

مقاله پژوهشی

پیش بینی برخی خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی نمونه‌های برنج سفید با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک (NIRS)

نصراله فاضلی بورستان^۱، امیرحسین افکاری سیاح^{۲*}، ابراهیم تقی نژاد^۳، مهدی صفی^۴

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

۲. دانشیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

۳. استادیار، دانشکده فناوری کشاورزی و منابع طبیعی مغان، دانشگاه محقق اردبیلی، پارس‌آباد

۴. استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران

(تاریخ دریافت: ۹۸/۲/۹، تاریخ آخرین بازنگری: ۹۸/۳/۲۶، تاریخ پذیرش: ۹۸/۴/۲۶)

چکیده

خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی از جمله عوامل بسیار مهم در تعیین ویژگی‌های پخت و فراوری برنج محسوب می‌شوند. در این مطالعه، امکان پیش‌بینی میزان آمیلوز (AC)، درجه حرارت ژلاتینه شدن (GT)، حداقل چسبندگی (Min.V) و پس‌روی چسبندگی (SB.V) از ۱۲۰ نمونه دانه‌های برنج رقم دم‌سیاه با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک (NIRS) در ناحیه ۲۵۰۰ - ۸۰۰ nm انجام گردید. مدل‌های کالیبراسیون توسط رگرسیون چند متغیره با حداقل مربعات جزئی (PLS) توسعه داده شد. AC، GT، Min.V و SB.V به ترتیب با پیش‌پردازش‌های SG+D1، SG+MSC، بدون پیش‌پردازش و بدون پیش‌پردازش با R^2 کالیبراسیون؛ ۰/۹۷، ۰/۹۳، ۰/۹۷ و ۰/۹۴ و R^2 اعتبارسنجی به ترتیب ۰/۹۵، ۰/۸۳، ۰/۹۰ و ۰/۸۶ به دست آمد. RMSECV برای پارامترهای AC، GT، Min.V و SB.V به ترتیب ۰/۲۷، ۰/۲۶، ۴/۹۲ و ۳/۹۵ به دست آمد. اعتبار هر یک از مدل‌های کالیبراسیون به طور آماری ارزیابی شدند. بر اساس نتایج این تحقیق، استفاده از NIRS برای تخمین خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی نمونه‌های دانه برنج مفید است و به کارگیری آن برای پیش‌بینی روشی سریع است.

واژه‌های کلیدی: برنج، طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک، حداقل چسبندگی، میزان آمیلوز.

۱. مقدمه

برنج یکی از پرمصرف‌ترین ماده غذایی برای بیش از نیمی از مردم جهان است. ارزش تجاری برنج، تا حد زیادی بر اساس ویژگی‌های کیفی دانه برنج آسیاب شده تعیین می‌گردد [۱]. لذا کیفیت خوراکی و پخت برنج تأثیر زیادی بر قابلیت پذیرش مصرف‌کنندگان دارد. شاخص‌های کیفی نظیر میزان آمیلوز، درجه حرارت ژلاتینه شدن، قوام ژل، میزان پروتئین و خواص چسبندگی هر یک اهمیت زیادی در تعیین کیفیت محصول نهایی برنج دارند [۲]. نشاسته بیش از ۸۰٪ وزن کل ماده خشک برنج سفید را تشکیل می‌دهد، و مهم‌ترین عامل برای تعیین کیفیت محصولات برنج است [۳]. همچنین خواص چسبندگی نشاسته نیز بر کیفیت مواد غذایی تأثیر می‌گذارد [۴]. بائو و همکاران تحقیقی در مورد تعیین میزان آمیلوز، خواص چسبندگی و بافت ژل نشاسته برنج توسط NIR انجام دادند. آن‌ها گزارش دادند که اندازه‌گیری پارامترهای فوق در آزمایشگاه صنایع غذایی زمان‌بر و گران‌قیمت بوده و می‌توان از روش‌هایی همچون طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک پارامترهای موردنظر را به‌طور سریع تخمین زد [۵].

امروزه تعیین خواص کیفی با استفاده از آنالیز کیفی در آزمایشگاه‌های صنایع غذایی انجام می‌گردد که زمان‌بر و پرهزینه هستند. درحالی‌که توسعه روش‌های ساده‌تر و ارزان‌تر می‌تواند به تسریع در فرایند خریدوفروش این محصول کمک کند؛ به‌طوری‌که در برخی محصولات دانه‌ای مانند گندم از سیستم تشخیص تک‌دانه (SKCS) استفاده می‌شود. گوکووان و همکاران گزارش دادند که روش طیف‌سنجی انعکاسی فروسرخ نزدیک برای اندازه‌گیری ویژگی‌های کیفی به کار می‌رود که به‌طور معمول در غلات مورد آزمایش قرار گرفته شده است. این روش، در مقایسه با روش‌های مخرب دارای مزایایی از جمله آماده‌سازی ساده و سریع، امکان تجزیه در محل و اندازه‌گیری‌های چند جزئی به‌طور هم‌زمان، استفاده مجدد از نمونه‌ها پس از آزمایش و عدم آلودگی زیست‌محیطی [۶] در کشاورزی است. از جمله پارامترهای مهم کیفی برنج را می‌توان به پیش‌بینی میزان آمیلوز [۷، ۸]، میزان پروتئین [۹] و درجه حرارت ژلاتینه شدن و قوام ژل [۷] اشاره نمود.

تحقیقات زیادی توسط محققین در زمینه NIR گزارش شده، اما تحقیقی در مورد پیش‌بینی برنج ایرانی به‌صورت غیرمخرب و

سریع با استفاده از روش NIR انجام نشده است. اسبوره مدل‌های کالیبراسیون را برای تعیین و پیش‌بینی میزان پروتئین برنج توسعه داد [۱۰]. سیریفولاکول و همکاران تحقیقی در مورد ارزیابی کیفیت روی تک‌دانه‌های برنج بر اساس روش NIR در محدوده ۲۲۲۲-۹۴۰ nm انجام دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک به‌طور سریع و با دقت خوبی میزان آمیلوز و خواص کیفی پخت برنج را پیش‌بینی می‌کند [۱۱]. ناتسوگا و کاوامورا تحقیقی در مورد تعیین خواص فیزیکی-شیمیایی برنج با استفاده از روش NIR برای پیش‌بینی میزان رطوبت و پروتئین انجام دادند آن‌ها گزارش کردند که نمونه‌های برنج قهوه‌ای و سفید به‌ترتیب دارای $r \geq 0.87$ و $r \geq 0.96$ هستند [۱۲].

