



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



بررسی فیزیکی توانایی اسپکتروسکوپی Vis/NIR برای تشخیص سریع و غیر مخرب باقی مانده سموم در محصولات کشاورزی

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

^۱ موسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، کرج

^۲ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۳ دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۴ شرکت تولیدی صنعتی ظریف مصور، بروجن

چکیده - در این پژوهش توانایی روش اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک (Vis/NIR) برای تشخیص غیر مخرب باقی مانده سموم در محصولات کشاورزی (مطالعه موردی روی سم دیازینون در محصول خیار گلخانه‌ای) به صورت فیزیکی بررسی شد. برای این منظور، طیف‌های Vis/NIR سم دیازینون و نمونه‌های خیار فاقد و دارای غلظت‌های مختلف سم تحلیل و تفسیر شدند. نتایج نشان داد که روش اسپکتروسکوپی Vis/NIR از نظر فیزیکی توانایی تشخیص باقی مانده سم در محصول را دارد و می‌تواند در ترکیب با روش‌های شیمی‌سنجی به منظور تشخیص سریع و غیر مخرب باقی مانده سموم در محصولات کشاورزی به کار گرفته شود.

کلید واژه- اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک، باقی مانده سموم، غیر مخرب

Physical Investigation of the Potential of Vis/NIR Spectroscopy for Fast and Non-destructive Detection of Pesticide Residues in Agricultural Products

Bahareh Jamshidi¹, Ezzedin Mohajerani², Saeid Minaei³, Jamshid Jamshidi⁴ and Ahmad Sharifi¹

¹Agricultural Engineering Research Institute, Karaj; ²Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran; ³Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran; ⁴Zarif Mosavar Industrial Manufacturing Company, Boroujen

Abstract- In this research, the feasibility of visible/near-infrared (Vis/NIR) spectroscopy for non-destructive detection of pesticide residues in agricultural products (a case study on Diazinon in greenhouse cucumber) was physically investigated. To this end, Vis/NIR spectra of Diazinon and cucumber samples without and with different concentrations of pesticide residues were analyzed and interpreted. Results indicated that Vis/NIR spectroscopy have physically the potential for detection of pesticide residue in the product. It was noted that this technique combined with chemometrics methods can be utilized for fast and non-destructive detection of pesticide residues in agricultural products.

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

۱- مقدمه

امروزه در نظام‌های کشاورزی رایج، مصرف سموم شیمیایی دفع آفات گیاهی که از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست و مواد غذایی هستند به منظور تامین غذا و جلوگیری از کاهش تولید تبدیل به امری اجتناب‌ناپذیر شده است. سم‌پاشی‌های مکرر، استفاده نابجا و بیش از حد آفت‌کش‌ها، به‌کارگیری سموم غیر مجاز، عدم توجه به دوره کارنس سموم، برداشت زودهنگام محصولات سم‌پاشی‌شده و ارائه آنها به بازار، و مصرف این محصولات در مدت زمان کوتاهی پس از سم‌پاشی، منجر به افزایش باقی‌مانده سموم در آنها می‌شود که مخاطرات جدی برای سلامت مصرف‌کننده در پی دارد. در سال‌های اخیر، افزایش نگرانی‌های عمومی در خصوص مخاطرات بهداشتی باقی‌مانده سموم در رژیم غذایی، استراتژی محافظت از محصولات کشاورزی با تکیه بر ایمنی و کیفیت مواد غذایی و توجه به وضعیت بهداشت جامعه، منجر به تعیین حداکثر مجاز باقی‌مانده (MRL) و مشخص نمودن میزان کل مصرف باقی‌مانده سموم از طریق رژیم غذایی شده است [۱]. افزایش میزان سموم باقی‌مانده در بافت محصولات از حد مجاز MRL، افزون بر در پی داشتن مخاطرات جدی برای سلامت مصرف‌کننده، چالشی بزرگ در خصوص صادرات آنها است. بنابراین، پایش، شناسایی و تعیین باقی‌مانده سموم در محصولات (به ویژه میوه‌ها و سبزی‌ها که مصرف تازه‌خوری دارند) برای سازش با آگاهی و تقاضای رو به افزایش مصرف‌کننده در خصوص تضمین سلامت، ایمنی و کیفیت محصول از طرف تولیدکنندگان و فروشندگان، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به این‌که، در حال حاضر روش‌های مرسوم شناسایی و تعیین باقی‌مانده سموم مخرب، مشکل، درون‌آزمایشگاهی، و نیازمند صرف وقت و هزینه بسیار هستند؛ بررسی ایمنی تک‌تک محصولات از نظر وجود باقی‌مانده سموم امکان‌پذیر نیست. از این‌رو، توسعه یک روش غیر مخرب، ساده، سریع، کم‌هزینه، و ناآلاینده به منظور مراقبت از سلامت محصولات (با بررسی تک‌تک نمونه‌ها) و سازش با نیازهای مصرف‌کننده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲، ۳]. اسپکتروسکوپی فرو سرخ نزدیک (NIR) یکی از پرکاربردترین روش‌های غیر

