). Study of the effect of harvest time on quality and postharvest life of fresh and dry pistachio nut. Ph.D. Thesis. Faculty of Agriculture Science and Engineering, University of Tehran, Iran. (In Farsi).
- Rabiei, V. (2004). Physiological and morphological responses of some grapevine cultivars to water stress. Ph.D. Thesis. Faculty of Agriculture Science and Engineering, University of Tehran, Iran. (In Farsi).
- Gerardie, V., Roger, J. M., Ferrandis, J. L., Gialis, J. M., Barbe, P., Bellon Maurel, V. & Pellenc, R. (2009). A revolutionary device for predicting grape maturity based on NIR spectrometry. In: *Proceedings of the 8th Fruit, Nut and Vegetable Production Engineering Symposium*, 5 -9 Jan., University of Concepción, Concepción, Chile. pp. 1-8.
- Giovenzana, V., Beghi, R., Mena, A., Civelli, R., Guidetti, R., Best, S. & Leon G, L. F. (2013). Quick quality evaluation of Chilean grape by a portable vis/NIR device. *Acta Horticulture*, 978, 93-100.
- Golic, M. & Walsh, K. B. (2006). Robustness of calibration models based on near infrared spectroscopy to the in-line grading of stone fruit for total soluble solids. *Analytica Chimica Acta*, 555, 286-291.
- Guidetti, R., Beghi, R. & Bodria, L. (2010). Evaluation of grape quality parameters by a simple VIS/NIR system. *Transactions of the ASABE*, 53(2), 477-484.
- Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E. & Ghassemian, H. (2012). Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of Valencia oranges. *Computers and Electronics in Agriculture*, 85, 64-69.
- Jaren, C., Ortuno, J. C., Arazuri, S., Arana, J. I. & Salvadores, M. C. (2001). Sugar determination in grapes using NIR technology. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 22(10), 1513-1530.
- Kader, A. A. (1999). Fruit maturity, ripening and quality relationships. *Acta Horticulture*, 458, 203-208.
- Kader, A. A. (2003). Postharvest technology of horticultural crops. University of California, Agriculture and Natural Resources, UCD Press, 535pp.
- Lee, J., Durst, R. W. & Wrolstad, R. E. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 88(5), 1269-1287.
- Lu, R. (2001). Predicting firmness and sugar content of sweet cherries using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Transactions of the ASAE*, 44(5), 1265-1271.
- Mitcham, B., Cantwell, M. & Kader, A. (1996). Methods for determining quality of fresh commodities. *Perishable Handling Newsletter*, 85, 1-5.
- Nicolai, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I., Karen, I. T. & Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46, 99-118.
- Nicolai, B. M., Defraeye, T., Ketelaere, B. D., Herremans, E., Hertog, M. L., Saeys, W., Torricelli, A., Vandendriessche, T. & Verboven, P. (2014). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality. *Food Science Technology*, 5, 285-312.
- Raja, H. N., Dara, N. E., Hobaika, Z., Boussetta, N., Vorobiev, E., Maroun, R. G. & Louka, N. (2014). Extraction of total phenolic compounds, flavonoids, anthocyanins and tannins from grape byproducts by response surface methodology.

Influence of solid-liquid ratio, particle size, time, temperature and solvent mixtures on the optimization process. *Food and Nutrition Sciences*, 5, 397- 409.

Shao, Y., He, Y., Gomez, A. H., Pereir, A. G., Qiu, Z. & Zhang, Y. (2007). Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive

assessment of tomato 'Heatwave' (*Lycopersicum esculentum*) quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 81, 672-678.

Wold, S., Sjostrom, M. and Erikson, L. (2007). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58, 109-130.28.