چن و همکاران تحقیقی در مورد تعیین محتوای پروتئین آرد برنج با استفاده از روش NIR در محدوده ۲۵۰۰-۱۱۰۰ nm انجام دادند آن‌ها نتیجه گرفتند که NIR برای پیش‌بینی ترکیبات پروتئین آرد برنج روشی سریع است [۱۳]. همچنین سیریفولاکول و همکاران تحقیقی بر اساس روش NIR در محدوده ۲۴۰۰-۱۴۰۰ nm در مورد نمونه‌های شلتوک برنج برای تعیین حداکثر چسبندگی، فروریختگی و پس‌روی چسبندگی و قوام ژل انجام دادند آن‌ها نتیجه گرفتند که همبستگی بین داده‌ها $(R \geq 0.81)$ هست [۱۴].

بائو و همکاران مطالعه‌ای در مورد کاربرد NIRS برای اندازه‌گیری میزان آمیلوز، درجه حرارت چسبندگی، پس‌روی و فروریختگی چسبندگی، ژلاتینی شدن، قوام ژل و خواص بافتی مانند؛ سختی و چسبناکی انجام دادند نتیجه گرفتند برای پارامترهای؛ میزان آمیلوز، پس‌روی و فروریختگی چسبندگی و درجه حرارت چسبندگی $Pred R^2 \geq 0.88$ و برای بقیه پارامترها $Pred R^2 \geq 0.75$ است [۷]. همچنین، راش و میولنت تحقیقی در مورد پیش‌بینی میزان آمیلوز تک‌دانه و توده برنج با استفاده از NIR انجام دادند نتیجه گرفتند که ضرایب تبیین برای تک‌دانه و توده برنج به‌ترتیب ۰/۸ و ۰/۸۳ و ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی به‌ترتیب ۲/۳۳ و ۲/۵۵ می‌باشد [۱۵].

خواص کیفی شامل خواص شیمیایی و فیزیکی‌شیمیایی یکی از شاخص‌های مهم در خریدوفروش این محصول برای مصرف‌کننده است و اندازه‌گیری آن‌ها در آزمایشگاه‌های صنایع غذایی زمان‌بر و گران‌قیمت هستند، لذا انتظار می‌رود استفاده از روش‌های

۲.۲. طیف‌سنجی نمونه‌ها

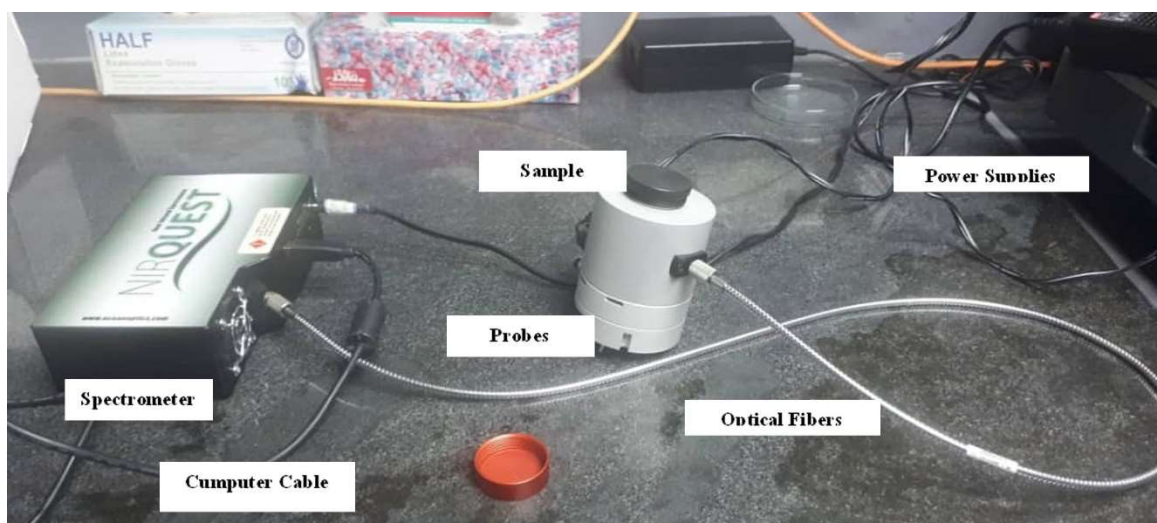
طیف نمونه‌های دانه برنج برای هر نمونه ۵ گرمی [۱۲] با اسپکترومتر (Ocean Optics NIR Quest 256, American) در ناحیه فرورسرخ نزدیک در آزمایشگاه فیزیک نور واقع در موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش اندازه‌گیری شد. طیف‌سنج دارای آشکارساز InGaAs و لامپ ال‌ت‌ه‌ا‌بی Incandensent به‌عنوان منبع نوری بود. و نمونه‌ها در اثر تماس با پروب استوانه‌ای شکل با تشعشع لامپ در داخل آن، نور بازتابش از طریق پروب توسط فیبر نوری به طیف‌سنج ارسال گردید. به‌طوری که وظیفه دست‌گاه طیف‌سنج تفکیک طول‌موج‌های مختلف بازتابش شده از نمونه‌ها است. نور منعکس‌شده از سطح نمونه‌ها توسط نرم‌افزار اسپکترومتر Ocean Optics Spectrasuite در مد‌های اندازه‌گیری مختلف نمایش داده شد. و تمام داده‌های طیف انعکاسی بافاصله ۶/۶ nm [۱۱] در ناحیه NIR در محدوده ۲۵۰۰-۸۰۰ nm جمع‌آوری و ثبت شد. مقادیر ۱۲۰ نمونه با سه تکرار برای هر نمونه پس از میانگین‌گیری به‌عنوان معرف آن ناحیه به طیف جذبی $\log(1/R)$ تبدیل شدند. تو سعه مدل‌های کالیبراسیون بر پایه رگرسیون چند متغیره حداقل مربعات جزئی (PLS) با مجموعه آزمون نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار The Unscrambler 9.8, CAMO Software, Oslo, Norway انجام شد. چیدمان طیف‌سنجی مورداستفاده شده در شکل (۱) نشان داده شده است.

