DOI: 10.30494/JNDT.2022.330025.1082 Received: September 28, 2021 - Accepted: November 19, 2021

Discriminability Assessment of MOS Sensors to Develop a Portable Electronic Nose System for Nondestructive Quality Assessment of Medicinal Plants

Sajad Kiani

Biosystems Engineering Department, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.
s.kiani@sanru.ac.ir

Abstract

In this paper, the discriminatory power of Metal Oxide Semiconductor (MOS) gas sensors was evaluated to develop a portable electronic nose (e-nose) system for clustering different types of saffron samples based on their Volatile Organic Components (VOCs). The system was comprised of ten MOS gas sensors, direct headspace sampling, microcontroller devices, and a laptop computer coupled with multivariate computational tools. Eleven saffron samples were procured from different geographical origins for the experiments. Principal Component Analysis (PCA) and Hiricultural Cluster Analysis (HCA) models were applied for sample clustering and for demonstrating the discriminatory power of the gas sensors as well. The quality assessment of the samples was also performed by the standard laboratory method (ISO3632). The gas sensors data were acquired at 350-360 seconds after the samples were exposed to the sensors. Results of the PCA and HCA analysis of the sensors data indicated that the saffron samples were divided into three main clusters. Also, it was found that the discrimination power of the sensors was different and the possibility of removing sensors with low discriminatory power (2 sensors) was provided. Results of laboratory analysis (destructive method) were obtained in accordance with the classification results of the e-nose data analysis. Using the proposed method to find the most effective MOS sensors and eliminating the redundant sensors can help to reduce the development costs of the electronic nose systems and the processor input data. It also increases the classification accuracy of the e-nose system in the quality control of medicinal plants.

Keywords: Electronic Nose, Quality Control, Herbs, Volatile Compounds

DOI: 10.30494/JNDT.2022.330025.1082

تاریخ دریافت: ۰۶ مهر ۱۴۰۰- تاریخ پذیرش: ۲۸ آبان ۱۴۰۰

ارائه روشی برای انتخاب مناسب‌ترین حسگرهای گازی به‌منظور توسعهٔ یک سامانهٔ بینی الکترونیک برای کیفیت‌سنجی غیرمخرب گیاهان دارویی

سجاد کیانی

استادیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشکده مهندسی زراعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

s.kiani@sanru.ac.ir

چکیده

در این مقاله، قدرت پاسخ حسگرهای گازی نیمه هادی اکسید فلزی (MOS) به منظور ساخت یک سامانه بینی الکترونیک قابل حمل برای کیفیت‌سنجی بویایی غیر مخرب انواع مختلف گیاهان دارویی بر اساس ترکیبات آلی فرار آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. در این مطالعه زعفران (Crocus sativus L.) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گیاهان دارویی تولید کشور استفاده شد. یک سامانه بینی الکترونیک متشکل از ده حسگر گازی اکسید فلزی (MOS)، مدارات الکترونیکی واسط، کامپیوتر و نرم‌افزار پردازشگر توسعه داده شد. داده‌های بویایی یازده نمونه مختلف زعفران توسط آرایه حسگرها در زمان‌های ۳۵۰ تا ۳۶۰ ثانیه دریافت و با استفاده از تحلیل مولفه‌های اصلی (PCA) و خوشه‌بند سلسله مراتبی (HCA) به منظور ارزیابی قدرت تمایز حسگرها تحلیل شدند. کیفیت-سنجی و طبقه‌بندی نمونه‌های زعفران با روش طیف‌سنجی محلول استاندارد نمونه‌های زعفران (روش مخرب آزمایشگاهی با شماره استاندارد ISO3632) نیز به منظور مقایسه با روش غیرمخرب بینی الکترونیک انجام شد. نتایج تحلیل PCA و HCA داده‌های حسگرها در پاسخ به مواد فرار نمونه‌های زعفران نشان داد نمونه‌ها در سه گروه متفاوت قرار گرفتند. همچنین بررسی قدرت تمایز حسگرها نشان داد، دو عدد از حسگرهای استفاده شده زائد و در نتیجه امکان حذف این حسگرها وجود دارد. نتایج تحلیل آزمایشگاهی نیز منطبق بر نتایج طبقه‌بندی بوسیله بینی الکترونیک حاصل شد. با استفاده از روش ارائه شده در این پژوهش، کمترین و موثرترین تعداد حسگرهای گازی MOS به منظور کاهش هزینه‌های ساخت سامانه بینی الکترونیک و همچنین افزایش دقت طبقه‌بندی آن در نتیجه کاهش حجم داده‌های پردازشگر در ارزیابی کیفیت بویایی زعفران انتخاب شدند.

واژگان کلیدی: بینی الکترونیک، کنترل کیفیت، گیاهان داروئی، ترکیبات فرار

۱- مقدمه

از حس بویایی انسان (فرد خبره) به عنوان ابزاری تحلیلی در بسیاری از صنایع برای اندازه‌گیری و کنترل فرآیندهایی مانند کنترل کیفیت مواد خوراکی، عطرها، نوشیدنی‌ها، محصولات آرایشی و بهداشتی و ... استفاده می‌شود. حس بویایی انسان و حیوانات ممکن است در شرایط مختلف از جمله خستگی، بیماری و ... متفاوت بوده و ثبات نداشته باشد. همچنین افراد نمی‌توانند برای ارزیابی بوهای شیمیایی و خطرناک مورد استفاده قرار گیرند. در نتیجه قدرت تشخیص آنها ممکن است جوابگوی عملیات مورد نظر نباشد. از این‌رو کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC-Mass)[1] و طیف‌سنجی[2] جهت کنترل کیفیت مواد خوراکی با ارزیابی و سنجش مواد موثر بویایی آنها توسعه یافته است. از جمله می‌توان به تعیین ماده موثره بویایی زعفران با روش کروماتوگرافی گازی [۱-۴] و با روش طیف‌سنجی [۵-۸] اشاره کرد. کاستی‌های این روش‌ها عبارتند از هزینه بالا و نیاز به افرادی با دانش به عملکرد این ابزارها، آماده‌سازی پر زحمت نمونه‌ها، زمان طولانی برای تحلیل نمونه‌ها و همچنین عدم قابلیت به کارگیری این ابزارها بصورت بر خط[3] [۹]. راه حل کاستی‌های بیان

1- Gas Chromatography-Mass Spectrometry
2- Spectroscopy

3- On-line

شده درباره حس بویایی بشری و روش‌های تحلیلی مرسوم، بهره‌گیری از بینی الکترونیک[1] یا بویایی الکترونیک می‌باشد. بینی الکترونیک با شبیه‌سازی حس بویایی انسان، تشخیص و درک بوهای پیچیده را به کمک آرایه‌هایی از حسگرهای شیمیایی و الکترونیکی انجام می‌دهد. از جمله کاربردهای بینی الکترونیک می‌توان به کنترل کیفیت و طبقه‌بندی گیاهان دارویی مانند شناسایی چند گیاه دارویی [۱۰] خوشه‌بندی غیر مخرب ریحان [۱۱]، تعیین ویژگی‌های فرار فلفل قرمز شیرین تازه و پودر شده [۱۲]، تعیین عطر چای سفید [۱۳]، طبقه‌بندی گیاه امپون[2] [۱۴] و طبقه‌بندی و شناسایی اسانس‌های گیاهان دارویی [۱۵] با استفاده از حسگرهای گوناگون گازی اشاره کرد. سامانه بینی الکترونیک از چهار قسمت اصلی آرایه حسگرها[3]، مدارات الکترونیکی واسط و ملحقات آنها[4]، الگوریتم‌های پردازش داده‌ها[5] و الگوریتم‌های شناسایی الگو[6] تشکیل می‌شود (شکل ۱).

پیچیده‌ترین بخش فرایند بویایی الکترونیکی، جذب بو و تبدیل آن به سیگنال الکتریکی می‌باشد. آرایه حسگرها از مجموعه‌ای از حسگرهای به هم پیوسته تشکیل شده است که برای تشخیص تغییرات در شدت یا غلظت بو در یک مکان مشخص بکار می‌روند، بدین صورت که نمونه‌هایی از هوای محیط نمونه مورد نظر دریافت شده سپس غلظت بو توسط حسگرهای بویایی به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود و این سیگنال الکتریکی برای تشخیص ترکیبات فرار بو مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر حسگری که به طور برگشت‌پذیر به یک ماده شیمیایی موجود در گاز یا در فاز بخار پاسخ می‌دهد برای نصب در قالب بینی الکترونیکی مناسب می‌باشد [۹ و ۱۰]. از مرسوم‌ترین حسگرهای گازی می‌توان به حسگرهای نیمه هادی اکسید فلزی (MOS)، میکرو حسگرهای پلیمری هدایت کننده[7] (CP)، حسگرهای صوتی (توده موج صوتی)[8] (BAW) و حسگرهای نوری[9] (OS) اشاره کرد. خواص الکتریکی این حسگرها در تماس با یک گاز یا ترکیبات گازی تغییر می‌کند. این تغییرات که به صورت سیگنال‌هایی از نوع مقاومت هستند، جمع آوری و به یک رایانه منتقل می‌شوند. سیگنال‌های دریافتی از حسگرها و ناشی از نمونه‌های مختلف مواد خوراکی توسط الگوریتم‌های تشخیص الگو بررسی، با هم مقایسه و شناسایی می‌شوند [۱۶].

