



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



اندازه‌گیری غیرمخرب باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی با اسپکتروسکوپی Vis/NIR و روش‌های شیمی‌سنجی

بهاره جمشیدی^۱، عزالدین مهاجرانی^۲، جمشیدی جمشیدی^۳، سعید مینایی^۴، احمد شریفی^۱

^۱موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، کرج، Email: b.jamshidi@areo.ir؛ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران؛ ^۲شرکت تولیدی صنعتی ظریف مصور، اصفهان؛ ^۳دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده - در این پژوهش، امکان اندازه‌گیری باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی با کاربرد اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک (Vis/NIR) در ترکیب با روش‌های شیمی‌سنجی بررسی شد (مطالعه موردی روی سم دیازینون در محصول خیار گلخانه‌ای). مدل‌های حداقل مربعات جزئی (PLS) بر پایه اندازه‌گیری‌های شیمیایی مرجع و اطلاعات طیفی نمونه‌ها در محدوده ۴۵۰-۱۰۰۰ nm پس از اجرای روش‌های مختلف پیش‌پردازش تدوین شدند. نتایج نشان داد که اسپکتروسکوپی Vis/NIR در ترکیب با روش‌های شیمی‌سنجی به طور رضایت‌بخش قادر به اندازه‌گیری سریع و غیرمخرب باقی‌مانده سم دیازینون در محصول خیار است و بهترین نتایج پیش‌بینی با مدل PLS تدوین شده بر پایه ترکیب پیش‌پردازش‌های تصحیح پراکنش افزاینده و مشتق اول ($MSC+D_1$) به دست آمد ($SECv=3.22$, $r_{cv}=0.91$).

کلید واژه - اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک، باقی‌مانده سموم، شیمی‌سنجی، غیر مخرب

Non-destructive Measurement of Pesticide Residues in Agricultural Products using Vis/NIR Spectroscopy and Chemometrics

Bahareh Jamshidi¹, Ezeddin Mohajerani², Jamshid Jamshidi³, Saeid Minaei⁴, Ahmad Sharifi¹

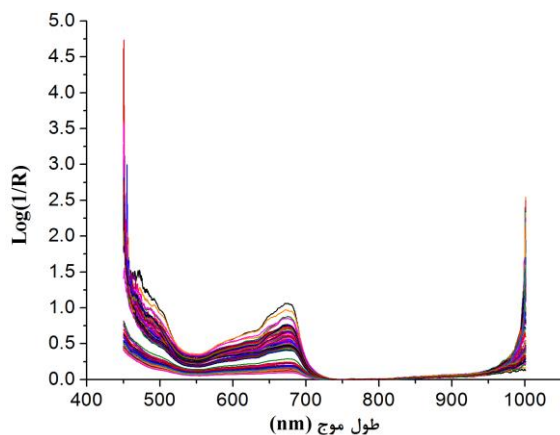
¹Agricultural Engineering Research Institute, Karaj, Email: b.jamshidi@areo.ir; ²Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran; ³Zarif Mosavar Industrial Manufacturing Company, Isfahan; ⁴Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran

Abstract- In this research, the feasibility of using visible/near-infrared (Vis/NIR) spectroscopy combined with chemometrics was assessed for measurement of pesticide residues in agricultural products (a case study on Diazinon in greenhouse cucumber). Partial least squares (PLS) regression models were developed based on chemical reference measurements and the spectral information of the samples in 450-1000nm after performing different pre-processing methods. Results indicated that Vis/NIR spectroscopy combined with chemometrics have satisfactorily the potential for fast and non-destructive measurement of Diazinon residue in cucumber samples. Best prediction results were achieved with PLS model developed based on the combination of pre-processing methods of multiplicative scatter correction (MSC) and first derivative (D_1) ($r_{cv}=0.91$, $SECv=3.22$).

Keywords: Visible/Near-Infrared Spectroscopy, Pesticide Residues, Chemometrics, Non-destructive

۱- مقدمه

سپس آزمون‌های اسپکتروسکوپی Vis/NIR روی همه نمونه‌های خیار با استفاده از یک اسپکترومتر مدل USB2000 مجهز به آشکارساز نوع CCD با قدرت تفکیک ۱/۵ nm، منبع نور هالوژن- تنگستن مدل LS-1 با توان خروجی ۶/۵ وات، و یک کاوش‌گر فیبر نوری دوشاخه مدل R400-7-VIS-NIR به شیوه اجرا شده در [۱] انجام و طیف نمونه‌ها در ناحیه ۴۵۰-۱۰۰۰ nm ذخیره و به طیف‌های جذبی ($\text{Log}(1/R)$) تبدیل شدند. شکل ۱ طیف‌های جذبی همه نمونه‌های خیار را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طیف‌های جذبی Vis/NIR نمونه‌های خیار فاقد و دارای باقی‌مانده سم دیازینون با غلظت‌های مختلف