طیف‌سنجی فرورسرخ نزدیک بتواند به توسعه روش‌های ماشینی برای تعیین کیفیت دقیق و سریع دانه‌های برنج کمک کند. به‌طوری که به توان به‌صورت غیر مخرب و سریع کیفیت برنج را پیش‌بینی کرد. بانو و همکاران بیان نمودند که در انتخاب کیفیت برنج مقدار پس‌روی چسبندگی اهمیت بیشتری نسبت به دیگر پارامترهای خواص چسبندگی دارد [۷]؛ بنابراین برای پیش‌بینی برخی خواص کیفی از جمله میزان آمیلوز، درجه حرارت ژلاتینه شدن و برخی خواص فیزیکوشیمیایی شامل حداقل چسبندگی و پس‌روی چسبندگی که اهمیت زیادی در تعیین کیفیت برنج دارند با استفاده از روش طیف‌سنجی در ناحیه فرورسرخ نزدیک، از دانه‌های برنج سفید رقم دم‌سیاه استفاده شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. آماده‌سازی نمونه

به مقدار کافی نمونه‌های توده برنج رقم دم‌سیاه به‌طور مستقیم از مزرعه تحقیقات برنج کشور واقع در شهرستان رشت تهیه شد. برای تعیین رطوبت اولیه شلتوک با قرار دادن سه نمونه ۱۵ گرمی درون آون با دمای 130°C به مدت ۲۰ h [۱۶] استفاده شد. رطوبت اولیه شلتوک ۱۵٪ بر پایه‌تر به‌دست آمد. سپس برای پایین آوردن سطح رطوبتی جهت عملیات فراوری، شلتوک‌ها به‌صورت لایه‌نازک با دمای 35°C توسط خشک‌کن آزمایشگاهی خشک و در شرایطی یکسان تحت عملیات پوست‌کنی و آسیاب قرار گرفتند.



شکل (۱) چیدمان طیف‌سنجی نمونه‌های دانه برنج

Fig. 1. Spectrophotometric layout of rice grain samples

۳.۲. تعیین خواص کیفی

در این تحقیق از برخی خواص کیفی شامل ویژگی‌های شیمیایی شامل میزان آمیلوز (AC) و درجه حرارت ژلاتینی شدن (GT) و فیزیکوشیمیایی نشاسته دانه‌ها شامل حداقل چسبندگی (Min.V) و پس‌روی چسبندگی (SB.V) استفاده شد. میزان آمیلوز با استفاده از روش کالری متریک در طول موج ۶۲۰ nm با تشکیل کمپلکس یُد- نشاسته تعیین شد [۱۷]. برای تعیین درجه حرارت ژلاتینه شدن از روش لیتل استفاده شد [۱۸]، که در این روش ۶ دانه کامل برنج سفید در داخل پتریدیش قرار داده شد و مقدار ۱۰ mL میلی‌لیتر هیدروکسید پتاسیم ۱٪ به آن اضافه گردید و سپس نمونه‌ها در داخل آون در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۳ h قرار داده شد. تغییرات نشاسته به صورت نمره ۷-۱ مشخص گردید. در هنگام ارائه گزارش اعداد ۳-۱ درجه حرارت ژلاتینی بالا، ۵-۴ متوسط و ۷-۶ درجه حرارت ژلاتینه شدن پایین معرفی گردید. برای اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکوشیمیایی نشاسته دانه‌ها، نمونه‌ها پس از تبدیل به برنج سفید با استفاده از آسیاب سیکلونی UDY، ساخت آمریکا در حد ۱۰۰ مش آرد شدند سپس از هر نمونه ۳ g وزن گردید و مقدار ۲۵ mL آب مقطر به آن اضافه شد سپس داخل استوانه فلزی دستگاه راپید ویسکو آنالایزر (RVA-3D Model, Newport Scientific, Sydney, Australia) قرار داده شد [۱۹]. دستگاه طوری تنظیم شد که در ۱۰ ثانیه اول با سرعت ۹۶۰ دور بر دقیقه شروع به کارکرد سپس سرعت آن در ۱۶۰ دور بر دقیقه ثابت گردید. درجه حرارت اولیه دستگاه نیز روی ۵۰°C تنظیم شد. برای اندازه‌گیری خصوصیات چسبندگی نمونه‌ها، برنامه دمایی دستگاه در مدت ۱۲ min تنظیم شد. این برنامه شامل دماهای مختلف دستگاه در بازه‌های زمانی متفاوت فرایند آزمایش می‌باشد [۲۵]. نتیجه آزمایش یک منحنی بود که تغییرات ویسکوزیته نمونه را در تغییرات دمایی پخت نشان داد.

۴.۲. آنالیز داده‌ها

برای از بین بردن نویزهای تصادفی در طیف لازم بود از فیلترهای مناسب استفاده شود. این نویزها با تولید اطلاعات غیرمفید موجب ایجاد مدل رگرسیونی نامناسب بین طیف‌های مورداندازه‌گیری می‌شدند [۱۴]. به منظور آماده‌سازی و پیش‌پردازش طیف‌ها، از ترکیب روش‌های مختلف هموارسازی و

کاهش نویز بهره‌گیری شد. برای از بین بردن عوامل مزاحم مانند فاصله نمونه با آشکارساز و تغییر اندازه نمونه‌ها از تصحیح پراکنش افزایشدهنده [۱۳] و برای هموارسازی با استفاده از الگوریتم ساویتزکی-گولای با تعداد نقطه‌های همسایگی و درجه چندجمله‌ای به ترتیب برابر با ۳ و ۲ و به منظور افزایش قدرت تفکیک طیفی و آشکار کردن پیک طیف‌ها، حذف پس‌زمینه و جابه‌جایی خط پایه از مشتق اول و دوم ساویتزکی-گولای استفاده شد [۲۰]. ابتدا، نمونه‌های پرت داده‌های طیفی شامل ۳ نمونه با بهره‌گیری از روش تجزیه مؤلفه‌های اصلی (PCA) مشخص و حذف شدند. نمودار پراکندگی نمونه‌های آزمایش‌های خواص کیفی با کمک نرم‌افزار Excel تهیه و مشخص شد که نمونه‌ها دارای داده‌های پرت نمی‌باشند. سپس نمونه‌های باقی‌مانده به صورت تصادفی به دودسته؛ کالیراسیون شامل ۷۵٪ نمونه‌ها یعنی ۸۸ نمونه و اعتبارسنجی شامل ۲۵٪ نمونه‌های باقی‌مانده معادل ۲۹ نمونه به ترتیب برای تدوین مدل کالیراسیون و پیش‌بینی تقسیم شدند. به منظور ایجاد ارتباط بین خواص کیفی اندازه‌گیری شده به‌عنوان متغیرهای وابسته و داده‌های طیفی به‌عنوان متغیرهای مستقل از روش‌های مدل‌سازی رگرسیون PLS استفاده گردید [۱۳]. به دلیل ایجاد نویز در ابتدا و انتهای محدوده طیفی، از ناحیه طیفی ۹۰۰-۲۴۰۰ nm استفاده شد.