زعفران به دلیل وجود رنگ، عطر، طعم و ترکیبات شناخته شده دیگر، در صنایع خوراکی و داروئی مصارف زیادی دارد. سه ترکیب اختصاصی زعفران کروسین (عامل ایجاد رنگ زعفران $C_{44}H_{64}O_{24}$)، پیکروکروسین (عامل طعم تلخ زعفران $C_{16}H_{26}O_7$) و سافرانال (عامل اصلی ایجاد عطر و بوی زعفران $C_{10}H_{14}O$) می‌باشند [۱۷]. بوی زعفران فاکتور کیفیت‌سنجی برجسته‌ای برای آن است [۱۸] و این بو توسط حسگرهای گازی قابل اندازه‌گیری می‌باشد. بنابراین هدف پژوهش حاضر بررسی قدرت پاسخ انواع حسگرهای گازی مرسوم MOS به کمک روش‌های خوشه‌بند بدون ناظر برای ساخت و بهینه‌سازی یک سامانه بینی الکترونیک قابل حمل به منظور کیفیت‌سنجی غیر مخرب بویایی زعفران و سایر گیاهان دارویی مشابه می‌باشد.

۲-مواد و روش‌ها

۲-۱- نمونه‌های زعفران و تعیین قدرت بویایی نمونه‌های زعفران بر مبنای استاندارد ISO3632

برای انجام آزمایش‌ها بر مبنای روش استاندارد ISO3632 (روش مخرب) و روش بینی الکترونیک (غیر مخرب) ۱۱ نمونه زعفران اصل و معتبر از مناطق مختلف جغرافیایی ایران تهیه شد. نمونه‌های استاندارد عصاره زعفران (۰/۰۵ گرم بر ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر) مطابق با دستور العمل استاندارد تهیه و برای تعیین میزان مواد موثره بویایی آنها (سافرانال) و در نتیجه قدرت بویایی آنها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Cary 6o UV- Vis اقدام شد. کیفیت بویایی نمونه زعفران با تعیین مقدار جذب طیف جزء اصلی شیمیایی و بویایی زعفران یعنی سافرانال بوسیله اندازه‌گیری مستقیم جذب محلول آبی استاندارد بدست آمده در

1- Electronic Nose
2- Empon
3 -Sensor Array
7- Microelectronic Devices
8- Data Processing Algorithms
9 - Pattern Recognition Algorithms
10- Conductive Polymer (CP)
11- Bulk Acoustic Wave
12- Optical Sensors

طول موج ۳۳۰ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۹]. مطابق با این استاندارد (معادله ۱) قدرت بویایی هر نمونه بدست آمد و برای طبقه‌بندی نمونه‌های زعفران و مقایسه با روش خوشه‌بندی انجام شده بوسیله سامانه بینی الکترونیک بکار گرفته شدند.

$$E_{1\,cm}^{1\%}330\ nm = \frac{A*100}{m}.\frac{100}{100-h} \qquad (۱)$$

$E_{1\,cm}^{1\%}330\ nm$ قدرت بویایی یا کیفیت بویایی زعفران را مشخص می‌کند. A جذب در طول موج مربوطه، m جرم نمونه (۵۰۰ میلی گرم) و h رطوبت نمونه می‌باشد. جدول (۱) درجه-بندی کیفی زعفران توسط استاندارد ISO را نشان می‌دهد [۲۰].

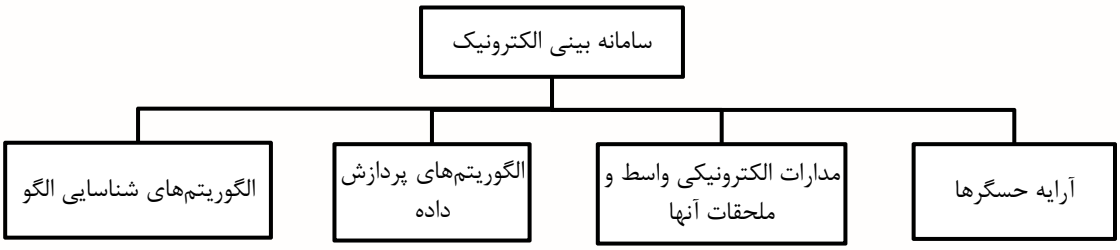
جدول (۱). درجه‌بندی بویایی زعفران بر مبنای استاندارد ISO3632

	درجه کیفی (QG)			
	QG1	QG2	QG3	QG4
$E_{1\,cm}^{1\%}$ 330 nm	۵۰ و بالاتر	۴۰ تا ۵۰	۳۰ تا ۴۰	۲۰ تا ۳۰

۲-۲- حسگرهای گازی و سامانه بینی الکترونیک

حسگرهای MOS از متداول‌ترین حسگرهای مورد استفاده در بینی الکترونیک هستند. این حسگرها از حساسیت و پایداری شیمیایی بالایی برخوردار بوده، کم هزینه می‌باشند و قادر هستند کمیت‌های شیمیایی را به سیگنال الکتریکی تبدیل کنند. به منظور تعیین نوع حسگرهایی که باید در آرایه حسگر قرار گیرند، لازم است ماهیت گازهای فرار آلی[1] (VOC) مربوط به نمونه ماده خوراکی مورد آزمایش در نظر گرفته شود. در این پژوهش یک سامانه بینی الکترونیک مبتنی بر ۱۰ حسگر MOS به شرح جدول (۲) پیاده‌سازی شد. این حسگرها در مطالعات مختلفی برای ارزیابی کیفیت بویایی انواع مواد خوراکی به کار برده شده‌اند [۱۸]. حسگرها با توجه به برگه اطلاعات[2] ارائه شده توسط شرکت سازنده مداربندی شدند (شکل ۲).

کلیه حسگرهای گازی و حسگرهای رطوبت و دما بر روی یک برد الکترونیکی با استفاده از نرم افزار طراحی الکترونیکی Altium Designer 17.0.11 مداربندی و طراحی شد. همچنین درگاه ارسال داده به رایانه، محل درج کارت ذخیره داده‌ها و محل نصب یک نمایشگر LCD بر روی برد الکترونیک مداربندی شدند. از تراشه STM 32F103RBT6 برای دریافت و تبدیل سیگنال آنالوگ حسگرها به دیجیتال، از تراشه RS232 به منظور ارسال داده‌های کلیه حسگرها به کامپیوتر و از نرم افزار متلب برای دریافت و ذخیره داده‌ها بهره‌گیری شد. هر ۶۰ ثانیه یک مرحله تمامی حسگرها خوانده و داده‌های آنها در حافظه کامپیوتر ثبت می‌شد. در این سامانه علاوه بر چندین حسگر MOS، برای کنترل و ثابت نگهداشتن شرایط آزمایش‌ها، حسگرهای اندازه گیری دما و رطوبت در محفظه حسگرها مداربندی شده‌اند (شکل ۳ ب). با قرار دادن نمونه زعفران طبق برنامه زمان‌بندی مشخص داخل محفظه حسگرها (شکل ۳ الف)، تغییری در ولتاژ (سیگنال) خروجی هر حسگر متناسب با ترکیبات گاز، نوع حسگر و میزان حساسیت و انتخاب‌گری آن ایجاد می‌شد.



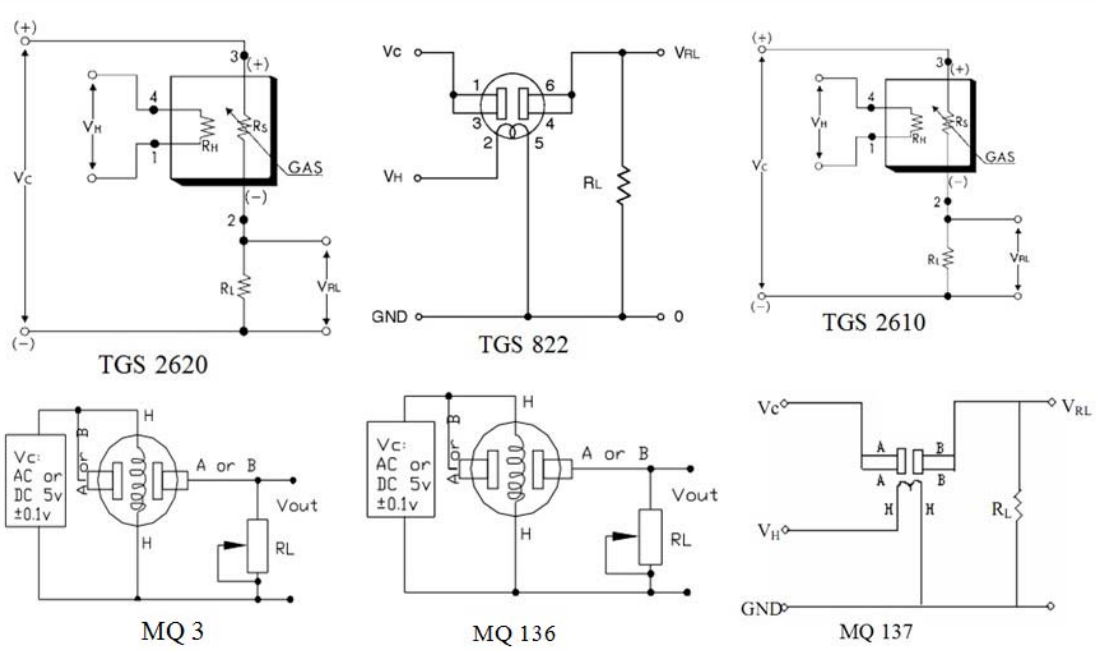
شکل (۱). اجزاء اصلی یک سامانه بینی الکترونیک