نمونه‌های خیار پس از انجام اندازه‌گیری‌های طیفی Vis/NIR، به منظور تعیین میزان باقی‌مانده سم دیازینون موجود در آنها مورد اندازه‌گیری‌های شیمیایی مرجع شامل عصاره‌گیری و تزریق به دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) قرار گرفتند و مقادیر باقی‌مانده سم مربوط به هر نمونه یادداشت شد. دستگاه GC استفاده‌شده برای این منظور مدل AY۸۹۰ و مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) بود. پیش از انجام اندازه‌گیری‌های مربوط به نمونه‌ها، دیازینون استاندارد (۹۹/۵ درصد خلوص) به دستگاه تزریق و پیک مربوط به آن شناسایی شد. جدول ۱ داده‌های آماری مربوط به مقادیر باقی‌مانده سم در همه نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱: داده‌های آماری نمونه‌ها از نظر باقی‌مانده دیازینون (ppm)

کمینه	بیشینه	میانگین	SD
۰	۳۲	۴/۸۵	۷/۴۴

باقی‌مانده سموم شیمیایی در محصولات کشاورزی و غذایی که نتیجه مستقیم سم‌پاشی‌های مکرر، نابجا و بیش از حد محصول در دوران رشد است، سلامت مصرف‌کننده را به طور جدی تهدید می‌کند. بنابراین، شناسایی و تعیین باقی‌مانده سموم در محصولات (به ویژه میوه‌ها و سبزی‌ها که مصرف تازه‌خوری دارند) با هدف تضمین سلامت، ایمنی و کیفیت محصول، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از سوی دیگر، روش‌های مرسوم برای اندازه‌گیری باقی‌مانده سموم مشکل، مخرب، پرهزینه و زمان‌بر هستند و نیاز مبرم به یک روش غیر مخرب، ساده، سریع، کم‌هزینه، و ناآلاینده برای این منظور وجود دارد [۱]. اسپکتروسکوپی فرو سرخ نزدیک (NIR) که از پرکاربردترین روش‌های غیر مخرب در آنالیزهای غذایی و کاربردهای کشاورزی است؛ به تازگی برای شناسایی و تعیین باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷]. در این پژوهش پس از این‌که از توانایی فیزیکی روش اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک (Vis/NIR) برای تشخیص غیر مخرب باقی‌مانده سم دیازینون در محصول خیار با مقایسه طیف‌های جذبی سم، نمونه‌های فاقد و دارای باقی‌مانده سم با غلظت‌های مختلف اطمینان حاصل شد [۱]؛ به منظور بررسی توانایی کمی روش در تشخیص باقی‌مانده سم، آنالیزهای چندمتغیره مبتنی بر داده‌های طیفی و اندازه‌گیری‌های شیمیایی تعیین باقی‌مانده سم مد نظر قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

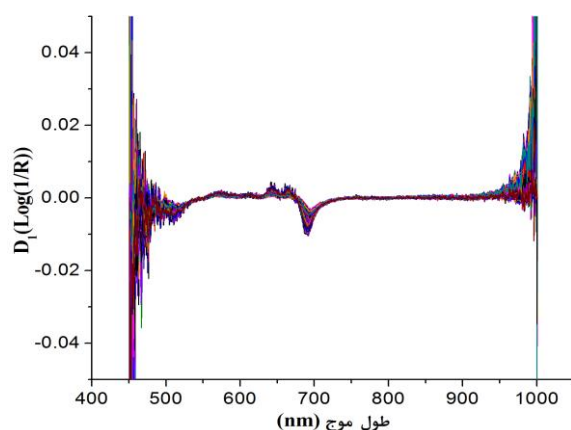
تعداد ۱۲۰ نمونه خیار از یک گلخانه در اطراف شهر کرج برداشت و به منظور دستیابی به غلظت‌های مختلف باقی‌مانده سم در محصول، با سم دیازینون ۶۰ درصد ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$) آلوده شدند. به این ترتیب که، محلول سم دیازینون با غلظت ۱ به ۵۰۰ تهیه و تعدادی از نمونه‌ها به مدت یک ساعت در آن غوطه‌ور و تعداد دیگری با آن به صورت اسپری سم‌پاشی شدند. بخشی از نمونه‌ها نیز بدون هیچ‌گونه سم‌پاشی به عنوان نمونه‌های فاقد سم مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۲: نتایج مدل‌های PLS تدوین شده برای پیش‌بینی باقی‌مانده سم دیازینون در نمونه‌های خیار

پیش‌پردازش	PC*	SECV	r_{cv}
-	۷	۴/۱۷	۰/۸۵
MSC	۵	۳/۲۴	۰/۹۱
SNV	۷	۳/۴۱	۰/۹۰
D ₁	۵	۴/۰۴	۰/۸۶
D ₂	۶	۴/۶۹	۰/۸۱
MSC+D ₁	۷	۳/۲۲	۰/۹۱
SNV+D ₁	۵	۳/۵۸	۰/۸۹
MSC+D ₂	۵	۳/۸۳	۰/۸۷
SNV+D ₂	۵	۴/۰۱	۰/۸۶

* تعداد بهینه مولفه‌های اصلی که در آن، مدل کم‌ترین خطا را در پیش‌بینی دارد.

