تجزیه و تحلیل کمی اسیدهای آلی در سیب‌زمینی با استفاده از طیف‌سنجی NIR همراه با روش PLS و ANN

اسما کیسالائی [۱], ولی رسولی شربیانی [۲*], علی خرمی‌فر [۱]

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی ، دانشگاه محقق اردبیلی

۲*- دانشیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی ، دانشگاه محقق اردبیلی

*ایمیل نویسنده مسئول: vrasooli@uma.ac.ir

تاریخ دریافت :۱۴۰۰/۱۰/۲۵ تاریخ پذیرش :۱۴۰۱/۰۲/۲۸

چکیده

سیب‌زمینی شیرین به عنوان یک گیاه قوی در سراسر جهان رشد می‌کند و محصولی سازگار با خشکی، دما و خاک های کم حاصلخیز می-باشد. سیب‌زمینی حاوی مقدار زیادی نشاسته، ویتامین‌های متعدد، پروتئین و نمک های غیر معدنی مانند کلسیم، فسفر ،آهن و کالری کم است. اسیدهای آلی (OA) به ترکیبات آلی اسیدی حاوی گروه‌های کربوکسیل (به استثنای اسیدهای آمینه) اطلاق می‌شود که بطور گسترده در موجودات وجود دارند. اسیدهای آلی موجود در میوه‌ها عمدتاً شامل اسید سیتریک، اسید مالیک، اسید تارتاریک و اسید سوکسینیک می باشد. روش سنتی برای تشخیص غلظت OA کروماتوگرافی یونی در آزمایشگاه است که به محلول‌های استاندارد بعنوان مرجع و مصرف معرف‌های شیمیایی نیاز داردو این یک عملیات زمانبر است. بنابراین یک فناوری تشخیص سریع به عنوان جایگزین لازم می‌باشد. طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک (NIR) نوعی فناوری تشخیص سریع می‌باشدکه اطلاعات طیفی نمونه را از طریق تفاوت بین نور تابشی و نور بازتابشی از نمونه ها استخراج می‌کند. خواص تشخیص سریع طیف‌سنجی NIR از توسعه روش‌های شیمی‌سنجی سودمند است. بر اساس داده های طیف FT-NIR، مدل رگرسیون PLS هسته شبکه بر اساس نمونه‌های کالیبراسیون ایجاد و آموزش داده شد. همچنین در طول کالیبراسیون، ساختار شبکه با تعداد متفاوتی از گره‌های پنهان آموزش داده شد. سپس مناسب‌ترین ساختار شبکه با ۱۳۰ گره پنهان و ۲۰ گره خروجی شناسایی شد که به طور موثری بعد داده‌ها را برای مدل‌سازی کالیبراسیون کاهش می‌دهد. متغیرهای ویژگی استخراج شده از هسته شبکه بهینه بیشتر برای رگرسیون PLS و تنظیم تعداد متغیرهای پنهان برای یافتن بهترین مدل PLS هسته اعمال شد. بهترین مدل RMSEV 0.834 و CC_V 0.936 را برای نمونه‌های اعتبارسنجی مشاهده شد، که مشخص می‌کند مدل PLS بهینه با ۸ متغیر پنهان ایجاد شده است.

کلمات کلیدی

"سیب‌زمینی"، "طیف سنجی"، "PLS"، "اسید آلی"

۱- مقدمه

سیب‌زمینی شیرین به عنوان یک گیاه قوی در سراسر جهان رشد می‌کند و محصولی سازگار با خشکی، دما و خاک های کم حاصلخیز می‌باشد. سیب‌زمینی حاوی مقدار زیادی نشاسته، ویتامین‌های متعدد، پروتئین و نمک های غیر معدنی مانند کلسیم، فسفر ،آهن و کالری کم است. این محصول به دلیل عملکردهای به دلایل مختلف مانند بهبود ایمنی و پیشگیری از سرطان به طور گسترده در سراسر جهان بصورت تازه، آب پز و ... مصرف می‌شود (۱و۲و۳و۴) و مصرف آن به دلیل فراوانی مواد مغذی از جمله کربوهیدرات ها، فیبر غذایی، مواد معدنی و سایر ترکیبات ارتقاء دهنده سلامت مانند بتاکاروتن، ویتامین ث، اسیدهای فنولیک و غیره رو به افزایش است (۵ و ۶ و ۷). این محصول هچنین سرشار از پلی فنول ها، اسیدهای کلروژنیک، ایزوکلروژنیک، کافئیک، سینامیک و هیدروکسی سینامیک است و به عنوان اجزای عملکردی مواد غذایی تقویت کننده سلامتی برای پیشگیری از سرطان، دیابت و التهاب عمل می‌کند. در واقع، مصرف طولانی مدت غذاهای مبتنی بر سیب زمینی شیرین می تواند به سلامت انسان کمک کند (۸).روش‌های ارزیابی مرسوم برای کیفیت داخلی سیب‌زمینی عمدتاً مخرب و ناکارآمد هستند. در تولید عملی سیب زمینی، سیستم ارزیابی کیفیت باید از دقت خوب، سرعت بالا و هزینه کم برخوردار باشد. چنین اهدافی را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های نوین مانند طیف‌سنجی و بینی الکترونیکی محقق کرد، زیرا نیازی به آماده‌سازی نمونه ندارند، غیر مخرب، کارآمد، سریع، دقیق، بدون آلودگی و کم‌هزینه هستند (۱).کیفیت و ایمنی مواد غذایی دغدغه اصلی سلامت ما است. تقاضا برای غذای سبز، گوشتی و سالم به شدت در حال افزایش بوده و کیفیت غذا تحت تأثیر عوامل زیادی مانند نور، دما، بوها، رطوبت نسبی محیط و وجود میکروارگانیسم ها قرار می گیرد و تکثیر میکروارگانیسم ها دلیل اصلی فساد و زوال مواد غذایی است (۹).اسیدهای آلی (OA) به ترکیبات آلی اسیدی حاوی گروه‌های کربوکسیل (به استثنای اسیدهای آمینه) اطلاق می‌شود که بطور گسترده در موجودات وجود دارند. اسیدهای آلی موجود در میوه‌ها عمدتاً شامل اسید سیتریک، اسید مالیک، اسید تارتاریک و اسید سوکسینیک می باشد (۱۰). روش سنتی برای