2- Volatile Organic Compound

3- Data Sheet

جدول شماره (۲). حسگرهای گازی MOS مورد آزمایش

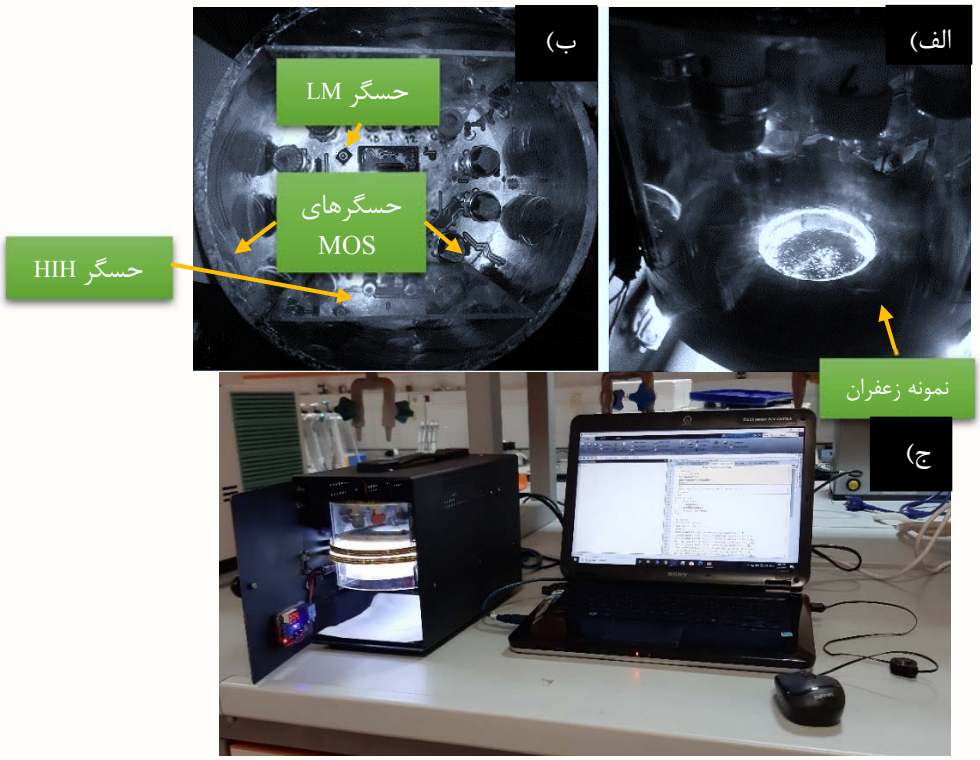
نام حسگر	نوع	کاربرد	دامنه تشخیص (PPM)
TGS ۲۶۲۰	مقاومتی	الکل، تولوئن و دیگر بخارات آلی فرار	۵۰۰-۱۰۰۰۰
TGS ۲۶۱۱	مقاومتی	حساسیت بالا به متان	۵۰۰-۱۰۰۰۰
TGS ۲۶۱۰	مقاومتی	حساسیت بالا به ترکیبات پروپان و بوتان	۵۰-۵۰۰۰
TGS ۸۱۳	خازنی	حساسیت بالا به ترکیبات پروپان و بوتان	۵۰۰-۱۰۰۰۰
TGS ۸۲۲	خازنی	حساسیت بالا به بخارات حلال های آلی	۵۰-۵۰۰۰
MQ ۳	خازنی	حساسیت بالا به بخارات الکلی	۰,۰۵-۱۰
MQ ۶	خازنی	حساسیت بالا به ترکیبات پروپان و بوتان	۳۰۰-۱۰۰۰۰
MQ ۹	خازنی	حساسیت بالا به گاز دی کسید کربن	۲۰-۲۰۰۰
MQ ۱۳۶	خازنی	مناسب برای تشخیص ترکیبات سولفور هیدروژم (H_2S)	۱-۲۰۰
MQ ۱۳۷	خازنی	حساسیت بالا به آمونیاک و دیگر آمین‌های آلی	۵-۱۰۰



شکل (۲). نقشه الکترونیکی روش مداربندی تعدادی از حسگرهای MOS

تغییرات سیگنال تابع میزان غلظت ترکیبات مختلف گازی در فضای نمونه است. از آنجا که هر یک از حسگرهای آرایه، واکنش ویژه‌ای دارد، حسگرها، یک الگوی بو[1] برای هر رایحه ایجاد می‌کنند. حجم محفظه حسگرهای طراحی شده قابلیت تغییر از ۴۰۰ میلی لیتر تا ۱۰۰۰ میلی لیتر به منظور استفاده برای انواع مختلف گیاهان دارویی را دارا می‌باشد. در این آزمایش و در هر مرحله هوای آزاد فیلتر شده به عنوان گاز پاک کننده حسگرها به کار برده می‌شد. برای اشباع شدن هرچه بیشتر محفظه توسط مواد فرار نمونه زعفران، حداقل حجم یعنی ۴۰۰ میلی لیتر برای آزمایش-های کیفیت‌سنجی زعفران در نظر گرفته شد. زمان قرار دادن نمونه در محفظه حسگرها باید با توجه به نوع ماده مورد آزمایش تعیین شود. محفظه از جنس پلی‌اتیلن غیر واکنشی انتخاب و بر روی حسگرها نصب شد.

1- Odor Pattern



شکل (۳). سامانه بینی الکترونیک الف) نمونه زعفران قرار داده شده در محفظه حسگرها، ب) مجموعه حسگرها و ج) نمای کلی

۲-۳- دریافت و ذخیره داده‌های حسگرهای گازی

برای ارزیابی قدرت پاسخ حسگرهای گازی، یک گرم زعفران از ۱۱ نمونه مختلف زعفران ایرانی در نظر گرفته شد. این نمونه‌ها دارای قدرت بویایی متفاوتی بودند (از کم تا زیاد) که از بین ۳۳ نمونه مختلف با استفاده از روش استاندارد ISO 3632 کیفیت‌سنجی و انتخاب شدند [۱۹]. درون محفظه از دو مسیر گردش هوا به دو منظور: الف) پاکسازی محفظه حسگرها با استفاده از هوای تازه قبل از شروع زمان داده برداری و رساندن سطح پاسخ حسگرها به اندازه مبنا ($X_s(0)$) و ب) گردش هوا درون محفظه حسگرها در زمان داده‌برداری برای یکنواخت کردن هوای داخل محفظه بکار گرفته شد. مراحل کار شامل دو مرحله الف) پاکسازی حسگرها و ب) داده‌برداری پس از رسیدن پاسخ حسگرها به حالت پایدار است.

۲-۴- پردازش سیگنال حسگرهای گازی

پردازش در دو مرحله پیش پردازش و استخراج ویژگی‌های داده‌های حسگرهای گازی انجام شد.

- **پیش پردازش سیگنال حسگرها**

داده‌های بدست آمده از حسگرهای گازی معمولا داری نوسانات یا نوفه[1] است. پیش پردازش به معنی آماده‌سازی پاسخ حسگرها برای تجزیه و تحلیل‌های بعدی از جمله استخراج ویژگی‌های سیگنال می‌باشد. بنابراین به منظور بهبود و بهینه‌سازی داده‌های دریافتی از حسگرها، مرحله پیش پردازش داده‌ها قبل از مرحله تشخیص الگو انجام می‌شود. روش‌های مرسوم پیش پردازش داده‌های حسگرهای گازی عبارتند از روش‌های تفاضلی[2]، نسبی[3] و کسری[4] (جدول ۳) [۲۰]. در این آزمایش و با توجه به پیشینه پژوهش روش کسری برای پیش پردازش (نرمال کردن) سیگنال‌های خروجی حسگرها به کار گرفته شد.