مخرب بر پایه اصول اپتیکی است که توانایی نمایش جزئیات ترکیبی و غذایی مواد و اندازه‌گیری ترکیبات مواد بیولوژیکی را دارد. به دلیل مزایای این روش نسبت به سایر روش‌های غیر مخرب، همچنین پیشرفت‌های جدید در طراحی سخت‌افزار و روش‌های جمع‌آوری، علوم کامپیوتر و روش‌های پردازش و آنالیز داده، کاربرد این روش در آنالیزهای کمی و کیفی مواد غذایی به ویژه برای کیفیت‌سنجی میوه‌ها بسیار مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است [۴، ۵، ۶، ۷]. کاربرد این روش در تعیین میزان باقی‌مانده سموم محصولات به تازگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲، ۳، ۸، ۹، ۱۰]. در این پژوهش بررسی فیزیکی توانایی روش اسپکتروسکوپی مرئی/فروسرخ نزدیک (Vis/NIR) برای تشخیص غیر مخرب باقی‌مانده سم دیازینون در محصول خیار گلخانه‌ای با تفسیر طیف‌های Vis/NIR سم و خیارهای فاقد و دارای سم با هدف طراحی سامانه‌ای نوین برای تشخیص سریع و غیر مخرب باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی مد نظر قرار گرفت.

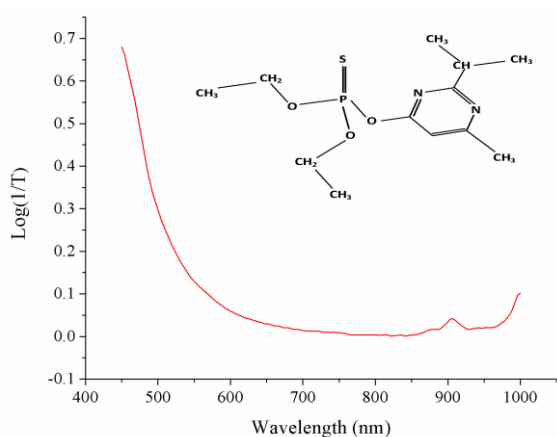
۲- مواد و روش‌ها

سم دیازینون ۶۰ درصد ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) که از انواع سموم ارگانوفسفره و ترکیبی دارای طیف گسترده‌ای از اثرات حشره‌کشی و قارچ‌کشی است؛ به منظور آلوده کردن نمونه‌های خیار گلخانه‌ای از بازار تهیه و خریداری شد. نمونه‌های خیار نیز با اندازه و شکل تقریباً یکسان و یکنواخت از یک گلخانه برداشت و به چهار دسته تقسیم شدند. دسته نخست بدون سم‌پاشی به عنوان نمونه‌های فاقد سم (AP) مورد آزمون اسپکتروسکوپی Vis/NIR قرار گرفتند. دسته دوم، سوم و چهارم نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف به سم دیازینون آلوده و به عنوان نمونه‌های دارای سم (PP) در نظر گرفته شدند. به این ترتیب که: دسته دوم نمونه‌ها (PP1) در محلول سم دیازینون با غلظت ۲ در هزار به مدت یک ساعت غوطه‌ور و پس از خشک شدن اندازه‌گیری‌های Vis/NIR روی آنها انجام شد؛ دسته سوم (PP2) و چهارم (PP3) با محلول سم دیازینون و غلظت ۱ در هزار به صورت اسپری سم‌پاشی شدند با این تفاوت که دسته چهارم یک روز بعد از دسته سوم مورد آزمون

اسپکترومتر منتقل شود. از هر نمونه چندین طیف در نقاط مختلف طولی و قطری اخذ و میانگین آنها به عنوان طیف شاخص آن نمونه در نظر گرفته شد. طیف‌ها همچنین پس از تبدیل به طیف‌های جذبی ($\text{Log}(1/R)$) به منظور حذف نویزهای تصادفی موجود و افزایش نسبت سیگنال به نویز (S/N)، با یک فیلتر میانگین‌گیر متحرک (MA) هموار شدند.