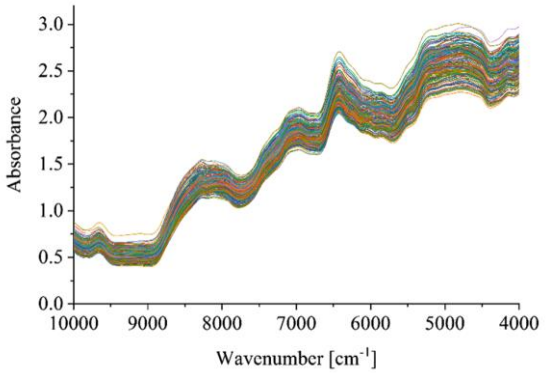
تشخیص غلظتOA ، کروماتوگرافی یونی در آزمایشگاه است. آزمایش کروماتوگرافی یونی به محلول‌های استاندارد بعنوان مرجع نیاز دارد، همچنین نیازمند مصرف معرف‌های شیمیایی بوده و اسیدهای آلی باید به طور جداگانه اندازه‌گیری شوند (۱۱). این یک عملیات خسته کننده است که زمان زیادی را تلف می‌کند. بنابراین یک فناوری تشخیص سریع به عنوان جایگزین لازم بوده و ترجیح داده می‌شود.طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک (NIR) نوعی فناوری تشخیص سریع می‌باشدکه اطلاعات طیفی نمونه را از طریق تفاوت بین نور تابشی و نور بازتابشی از نمونه ها استخراج می‌کند (۱۲). فناوری NIR دارای مزایای عملکرد سریع، عدم استفاده از معرف‌های شیمیایی و نیز قادر است چندین جزء را به طور همزمان تشخیص دهد (۱۳). سیگنال‌های طیفی را می‌توان در استفاده ترکیبی از تکنیک تبدیل فوریه بیشتر تقویت کرد (۱۴). طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک تبدیل فوریه (FT-NIR)به طور گسترده در زمینه‌های علوم غذایی، انفورماتیک کشاورزی، نظارت بر محیط زیست، زیست‌پزشکی و داروسازی استفاده شده است (۱۵-۱۸). خواص تشخیص سریع طیف‌سنجی NIR از توسعه روش‌های شیمی‌سنجی سودمند است. تجزیه و تحلیل کمی نمونه باید با ایجاد مدل‌های کالیبراسیون با استفاده از روش کمومتری مناسب با مطالعه ساختار الگوریتمی و پارامترهای آن انجام شود (۱۹ و ۲۰). حداقل مربعات جزئی (PLS) یک روش رگرسیون خطی چند متغیره است که برای استخراج متغیرهای مؤلفه اصلی از داده‌های خام به کار می‌رود (۲۱). این روش با موفقیت در کالیبراسیون NIR استفاده شده و به تدریج به یک روش کمومتری استاندارد برای روش تحلیل کمی NIR تبدیل شده است (۲۲ و ۲۳). با این حال، برای آنالیزهای پیچیده مانند نمونه‌های سیب‌زمینی، داده‌های طیفی NIR حاوی پاسخ‌های سیگنالی از کل عوامل شیمیایی است و OA تنها یکی از آن‌هاست. رابطه بین غلظت OA و داده‌های NIR خطی نبوده و بنابراین روش‌های غیرخطی باید در نظر گرفته شود.بر اساس سادگی رگرسیون PLSبررسی روش‌های غیرخطی برای بهبود الگوریتم PLS با تعبیه توابع هسته غیرخطی است. این روش داده‌ها را قبل از امتیازدهی PLS در یک فضای ویژگی با ابعاد بالا ترسیم می‌کند و داده‌های تبدیل شده در فضای جدید، ویژگی نمونه‌ها را می‌دهد (۲۴ و ۲۵). در این میان، یک ساختار شبکه می‌تواند عملکرد بهینه‌سازی مدل را افزایش دهد، زیرا وزن‌های پیوند شبکه را می‌توان به شیوه‌ای مبتنی بر داده آموزش داد. شبکه لایه‌ای کاملاً متصل با تنظیم گره‌های عصبی برای راه‌اندازی یک مدل کالیبراسیون یادگیری عمیق به کار می‌رود (۲۷).

در این مطالعه، یک شبکه عصبی به عنوان تابع هسته برای بهینه‌سازی PLS در تجزیه و تحلیل کمی NIR غلظت OA در نمونه‌های سیب‌زمینی طراحی شده است. شبکه با سه لایه پنهان با تعداد قابل تنظیم گره‌های عصبی طراحی شده است تا متغیرهای ویژگی طیفی را برای بهینه‌سازی مدل PLS هسته استخراج کند. این عملیات به بهبود دقت مدل NIR برای تشخیص کمی غلظت OA سیب‌زمینی کمک می‌کند.