جدول (۳). روش‌های نرمال کردن سیگنال حسگرهای گازی

ردیف	روش	فرمول
۱	تفاضلی	$y_s(t) = X_s(t) - X_s(0)$
۲	نسبی	$y_s(t) = \frac{X_s(t)}{X_s(0)}$

2- Noise
1- Differential
2- Relative

3- Fractional

$y_s(t) = \frac{X_s(t) - X_s(0)}{X_s(0)}$	کسری	۳

y_s سیگنال اصلاح شده، $X_s(t)$ سیگنال خروجی حسگر و ناشی از وجود مواد فرار VOC و $X_s(0)$ سیگنال پایه[5] حسگرها می‌باشد. در نهایت بیشینه پاسخ هر حسگر به عنوان ویژگی بویایی آن حسگر در پاسخ به نمونه زعفران انتخاب شد. بعد از این مرحله، از تابع هموار ساز[6] برای یکنواخت کردن خروجی حسگرها استفاده شد.

- استخراج ویژگی‌ها

بیشینه پاسخ هر حسگر در زمان پایداری پاسخ آن‌ها به عنوان ویژگی بویایی از هر حسگر در نظر گرفته شد، بدین معنی که با توجه به استفاده از ۱۰ عدد حسگر گازی، ۱۰ ویژگی بویایی برای هر نمونه زعفران استخراج گردید. برای هر نمونه زعفران ۱۰ داده پی در پی از حسگرهای گازی (زمان ۳۵۱ تا ۳۶۰ ثانیه) و در سه تکرار دریافت و میانگین آنها به عنوان پایگاه داده بویایی نمونه‌های زعفران (۱۱۰×۱۰) ذخیره شد.

۲-۵- آنالیز داده‌ها و تعیین قدرت پاسخ حسگرها

- تحلیل مولفه‌های اصلی[7] (PCA)

این روش یک تبدیل خطی متعامد در فضای برداری است، که برای خوشه‌بندی[8] و همچنین کاهش ابعاد[9] مجموعه داده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این تکنیک داده‌ها را به دستگاه مختصات جدیدی انتقال می‌دهد به طوری که بزرگترین واریانس داده‌ها (PC1) بر روی نخستین محور مختصات، دومین بزرگترین واریانس (PC2) بر روی دومین محور مختصات قرار می‌گیرد و همین طور برای بقیه واریانس‌ها (شکل ۴). نخستین مولفه اصلی استخراج شده یا PC1، بیشترین مقدار پراکندگی داده‌ها را در کل مجموعه در بر می‌گیرد. دومین مولفه استخراج شده یا PC2 بیشترین واریانس داده‌هایی که توسط مولفه اول محاسبه نشده است را در نظر می‌گیرد [۲۱]. با این روش ابتدا خوشه‌بندی غیر مخرب نمونه‌ها در مختصات جدید انجام گرفت و سپس با این تحلیل قدرت تبعیض حسگرها بررسی و موثرترین آنها برای ساخت بینی الکترونیک انجام شد.

- آنالیز خوشه‌بندی سلسله مراتبی[10] (HCA)

آنالیز خوشه‌بندی سلسله مراتبی یا HCA، یک روش شناسایی الگوی نظارت نشده به منظور تخصیص نمونه‌ها به گروه‌های متمرکز یا خوشه‌ها بدون در دست داشتن اطلاعات عضویت و تعداد خوشه‌ها و بر اساس شباهت‌های آنها با اعضای خوشه‌ای که به آن اختصاص می‌یابند، می‌باشد [۲۲]. ساختار سلسله مراتبی به دو روش پایین–بالا یا جزء به کل[11] و بالا-پایین یا کل به جزء[12] قابل انجام است. در روش پایین-بالا هر نمونه به عنوان یک خوشه در نظر گرفته می‌شود و خوشه‌های دوتایی به‌صورت سلسله مراتبی به هم جفت می‌شوند و در نهایت یک خوشه اصلی بوجود می‌آید. در روش بالا-پایین برعکس این روش انجام می‌شود، بدین صورت که تمامی مشاهده‌ها در یک خوشه قرار می‌گیرند و سپس انشعابات به‌صورت بازگشتی و سلسله مراتبی به سمت پایین حرکت می‌کنند. در این پژوهش از روش پایین-بالا و تابع K-means برای خوشه‌بندی نمونه‌های زعفران استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

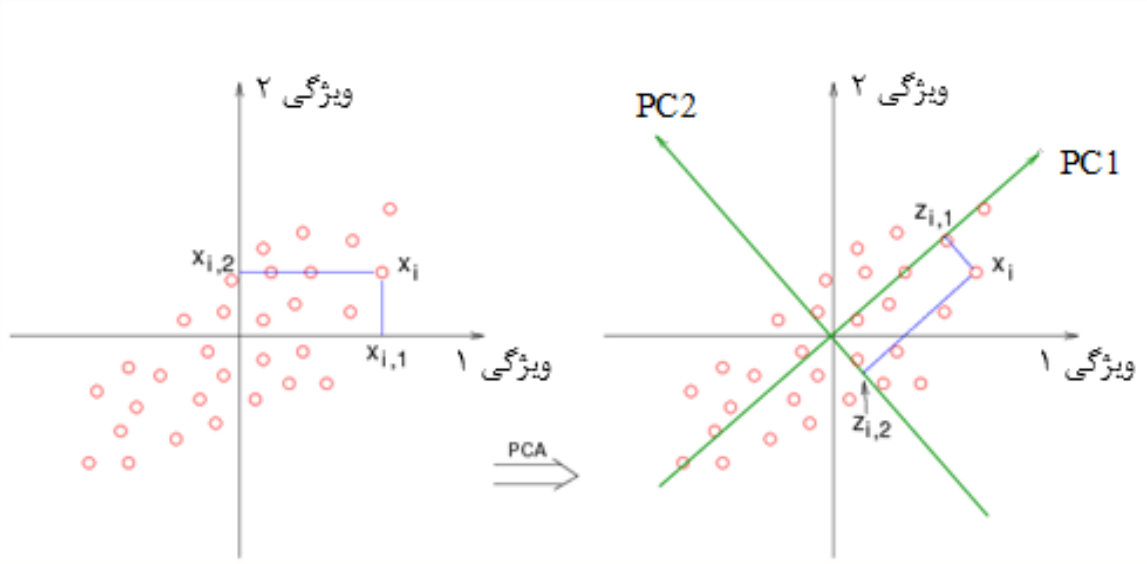
۳-۱- پیش پردازش، هموارسازی و استخراج ویژگی‌های پاسخ حسگرهای گازی

برای انجام آزمایش‌های بویایی‌سنجی نمونه‌های مختلف زعفران به وسیله حسگرهای گازی، زمان قرار گرفتن هر نمونه تا رسیدن پاسخ حسگرها به وضعیت پایدار[13] ۳۵۰ ثانیه و زمان پاک‌سازی حسگرها ۱۰۰ ثانیه بدست آمد. تغییرات گاز فضای نمونه‌ها بوسیله حسگرها سنجیده و به صورت تغییرات ولتاژ به رایانه ارسال و ذخیره گردید. از تابع هموار ساز Smooth با پارامتر شعاعی ۰/۲ برای حذف نوفه و هموار کردن پاسخ حسگرها استفاده شد. شکل (۵) نشان دهنده سیگنال خام و فیلتر شده سه عدد از حسگرها (MQ137، TGS2602 و TGS2620) به یک نمونه زعفران (S1) را نشان می‌دهد. در نهایت ۱۰ پاسخ از هر حسگر (در زمان ۳۵۱ تا ۳۶۰ ثانیه) به عنوان پاسخ به نمونه‌های مختلف زعفران برای انجام مراحل