شکل ۲ طیف‌های جذبی پیش‌پردازش شده نمونه‌ها با روش‌های MSC+D₁ را نشان می‌دهد. مقدارهای پیش‌بینی شده دیازینون توسط مدل PLS تدوین شده بر پایه پیش‌پردازش‌های MSC+D₁ در مقابل مقدارهای اندازه‌گیری شده به روش مرجع GC نیز در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲: مشتق اول طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌های خیار پس از نرمال‌سازی با روش MSC

سپس، آنالیزهای چندمتغیره به منظور ایجاد ارتباط بین داده‌های طیفی و اندازه‌گیری‌های شیمیایی باقی‌مانده سم با استفاده از مدل‌سازی رگرسیون چندمتغیره حداقل مربعات جزئی (PLS) انجام شدند. برای این منظور، ابتدا نمونه‌های پرت از نظر داده‌های طیفی به کمک روش آنالیز مولفه‌های اصلی (PCA)، مشخص و حذف شدند. سپس، به منظور حذف اثرهای ناخواسته و فیزیکی در طیف‌ها، و افزایش قدرت تفکیک طیفی از روش‌های مختلف پیش‌پردازش شامل نرمال‌سازی به شیوه تصحیح پراکنش افزاینده (MSC) و توزیع نرمال استاندارد (SNV)، مشتق‌گیری اول (D₁) و دوم (D₂) مبتنی بر الگوریتم ساویتزکی-گلای (SG)، و ترکیب‌های آنها استفاده شد [۸]. به منظور بررسی اثر این روش‌های مختلف بر دقت مدل‌های تدوین شده یک‌بار هم مدل‌سازی چندمتغیره برای طیف‌ها بدون انجام هیچ‌گونه پیش‌پردازش انجام شد. پس از تدوین مدل‌های PLS، ارزیابی مدل‌ها به روش اعتبارسنجی متقاطع (Full Cross Validation) کامل انجام شد. به منظور تعیین بهترین مدل پیش‌بینی‌کننده باقی‌مانده سم دیازینون در نمونه‌ها، ضرایب رگرسیون (r_{cv}) و خطاهای استاندارد پیش‌بینی (SECV) مدل‌ها محاسبه و با هم مقایسه شدند.

۳- یافته‌ها و بحث

جدول ۲ نتایج پیش‌بینی مدل‌های PLS تدوین شده بر پایه طیف‌های Vis/NIR نمونه‌های خیار را برای روش‌های مختلف پیش‌پردازش به کار گرفته شده نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ضرایب رگرسیون همه مدل‌های تدوین شده برای تشخیص باقی‌مانده سم در نمونه‌ها بیش از ۰/۸۰ است که با توجه به کم‌بودن غلظت سم در نمونه‌ها (در حد ppm) مناسب به نظر می‌رسد. از سوی دیگر، اعمال روش‌های پیش‌پردازش به جز روش D₂، سبب بهبود نتایج پیش‌بینی شد؛ به گونه‌ای که، بهترین نتایج پیش‌بینی متعلق به مدل PLS تدوین شده بر پایه پیش‌پردازش‌های MSC+D₁ است که نسبت به سایر روش‌های پیش‌پردازش، دارای بیش‌ترین ضریب همبستگی و کم‌ترین خطای استاندارد در پیش‌بینی بود ($r_{cv}=0/91$, $SECV=3/22$).

ترکیب کروماتوگرافی گازی با طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) به جای روش GC انجام و تعداد نمونه بیش‌تر با تنوع غلظت سم بیش‌تر برای این منظور استفاده شوند که در این پژوهش به دلیل محدودیت هزینه امکان‌پذیر نبود.