۲-روش انجام تحقیق

- **تهیه نمونه**

نمونه های سیب‌زمینی برداشت شده و ۲۴۸ با اندازه سالم و تقریباً یکسان انتخاب شدند. نمونه‌ها ۲۴ ساعت پس از چیدن به آزمایشگاه منتقل شدند و به مدت ۲ روز در دمای اتاق قرار گرفتند. در ۵ روز بعد، حدود ۵۰ غده در روز انتخاب و غلظت OA و طیف FT-NIR آن‌ها شناسایی شد. هر نمونه سیب‌زمینی به دو قسمت تقسیم شد که نیمی برای تشخیص غلظت OA و نیمی دیگر برای اندازه‌گیری طیف NIR آن استفاده شد. غلظت OA با روش تووگرافی یون کروم شناسایی شد. غلظت OA ۲۴۸ نمونه از ۸,۹۱ گرم بر کیلوگرم تا ۱۳,۶۸ گرم بر کیلوگرم، با میانگین مقدار و انحراف استاندارد به ترتیب ۱۱,۱۲ گرم بر کیلوگرم و ۱,۳۹ گرم بر کیلوگرم بود. طیف FT-NIR با استفاده از یک اسپکتروراديومتر مدل PS-100 (Apogee Instruments, INC., Logan, UT, USA) ساخت کشور آمریکا اندازه‌گیری شد. دما و رطوبت به صورت ۱ ± ۲۵ درجه سانتیگراد و ۱ ± ۴۷ درصد در طول بررسی طیف ثابت نگه داشته شدند. باند اسکن کامل طیفی به صورت ۱۰۰۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1}با وضوح ۴ cm^{-1} تنظیم شد (شکل ۱).



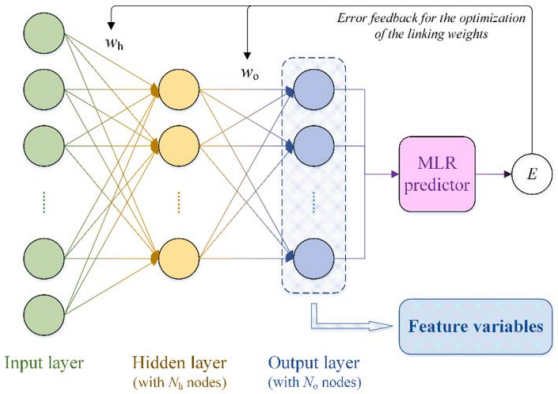
شکل ۱- طیف FT-NIR از ۲۴۸ نمونه سیب‌زمینی

- **روش PLS**

هسته PLS یک روش PLS بهبود یافته برای مقابله با مشکل غیر خطی داده‌های طیفی است. داده‌های خام توسط یک تابع هسته غیرخطی خاص در یک فضای ویژگی‌های تصویری بالا نگاشت می‌شوند، بنابراین می‌توان از الگوریتم خطی PLS اصلی برای کشف ارتباط بین داده‌های ویژگی و آنالیز نمونه استفاده کرد. به طور خلاصه، این روش را می توان در دو مرحله متوالی نگاشت و رگرسیون انجام داد (۲۸).

- **روش ANN**

در مطالعات مدرن، شبکه عصبی ابزار خوبی برای عملیاتی کردن داده‌های پویا است، زیرا به طور انعطاف‌پذیری با برازش خودکار وزن‌های پیوندی خود در حالت مبتنی بر داده آموزش داده می‌شود (۳۰ و ۳۱). یک شبکه عصبی با سه لایه در این پژوهش به عنوان یک هسته جدید برای خروج PLS در تجزیه و تحلیل کمی NIR غلظت OA سیب‌زمینی ساخته شده است. معماری شبکه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل۲- هسته شبکه متصل برای شناسایی ویژگی

همانطور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، معماری شبکه شامل لایه ورودی، لایه خروجی و تنها یک لایه پنهان برای سادگی مدل طراحی شده است. لایه ورودی برای پذیرش متغیرهای عدد موج خام می‌باشد. تعداد گره‌های ورودی از برابری با تعداد موج‌های در باند اسکن کامل منشأ می‌گیرد. تحویل عصبی از لایه ورودی به لایه پنهان با استفاده از یک مدل پرسپترون ساده محاسبه می‌شود، که در آن تابع ReLU برای فعال‌سازی استفاده می‌شود (۲۹). سپس هر گره پنهان نشان دهنده یک تبدیل عصبی از تمام گره‌های ورودی است. وزن‌های پیوند دهنده برای تبدیل پنهان (w_h) به طور ناگهانی مقداردهی اولیه می‌شوند و سپس به طور خودکار با بازخورد خطای پیش‌بینی خروجی مطابقت داده می‌شوند. تعداد گره‌های پنهان (N_h) بصورت قابل تنظیم برای غربالگری پرسپترون‌های متعدد تعیین شده است. سپس، گره‌های پنهان N_h به دست آمده برای تبدیل پرسپترون گرفته می‌شوند تا چندین گره عصبی در لایه خروجی ایجاد شود. وزن‌های پیوند دهنده برای تبدیل خروجی (w_o) نیز به طور تصادفی مقداردهی اولیه شده و منتظر بهینه‌سازی هستند. متغیرهای همه گره‌های خروجی برای ایجاد یک مدل رگرسیون خطی چندگانه (MLR) به منظور مشاهده خطای پیش‌بینی خروجی (E) برای بهینه‌سازی هسته شبکه استفاده می‌شوند. تعداد گره‌های خروجی (N_o) تعداد متغیرهای مستقل MLR را نشان می‌دهد، بنابراین برای تعیین پیچیدگی مدل MLR خطای پیش‌بینی خروجی بازخورد بیشتری به هر پرسپترون برای تنظیم تطبیقی وزن تبدیل مخفی و خروجی (یعنی w_h و w_o) است. بهینه سازی تکرار با n بار بازخورد خطا آغاز می شود. پس از اتمام تکرار، مدل شبکه بهینه را می توان با اعداد انتخاب شده N_h و N_o و برازش خودکار w_h و w_o شناسایی کرد. متغیرهای لایه خروجی به عنوان ویژگی‌های تبدیل‌شده به هسته برای رگرسیون PLS در نظر گرفته می‌شوند. سپس انتظار می‌رود این ویژگی‌های استخراج شده توسط معماری شبکه بهینه، کارایی مدل روش PLS هسته را بهبود بخشد. مدل PLS هسته شبکه پیشنهادی برای تجزیه کمی FT-NIR غلظت OA در نمونه‌های سیب‌زمینی مورد آزمایش قرار گرفت.

