

Detection of Acetamiprid Residue in Sour Cherry in Different Degrees of Maturity Using an Electronic Nose

N. Aghili nategh^{1*}, A. Anvar² and M. Jafar Dalvand³

1. Department of Agricultural Machinery Engineering, Sonqor Agriculture Faculty, Razi University, Kermanshah, Iran.
2. MSc Graduated in Food Science and Technology, Agricultural Science and Natural Resources University of Khuzestan, Iran. Postal
3. PhD Graduated in Agricultural Machinery Engineering, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran, Karaj, Iran.

Received: 31 March 2020

Accepted: 13 August 2020

Abstract

Introduction: Sour cherry fruit (*Prunus Cerasus*) is one of the most desirable fruit for the consumer due to its precocity and great quality. Pesticides are considered a basic ingredient of modern agriculture and have been widely applied to protect agricultural products against detrimental pests, to ameliorate their quality, and increase product efficiency. The evaluation of pesticide residues in fruits has become too much required provisions for consumers, producers, and authorities for fruit quality control. Nowadays, monitoring programs for pesticides in food are carried out worldwide to guarantee consumer health and better management of agricultural resources, and to prohibit economic losses, Acetamiprid is the most important pesticides of sour cherry. A possible tactic for defining the pesticide residues is sensing the aromatic volatiles released by fruit using e-nose. The e-nose (Electronic nose) is one of the best non-destructive methods which have shown to be well superseded the conventional methods in food odor detection.

Materials and Methods: To detect the Acetamiprid residue in sour cherry, the e-nose machine was designed and fabricated. The e-nose is mainly composed of data acquisition card (USB self-designed), sensor array, three two-way valves normally closed, vacuum pump, air filter (active carbon), GUI (LabVIEW 2014), power supply, laptop, and sample chamber. The main stages of electronic nose work consist of three phases: 1- baseline 2- injection of sample odor into the sensor chamber 3- clearing the sensor array. The fractional method was employed in this research for the baseline correction. Acetamiprid pesticide sprayed at 1 Liter per 1000 liters of water on cherry trees before pre-bloom in the growth stage. This is a critical time for management of pests. Organic and inorganic healthy samples were collected from multiple sprayed and non-sprayed cherry trees and divided into four ripeness grades (RG1 = totally ripe, RG2 = close to ripeness, RG3 = intermediate to ripeness and RG4= unripe), according to the criteria used by expert growers (based on physical size and appearance as well as estimated maturity stages) during June 2019. One uncontrolled (PCA) in addition to one controlled (LDA) pattern recognition model were used to classify fruit samples.

Results and Discussion: Organic and inorganic sour cherries have different response patterns. This indicates that their aromatic compounds are different. Generally, in organic sour cherry MQ3 sensor and in inorganic sweet cherry TGS2602 sensor had the highest response and role in detecting organic and inorganic sour cherries. PCA analysis described 89% to 96% of the



variance in the diagnosis of organic and inorganic sour cherries. The value of variance in the first and second principal components changed from 63% to 91% and 17% to 26%, respectively. Organic and inorganic sour cherries in RG1, RG2, RG3, and RG4 were significantly discriminated.

To check the association between each sensor and the Acetamipride diagnosis, the loading plot was used. In all of RGs, TGS2620, TGS2610, MQ9, and TGS2611 have lowest response and sensors MQ3, TGS813, TGS2602, and TGS826 showed the highest contribution in detection Acetamipride residue in sour cherries. To detect ripeness grades of inorganic sour cherries, the amount of variance in the first and second principal components was 81% and 10%, respectively. Moreover, RG1, RG2, RG3, and RG4 overlapped. For organic sour cherry variance between samples, PC1 and PC2 described as 63% and 26%, respectively while RG2 and RG3 overlapped. Also, TGS2610, TGS2611, and TGS2620 have lowest response compared to other sensors in detecting RGs in organic and inorganic sour cherry. LDA could specify Acetamipride in sour cherry very well. The accuracy of LDA analysis for residual detection of Acetamipride at 4 degrees of maturity was 83.3-100%. LDA could specify RGs of inorganic sour cherry well while RG2, RG3, RG3, and RG4 have little overlap. The accuracy of the analysis was 95.83%. For organic sour cherry, LDA could distinguish RGs well while RG3 and RG4 have little overlap. The accuracy of the analysis was 97.2%

Conclusion: Both methods can detect Acetamipride, but LDA with correct classification percentage of 83.3-100% is the best method. According to the study, it can be expressed that the e-nose is a suitable instrument for detecting Acetamipride residue in sour cherry and can be used with less time and cost to determine the appropriate harvest time.