برای بررسی عملکرد مدل، از داده‌های اعتبارسنجی و مقایسه خروجی مدل با داده‌های آزمایشگاهی استفاده شد. همچنین برای مقایسه مدل‌های مختلف از پارامترهای آماری شامل؛ ضریب تعیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطای پیش‌بینی (RMSEP)، ریشه میانگین مربعات خطای کالیراسیون (RMSEC) و شاخص (SDR) استفاده گردید. عبارت است از نسبت مقادیر انحراف استاندارد (SD) به RMSEP یا RMSECV که ارزیابی بهتری از عملکرد مدل ارائه می‌دهد [۱۳، ۲۱] در این تحقیق انتخاب مدل بهینه از مدل‌های تدوین شده برای پیش‌بینی خواص کیفی برنج بر پایه RMSEP و RMSEC کمتر و R^2 و SDR بالاتر انجام شد [۱۳، ۲۱].

۴. نتایج و بحث

۴.۱. خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی برنج

تعداد نمونه، کمینه، بیشینه، میانگین و انحراف معیار در دو دسته

۹۰۰-۲۴۰۰ nm در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق شکل (۱) طیف‌های NIR تشکیل شده است از نوارهای گسترده طیفی که باعث جذب‌های همپوشانی مشابهی می‌شود که عمدتاً به روش اورتون‌ها و ترکیبات ارتعاشی شامل پیوندهای شیمیایی O-H, C-H & N-H هستند [۲۷, ۲۸]. در این شکل پیک‌های جذبی مشخص در اطراف طول‌موج‌های، ۱۱۹۹، ۹۹۸، ۱۴۵۶، ۱۵۷۳، ۱۷۵۰، ۱۹۴۰، ۲۰۹۴، ۲۲۰۰ nm وجود دارند. که آن‌ها را می‌توان به ترتیب ناشی از اورتون‌های دوم O-H یا NH₂ [۲۹]، اورتون دوم C-H, CH₂ یا CH₃ [۲۹]، اورتون اول O-H یا NH₂ [۲۹]، اورتون اول O-H یا N-H [۱۰]، اورتون اول C-H [۱۰]، اورتون دوم O-H [۱۳]، اورتون دوم O-H یا C-O [۱۳] و اورتون اول ترکیبات N-H [۱۰] دانست. همچنین طیف جذب ۱۴۵۰ nm اورتون اول O-H مربوط به مولکول آب و نشاسته است. و طیف جذب ۱۹۰۰ nm یک اثرانگشتی از اورتون دوم پیوند C=O نشاسته (-CO₂H) و (2×O-H deformation +) C-O stretching (2×) است [۳۰]. در نتیجه می‌توان پیک‌های جذبی در اطراف طول‌موج‌های ۱۴۵۷ و ۱۹۳۸ را به نشاسته برنج نسبت داد.

طیف‌های جذبی NIR نمونه‌ها پس از هموارسازی با MA و SG از مشتق اول و دوم بر پایه الگوریتم SG استفاده شد که سبب آشکار شدن پیک‌های جذبی ضعیف در ناحیه طیفی ۲۵۰۰-۹۰۰ شدند [۲۰]. همچنین به کارگیری MSC باعث نزدیکی طیف‌ها به یکدیگر و وضوح تفاوت طیف‌ها در محل طیف‌های جذبی شد [۱۳].

کالیبراسیون و اعتبار سنجی در نمونه‌های دانه برنج در جدول (۱) نشان داده شده است. به‌طور معمول ارقامی با AC متوسط (۲۵-۲۰٪) و نمره ژلاتینی شدن متوسط (۵-۳) دارای کیفیت پخت مطلوبی دارند به‌طوری‌که برنج با AC بالا بعد از پخت می‌تواند نرم یا سخت باشد این اختلاف به قوام ژل برنج بستگی دارد [۲۲]. میانگین AC رقم دم‌سیاه در محدوده متوسط (۲۵-۲۰) قرار دارد [۲۵]. AC با Min.V همبستگی منفی دارد [۱۹]. میانگین شاخص ژلاتینه شدن رقم دم‌سیاه در محدوده ۵-۳ قرار دارد. با افزایش GT، چسبندگی دانه‌ها پس از پخت افزایش و دانه‌ها نرم‌تر می‌شوند [۲۳]. با خنک شدن نمونه‌ها در اثر کاهش درجه حرارت، AC قابل حل بیشتر در نتیجه Min.V به کمترین مقدار خود می‌رسد و مقدار فروریختگی (BD.V) افزایش می‌یابد [۲۴]. صفت BD.V، به‌عنوان یک خصوصیات مهم چسبندگی، می‌تواند به‌عنوان یک شاخص مهم در بین سایر خواص چسبندگی برای ارزیابی کیفیت خوراک در نظر گرفته شود [۲۴]. برنج‌هایی با مقادیر BD.V بالاتر و SB.V پایین‌تر دارای کیفیت پخت بالاتری دارند [۲۶]. SB.V فاصله بین Min.V و چسبندگی نهایی است هرچه مقدار آن در یک رقم کمتر باشد نشان‌دهنده نرم شدن دانه‌ها پس از پخت شده و کیفیت مناسبی دارد [۲۵]. رقم دم‌سیاه دارای BD.V بالا و پس‌روی پایین‌تری دارد و دانه‌ها پس از پخت نرم و دارای کیفیت خوبی می‌باشند [۲۵].

۲.۳. نتایج کالیبراسیون و اعتبار سنجی

۱.۲.۳. ویژگی‌های طیف دانه‌های برنج

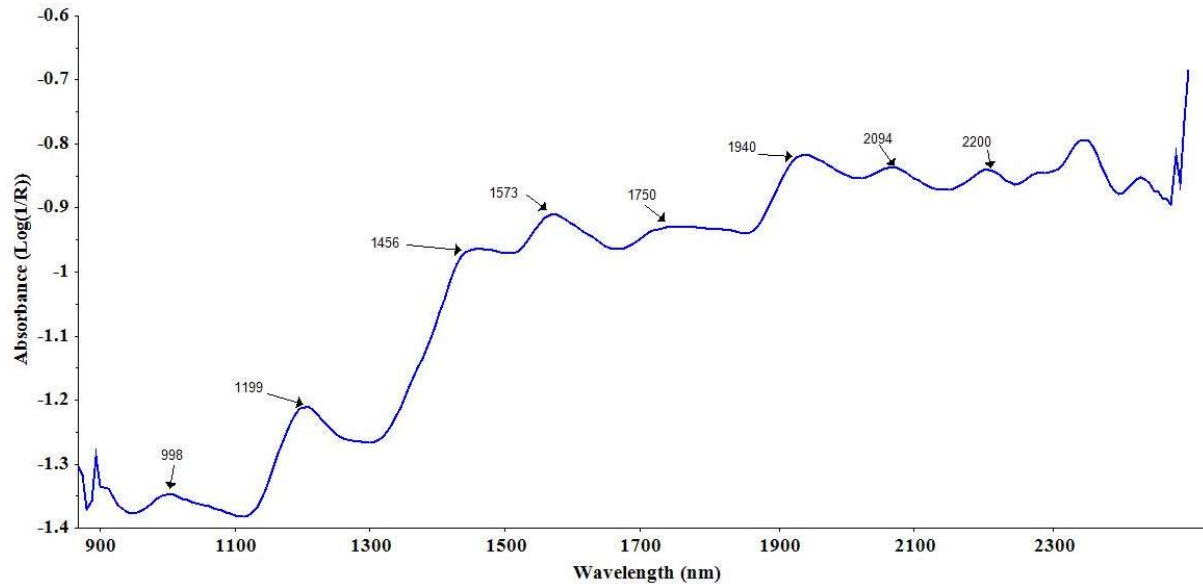
نمونه‌ای از طیف خام اولیه نمونه‌ها در دانه‌های برنج در محدوده