- **مدل آموزش و مکانیسم تست**

تمام ۲۴۸ نمونه سیب‌زمینی برای کالیبراسیون، اعتبار سنجی و آزمایش به سه قسمت تقسیم شدند. بخش کالیبراسیون برای ایجاد مدل‌ها و آموزش ساختار مدل و همچنین پارامترهای الگوریتمی اصلی استفاده می‌شود. بخش اعتبار سنجی برای بررسی مدل و بهینه‌سازی مقادیر پارامتر استفاده می‌شود. و بخش تست برای ارزیابی مدل می‌باشد. اثرات پیش‌بینی مدل به طور کمی توسط دو شاخص برآورد می شود: RMSE و CC. در این مطالعه ۱۲۰ نمونه برای کالیبراسیون، ۶۴ نمونه برای اعتبارسنجی و ۶۴ نمونه برای آزمایش انتخاب شد. نمونه‌های آزمایشی به‌طور تصادفی برای حفظ بازنمایی مدل انتخاب شدند و باید توجه داشت که نباید در فرآیند آموزش و بهینه‌سازی مدل درگیر شوند، بنابراین برای اطمینان از عینی بودن ارزیابی مدل، انتخاب کالیبراسیون و اعتبارسنجی از روش SPXY استفاده شد (۲۶). معیارهای آماری توصیفی هر بخش تقسیم نمونه در جدول ۱ نشان داده شده است.

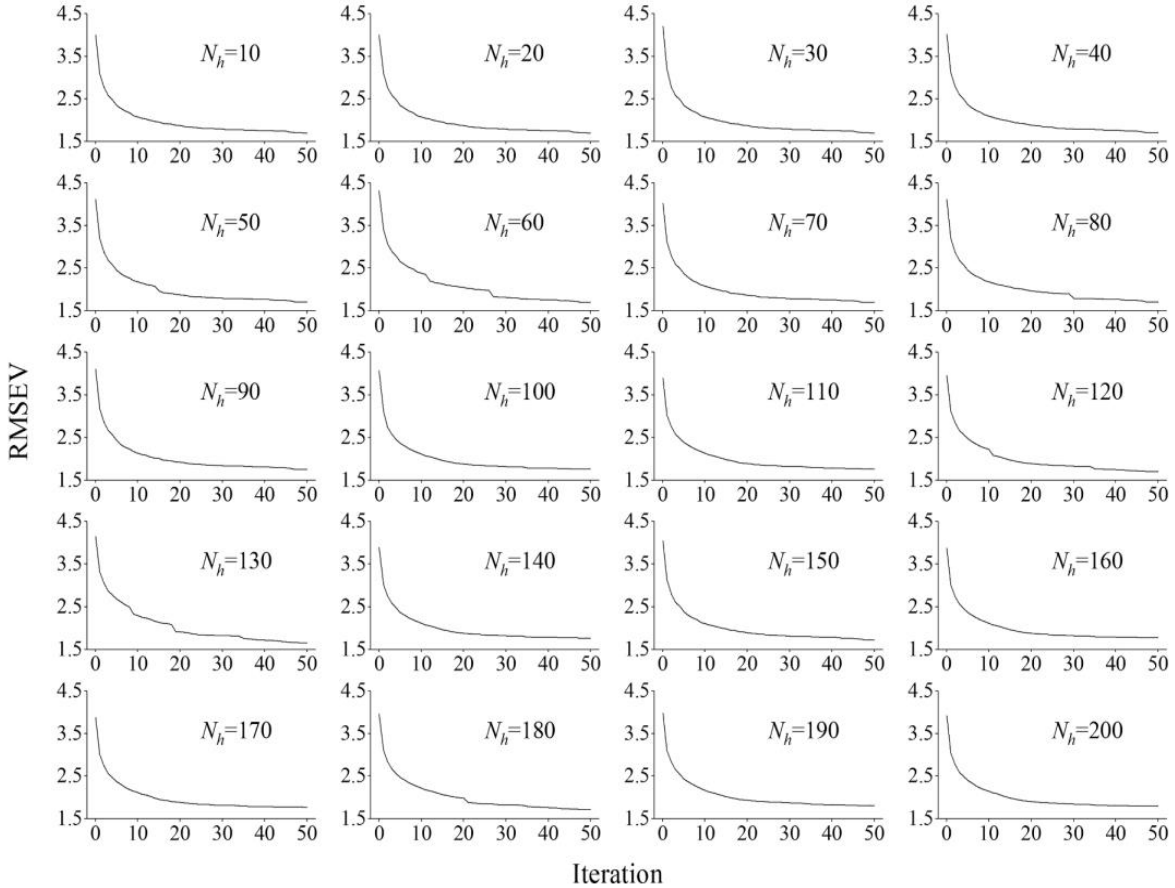
جدول ۱- آمار توصیفی برای کالیبراسیون، اعتبار سنجی و تست نمونه‌ها

واحد (g/kg)	حداکثر	حداقل	میانگین	انحراف معیار
کالیبراسیون	۱۳/۶۸	۸/۹۱	۱۱/۲۳۷	۱/۴۲۶
اعتبار سنجی	۱۳/۶۶	۸/۹۲	۱۰/۹۹۸	۱/۴۳۵
تست	۱۳/۵۱	۸/۹۵	۱۱/۰۳۴	۱/۲۶۰