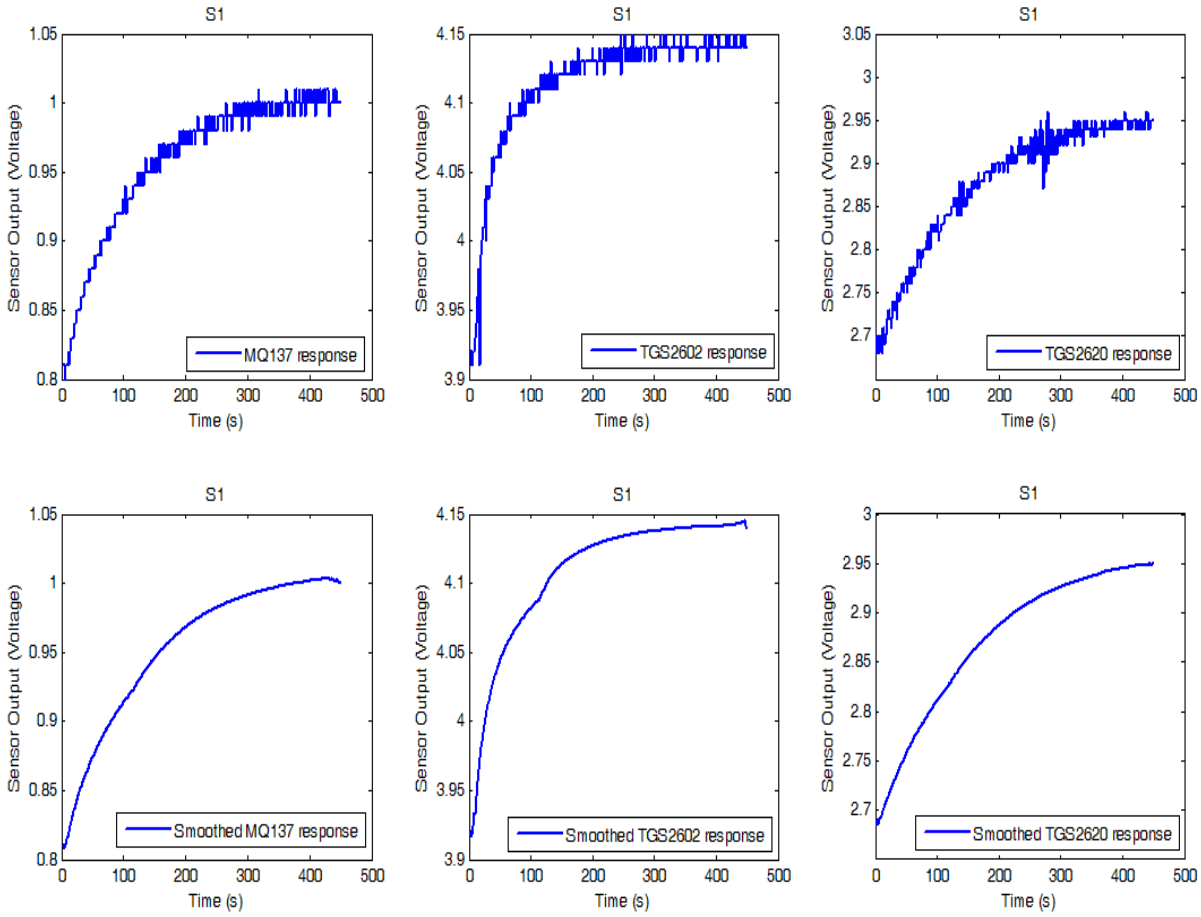
4- Base Line
5- Smooth
7- Principal Component Analysis
7- Clustering
8- Dimensionality reduction

10 -Hierarchical Cluster Analysis
2- Agglomerative (bottom up)
3- Divisive (top-down)
4 - Steady State

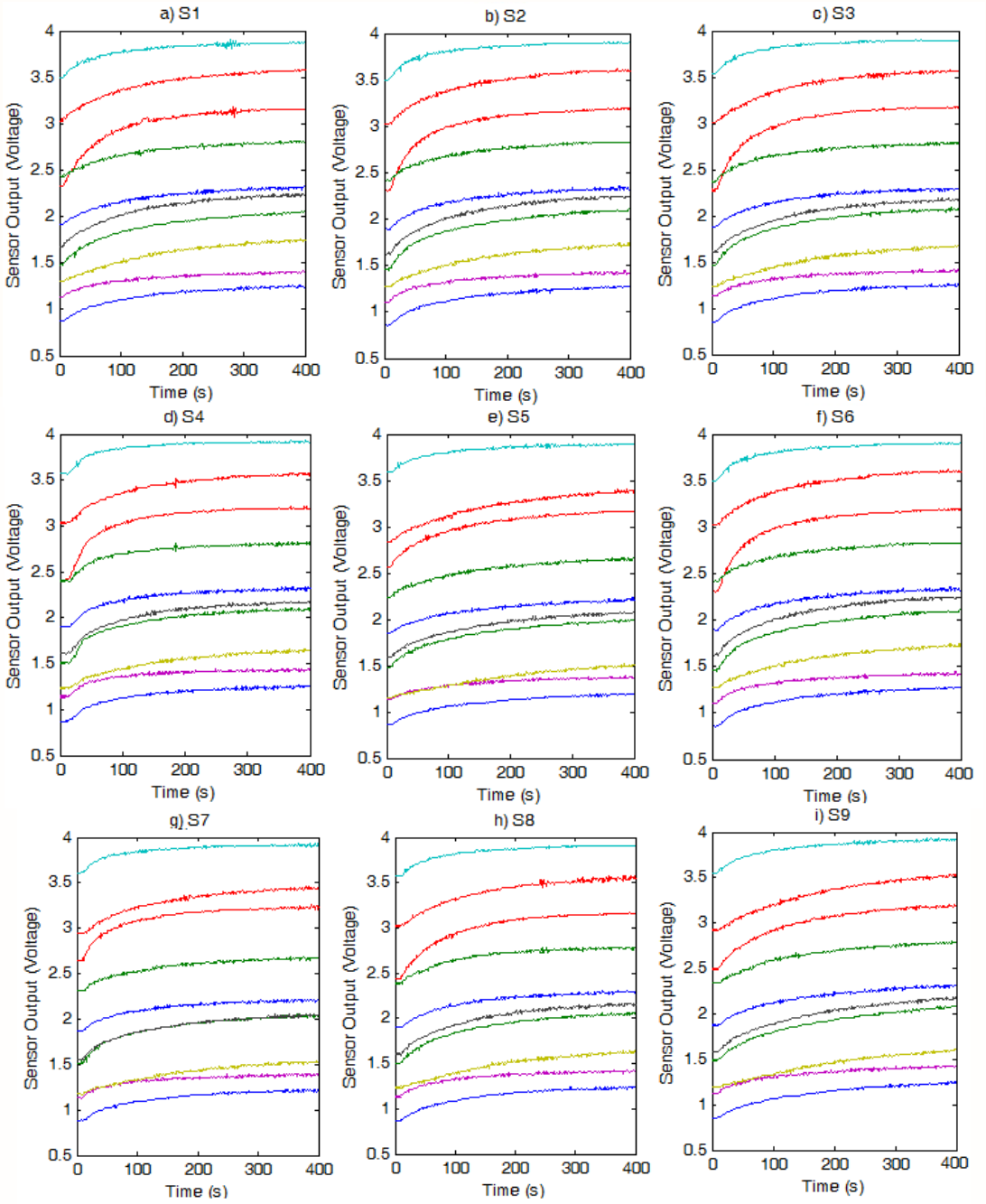
داده‌کاوی ذخیره شد. شکل (۶) پاسخ کلیه حسگرهای گازی
به نمونه‌های مختلف زعفران را نشان می‌دهد.

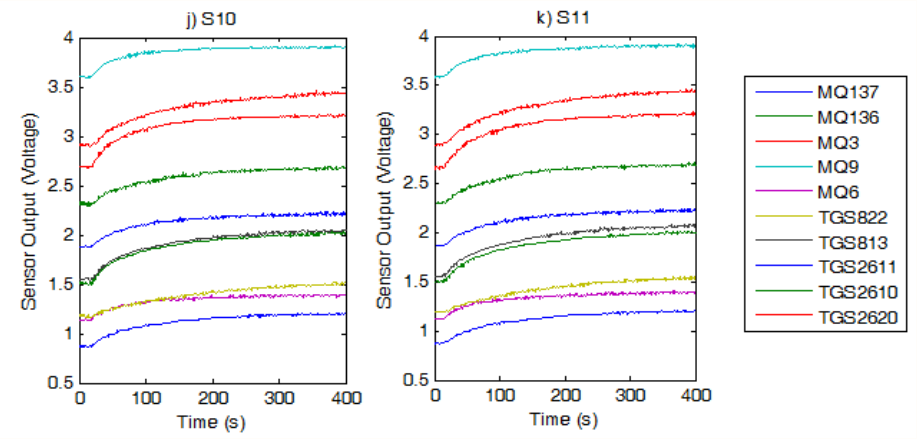


شکل (۴). روش تحلیل مولفه های اصلی (PCA)



شکل (۵). از چپ به راست به ترتیب پاسخ حسگرهای MQ137، TGS2602 و TGS2620 به نمونه S1 (ردیف اول سیگنال‌های خام و ردیف دوم سیگنال‌های هموار شده)