جدول (۱) تعداد نمونه، حداقل، حداکثر، میانگین و انحراف معیار در دودسته کالیبراسیون و اعتبار سنجی دانه برنج.

Table 1. Sample number, minimum, maximum, mean and standard deviation in two categories of calibration and validation of rice grain.

پارامتر Parameter	واسنجی Calibration					اعتبار سنجی Validation				
	No	Min	Max	Mean	SD	No	Min	Max	Mean	SD
میزان آمیلوز (AC)	88	21.68	23.25	22.22	1.32	29	21.68	23.25	22.44	1.42
درجه حرارت ژلاتینه شدن (GT)	88	4.11	4.33	4.17	0.63	29	4.10	4.31	4.16	0.63
حداقل چسبندگی (Min.V)	88	152.35	170.46	164.96	15.57	29	151.35	171.46	162.24	17.56
پس روی چسبندگی (SB.V)	88	120.07	140.33	126.92	10.34	29	120.07	140.33	126.42	9.54

Amylose Content(AC), Gelatinization Temperature(GT), Minimum Viscosity(Min.V), Setback Viscosity(SB.V)



شکل (۲) طیف خام NIR دانه‌های برنج
Fig. 2. Raw spectrum NIR of rice grains

۲.۳.۳. مدل‌ها و نتایج PLS

های کالیبراسیون با SDR بین ۱۰-۲ قابل استفاده و اعتماد هستند [۳۱]. عموماً مدلی از اعتبار مناسب برخوردار است که $R^2 \geq 0.7$ و $SDR > 2.5$ باشد [۳۲]. همچنین، مقادیر SDR بین ۲-۱/۵ نشان‌دهنده این است که مدل رگرسیون PLS توانایی تشخیص مقادیر پایین صفت موردنظر را از مقادیر بالا دارد. و مقادیر بین ۲/۵-۲ بیانگر این است که صفت موردنظر با دقت کمی پیش‌بینی می‌شود. مقادیر بالای ۲/۵ نشان‌دهنده دقت بالای پیش‌بینی صفت موردنظر است [۳۲].

اسبورنه گزارش کرد که طول موج ۱۵۲۸ و ۲۱۰۰ nm مسئول اصلی نشاسته برنج است. در این مطالعه، پیک‌های جذبی در اطراف طول‌موج‌های ۱۵۶۶ و ۲۱۰۰ را می‌توان به SB.V نسبت داد [۱۰]. پیک‌های جذبی در اطراف طول‌موج‌های ۱۵۲۷ و ۲۰۹۹ nm همبستگی بالایی با SB.V دارد [۱۴]. شکل به‌دست‌آمده از طریق NIR با پیک‌های جذبی در اطراف طول‌موج‌های ۱۴۶۶، ۱۹۳۴، ۲۱۰۴، ۲۲۸۸ و ۲۳۲۲ nm در ناحیه طیفی ۲۵۰۰-۱۱۰۰ برای آرد برنج [۱۳] مشابه شکل (۱) در این تحقیق هست. اسبورنه و همکاران گزارش کردند نشاسته و AC به طول‌موج‌های ۱۹۰۰ و ۲۱۰۰ nm حساسیت نشان می‌دهند [۳۰]. در همین راستا، بانو و همکاران پیک‌های جذبی در اطراف طول‌موج‌های ۱۹۳۲ و ۲۲۹۲ nm را برای AC با ضریب تبیین ۰/۹۵ به‌دست آوردند [۵].

نتایج کالیبراسیون و اعتبار سنجی مدل رگرسیون PLS بر پایه ترکیب روش‌های مختلف پیش‌پردازش طیف‌های NIR برای مقادیر GT، AC، Min.V و SB.V برای دانه برنج در جداول ۲ و ۳ نشان داده شده است. با توجه به این جدول‌ها، مقادیر شاخص‌های SDR، SEC، RMSEC، R^2 ، SEC، RMSEC، R^2 مدل‌های تدوین شده برای پیش‌بینی GT و AC نمونه‌های دانه برنج، بر پایه رگرسیون PLS به‌ترتیب با پیش‌پردازش‌های $SG+D_1$ با ۸ فاکتور با مقادیر $R^2=93$ ، $RMSEC=0.17$ ، $R^2=83$ و $SDR=2.41$ با $SG+MSC$ و $RMSEC=0.26$ ، $SDR=2.41$ مقادیر $R^2=97$ ، $RMSEC=0.23$ ، $R^2=96$ ، $RMSEC=0.27$ ، $SDR=5.4$ به‌دست آمد. همچنین، مدل‌های تدوین شده برای پیش‌بینی Min.V و SB.V بر پایه رگرسیون PLS به‌ترتیب بر پایه بدون پیش‌پردازش با ۸ فاکتور با مقادیر $R^2=97$ ، $RMSEC=2.87$ ، $R^2=90$ ، $RMSEC=4.92$ ، $SDR=3.57$ بدون پیش‌پردازش با ۸ فاکتور با مقادیر $R^2=94$ ، $RMSEC=2.57$ ، $R^2=86$ ، $RMSEC=3.95$ ، $SDR=2.42$ تشخیص را دارا بودند.

از بین تمام خواص کیفی تنها GT و SB.V از تشخیص نسبتاً کمی برخوردار بودند. زیرا شاخص $SDR < 2.5$ ولی بسیار نزدیک به ۲/۵ بوده و قابلیت اعتماد خوبی دارند. برای پیش‌بینی، مدل-

جدول (۲) نتایج واسنجی و پیش پردازش مدل PLS بر پایه ترکیب‌های مختلف پیش پردازش طیف‌های NIR برای تخمین خواص شیمیایی نمونه‌های دانه برنج.