۳- نتایج

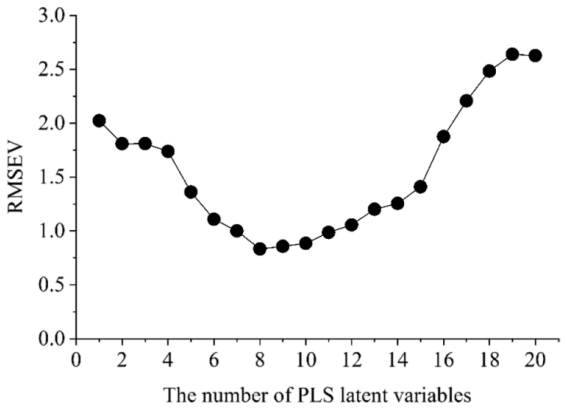
رگرسیون PLS هسته برای ایجاد مدل‌های کالیبراسیون-FT NIR برای تعیین کمی غلظت OA در نمونه‌های سیب‌زمینی اعمال شد. معماری شبکه پیشنهادی به عنوان یک تابع تبدیل هسته جدید برای انتخاب متغیرهای ویژگی مورد استفاده قرار گرفت. شبکه به صورت متصل با یک لایه ورودی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی ساخته شد. تمام ۳۱۱۴ متغیر عدد موج به لایه ورودی منتقل شدند. همان تعداد گره ورودی برای پذیرش داده‌ها تولید و سپس واحدهای پرسپترون اعمال شدند و داده‌ها را به لایه پنهان تبدیل کردند. در مورد استفاده از مکانیزم آموزشی مبتنی بر داده، تعداد گره‌های پنهان (N_h) از ۱۰ به ۲۰۰ با مرحله ۱۰ تغییر می‌کند. هر مقدارN_h برای غربالگری بهترین ساختار

پنهان آزمایش شد. محاسبات پرسپترون داده‌های پنهان را به لایه خروجی تبدیل و در مجموع ۲۰ نورون خروجی در لایه خروجی برای کاهش ابعاد تولید شد. این متغیرهای خروجی بیشتر برای رگرسیون PLS استفاده شدند. در کل، واحدهای پرسپترون عصبی با وزن‌های پیوندی آن‌ها تنظیم شدند که به طور خودکار با داده‌ها برازش می‌کردند. ۲۰ متغیر خروجی به پیش‌بینی کننده softmax MLRتحویل داده شدند. خطاهای پیش‌بینی برای ۵۰ دور بهینه‌سازی تکرار خطا-بازخورد روی وزن‌های پیوندی استفاده شد. در شکل ۳ می‌توان دید که RMSEV به تدریج با تکرارهای بیشتر کوچکتر شده و به تدریج برای هر عدد N_h به حداقل می‌رسد. این پدیده حاصل به این معنی است که مکانیسم تکرار بازخورد اولیه و خطا می تواند بهینه سازی یادگیری ماشین را برای هسته شبکه راه اندازی وزن‌های پیوند شبکه بهینه‌سازی‌شده تکراری برای خدمت به معماری شبکه به عنوان یک تابع هسته ارزیابی برای بهینه‌سازی رگرسیون PLS مورد استفاده قرار گرفتند. بهینه ترین ساختار شبکه با ۱۳۰ گره پنهان و ۲۰ گره خروجی ساخته شد.



شکل ۳- تکرار RMSEV پیش‌بینی‌کننده مدل‌های MLR برای بهینه‌سازی بازخورد خطا

سپس، ساختار شبکه بهینه ساخته شده با ۱۳۰ گره پنهان و ۲۰ گره خروجی به عنوان تابع هسته برای رگرسیون PLS استفاده می‌شود. متغیرهای پنهان PLS توسط حالت جستجوی شبکه انتخاب شدند. مدل‌های رگرسیون PLS را با f = 1, 2 … 20بر اساس هسته شبکه بهینه آزمایش کردیم. نتایج آموزش مدل برای نمونه‌های اعتبارسنجی در شکل ۴ نشان داده شده است. تعداد بهینه متغیرهای نهفته به صورت f=8 مشخص شد. نتایج پیش‌بینی مدل هسته شبکه و هسته‌های رایج در جدول ۲ فهرست شده‌اند.



شکل ٤- رگرسیون PLS هسته شبکه مربوط به هر یک از متغیرهای پنهان

جدول ۲- نتایج پیش‌بینی مدل‌های مختلف هسته PLS برای اعتبارسنجی و تست نمونه‌ها

	پارامتر هسته	تعداد متغیرهای پنهان PLS	RMSEV	CC_V	RMSET	CC_T
Linear	–	۱۵	۱/۷۴۰	۰/۸۳۸	۲/۰۹۳	۰/۸۱۶
Polynomial	d = ۳	۱۲	۱/۴۴۸	۰/۸۸۳	۱/۷۹۸	۰/۸۴۴
Gaussian RBF	۶۴	۹	۱/۱۵۹	۰/۹۰۸	۱/۴۲۹	۰/۸۷۶
Sigmoid	۰/۱۶	۷	۱/۰۷۲	۰/۹۰۲	۱/۳۵۷	۰/۸۶۲
Neural network	N_h=۱۳۰ N_o=۲۰	۸	۰/۸۳۴	۰/۹۳۶	۱/۰۸۱	۰/۸۹۰

با توجه به اصل تقسیم نمونه معرفی شده مدل‌های PLS هسته برای تجزیه و تحلیل کمی FT-NIR غلظت OA سیب‌زمینی بر اساس نمونه‌های کالیبراسیون ایجاد و توسط نمونه‌های اعتبارسنجی بهینه‌سازی شدند. سپس مدل PLS هسته شبکه بهینه انتخاب شده باید توسط ۶۴ نمونه آزمایشی که منحصر به فرآیند آموزش مدل بودند، ارزیابی شود. داده‌های طیفی نمونه‌های آزمایشی به هسته شبکه بهینه با ۱۳۰ گره پنهان و ۲۰ گره خروجی وارد شد. وزن‌های پیوند شبکه به طور خودکار شناسایی شدند. RMSET و CCT پیش بینی شده به دست آمد (دو ستون آخر در جدول ۲ را ببینید).