Key words: *Organic, inorganic, sour cherry, electronic nose, PCA, LDA*

تشخیص باقی مانده سم استامی پراید در آلبالو در درجات مختلف رسیدگی به کمک بینی الکترونیک

ناهید عقیلی ناطق^{۱*}، عادیه انور^۲ و محمد جعفر دالوند^۳

۱- استادیار گروه ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی سنقر، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه خوزستان، ایران

۳- دانش آموخته دکتری ماشین‌های کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۲ پذیرش نهایی: ۱۳۹۹/۰۵/۲۳	
کلمات کلیدی: آلبالو، سمی، غیر سمی، ماشین بویایی، تحلیل تفکیک خطی، تجزیه مؤلفه‌های اصلی	
* عهده دار مکاتبات Email: n.aghili@razi.ac.ir	
مقدمه	
آلبالو با نام علمی <i>Prunus cerasus</i> متعلق به خانواده Rosaceae، گونه <i>Prunus</i> و جنس <i>Cerasus</i> می‌باشد. تصور می‌شود که منشاء آن یک هیبرید طبیعی بین <i>Prunus fruticosa</i> و <i>Prunus avium</i> در شرق اروپا یا فلات ایران جایی که این دو گونه در تماس	سموم دفع آفات جزء اساسی، کشاورزی مدرن محسوب می‌شوند و نقش مهمی در محافظت از محصولات کشاورزی دارند. ارزیابی بقایای سموم در میوه برای کنترل کیفیت آن تبدیل به پارامتر کلیدی برای مصرف کنندگان، تولید کنندگان و مسئولان گردیده است. مهمترین سم آلبالو استامی پراید می‌باشد. یک روش احتمالی برای تعیین بقایای سموم، استشمام ترکیبات معطر موجود در میوه با استفاده از بینی الکترونیکی است. بدین منظور دستگاه بینی الکترونیکی طراحی و ساخته شد. نمونه‌های سالم سمی و غیرسمی از درختان آلبالوی سم پاشی شده و نشده جمع‌آوری و طبق چهار درجه رسیدگی (RG1 = کاملاً رسیده، RG2 = نزدیک به رسیدگی، RG3 = متوسط رسیده و RG4 = نارس) توسط کارشناسان خبره (براساس اندازه، ویژگی‌های ظاهر و همچنین تخمین مراحل رسیدگی) طبقه‌بندی شدند. تجزیه و تحلیل اجزای اصلی (PCA) و تجزیه و تحلیل تفکیک خطی (LDA) برای تشخیص الگوی آرایه سنسورها استفاده شدند. بطور کلی در آلبالوی سمی حسگر MQ3 و در آلبالوی غیرسمی حسگر TGS2602 بیشترین شدت پاسخ و نقش را در تشخیص سمی و غیرسمی بودن آلبالو داشتند. تجزیه و تحلیل PCA ۸۹٪ تا ۹۶٪ واریانس داده‌ها را در تشخیص آلبالوی سمی و غیرسمی توصیف نمود. دقت تجزیه و تحلیل LDA برای تشخیص باقی مانده سم استامی پراید در ۴ درجه رسیدگی مختلف آلبالوی سمی و غیر سمی ۸۳/۳-۱۰۰٪ بود.

هستند می‌باشد (۲). بر اساس آمار FAO^۱ (۱۳) در جهان حدود ۱۲۰۰ هزار تن آلبالو تولید می‌شود و سهم ایران ۱۰۴ هزار تن یعنی حدوداً معادل ۱۱/۵ درصد تولید جهانی می‌باشد. آلبالو منبع بسیار خوبی از آنتی‌اکسیدان‌ها، آنتوسیانین

نمونه آلبالو، ۱۰ نوع آفت کش شناسایی گردید که بیشترین سم شناسایی شده، سم استامی پراید بود (۸). استامی پراید از جمله حشره کش‌های نئونیکوتینوئیدی است که روی گیرنده‌های نیکوتینی استیل کولین اثر می‌گذارد، این ترکیب برای کنترل آفات از جمله شته‌ها به کار برده می‌شود (۳). همچنین شناسایی باقیمانده سم استامی پراید در خیار سبز گلخانه ای با روش HPLC-DAD توسط استوان و همکاران^۳ (۳۴) گزارش شد.