Table 2. Results of calibration and pre-processing of the PLS model based on various pre-processing combinations of the NIR spectrum for the estimation of the chemical properties of rice grain samples.

پارامتر Parameter	پیش پردازش Pretreatment	فاکتور Factor	کالیبراسیون Calibration				اعتبار سنجی Validation				
			r_c	R^2_{cal}	RMSEC	SEC	r_p	R^2_{pre}	RMSECV	SECV	SDR
میزان آمیلوز (AC)	None	7	0.98	0.96	0.25	0.25	0.97	0.94	0.29	0.3	4.9
	SG+D ₁	7	0.98	0.96	0.25	0.25	0.97	0.94	0.30	0.3	4.9
	SG+D ₂	7	0.98	0.96	0.24	0.24	0.97	0.95	0.29	0.3	5
	SG+MSC*	8	0.98	0.97	0.23	0.24	0.98	0.96	0.27	0.27	5.4
درجه حرارت ژلاتینه شدن (GT)	None	7	0.97	0.96	0.26	0.26	0.97	0.94	0.31	0.32	4.7
	SG+D ₁ *	8	0.95	0.90	0.19	0.19	0.88	0.78	0.29	0.29	1.5
	SG+D ₂	8	0.96	0.93	0.16	0.17	0.91	0.83	0.26	0.26	2.4
	SG+MSC	8	0.96	0.93	0.17	0.17	0.85	0.73	0.33	0.33	1.9
	SG+MSC	8	0.95	0.92	0.18	0.18	0.88	0.78	0.3	0.3	1.5
	MA+D ₁	8	0.95	0.91	0.19	0.19	0.88	0.78	0.29	0.29	2.2

*مقادیر پر رنگ نشان‌دهنده بهترین مدل تدوین شده (با توجه به معیارهای اعتبار سنجی) برای پیش‌بینی خواص شیمیایی در نمونه‌های دانه برنج است.

*The high color values represent the best-designed model (according to the validation criteria) to predict the chemical properties of rice grain samples.

Note: SG+D₁: Savitzky-Golay+First deviation, SG+D₂: Savitzky-Golay+Second deviation, SG+MSC: Savitzky-Golay+Multiplication scatter correction, MA+D₁: Moving average+ First deviation

r_c = correlation coefficient of calibration, r_p = correlation coefficient of prediction, R^2_{cal} = coefficient of determination for calibration, R^2_{pre} = coefficient of determination for prediction, SEC= standard error of calibration, SECV= standard error of cross-validation, RMSEC= root mean square error of calibration, RMSECV= root mean square error of cross validation, SDR= Standard deviation ratio, MSC= Multiplication scatter correction, MA=Moving Average, SG= Savitzky- Golay.

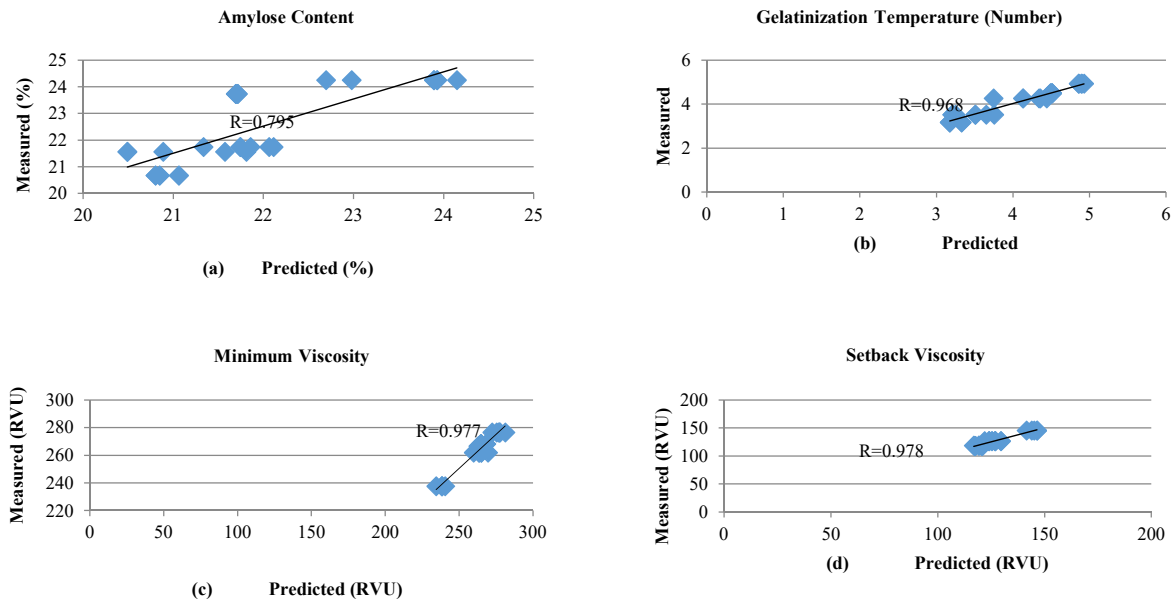
جدول (۳) نتایج واسنجی و پیش پردازش مدل PLS بر پایه ترکیب‌های مختلف پیش پردازش طیف‌های NIR برای تخمین خواص فیزیکوشیمیایی نمونه‌های دانه برنج.

Table 3. Results of calibration and pre-processing of the PLS model based on various pre-processing combinations of the NIR spectrum for the estimation of the physicochemical properties of rice grain samples.

پارامتر Parameter	پیش پردازش Pretreatment	فاکتور Factor	کالیبراسیون Calibration				اعتبار سنجی Validation				
			r_c	R^2_{cal}	RMSEC	SEC	r_p	R^2_{pre}	RMSECV	SECV	SDR
حداقل چسبندگی (Min.V)	None*	8	0.98	0.97	2.87	2.9	0.95	0.90	4.92	4.9	3.6
	SG+D ₁	8	0.98	0.96	3.03	3.1	0.95	0.90	4.91	4.9	3.5
	SG+D ₂	8	0.98	0.96	2.92	2.9	0.94	0.88	5.48	5.5	3.2
	SG+MSC	8	0.99	0.96	3.01	3	0.94	0.88	5.44	5.5	3.2
پس‌روی چسبندگی (SB.V)	None*	8	0.97	0.95	3.48	3.5	0.94	0.89	5.20	0.23	3.4
	SG+D ₁	8	0.97	0.94	2.57	2.6	0.92	0.86	3.95	3.9	2.4
	SG+D ₂	8	0.96	0.92	2.84	2.8	0.91	0.82	4.41	4.4	2.2
	SG+MSC	8	0.95	0.92	3.03	3.1	0.88	0.78	4.85	4.9	1.9
	SG+MSC	8	0.96	0.93	2.79	2.8	0.90	0.81	4.59	4.6	2.1
	MA+D ₁	8	0.96	0.92	2.80	2.8	0.91	0.82	4.40	4.4	2.2

*مقادیر پر رنگ نشان‌دهنده بهترین مدل تدوین شده (با توجه به معیارهای اعتبار سنجی) برای پیش‌بینی خواص چسبندگی در نمونه‌های دانه برنج است.