شکل (۶). پاسخ حسگرهای گازی به مواد فرار نمونه‌های مختلف زعفران

۳-۲- نتایج تحلیل PCA

شکل (۷) نمودار امتیازها[1] و نتیجه خوشه‌بندی نمونه‌های زعفران توسط PCA را نشان می‌دهد. این تحلیل نمونه‌های زعفران را در طول دو مولفه اصلی PC1 و PC2 که به ترتیب ۸۹ و ۶ درصد واریانس داده‌ها را در بر می‌گیرند، انتقال داده است. بعضی از نمونه‌های هم‌پوشانی دارند بدین معنی که قدرت بویایی نزدیکی داشته‌اند و بعضی دیگر در مکان‌های مختلفی قرار گرفته‌اند که نشان دهنده قدرت بویایی متفاوت آنها بوده است. شکل (۸) نمودار بارگذاری‌ها[2] تحلیل PCA برای پاسخ حسگرهای گازی را وقتی که در معرض نمونه-های زعفران قرار می‌گیرند نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد هر حسگری که بیشترین تاثیر در خوشه‌بندی نمونه‌های زعفران را داشته است بیشترین مقدار را بر روی محور با بزرگترین PC (یعنی PC1) را دارا است [۲۲]. بدین معنی که موثرترین حسگرها در شناسایی نمونه‌های مختلف زعفران حسگرهای TGS 822 و TGS 813 می‌باشند و حسگرهای MQ 9 و MQ 3 که کمترین مقدار را بر روی محورها دارند حداقل تاثیر و یا تاثیر منفی در طبقه‌بندی نمونه‌های زعفران داشته‌اند. شکل (۹) نمودار امتیازها و شکل (۱۰) نمودار بارگذاری‌ها را زمانی که دو حسگر MQ 9 و MQ 3 حذف شده‌اند نشان می‌دهند. همانطور که در این دو شکل مشخص شده است مقدار PC1 افزایش پیدا کرده و نمونه‌ها بدون تغییر در سه خوشه اصلی جداسازی شده‌اند. نتایج نشان داد با بکارگیری این روش امکان حذف حسگرهای نامناسب یا دارای تاثیر کم وجود دارد. با توجه به قدرت متفاوت پاسخ حسگرهای گازی به کار گرفته شده برای طبقه‌بندی نمونه‌های مختلف زعفران در این سامانه، می‌توان با انتخاب موثرترین حسگرها، حداقل تعداد آنها را به منظور کاهش هزینه‌های تولید یک سامانه بینی الکترونیک، کاهش حجم داده‌های ورودی به الگوریتم‌های طبقه‌بند و در نتیجه افزایش دقت طبقه‌بندی بکار برد. با در دست داشتن این اطلاعات می‌توان در مرحله ساخت آرایه حسگر بینی الکترونیکی مهم‌ترین و موثرترین حسگرها را که حداکثر واکنش به مواد فرار زعفران را دارند، انتخاب کرد. افزون بر این، انتخاب حسگر با قدرت پاسخ مناسب کمک می‌کند که حالت گذرای[3] پاسخ حسگر را به جای حالت پاسخ وضعیت پایدار آن به منظورکاهش زمان پاسخ سامانه در نظر گرفت. از سوی دیگر، در اختیار داشتن مهم-ترین حسگرها می‌تواند نقش مهمی در مرحله پردازش داده-های آنها داشته باشد زیرا گاهی اوقات متغیرهای اضافه در داده‌ها می‌توانند منجر به برخی از مشکلات از جمله بیش آموزش[4] در تجزیه و تحلیل داده‌ها شود. این روش در بسیاری از پژوهش‌های مشابه از جمله کیفیت‌سنجی بویایی غیر مخرب برنج [۲۳]، تشخیص و اندازه‌گیری ترکیبات فرار نان [۲۴] و در ارزیابی کیفیت میوه‌ها [۲۵] استفاده شده و نتایج کاملا مشابهی بدست آمده است.

۳-۳-نتایج خوشه‌بندی به روش HCA

1- Scores Plot
2- Loading Plot

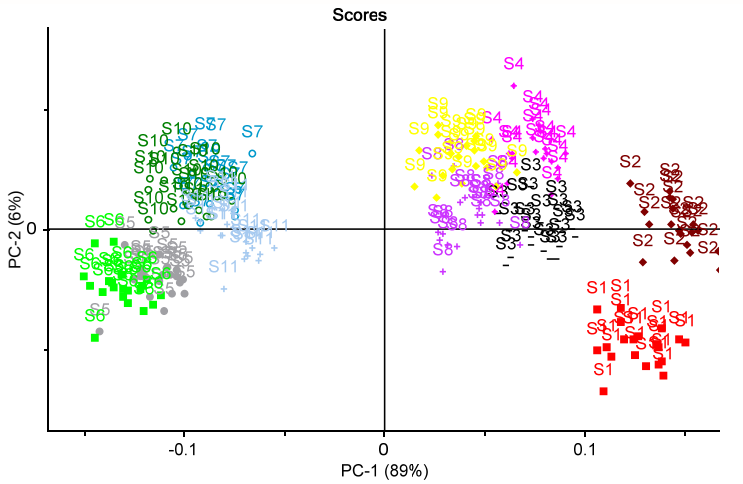
3-Transient State
4- Over Fitting

این تحلیل در مقایسه با تحلیل PCA و به منظور اطمینان خاطر از نتایج آن برای خوشه‌بندی داده‌های بویایی نمونه-های زعفران انجام گرفت. در این تحلیل از الگوریتم خوشه-بندی جزء به کل یا پایین به بالا بهره‌گیری شد. نتایج این تحلیل در شکل (۱۱) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نتایج خوشه‌بندی کاملا منطبق بر روش PCA بدست آمده است و نمونه‌ها ابتدا در دو خوشه اصلی و سپس در سه خوشه جزئی‌تر یعنی خوشه S1 و S2، خوشه S5، S6، S7، S10 و S11 و خوشه S3، S4، S8 و S9 قرار گرفته‌اند. در این خوشه‌بندی و کاملا مشابه با نتایج PCA نمونه‌های S8 و S9، نمونه‌های S7 و S10 و نمونه‌های S5 و S6 در خوشه‌های کوچکتر قرار گرفتند. این روش نیز در مقایسه به سایر روش‌های خوشه‌بندی از جمله PCA برای خوشه‌بندی بویایی نمونه‌های مختلف برنج [۲۶]، ارزیابی کیفیت بویایی گیاهان دارویی مختلف [۲۷ و ۲۸] و همچنین کیفیت‌سنجی گوشت مرغ [۲۹] با موفقیت بکار برده شده است.

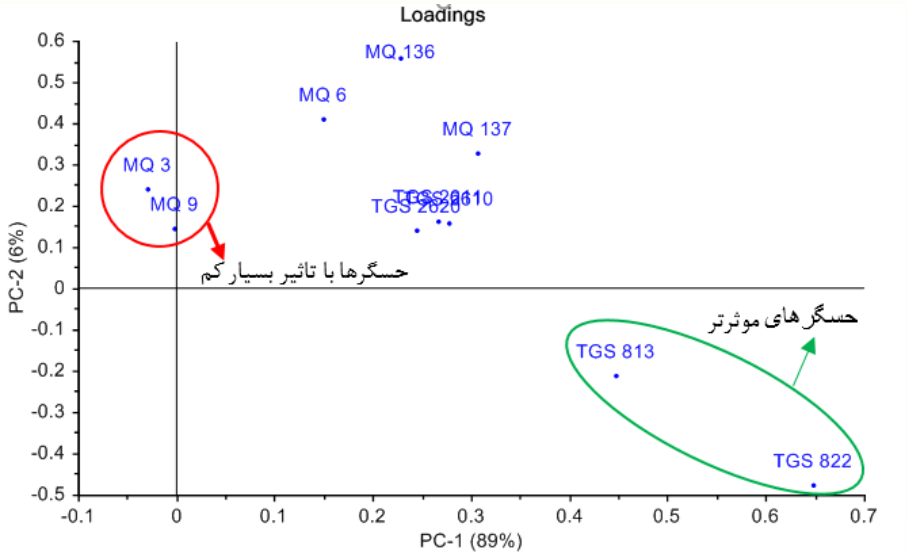
۳-۴- نتایج آزمایش استاندارد ISO3632 به منظور طبقه‌بندی نمونه‌های زعفران و مقایسه با روش غیر مخرب بینی الکترونیک

آزمایش‌های شیمیایی مطابق با روش استاندارد ISO3632 انجام و مقادیر جذب در طول موج ۳۳۰ nm برای اندازه-گیری قدرت بویایی نمونه‌های زعفران اندازه‌گیری و با به کارگیری معادله (۱) نتایج به شرح جدول (۴) بدست آمد.