سامانه بین‌الکترونیک روشی مؤثر برای اندازه‌گیری غیرمخرب شاخص‌های کیفی مواد غذایی می‌باشد که دلایل اصلی آن سرعت بالا، هزینه کم و قابل اطمینان بودن حسگرها می‌باشد. علاوه بر این یک بین‌الکترونیک آموزش داده شده به افراد خبره نیاز ندارد و می‌تواند نتایج را در مدت زمان کوتاهی به دست آورد (۳۷). بین‌الکترونیک حاوی انواع مختلفی از سنسورهای گازی است که در برخورد با مولکول‌های بو سیگنال‌های الکترونیکی تولید می‌کند (۲۶). بین‌الکترونیک به عنوان ابزاری ارزان، سریع، دقیق و آسان در سال‌های اخیر کاربردهای فراوانی از کنترل فرآیندهای محیطی (۲۲) تا کاربردهای پزشکی (۲۹) پیدا کرده است. از سال ۱۹۹۳ تاکنون بیش از ۱۲۰۰۰ تحقیق مختلف در زمینه بین‌الکترونیک انتشار یافته است که بیشترین تحقیقات (بیش از ۵۰۰۰ مقاله) در زمینه محصولات مختلف کشاورزی و غذایی از قبیل میوه‌ها، شیر، گوشت، ماهی، مشروبات الکلی و چای بوده است که این موضوع بیانگر این است که محوریت کاربرد بین‌الکترونیک در زمینه صنایع غذایی بوده است (۵).

مطالعات زیادی در مورد کاربرد تکنیک بین‌الکترونیک (ماشین بویایی) در زمینه صنایع غذایی انجام شده است (۳۶). از جمله کاربردهای ماشین بویایی می‌توان به کنترل کیفیت و طبقه‌بندی محصولات کشاورزی و غذایی مانند موز (۳۷)، سیب (۱۱)، هلو (۴۸)، آناناس (۴۰)، گیلاس (۷)، روغن زیتون (۱۰)، شیر (۲۸)، زعفران (تشخیص تقلب) (۱۹)، تقلب در گلاب (۳۸)، تقلب در عسل (۱۷)،

ها، ترکیبات فنولی و ملاتونین است که به تسکین درد مفاصل، نقرس و التهاب بافت پیوندی کمک می‌کند (۶). سموم دفع آفات جزء اساسی کشاورزی مدرن محسوب می‌شوند و نقش مهمی در محافظت از محصولات کشاورزی دارند (۲۱). از سموم دفع آفات بطور گسترده‌ای برای محافظت از محصولات کشاورزی در برابر آفات مضر، بهبود کیفیت آن‌ها و افزایش بازده محصول استفاده می‌گردد (۳۰). استفاده نادرست و افراطی از سموم باعث ایجاد اثرات نامطلوب بر محیط و سلامت مصرف کنندگان می‌شود (۳۹). میوه‌ها حاوی مقادیر بالایی از باقی مانده سموم در مقایسه با سایر غذاها هستند، زیرا میوه‌ها اغلب به صورت خام یا نیمه فرآوری شده مصرف می‌شوند (۳۲). ارزیابی بقایای سموم دفع آفات در مواد غذایی به منظور کنترل کیفیت آن‌ها به پارامتر کلیدی برای مصرف کنندگان، تولید کنندگان و مسئولان تبدیل شده است (۲۷). بررسی‌های لازم برای اطمینان از کمترین میزان باقی مانده سموم دفع آفات در مواد غذایی از اهمیت بالایی برخوردار است. امروزه برنامه‌های نظارت بر سموم دفع آفات در مواد غذایی در سراسر جهان برای تضمین سلامت مصرف کننده، مدیریت بهتر منابع کشاورزی و جلوگیری از زیان اقتصادی صورت می‌گیرد (۴).