۳- یافته‌ها و بحث

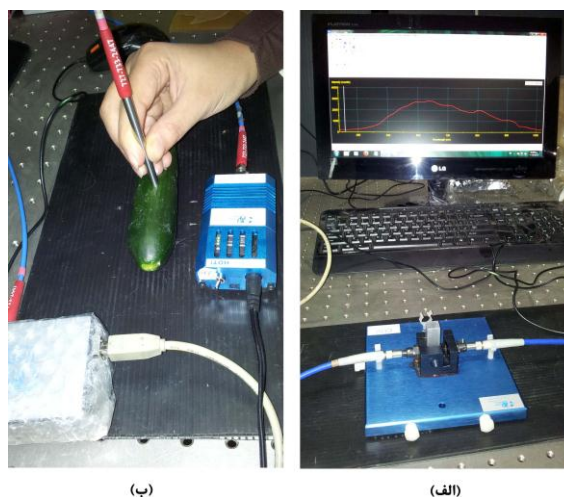
شکل ۲ ساختار سم دیازینون و طیف Vis/NIR جذبی آن را در محدوده ۴۵۰-۱۰۰۰ nm نشان می‌دهد.



شکل ۲: ساختار سم دیازینون و طیف Vis/NIR جذبی آن

طیف جذبی سم دیازینون در محدوده مرئی یک روند کاهشی و در ناحیه NIR روندی افزایشی داشت. با توجه به چگونگی توزیع اورتون‌های پیوندهای اصلی [۱۱]، پیک جذبی حدود طول موج ۹۰۰ nm می‌تواند ناشی از اورتون‌های دوم O-H؛ و (یا) اورتون‌های سوم C-H، CH₂ و (یا) CH₃ باشد. همچنین، افزایش جذب در حدود طول موج ۱۰۰۰ nm را می‌توان به اورتون‌های دوم O-H؛ و (یا) NH₂ نسبت داد. با این حال و با توجه به ساختار سم دیازینون (شکل ۲)، جذب‌های ناحیه NIR در طیف مربوط به اورتون‌های سوم C-H، CH₂ و (یا) CH₃ است. شکل ۳ طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌های خیار گلخانه‌ای فاقد و دارای سم با غلظت‌های متفاوت را در محدوده ۴۵۰-۱۰۰۰ nm نشان می‌دهد.

اسپکتروسکوپی قرار گرفت. آزمون‌های اسپکتروسکوپی Vis/NIR از سم و نمونه‌های خیار در ناحیه ۱۰۰۰-۴۵۰ با استفاده از اسپکترومتر مدل USB2000 با قدرت تفکیک ۱/۵ nm و مجهز به آشکارساز نوع CCD انجام شد. از یک منبع نور هالوژن- تنگستن مدل LS-1 با توان خروجی ۶/۵ وات و قابلیت اتصال به فیبر نوری نیز به عنوان منبع نور استفاده شد. اندازه‌گیری طیف Vis/NIR سم دیازینون به روش عبوری و با بکارگیری دو فیبر نوری تک‌شاخه P400-2-VIS-NIR انجام و طیف جذبی حاصل ($\text{Log}(1/T)$) به دست آمد (شکل ۱- الف).



شکل ۱: الف) اندازه‌گیری طیف Vis/NIR سم دیازینون در مد عبور، ب) اندازه‌گیری طیف Vis/NIR نمونه‌های خیار فاقد و دارای سم دیازینون در مد برهم‌کنش

به منظور اندازه‌گیری‌های Vis/NIR نمونه‌های خیار فاقد و دارای سم (با غلظت‌های متفاوت) و با توجه به این‌که اهمیت پژوهش در تعیین و شناسایی سم نفوذ کرده به درون نمونه است که در صورت وجود، با شستن یا برداشتن پوست نمونه نیز از بین نخواهد رفت؛ اسپکتروسکوپی از نمونه‌ها در مد اندازه‌گیری برهم‌کنش برای دریافت اطلاعات درونی با استفاده از یک کاوش‌گر فیبر نوری دوشاخه مدل R400-7-VIS-NIR (دارای ۷ فیبر نوری موازی) انجام شد (شکل ۱- ب). به گونه‌ای که، نور منبع تابش از طریق یک شاخه (شامل ۶ فیبر نوری حاشیه‌ای) به نمونه تابانده و نور خارج‌شده از آن پس از نفوذ، از طریق شاخه دیگر (فیبر نوری مرکزی) به

سپاسگزاری

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

مراجع

[۱] هادیان، ز.، عزیزی، م. ح.، فردوسی، ر. تعیین میزان باقی‌مانده آفت‌کش‌های کلره در برخی از صیفی‌جات به روش کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی، فصل‌نامه علوم و صنایع غذایی ایران. دوره ۳، شماره ۱ (۱۳۸۵). صفحات ۷۴-۶۷

[2] 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.