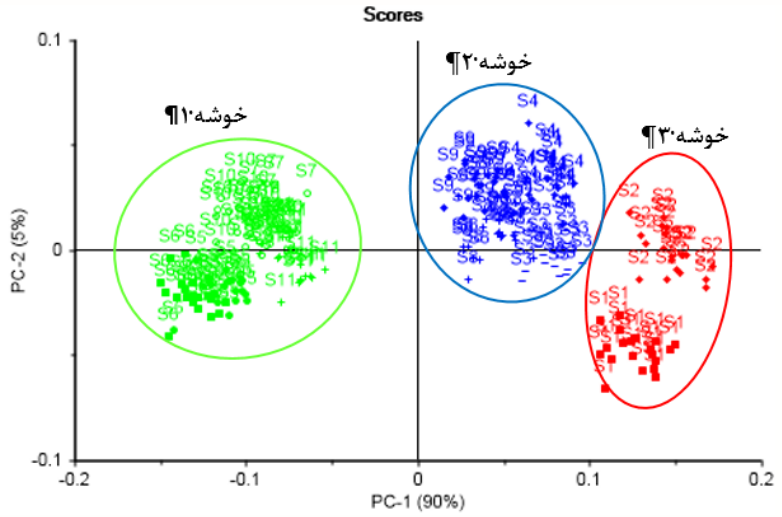
مقادیر $E_{1\,cm}^{1\%}$330 nm به ترتیب به عنوان نتیجه‌ای برای طبقه‌بندی کیفی-بویایی نمونه‌های زعفران در دو طبقه کلی مطابق با استاندارد ($E_{1\,cm}^{1\%}$ کمتر از ۵۰ و بیشتر از ۴۰ به عنوان نمونه‌های داری کیفیت درجه ۲و $E_{1\,cm}^{1\%}$ بیشتر از ۵۰ به عنوان نمونه‌های داری کیفیت درجه ۱) بدست آمد. این نتایج در مقایسه با نتایج طبقه‌بندی بدست آمده با استفاده از داده‌های بویایی‌سنجی بینی الکترونیک و تحلیل‌های PCA و HCA داده‌های حسگرهای گازی نشان می‌دهد که عملکرد حسگرهای گازی نیز نتایج مشابه‌ای داشته و خوشه بندی نمونه‌ها را در سه خوشه اصلی S1، S2 ، S3،S4، S8، S9 و S5، S6، S7، S10، S11 انجام داده است. در مقاسه با قدرت بویایی ($E_{1\,cm}^{1\%}$) بدست آمده با روش مخرب آزمایشگاهی خوشه‌بندی نمونه‌ها و قرار گرفتن آنها در کنار هم در مختصات PC1 و PC2 کاملا منطقی و صحیح انجام شده است و حتی نمونه‌ها با قدرت بویایی بالاتر در روش غیر مخرب در خوشه‌ای جداگانه و دقیقا در سمت مخالف نمونه‌ها با قدرت بویایی کمتر قرار گرفته‌اند. با این نتایج به نظر می‌رسد با افزایش تعداد نمونه‌ها امکان ایجاد یک مدل شبکه‌عصبی مصنوعی به منظور برآورد قدرت بویایی نمونه-های زعفران به روش غیر مخرب وجود دارد. انجام آزمایش به روش مخرب برای صحه‌گذاری بر نتایج حاصل از حسگرهای گازی و کیفیت‌سنجی به روش غیر مخرب بوده است. این نتایج عملکرد صحیح بینی الکترونیک در کیفیت-سنجی بویایی زعفران را تایید می‌کند.



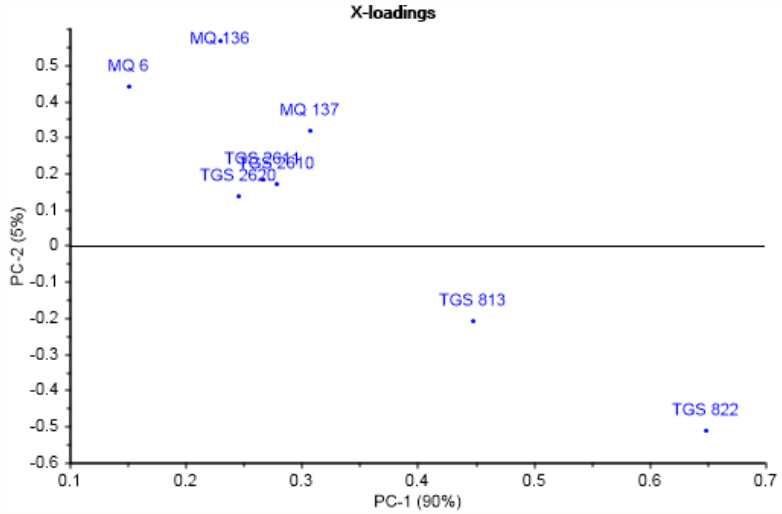
شکل (۷). نمودار امتیازهای تحلیل PCA برای ویژگی‌های بویایی ۱۱ نمونه زعفران و خوشه‌بندی آنها



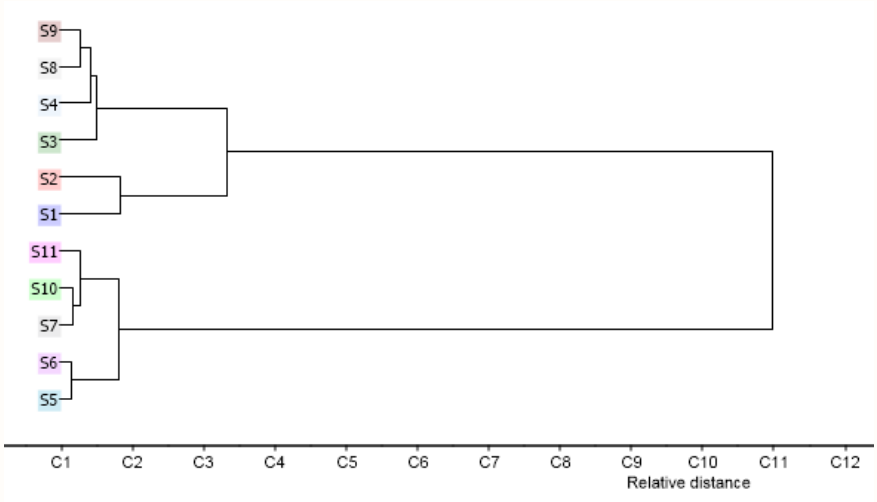
شکل (۸). مشارکت نسبی حسگرهای گازی در خوشه‌بندی نمونه‌های مختلف زعفران



شکل (۹). نمودار امتیازهای تحلیل PCA برای ویژگی‌های بویایی ۱۱ نمونه زعفران و خوشه‌بندی آنها زمانی‌که دو حسگر زائد MQ 9 و MQ 3 حذف شده‌اند



شکل (۱۰). مشارکت نسبی حسگرهای گازی در خوشه‌بندی نمونه‌های مختلف زعفران (حسگرهای MQ 9 و MQ 3 حذف شده‌اند)



شکل (۱۱). خوشه‌بندی نمونه‌های زعفران به روش HCA

جدول (۴). نتایج تعیین مقادیر قدرت بویایی ۱۱ نمونه زعفران به روش استاندارد ISO3632 (روش مخرب) و مقایسه با روش غیر مخرب بینی الکترونیک

نمونه	میانگین جذب (۳۳۰ nm)	سافرانال (mg/g.db)	$E_{1\,cm}^{1\%}$	درجه کیفی بر مبنای روش مخرب ISO3632	کیفیت‌سنجی بر مبنای روش غیر مخرب بینی الکترونیک
S1	۰/۲۰۸۰	۱۶/۹۰۱۳	۴۳/۴۸	۲	خوشه ۳
S2	۰/۲۴۱۰	۱۹/۰۷۲۴	۴۹/۳۹۸	۲	خوشه ۳
S3	۰/۲۶۳۷	۲۰/۵۶۵۸	۵۳/۱۸۶۸	۱	خوشه ۲
S4	۰/۲۴۱۸	۱۹/۱۲۵۰	۵۱/۷۱۳۰	۱	خوشه ۲
S5	۰/۲۷۹۵	۲۱/۶۰۵۳	۵۹/۵۶۹۱	۱	خوشه ۱
S6	۰/۲۴۶۰	۱۹/۴۰۰۷	۵۷/۳۸۱۱	۱	خوشه ۱
S7	۰/۲۴۲۹	۱۹/۱۹۷۴	۵۶/۶۹۸۵	۱	خوشه ۱
S8	۰/۲۴۷۷	۱۹/۵۱۳۲	۵۳/۰۹۶۳	۱	خوشه ۲
S9	۰/۲۱۵۰	۱۷/۳۶۱۸	۵۱/۲۵۲۵	۱	خوشه ۲
S10	۰/۲۷۳۰	۲۱/۱۷۷۶	۵۸/۲۱۹۲	۱	خوشه ۱
S11	۰/۲۵	۱۹/۶۶۴۵	۵۶/۴۶۶۲	۱	خوشه ۱

۴- نتیجه گیری

این مطالعه به منظور بهینه‌سازی یک سامانه بینی الکترونیک برای تعیین کیفیت و طبقه‌بندی انواع مختلف زعفران بر اساس قدرت بویایی آنها (مطابق با استاندارد ISO 3632) انجام شد. با توجه به امکان استفاده از انواع مختلف حسگرهای گازی MOS در تعیین کیفیت گیاهان دارویی با مواد روغنی فرار، تصمیم گرفته شد که قدرت پاسخ انواع مختلف این حسگرها به مواد فرار زعفران بررسی شود. به همین منظور ۱۰ عدد از حسگرهای گازی حساس به مواد فرار روغنی تهیه و در یک سامانه بینی الکترونیک نصب گردید. پس از انجام آزمون‌های بویایی‌سنجی غیر مخرب، سیگنال‌های دریافتی از حسگرها با استفاده از روش‌های خوشه‌بند بدون ناظر PCA و HCA پردازش و مناسب‌ترین حسگرها (۸ عدد) انتخاب و حسگرهای زائد (۲ عدد) حذف شدند. این روش داده‌کاوی در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده برای تعیین مناسب‌ترین حسگرها استفاده شده است. در این پژوهش نتایج حاصل از بویایی سنجی توسط حسگرهای گازی کاملا منطبق با نتایج آزمون مخرب آزمایشگاهی حاصل شد. بر اساس نتایج بدست آمده می‌توان بیان کرد آگاهی از قدرت تمایز آرایه حسگر می‌تواند به

تصمیم‌گیری دقیق برای انتخاب مناسب‌ترین حسگرها به منظور کاهش هزینه‌های تولید تعداد انبوه دستگاه بینی الکترونیک و افزایش سرعت پردازش برای طبقه‌بندی کیفی بویای- مبنا انواع مختلف گیاهان دارویی دارای مواد فرار روغنی کمک کند. در پژوهش‌های آینده این دستگاه به منظور برآورد قدرت بویایی نمونه‌های مختلف گیاهان دارویی و کیفیت‌سنجی بویایی آنها در مقایسه با روش‌های استاندارد آزمایشگاهی و مخرب استفاده خواهد شد.