در سال‌های اخیر نگرانی درباره بقایای آفت‌کش‌ها موجب افزایش علاقه به میوه‌های غیر سمی شده است. فدراسیون بین‌المللی جنبش کشاورزی ارگانیک (IFOAM)^۱ و اخیراً وزارت کشاورزی ایالات متحده از طریق برنامه ملی ارگانیک (NOP)^۲ به طور کامل استانداردهای خود را برای تولید محصولات زراعی غیر سمی و تعیین ضوابط برجسب زدن محصولات کشاورزی به عنوان "غیر سمی" اجرا کردند (۲۰).

بر اساس مقادیر ارائه شده باقی مانده سموم دفع آفات توسط آنالیز کروماتوگرافی LC-MS/MS در بررسی ۴۲

1- International Federation of Organic Agriculture Movements
2- National Organic Program

3- Ostovan et al.

یکنواخت و بدون هیچ گونه آسیب جسمی و عاری از عفونت قارچی انتخاب شدند.

قبل از مرحله شکوفه‌دهی، حشره‌کش استامی‌پراید (موسپیلان SP 20) (شرکت آریا شیمی، ایران)، به میزان ۱ لیتر در هر ۱۰۰۰ لیتر آب روی درختان آلبالو پاشیده شد. این مرحله رشد، مرحله بحرانی برای مدیریت آفات است.

نمونه‌های سالم سمی و غیرسمی از درختان آلبالوی سم پاشی شده و نشده جمع‌آوری و طبق چهار درجه رسیدگی (RG1 = کاملاً رسیده، RG2 = نزدیک به رسیدگی، RG3 = متوسط رسیده و RG4 = نارس) توسط کارشناسان خبره (براساس وزن، رنگ، بافت، اندازه و طعم) طبقه‌بندی شدند (شکل ۱).

پس از برداشت، نمونه میوه‌ها در یک جعبه عایق بندی شده حاوی یخ قرار داده شدند و بلافاصله برای آزمایش به آزمایشگاه منتقل شدند. تعداد نمونه‌ها ۹۶ عدد بود که به ازای هر درجه رسیدگی ۱۲ تکرار وجود داشت، که برای انجام هر آزمایش ۱۰ گرم از هر نمونه داخل محفظه نمونه قرار گرفت.

پیاده سازی سامانه ماشین بویایی (بینی الکترونیک)

این سامانه بینی الکترونیک بر اساس حسگرهای نیمه هادی اکسید فلزی (MOS) ساخته شده که تصاویر واقعی و شماتیک این سیستم به همراه اجزا آن در شکل ۲ و ۳ نشان داده شده است. سیستم از محفظه حسگرها، محفظه نمونه، یک میکرو پمپ، سه شیر سولنوئیدی ۲ راهه دو حالته، سیستم جمع‌آوری داده (USB)، منبع تغذیه ۵ و ۱۲ ولتی، فیلتر هوای ورودی (کربن فعال) و رابط گرافیکی (LabVIEW 2014) تشکیل شده است.

انتخاب حسگر مناسب برای این بینی الکترونیک یکی از مهمترین مراحل طراحی این سامانه بود به طوری که با انتخاب مجموعه مناسبی از آن‌ها، می‌توان طیف گسترده ای از ترکیبات فرار نمونه‌ها را شناسایی کرد. بنابراین از ده حسگر (TGS813, TGS2611, TGS2610, TGS2620, MQ135, MQ9, TGS2602,

کیفیت خرمای خشک شده (۲۳) با استفاده از حسگرهای گوناگون گازی اشاره کرد.

در تحقیقی برای طبقه‌بندی شراب‌های برنج با سنین مختلف از سامانه بینی الکترونیک با ۱۲ حسگر استفاده شد، که پس از پردازش اطلاعات و نتایج بدست آمده، بینی الکترونیک به عنوان ابزاری قدرتمند برای شناسایی شراب‌های برنج با سنین مختلف مشخص شده است (۴۳).