از جدول ۲ مشاهده می‌شود که برای رگرسیون PLS هسته، هسته شبکه پیشنهادی بدون توجه به فرآیند آموزش مدل یا در فرآیند ارزیابی مدل، بهتر از هسته‌های رایج عمل می‌کند. بنابراین، استفاده از معماری شبکه عصبی برای بهینه‌سازی هسته رگرسیون PLS یک ایده عملی است. مدل‌های کالیبراسیون FT-NIR به وضوح توسط هسته شبکه قابل تنظیم سازگاری بهبود یافته است.

٤- نتیجه‌گیری

یک معماری شبکه سه لایه به عنوان نوع جدیدی از تبدیل هسته برای بهینه‌سازی مدل‌های PLS در تجزیه و تحلیل FT-NIR غلظت OA در نمونه‌های سیب‌زمینی طراحی شد. در این مورد، طیف از سطح برش طولی هر نمونه میوه پوملو تشخیص داده شد. روش شبکه به تجزیه و تحلیل کمی طیفی غلظت OA می‌پردازد.بر اساس داده های طیف FT-NIR، مدل رگرسیون PLSهسته شبکه بر اساس نمونه‌های کالیبراسیون ایجاد و آموزش داده شد. همچنین در طول کالیبراسیون، ساختار شبکه با تعداد متفاوتی از گره‌های پنهان آموزش داده شد. یک مکانیسم تکرار بازخورد خطا برای آموزش خود تطبیقی وزن های پیوند شبکه استفاده گردید. سپس مناسب ترین ساختار شبکه با ۱۳۰ گره پنهان و ۲۰ گره خروجی شناسایی شد که به طور موثری بعد داده‌ها را برای مدل‌سازی کالیبراسیون کاهش می‌دهد. متغیرهای ویژگی استخراج شده از هسته شبکه بهینه بیشتر برای رگرسیون PLSو تنظیم تعداد متغیرهای پنهان برای یافتن بهترین مدل PLSهسته اعمال شد. بهترین مدل RMSEV 0.834 و CC_V 0.936 را برای نمونه‌های اعتبارسنجی مشاهده شد، که مشخص می‌کند مدل PLS بهینه با ۸ متغیر پنهان ایجاد شده است. برای مقایسه، چهار نوع تابع هسته رایج نیز برای استخراج اطلاعات طیفی استفاده شد. نتایج نشان داد که آموزش خودکار پیشنهادی هسته شبکه می‌تواند اثرات پیش‌بینی FT-NIR را بدون توجه به بخش اعتبارسنجی یا بخش آزمایشی بهبود بخشد.

منابع

1- Shao, Y., Liu, Y., Xuan, G., Wang, Y., Gao, Z., Hu, Z., ... & Wang, K. (2020). Application of hyperspectral imaging for spatial prediction of soluble solid content in sweet potato. RSC Advances, 10(55), 33148-33154.

2- Liu, H. J., Chai, S. S., Shi, C. Y., Wang, C. J., Ren, G. B., Jiang, Y., & Si, C. C. (2015). Differences in transport of photosynthates between high-and low-yielding Ipomoea batatas L. varieties. Photosynthetica, 53(3), 378-388.

3- Shen, X., Zhang, M., Devahastin, S., & Guo, Z. (2019). Effects of pressurized argon and nitrogen treatments in combination with modified atmosphere on quality

characteristics of fresh-cut potatoes. Postharvest Biology and Technology, 149, 159-165.

4- Ren, L., Zhang, T., Wu, H., Ge, Y., Zhao, X., Shen, X., ... & Wang, A. (2021). Exploring the metabolic changes in sweet potato during postharvest storage using a widely targeted metabolomics approach. Journal of Food Processing and Preservation, 45(2), e15118.
5- Dako, E., Retta, N., & Desse, G. (2016). Comparison of three sweet potato (Ipomoea batatas (L.) Lam) varieties on nutritional and anti-nutritional factors. Global Journal of Science Frontier Research: D Agriculture and Veterinary, 16(4), 1-11.
6- Tanaka, M., Ishiguro, K., Oki, T., & Okuno, S. (2017). Functional components in sweetpotato and their genetic improvement. Breeding science, 16125.
7- Wang, A., Li, R., Ren, L., Gao, X., Zhang, Y., Ma, Z., ... & Luo, Y. (2018). A comparative metabolomics study of flavonoids in sweet potato with different flesh colors (Ipomoea batatas (L.) Lam). Food chemistry, 260, 124-134.
8- Adams, G. G., Imran, S., Wang, S., Mohammad, A., Kok, S., Gray, D. A., ... & Harding, S. E. (2011). The hypoglycaemic effect of pumpkins as anti-diabetic and functional medicines. Food Research International, 44(4), 862-867.
9- Chen, Y., Qiu, Y., Chen, W., & Wei, Q. (2020). Electrospun thymol-loaded porous cellulose acetate fibers with potential biomedical applications. Materials Science and Engineering: C, 109, 110536.
10- Rodrigues, A. G. (2016). Secondary metabolism and antimicrobial metabolites of Aspergillus. In New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering (pp. 81-93). Elsevier.
11- Zhang, X., Liu, Z. H., Yang, G. Y., Yang, L., Duan, Y. X., Liu, C. B., ... & Miao, M. M. (2014). Determination of organic acids in tobacco by solid phase extraction and gas chromatogarphy. Journal of Instrumental Analysis, 33(5), 545-550.
12- Y. Okazaki, Near-Infrared Spectroscopy—Its Versatility in Analytical Chemistry, Anal. Sci. 28 (2012) 545–562.
13- R. Chadha, J. Haneef, Near-infrared spectroscopy: Effective tool for screening of polymorphs in pharmaceuticals, Appl. Spectrosc. Rev. 50 (2015) 565–583, https:// doi.org/10.1080/05704928.2015.1044663.
14- H. Azizian, J.K.G. Kramer, S.B. Heymsfield, S. Winsborough, Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy: A Newly Developed, Non-Invasive Method To Measure Body Fat, Lipids. 43 (2008) 97–103, https://doi.org/10.1007/s11745-007-3121-x.
15- A. Adnan, D. von Horsten, ¨ E. Pawelzik, D. Morlein, ¨ Rapid Prediction of Moisture Content in Intact Green Coffee Beans Using Near Infrared Spectroscopy, Foods. 6 (2017) 38, https://doi.org/10.3390/foods6050038.
16- D. Cozzolino, Near infrared spectroscopy as a tool to monitor contaminants in soil, sediments and water-State of the art, advantages and pitfalls, Trends Environ. Anal. Chem. 9 (2016) 1–7, https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.10.001.
17- H. Chen, X. Liu, A. Chen, K. Cai, B. Lin, Parametric-scaling optimization of pretreatment methods for the determination of trace/quasi-trace elements based on near infrared spectroscopy, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 229 (2020), 117959, https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117959.
18- A.C. De Oliveira Neves, G.M. Soares, S.C. De Morais, F.S.L. Da Costa, D.L. Porto, K. M.G. De Lima, Dissolution testing of isoniazid, rifampicin, pyrazinamide and ethambutol tablets using near-infrared spectroscopy (NIRS) and multivariate calibration, J. Pharm. Biomed. Anal. 57 (2012) 115–119, https://doi.org/10.1016/ j.jpba.2011.08.029.
19- A. Muhammad, X. Zou, X. Hu, E.T. Haroon, J. Shi, R.K. Moazzam, Z. Muhammad, Near infrared spectroscopy coupled with chemometric algorithms for predicting chemical components in black goji berries (Lycium ruthenicum Murr.), J. Near Infrared Spectrosc. 26 (2018) 275–286, https://doi.org/10.1177/ 0967033518795597.