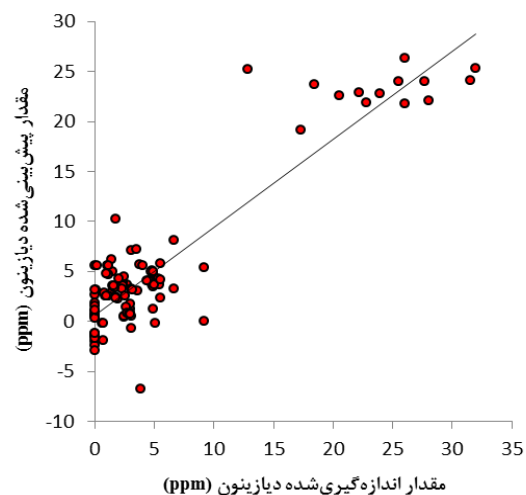
سپاسگزاری

از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور بابت حمایت مالی طرح پژوهشی سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

[۱] جمشیدی، ب.، مهاجرانی، ع.، مینایی، س.، جمشیدی، ج.، شریفی، ا. بررسی فیزیکی توانایی اسپکتروسکوپی Vis/NIR برای تشخیص سریع و غیر مخرب باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی، بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران. ۱۰-۸ بهمن (۱۳۹۲)، شیراز.

- [2] Dai, F., Hong, T., Zhang, K., Hong, Y. Nondestructive detection of pesticide residue on longan surface based on near infrared spectroscopy, **International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation (ICICTA)**. 2 (2010) 781-783.
- [3] Salguero-Chaparro, L., Gaitán-Jurado, A. J., Ortiz-Somovilla, V., Peña-Rodríguez, F. Feasibility of using NIR spectroscopy to detect herbicide residues in intact olives, **Food Control**. 30 (2013) 504-509.
- [4] Sánchez, M.T., Flores-Rojas, K., Guerrero, J. E., Garrido-Varo, A., Pérez-Marín, D. Measurement of pesticide residues in peppers by near-infrared reflectance spectroscopy, **Pest Management Science**. 66 (2010) 580-586.
- [5] Saranwong, S., Kawano, S. Rapid determination of fungicide contaminated on tomato surfaces using the DESIR-NIR: A system for ppm-order concentration, **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. 13 (2005) 169-175.
- [6] Teye, E., Huang, X., Afoakwa, N. Review on the potential use of near infrared spectroscopy (NIRS) for the measurement of chemical residues in food, **American Journal of Food Science and Technology**. 1(1) (2013) 1-8.
- [7] Xue, L., Cai, J., Li, J., Liu, M. Application of particle swarm optimization (PSO) algorithm to determine dichlorvos residue on the surface of navel orange with Vis-NIR spectroscopy, **Procedia Engineering**. 29 (2012) 4124-4128.
- [8] Jamshidi, B., Minaei, S., Mohajerani, E., Ghassemian, H. Reflectance Vis/NIR spectroscopy for nondestructive taste characterization of valencia oranges, **Computers and Electronics in Agriculture**. 85 (2012) 64-69.



شکل ۳: مقادیر اندازه‌گیری شده دیازینون با روش مرجع GC در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده دیازینون توسط مدل PLS تدوین شده مبتنی بر پیش‌پردازش‌های MSC+D₁

به این ترتیب، نتایج این پژوهش در مقایسه با نتایج ارائه شده توسط دیگر پژوهشگران که توانایی اسپکتروسکوپی NIR را به ترتیب برای اندازه‌گیری سطوح قارچ‌کش دیکلوفلوانید در سطح گوجه‌فرنگی با استفاده از مدل PLS بر پایه پیش‌پردازش D₂ (SEP=۷/۸۹) [۵]، و اندازه‌گیری باقی‌مانده حشره‌کش دیکلرووس در سطح پرتقال ناول با استفاده از مدل PLS بر پایه الگوریتم بهینه‌سازی انبوه ذرات (PSO) به منظور انتخاب طول موج‌های مناسب (r=۰/۸۷۳۲) [۷] بررسی کردند، بهتر بود.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی توانایی روش اسپکتروسکوپی Vis/NIR در ترکیب با آنالیزهای چندمتغیره شامل پیش‌پردازش‌های مختلف طیفی و مدل‌سازی PLS مبتنی بر داده‌های طیفی و اندازه‌گیری‌های شیمیایی تعیین باقی‌مانده سم نشان داد که روش مذکور به طور رضایت‌بخش قادر به اندازه‌گیری سریع و غیرمخرب باقی‌مانده سم دیازینون در نمونه‌های خیار است. به گونه‌ای که، بهترین نتایج پیش‌بینی با مدل PLS تدوین شده بر پایه پیش‌پردازش‌های MSC+D₁ به دست آمد (SECv=۳/۲۲، r_{cv}=۰/۹۱). با این حال، به منظور دستیابی به مدل‌های دقیق‌تر پیشنهاد می‌شود در آینده مدل‌سازی داده‌های طیفی بر پایه اندازه‌گیری‌های مرجع دقیق‌تر برای تعیین باقی‌مانده سم مانند استفاده از