کیانی و مینایی (۲۵) در پژوهشی قابلیت کاربرد سامانه‌های ماشین بینایی و ماشین بویایی را به منظور ارزیابی کیفیت و تعیین مقدار مواد مؤثر زعفران از جمله کروسین و سافرانال، مورد مطالعه قرار دادند. اجزای اصلی سامانه ماشین بینایی شامل محفظه و دوربین تصویربرداری و برای ماشین بویایی شامل سامانه دریافت نمونه، حسگرهای گازی و به صورت مشترک برای هر دو، سامانه داده برداری، روش‌های تحلیل داده‌ها و الگوریتم‌های شناسایی و تشخیص الگو بود. با استفاده از الگوریتم‌های شناسایی و تشخیص الگو، داده‌های بدست آمده از پردازش سیگنال هر دو سامانه مورد بررسی با روش‌های داده کاوی قرار گرفتند. برای نمونه‌های شاهد نتایج سامانه ماشین بینایی با نتایج حاصل از آزمایش‌های اسپکتروفوتومتری و نتایج سامانه ماشین بویایی با آزمایشات کروماتوگرافی مقایسه و ارزیابی شد. تاکنون تحقیقی در زمینه تشخیص میزان سم باقی‌مانده در محصولات به کمک بینی الکترونیک انجام نشده است.

هدف این تحقیق امکان سنجی تشخیص باقی‌مانده سم استامی‌پراید در آلبالو در درجات مختلف رسیدگی با استفاده از دستگاه بینی الکترونیک در ترکیب با روش‌های شناسایی الگو، شامل LDA و PCA می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه‌ها

آلبالوی سمی و غیر سمی (*Prunus cerasus*) در خرداد ماه سال ۱۳۹۸ از استان کرمانشاه جمع‌آوری گردید. میوه‌ها جهت تهیه نمونه‌های همگن بر اساس شکل

۵ میلی لیتر عصاره شفاف، ۵ میکرولیتر ۴-متیل-۲-پنتانول به عنوان استاندارد داخلی و ۱ گرم NaCl به یک ویال ۱۵ میلی لیتری اضافه شد. پس از مخلوط کردن، نمونه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در یک صفحه مغناطیسی (Supelco, PC-400) به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. در ادامه فیبر SPME (Supelco) در ۱ سانتی متر بالاتر از عصاره قرار داده شد تا ترکیبات فرار در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه استخراج شود. سپس فیبر SPME در بخش تزریق کروماتوگرافی گازی (GC) در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ دقیقه قرار گرفت. همین روش استخراج برای تجزیه و تحلیل ترکیبات فرار توت (۹) و گیلان (۴۲) استفاده شد.

مشخصات و برنامه دمایی دستگاه GC-MS

از دستگاه (7890A-5975C) GC/MSD متصل به طیف سنج جرمی جهت آنالیز استفاده شد. ستون مورد استفاده به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت لایه ۰/۲۵ میکرومتر از نوع ستون مؤینه HPINNOWAX بود.

دمای ابتدایی آون ۵۰ درجه سانتی گراد و دمای انتهایی ۲۸۰ درجه سانتی گراد در هر دقیقه بود. افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی گراد پس از ۱ دقیقه توقف در این دما، و افزایش تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۳ درجه سانتی گراد در هر دقیقه و توقف در این دما تا ۵ دقیقه انجام شد. دمای آشکارساز و خط انتقال به ترتیب در دمای ۲۳۰ درجه و ۲۸۰ درجه سانتی گراد حفظ شد. از هلیوم به عنوان گاز حامل (سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه) و طیف سنج جرمی با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت (با دامنه m/z ۲۵۰-۴۰) استفاده شد.

پیش پردازش و آماده سازی داده های مستخرج

از سیگنال های بینی الکترونیک

جهت استخراج ویژگی ها ابتدا بایستی پیش پردازش داده ها انجام گیرد. هدف از پیش پردازش داده ها، آشکارسازی سازی پاسخ حسگرها و افزایش دقت در تحلیل الگوهای تشخیص است. تصحیح خط مبنا به منظور افزایش کیفیت

(TGS822, MQ5, MQ3) ساخت چین استفاده گردید (جدول ۱).