20- C. Cernuda, E. Lughofer, G. Mayr, T. Roder, ¨ P. Hintenaus, W. Marzinger, ¨ J. Kasberger, Incremental and decremental active learning for optimized selfadaptive calibration in viscose production, Chemom. Intell. Lab. Syst. 138 (2014) 14–29, https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.07.008.
21- S. Wold, M. Sjostr ¨ om, ¨ L. Eriksson, PLS-regression: A basic tool of chemometrics, Chemom. Intell. Lab. Syst. 58 (2001) 109–130, https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1.
22- T. Kulcs´ ar, G. Sarossy, ´ G. Bereznai, R. Auer, J. Abonyi, Partial least squares model based process monitoring using near infrared spectroscopy, Chem. Eng. 57 (2013) 15–20, https://doi.org/10.3311/ppch.2165.
23- K. Kawamura, Y. Tsujimoto, M. Rabenarivo, H. Asai, A. Andriamananjara, T. Rakotoson, Vis-NIR spectroscopy and PLS regression with waveband selection for estimating the total C and N of paddy soils in Madagascar, Remote Sens. 9 (2017) 1081, https://doi.org/10.3390/rs9101081.
24- K. Kim, J.M. Lee, I.B. Lee, A novel multivariate regression approach based on kernel partial least squares with orthogonal signal correction, Chemom. Intell. Lab. Syst. 79 (2005) 22–30, https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.03.003.
25- V.E. de Almeida, A. de Araújo Gomes, D.D. de Sousa Fernandes, H.C. Goicoechea, R.K.H. Galv˜ ao, M.C.U. Araújo, Vis-NIR spectrometric determination of Brix and sucrose in sugar production samples using kernel partial least squares with interval selection based on the successive projections algorithm, Talanta. 181 (2018) 38–43, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.064.
26- Harrop Galvao, R. K., Araujo, U., & MC, E. J. (2005). G., Coelho Pontes, MJ, Cirino Silva, E., Bezerra Saldanha. TC, 736-740.
27- H. Chen, Z. Liu, J. Gu, W. Ai, J. Wen, K. Cai, Quantitative analysis of soil nutrition based on FT-NIR spectroscopy integrated with BP neural deep learning, Anal. Methods. 10 (2018) 5004–5013, https://doi.org/10.1039/c8ay01076e.
28- Rosipal, R. (2003). Kernel partial least squares for nonlinear regression and discrimination. Neural network world, 13(3), 291-300.
29- Cui, C., & Fearn, T. (2018). Modern practical convolutional neural networks for multivariate regression: Applications to NIR calibration. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 182, 9-20.
30- Horita, T., Takanami, I., & Mori, M. (2008). Learning algorithms which make multilayer neural networks multiple-weight-and-neuron-fault tolerant. IEICE TRANSACTIONS on Information and Systems, 91(4), 1168-1175.
31- Balakrishnan, M., & TV, G. (2020). A neural network framework for predicting dynamic variations in heterogeneous social networks. PloS one, 15(4), e0231842.