*The high color values represent the best-designed model (according to the validation criteria) to predict the chemical properties of rice grain samples.



شکل (۳) (a) تا (b) نقاط پراکندگی مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده برای خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی در نمونه‌های دانه برنج
Fig. 3. (a)-(d) Scatter plots of measured and predicted values of chemical and physicochemical properties by PLS model for validation set of rice grain samples

جدول (۴) معادلات رگرسیون خواص شیمیایی توسط مدل PLS برای مجموعه اعتبار سنجی در نمونه‌های برنج.

Table 4. Regression equations of chemical and physicochemical properties by PLS model for validation set of rice grain samples.

پارامتر Parameter	معادلات Equivalent	R ²
میزان آمیلوز Amylose Content	$Y=1.017x+0.162$	0.633
درجه حرارت ژلاتینه شدن Gelatinization Temperature	$Y=0.9584x+0.1986$	0.9366
حداقل چسبندگی Minimum Viscosity	$Y=0.9815x+5.0959$	0.9549
پس روی چسبندگی Setback Viscosity	$Y=0.9996x+0.1706$	0.9569

نمونه‌ای از اثر تعداد فاکتورها بر RMSE در شکل (۴) نشان داده شده است. مدل‌های رگرسیون تدوین شده با کمترین مقدار RMSECV و کمترین اختلاف آن با RMSEC منجر به ارائه بهترین نتایج پیش‌بینی مقادیر متغیرهای وابسته انجام شد.

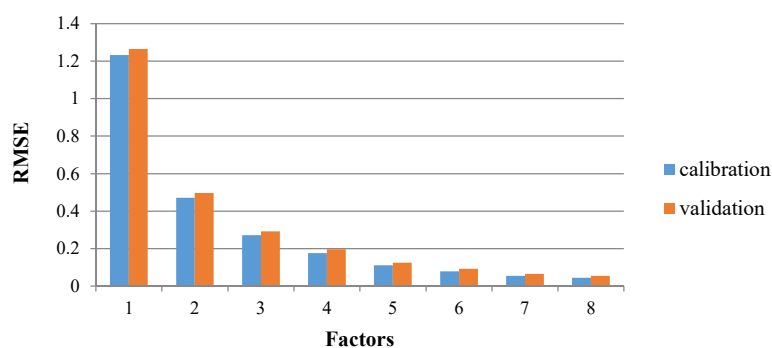
۴. نتیجه‌گیری

خواص کیفی برنج یکی از مهم‌ترین شاخص‌های مصرف‌کننده در خرید و فروش آن است. بدین ترتیب، پیش‌بینی غیرمخرب کیفیت از جمله؛ میزان آمیلوز، درجه حرارت ژلاتینه شدن، حداقل

شکل (۳) نقاط پراکندگی مقادیر پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی نمونه‌های دانه برنج رقم دم‌سیاه برای مجموعه اعتبار سنجی را نشان می‌دهد. معادلات رگرسیونی خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی با مدل رگرسیون PLS و ضرایب تعیین در جدول شماره (۴) نشان داده شده است. نقاط پراکنده شده نزدیک خط هدف، نشان می‌دهد که NIRS می‌تواند خواص شیمیایی و فیزیکوشیمیایی را پیش‌بینی کند و یا مقادیر پیش‌بینی شده با مقادیر اندازه‌گیری همبستگی بالایی دارد. که این با نتایج به‌دست آمده [۱۴] مطابقت دارد.

پیش‌بینی خواص شیمیایی و چسبندگی دانه برنج به‌طور سریع، مناسب و مفید است. این نتیجه راه را برای توسعه استفاده از دستگاه‌های آزمون این محصول که مشابه آن در محصولات دیگر دانه‌ای مانند گندم استفاده می‌شود فراهم خواهد نمود.

چسبندگی و پس‌روی چسبندگی نمونه‌های دانه برنج در رقم دم‌سیاه با استفاده از NIRS مطالعه و دقت پیش‌بینی پارامترهای میزان آمیلوز، درجه حرارت ژلاتینه شدن، حداقل چسبندگی و پس‌روی چسبندگی به ترتیب 0.633 ، 0.937 ، 0.955 و 0.957 تخمین زده شد. بنابراین، این مطالعه با استفاده از NIRS برای



شکل (۴) نمودارهای RMSECV و RMSEC در هر فاکتور برای مدل PLS تدوین شده

بر پایه بدون پیش‌پردازش برای پیش‌بینی SB.V نمونه‌های دانه برنج دم‌سیاه

Fig. 4. RMSECV and RMSEC charts in each factor for the PLS model, based on no pre-processing, to predict SB.V Sample grain rice samples

[8] Wu, J., & Shi, C. (2004). Prediction of grain weight, brown rice weight and amylose content in single rice grains using near infrared reflectance spectroscopy. *Field Crop Res.*, 87, 13-21.

[9] Shuso, K., Motoyasu, N., Kazuhiro, T., & Kazuhiko, I. (2003). Development of an automatic rice-quality inspection system. *Computers and Electronics in Agriculture*, 40, 115-126.

[10] Osborne, B. (2006). Application of near infrared spectroscopy in quality screening of early-generation material in cereal breeding programmes. *Journal of Near Infrared Spectroscopy.*, 14, 93-101.

[11] Siriphollakul, P., Nakano, K., Kanlayanarat, S., Ohashi, S., Sakai, R., Rittiron, R., & Maniwaru, P. (2017). Eating quality evaluation of KhaoDawk Mali 105 rice using near infrared spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 79, 70-77.

[12] Natsuga, M., & Kawamura, S. (2006). Visible and near-infrared reflectance spectroscopy for determining physicochemical properties of rice. *Transactions of the ASABE.*, 49(4), 1069-1076.

[13] Chen, J., Miao, Y., Sato, S., & Zhang, H. (2008). Near infrared spectroscopy for determination of the protein composition of rice flour. *Food Science Technology Research*, 14(2), 132-138.