مراحل اصلی کار بینی الکترونیک در سه مرحله زمانی ۱- رسیدن به خط مبنا ۲- تزریق بوی نمونه به داخل محفظه سنسورها ۳- پاکسازی محفظه سنسورها تقسیم بندی شده و الگوی پاسخ حسگرها در طول این سه فاز زمانی به صورت تغییر ولتاژ در مقابل زمان ثبت می گردد. در مرحله اول که ۳۰۰ ثانیه طول می کشد هوای فیلتر شده با دبی ۶۰۰۰ سی سی بر دقیقه با عبور از میکرو پمپ خلأئی و شیر سولنوئیدی ۱ وارد محفظه حسگرها می شود و فضای حسگرها را پاکسازی می کند تا تغییرات ولتاژی حسگرها حالت پایدار بگیرد در این مرحله شیر سولنوئیدی ۲ بسته است و شیر سولنوئیدی ۳ باز است تا هوا خارج شود. در مرحله ۲ بوی نمونه از طریق شیر سولنوئیدی ۲ و میکرو پمپ خلأئی با دبی ۶۰۰۰ سی سی بر دقیقه وارد محفظه حسگرها می شود. در طول این مرحله بخاطر افزایش غلظت در محفظه آنها ولتاژ خروجی افزایش پیدا کرده تا جایی که دیگر تغییرات محسوسی در ولتاژ مشاهده نمی شود، این مرحله ۳۰۰ ثانیه طول می کشد، در این مرحله شیرهای سولنوئیدی ۱ و ۳ بسته هستند. در مرحله ۳ شیرهای سولنوئیدی ۱ و ۳ باز شده و هوای فیلتر شده از طریق میکرو پمپ خلأئی وارد محفظه شده و پس از پاکسازی محفظه خارج می گردد و این مرحله نیز ۱۵۰ ثانیه بطول می انجامد. این مراحل برای هر نمونه انجام می گردد.

تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی گازی / طیف سنجی جرمی (GC / MS)

آماده سازی نمونه

۱۰۰ گرم نمونه در دستگاه مخلوط کن (فیلیس، مدل HR2850) برای استخراج ترکیبات فرار و سموم به مدت ۳۰ ثانیه قرار داده شد. نمونه ها در دمای ۴ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت نگهداری شدند و سپس در دمای ۴ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه در $g \times 4000$ سانتریفیوژ شد و در نهایت عصاره شفاف به دست آمد.

پاسخ حسگر $X_s(t)$:

تحلیل داده‌ها

داده‌های پیش پردازش شده به روش‌های تفکیک خطی (LDA) و تجزیه مؤلفه‌های اصلی (PCA) با استفاده از نرم افزار Unscrambler V. 9.7 تحلیل گردیدند.

پاسخ حسگرها به سه روش اختلافی، کسری و نسبی صورت می‌گیرد (۲۴). در حسگرهای نیمه هادی اکسید فلزی روش

کسری برای تصحیح خط مبنا استفاده می‌گردد (۱۶).