۵- سپاسگزاری

این مقاله از گزارش طرح پژوهشی به شماره: ۰۵-۱۴۰۰-۰۲ و با حمایت دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شده است. نویسنده مقاله کمال تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های معنوی و مالی انجام شده اعلام می‌نماید.

۶- منابع

[1] Cullere, L., San-Juan, F., Cacho, J. Characterization of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography–olfactometry: Quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds. Food Chemistry, Vol 127, pp.1866–1871, 2011.

[2] Sereshti, H., Heidari, R., Samadi, S. Determination of volatile components of saffron by optimized ultrasound-assisted extraction in tandem with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. Food Chemistry, Vol 143, pp. 499–505, 2014.

[3] Amanpour, A., Sonmezdag, A.S., Kelebek, H., Selli, S. GC–MS–olfactometric characterization of the most aroma-active components in a representative aromatic extract from Iranian saffron (*Crocus sativus* L.). Food Chemistry, Vol 182, pp. 251–256, 2015.

[4] Farang, M.A., Hegazi, N., Dokhalahy, E., Khattab, A.R. Chemometrics based GC-MS aroma profiling for revealing freshness, origin and roasting indices in saffron spice and its adulteration. Food Chemistry, Vol 331, No 30, 127358, 2020.

[5] Maggi, L., Sanchez, A.M., Carmona, M., Charalabos, DK., Anastasaki, E., Tarantilis, P., Polissiou, M., Alonso, G.L. Rapid determination of safranal in the quality control of saffron spice (*Crocus sativus L.*). Food Chemistry, Vol 127, pp. 369–373, 2011a.

[6] Jouki, M., Khazaei, N., Tavakolipour, H., Rajabifar, S., MotamediSedeh S., Kalbasi, A. Determination of Chemical Characteristics of Saffron in Different Area of Iran. Current Research Journal of Biological Sciences, Vol 4, No 1, pp. 71-74, 2012.

[7] Cossignani, L., Urbani, E., Simonetti, M.S., Maurizi, A., Chiesi, C., Blasi, F. Characterisation of secondary metabolites in saffron from central Italy (Cascia, Umbria). Food Chemistry, Vol 143, pp. 446-451, 2014.

[8] Biancolillo, A., Foschi, M., D'Archivio, A.A. Geographical Classification of Italian Saffron (*Crocus sativus* L.) by Multi-Block Treatments of UV-Vis and IR Spectroscopic Data. Molecules, Vol 25, No 10, 2332, 2020.

[9] M. Ghasemi-Varnamkhasti, S.S. Mohtasebi, M. Siadat, S. Balasubramanian, Meat quality assessment by the electronic nose (machine olfaction technology). Sensors, Vol 9, pp. 6058–6083, 2009.

[10] H. Zhou, D. Luo, H. Gholam Hosseini, Z. Li, J. He, Identification of Chinese Herbal Medicines with Electronic Nose Technology: Applications and Challenges. Sensors, Vol 17, 1073, 2017.

[11] A. Golchin, H. Zakidizaji, M. Mahmoodi Surestani, M.E. Khorasani Fardevani M.E, The electronic nose technique for nondestructive clustering of basil as a medicinal plant. Nondestructive Testing Technology, Vol 2, No 4, pp. 54-60, 2019.

[12] G. Guclu, D. Keser, H. Kelebek, M. Keskin, Y.E. Sekerli, Y. Soysal, S. Selli, Impact of production and drying methods on the volatile and phenolic characteristics of fresh and powdered sweet red peppers. Food Chemistry, Vol 338, 128129, 2020.

[13] H. Ni, Q.X. Jiang, T. Zhang, G.L. Huang, LJ. Li, F. Chen, Characterization of the aroma of an instant white tea dried by freeze-drying. Molecules, Vol 25, No 16, 3628, 2020.

[14] M.H Maimunah, B. Agustian, B, Deep Neural Network Method to Classify Empon-Empon Herb Based on E-Nose. Fifth International Conference on Informatics and Computing (ICIC), 1-4, 2020.

[15] M. Rasekh, H. Karami, A. Dan Wilson, M. Gancarz, Classification and Identification of Essential Oils from Herbs and Fruits Based on a MOS Electronic-Nose Technology. Chemosensors, Vol 9, No 142, pp. 24-37, 2021.

[16] S. Kiani, S. Minaei, M. Ghasemi-Varnamkhasti, Application of electronic nose systems for assessing the quality of medicinal and aromatic plant products: A review. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, Vol 3, pp.1-9, 2016.

[17] M. Lage, C.L. Cantrell, Quantification of saffron (Crocus sativus L.) metabolites crocins, picrocrocin, and safranal for quality determination of the spice grown under different environmental Moroccan conditions. Scientia Horticulture, Vol 121, pp. 366–373, 2011.

[18] M. Carmona, J. Martínez, A. Zalacain, M.L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, G.L. Alonso, Analysis of saffron volatile fraction by TD-GC–MS and e-nose. European Food Research and Technology, Vol 223, pp. 96–101, 2006.

[19] M. Ghasemi-Varnamkhasti, S.S. Mohtasebi, M. Siadat, S.H. Razavi, H. Ahmadi, A. Dicko, Discriminatory power assessment of the sensor array of an electronic nose system for the detection of nonalcoholic beer aging, Czech J. Food Sci, Vol 30, No 3, pp. 230-236, 2012.

[20] ISO 3632-1, 2011. Saffron (Crocus sativus L.): Specifications (2003 revised 2011). Switzerland: Geneva, International Standards Organization.

[21] S.M. Scott, D. James, Z. Ali, Data analysis for electronic nose systems. Microchim Acta, Vol 156, pp. 183–207, 2007.

[22] R. Gutierrez-Osuna, Pattern Analysis for Machine Olfaction: A Review. IEEE Sensors Journal, Vol2, No 3, pp.189-202, 2002.

[23] Rahimzadeh, H., Sadeghi, m., Mireei, S.A., Ghasemi-Varnamkhasti, M. Unsupervised modeling of rice aroma change during aging based on the electronic nose coupled

with bio-inspired algorithms. Biosystems Engineering, Vol 216, pp. 132-146, 2020.
[24] Gancarz, M., Malaga-Toboła, U., Oniszczuk, A., Tabor, S., Oniszczuk, T., Gawrysiak-Witulska, M., Rusinek, R. Detection and measurement of aroma compounds with the electronic nose and a novel method for MOS sensor signal analysis during the wheat bread-making process. Food and Bioproducts Processing, Vol 127, pp. 90–98, 2021.
[25] Chen, L-Y., Wu, C-C., Chou, T-I., Chiu, S-W., Tang, K-T. Development of a Dual MOS Electronic Nose/Camera System for Improving Fruit Ripeness Classification. Sensors, Vol 18, No 10, 3256, 2018.
[26] Feng, T., Zhuang, H., Ye, R., Jin, Z., Xu, X., Xie, Z. Analysis of volatile compounds of Mesona Blumes gum/rice extrudates via GC–MS and electronic nose. Sensors and Actuators B, Vol 160, pp. 964–973, 2011.
[27] Lin, H., Yan, Y., Zhao, T., Peng, L., Zou, H., Li, J. Rapid discrimination of apiaceae plants by electronic nose coupled with multivariate statistical analyses. J. Pharm. Biomed. Anal, Vol 84, pp. 1–4, 2013.
[28] Lin, H., Zhao, T., Zou, H.Q., Peng, L., Jia-Hui, L.I., Ren, Z.Y. Study on identification to the different origin of cultivated and wild Oxybaphus Himalaicus Edgew. by electronic nose. Chin. J. Tradit. Chin. Med. Pharm, Vol 29, pp.1834–1837, 2014.
[29] Kim, S.-Y., Li, J., Lim, N.-R., Kang, B.-S., Park, H.-J. Prediction of warmed-over flavor development in cooked chicken by the colorimetric sensor array. Food Chemistry, Vol 211, pp. 440-447, 2016.