[14] Siriphollakul, P., Kanlayanarat, S., Rittiron, R., Wanitchang, J., Suwonsichon, T., Boonyariththongchai,

مراجع

[1] Vithu, P., Tech, M., & Moses, J. (2016). Machine vision system for food grain quality evaluation: A review. *Journal of Trends In Food Science & Technology*, 56, 13-20.

[2] Ferreira, A., Oliveira, J., Pathania, S., & Almeida, A. (2017). Rice quality profiling to classify germplasm in breeding programs. *Journal of Cereal Science*, 76, 17-27.

[3] Hasjim, J., Li, E., & Dhital, S. (2013). Milling of rice grains: Effects of starch flour structures on gelatinization and pasting properties. *Carbohydr. Polym.*, 92, 682-690.

[4] Collado, L., Mabesa, R., & Corke, H. (1999). Genetic variation in the physical properties of sweet potato starch. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4195-4201.

[5] Bao, J., Wang, Y., & Shen, Y. (2007). Determination of apparent amylose content, pasting properties and gel texture of rice starch by near-infrared spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 2040-2048.

[6] Guoquan, L., Huahong, H., & Dapeng, Z. (2006). Prediction of sweet potato starch physicochemical quality and pasting properties using near-infrared reflectance spectroscopy. *Food Chem.*, 94, 632-639.

[7] Bao, J., Cai, Y., & Corke, H. (2001). Prediction of rice starch quality parameters by near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Food Science*, 66, 936-939.

- foodstuffs. In Y. Ozaki, W.F. McClure, A.A. Christy (Eds.) *Nearinfrared Spectroscopy in Food Science and Technology*, Hoboken: Wiley-Interscience, PP 279-340.
- [29] Cen, H., & He, Y. (2007). Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 72-83.
- [30] Osborne, B., Fearn, T., & Hindle, P. (1993). *Practical NIR Spectroscopy with applications in Food and Beverage Analysis*. Harlow: Longman Scientific & Technical.
- [31] Fearn, T. (2002). Assessing calibrations: SEP, RPD, RER and R². *NIR News.*, 13, 12-14.
- [32] Nicolai, B., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K., Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46, 99-118.
- P., & Nakano, K. (2015). Pasting properties by near-infrared reflectance analysis of whole grain paddy rice samples. *Journal of Innovative Optical Health Science*, 8(6), 1-8.
- [15] Rash, J., & Meullent, J.-F. (2010). Apparent Amylose Content Prediction using Near Infrared Spectroscopy of Individual and Bulk Rice Kernels. *Rice Quality and Processing*, 591, 312-321.
- [16] Arora, V., Henderson, S., & Burkhardt, T. (1973). Rice drying cracking versus thermal and mechanical properties. *Transactions of the ASAE.*, 16(2), 320-327.
- [17] Juliano, B. (1971). A simplified assay for milled rice amylose. *Cereal Science Today*, 16, 334-360.
- [18] Little, R., Hilder, G., & Dawson, E. 1958. Differential effect of dilute alkali on 25 varieties of milled white rice. *Cereal Chem.*, 35, 111-126.
- [19] Kesarwani, A., Chiang, P., & Chen, S. (2016). Rapid Visco Analyzer Measurements of japonica Rice Cultivars to Study Interrelationship between Pasting Properties and Farming System. *International Journal of Agronomy*, 3595326, 1-6.
- [20] Savitzky, A., & Golay, M. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.*, 36, 1627-1638.
- [21] Hassan, H., Fan, M., Zhang, T., & Yang, K. (2013). Prediction of Total Phenolics and Flavonoids Contents in Chinese Wild Rice (*Zizania latifolia*) Using FT-NIR Spectroscopy. *American Journal of Food Technology*, 10(3), 109-117.
- [22] Cagampang, G. (1973). A gel consistency test for eating quality of rice. *Journal Sci. Food and Agric.*, 24(12), 1589-94.
- [23] Mestres, C., Ribeyre, F., Pons, B., Fallet, V., & Matencio, F. (2011). Sensory texture of cooked rice is rather linked to chemical than to physical characteristics of raw grain. *Journal of Cereal Science*, 53, 81-89.
- [24] Tester, R. F., & Morrison, W. R. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches II. Waxy rice starches. *Cereal Chem.*, 67, 558-563.
- [25] Allahgholipour, M., Ali, A., Alinia, F., Nagamine, T., & Kojima, Y. (2006). Relationship between rice grain amylose and pasting properties for breeding better quality rice varieties. *Plant Breed*, 125, 357-362.
- [26] Asante, M., Offei, S., Gracen, V., Adu-Dapaah, H., Danquah, E., Bryant, R., & et al. (2013). Starch physicochemical properties of rice accessions and their association with molecular markers. *Starch Starke.*, 65, 1022-1028.
- [27] Huang, H., Yu, H., Xu, H., & Ying, Y. (2008). Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: a review. *J. Food Eng.*, 87, 303-313.
- [28] Osborne, B., Kays, S., Barton, F., Cozzolino, D., Giangiacomo, R., & Cattaneo, T. (2006). *Applications to*

*Research Article***Prediction of some chemical and physicochemical properties of white rice grain samples using near-infrared spectroscopy (NIRS) analysis**

Nasrollah Fazeli Bourestan ¹, Amir Hossein Afkari Sayyah^{2*}, Ebrahim Taghinezhad ³, Mahdi Safi ⁴

1. Ph.D. candidate, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Technology and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2. Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agricultural Technology and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
3. Assistant Professor, Faculty of Agricultural Technology and Natural Resources Moghan, University of Mohaghegh Ardabili, Parsabad, Iran.
4. Assistant Professor, Research Institute of Color Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract

Chemical and physicochemical properties are very important factors in determining the characteristics of rice cooking and processing. According to this study, it was possible to predict the of amylose content, gelatinization temperature, minimum and setback viscosity from 120 samples of rice grains (*Domsiah* variety), carried out using near-infrared spectroscopy (NIRS) in the electromagnetic region of 800-2500 nm. Calibration models were developed by partial least squares regression (PLS). The parameters of AC, GT, Min.V and SB.V with SG + MSC, SG + D1, none pre-processing and none pre-processing preprocessing, was obtained with calibration R²; 0.97, 0.95, 0.97 & 0.94 and validation R²; 0.95, 0.83, 0.90 & 0.86, respectively. The RMSECV for these parameters was 0.27, 0.26, 4.92 & 3.95, respectively. The validity of each calibration models was statistically evaluated. Based on the results of this research, Using NIRS is useful for estimating chemical and physicochemical properties of rice grain samples and is a quick method for its quality prediction.

Keywords: Rice, Spectrometry NIR, Minimum viscosity, Amylose content.

* Corresponding author: ahafkari@uma.ac.ir