Quantitative analysis of organic acids in potatoes using NIR spectroscopy with PLS and ANN methods

Asma Kisalaei[1] ; Vali Rasooli Sharabiani[2*]; Ali Khorramifar[1]
1. P.h.D Candidate, Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
[*]2. Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
[*]Email Address: vrasooli@uma.ac.ir

Abstract

Introduction

Sweet potato grows as a strong plant all over the world and is a product compatible with drought, temperature, and low fertile soils. Potatoes are high in starch, vitamins, minerals, and non-mineral salts such as calcium, phosphorus, iron and low in calories. This product is widely consumed fresh, boiled, etc. due to its functions for various reasons, such as improving immunity and preventing cancer, and its consumption is due to the abundance of nutrients such as carbohydrates, dietary fiber, minerals and other health-promoting compounds such as beta-carotene, vitamin C, phenolic acids, etc. are on the rise.Conventional evaluation methods for the internal quality of potatoes are mostly destructive and inefficient. In the practical production of potatoes, the quality evaluation system must have good accuracy, high speed, and low cost. Such goals can be achieved using modern techniques such as spectroscopy and electronic nose, as they do not require sample preparation, are non-destructive, efficient, fast, accurate, pollution-free, and inexpensive.Organic acids (OAs) are organic acidic compounds containing carboxyl groups that are widely present in organisms. Organic acids in fruits mainly include citric acid, malic acid, tartaric acid, and succinic acid. The traditional method for detecting OA concentrations is ion chromatography in the laboratory. Ion chromatographic testing requires standard solutions as a reference, also requires the use of chemical reagents, and organic acids must be measured separately. This is a tedious operation that wastes a lot of time. Therefore, a rapid detection technology is needed and preferred as an alternative.Near-infrared spectroscopy is a type of rapid detection technology that extracts spectral information from a sample through the difference between radiated light and reflected light. NIR technology has the advantages of fast performance, no use of chemical reagents and is also able to detect multiple components simultaneously. Spectral signals can be further amplified by the combined use of the Fourier transform technique. Fourier transform near-infrared spectroscopy has been widely used in the fields of food science, agricultural informatics, environmental monitoring, biomedicine, and pharmacy.Based on the simplicity of PLS regression, nonlinear methods are investigated to improve the PLS algorithm by embedding nonlinear core functions. This method plots the data before PLS scoring in a high-dimensional feature space, and the data converted in the new space characterize the samples. In this study, a neural network as a core function is designed to optimize PLS in the quantitative NIR analysis of OA concentrations in potato samples. A three-layer lattice with an adjustable number of neural nodes is designed to extract spectral feature variables to optimize the PLS core model.

Methodology

Potato samples were harvested and 248 of healthy size and almost the same size were selected. The samples were transferred to the laboratory 24 hours after picking and stored at room temperature for 2 days. In the next 5 days, about 50 glands per day were selected and their OA concentration and FT-NIR spectrum were identified. Each potato sample was divided into two parts, half of which were used to detect the OA concentration and the other half to measure the NIR spectrum. The FT-NIR spectrum was measured using a PS-100 spectroradiometer (Apogee Instruments, INC., Logan, UT, USA) made in the USA. Temperature and humidity were kept constant at 25 ° C and 47% during the spectrum study.PLS kernel is an improved PLS method to deal with the nonlinear problem of spectral

data. Raw data is mapped by a special nonlinear core function in high-resolution image space, so the original PLS linear algorithm can be used to discover the relationship between feature data and sample analysis. In short, this method can be done in two consecutive steps of mapping and regression.In modern studies, a neural network is a good tool for operating dynamic data, as it is flexibly taught by automatically fitting its link weights to the data-based model. A three-layer neural network was constructed in this study as a new nucleus for PLS output in the quantitative NIR analysis of potato OA concentrations.All 248 potato samples were divided into three parts for calibration, validation, and testing. The calibration section is used to create models and teach the model structure as well as the main algorithmic parameters. The validation section is used to check the model and optimize the parameter values. And the test section to evaluate the model.All 248 potato samples were divided into three parts for calibration, validation, and testing. The calibration section is used to create models and teach the model structure as well as the main algorithmic parameters. The validation section is used to check the model and optimize the parameter values. And the test section to evaluate the model.

Conclusion

Core PLS regression was applied to create FT-NIR calibration models to quantify OA concentrations in potato samples. The proposed network architecture was used as a new kernel conversion function to select attribute variables. The network was created connected with an input layer, a hidden layer, and an output layer.All 3114 wave number variables were transferred to the input layer. The same number of input nodes were generated to accept the data, and then perceptron units were applied, converting the data into a hidden layer. In the case of using a data-driven learning mechanism, the number of hidden nodes varies from 10 to 200 with step 10. Each N_h value was tested to screen for the best latent structure. Perceptron calculations converted the hidden data into an output layer, and a total of 20 output neurons were generated in the output layer to reduce the dimensions. These output variables were mostly used for PLS regression.In general, neural perceptron units were adjusted with their link weights, which automatically matched the data. 20 output variables were delivered to the softmax MLR predictor. Predictive errors were used for 50 rounds of error-feedback repetition optimization on link weights. Figure 3 shows that the RMSEV gradually shrinks with more repetitions and gradually decreases for each N_h number. This phenomenon means that the initial feedback and error replication mechanism can optimize machine learning for the network kernel. Duplicate optimized network link weights were used to serve the network architecture as a core evaluation function to optimize PLS regression. . The most optimal network structure was constructed with 130 hidden nodes and 20 output nodes.Then, the optimal network structure constructed with 130 hidden nodes and 20 output nodes is used as the core function for PLS regression. Hidden PLS variables were selected by network search mode. We tested PLS regression models with f = 1, 2… 20 based on the optimal network core. The results of model training for validation samples are shown in Figure 4. The optimal number of latent variables was determined as f = 8. The results of the network core model prediction and common cores are listed in Table 2.According to the principle of sample division introduced, PLS core models were quantified for FT-NIR analysis of potato OA concentration based on calibration samples and optimized by validation samples. The PLS model of the selected optimal network core should then be evaluated by 64 experimental samples that were unique to the model training process. Spectral data of the experimental samples were entered into the core of the optimal network with 130 hidden nodes and 20 output nodes.Table 2 shows that for PLS kernel regression, the proposed network kernel performs better than conventional kernels, regardless of the model training process or in the model evaluation process. Therefore, using neural network architecture to optimize the PLS regression kernel is a practical idea. FT-NIR calibration models have clearly improved compatibility by the adjustable network core.

Keywords

Potato; Spectroscopy; PLS; Organic Acid