[3] Xue, L., Cai, J., Li, Jing., 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.

[۴] جمشیدی، ب.، مینایی، س.، مهاجرانی، ع.، قاسمیان، ح. مدل چندمتغیره خطی بر پایه اسپکتروسکوپی NIR برای پیش‌گویی غیر مخرب کیفیت درونی پرتقال، نوزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و پنجمین کنفرانس مهندسی فوتونیک ایران. ۳-۵ بهمن (۱۳۹۱)، سیستان و بلوچستان.

[۵] جمشیدی، ب.، مینایی، س.، مهاجرانی، ع.، قاسمیان، ح.، افخمی اردکانی، ه. بررسی طیف بازتاب مرکبات برای شناسایی غیر مخرب ترکیبات شیمیایی درونی با اسپکتروسکوپی Vis/NIR، هفدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سومین کنفرانس مهندسی فوتونیک ایران. ۲۱-۱۹ بهمن (۱۳۸۹). کرمان.

[6] 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.

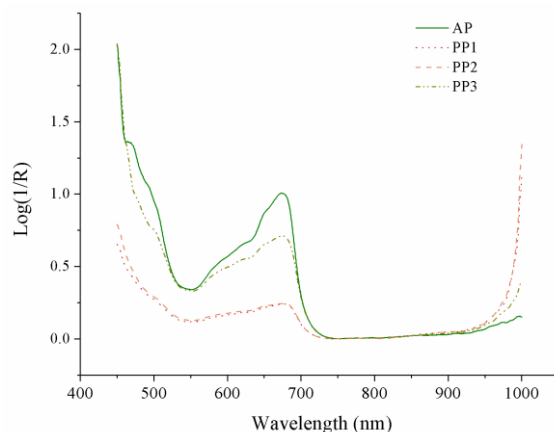
[7] Nicolai, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, Wouter., Theron, K. I., Lammertyn, J. *Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review*, **Postharvest Biology and Technology**. 46 (2007) 99-118.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 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.

[11] Cen, H., He, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality, **Trends in Food Science and Technology**. 18 (2007) 72-83.



شکل ۳: طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌های خیار گلخانه‌ای فاقد و دارای سم با غلظت‌های متفاوت

مطابق شکل طیف‌های Vis/NIR جذبی نمونه‌های خیار فاقد سم (AP)، در ناحیه مرئی تحت تاثیر رنگ محصول و دارای یک پیک جذبی بسیار قوی مربوط به جذب کلروفیل حدود طول موج ۶۷۰ nm است. افزایش جذب در ناحیه NIR برای نمونه‌های این دسته نیز به اورتون‌های دوم O-H و جذب آب بر می‌گردد. مطابق شکل، نمونه‌های AP به راحتی از نمونه‌های دارای سم PP با غلظت‌های متفاوت سم دیازینون قابل تشخیص هستند. به گونه‌ای که، هر چه میزان سم در نمونه‌ها بیش‌تر می‌شود از جذب کلروفیل و رنگدانه‌ها در ناحیه مرئی کاسته و به میزان جذب در ناحیه NIR افزوده می‌شود که به جذب اورتون‌های سوم C-H، CH₂ و (یا) CH₃ مربوط می‌شود. این نتیجه با یافته‌های پژوهشگران دیگر که اندازه‌گیری سموم در ناحیه NIR را مربوط به جذب C-H دانستند، مطابقت دارد [۸].

۴- نتیجه‌گیری

بررسی فیزیکی و تفسیر طیف‌های Vis/NIR خیارهای فاقد و دارای سم دیازینون نشان داد که روش اسپکتروسکوپی Vis/NIR توانایی تشخیص نمونه‌های سالم از آلوده را دارد و به غلظت‌های مختلف سم حساس است. بنابراین، می‌توان از تلفیق آن با روش‌های شیمی‌سنجی برای تشخیص سریع و غیر مخرب باقی‌مانده سموم در محصولات کشاورزی استفاده کرد.