$$y_s(t) = \frac{x_s(t) - x_s(0)}{x_s(0)} \quad (1)$$

$y_s(t)$: پاسخ نرمال شده

$x_s(0)$: خط مبنا

Toxic cherries



Non-toxic cherries

RG4

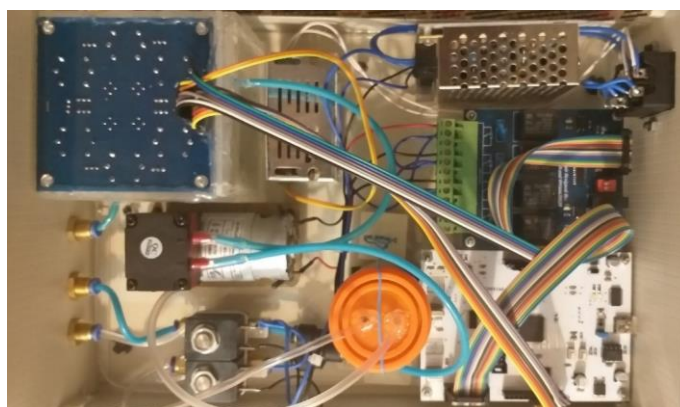
RG3

RG2

RG1

شکل (۱) نمونه‌های آلبالو سمی و غیر سمی

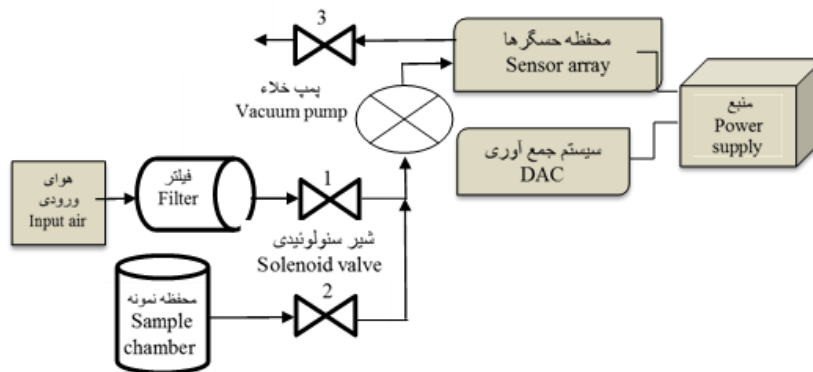
Figure (1). Sample of the acquired toxic and non-toxic cherries



شکل (۲) نمای کلی سامانه بینی الکترونیک هنگام آزمایش

Figure (2) Overview of the electronic nose system during testing

عقیلی ناطق و همکاران تشخیص باقی مانده سم استامی پراید...



شکل (۳) تصویر شماتیک از ارتباط اجزای دستگاه بینی الکترونیک

Figure (3) Schematic image of the relationship between the components of the electronic nose device

جدول (۱) مشخصات حسگرهای انتخاب شده در سیستم بینی الکترونیک

Table (1) Characteristics of the sensors selected in the electronic nose system

شماره حسگر Number of sensor	حسگر Sensor	کاربرد Application
1	MQ3	الکل و بنزن Alcohol and Benzene
2	MQ5	گاز طبیعی، الکل و مونواکسید کربن CNG, Alcohol, CO gas
3	MQ9	متان، مونواکسید کربن و گاز طبیعی CNG and CO gas
4	MQ135	بنزن، آمونیاک، دی اکسید کربن، مونواکسید کربن و الکل Benzene, Ammonia, Co2, CO, and Alcohol
5	TGS2620	الکل، تولوئن، اگزولن و عطر Alcohol, C7H8, c8h10, and perfume
6	TGS2610	بوتان و گاز مایع C4H10 and LPG gas
7	TGS2611	حساسیت بالا به متان High sensitivity to CH4
8	TGS813	حساسیت بالا به پروپان و بوتان High sensitivity to C4H10 and C3H8
9	TGS822	حساسیت بالا به بخارهای حلال های آلی High sensitivity to Organic solvent vapor
10	TGS2602	آلاینده های هوا Air pollutants

شود (۳۷). این روش به صورت گسترده برای مشخص کردن الگوها و طبقه بندی داده ها به کار می رود و به نحوی داده ها را بیان می کند که شباهت ها و تفاوت های بین آنها مشخص تر شود. PCA در واقع روشی آماری

تحلیل مؤلفه اصلی (PCA)

تحلیل مؤلفه های اصلی یکی از روش های شیمی-متریک چند متغیره بدون ناظر است که برای فشرده سازی داده های خطی و کاهش ابعاد داده ها بکار برده می-

آلدئیدها، استرها و ترپن‌ها می‌باشد. زو و همکاران (۴۶) مقادیر آلدئیدهای موجود در مرحله میوه نارس را ۰۶/۳۷٪ گزارش دادند. میزان آلدئید در مرحله متوسط رسیده به مقدار ۱۶/۸۴٪ افزایش یافت، اما در مرحله کاملاً رسیده و نزدیک به رسیدگی کاهش یافت و به ترتیب به ۲۰/۵۹ و ۵۵/۵۸٪ رسید. این ترکیبات با حسگرهای MQ3 و TGS822 و همچنین GC-MS قابل تشخیص بود (جدول ۲).

پاسخ آرایه حسگرها برای آلبالوی سمی و غیر سمی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است آلبالوی سمی و غیر سمی الگوی پاسخ متفاوتی دارند. این امر نشان می‌دهد که ترکیبات معطر آنها متفاوت است. بر اساس خاصیت سنسورها، می‌توان دریافت که سنسورهای MQ3، TGS2602، TGS822 و TGS813 به ترکیبات الکلی، حلال-های آلی و هیدروکربن‌هایی نظیر پروپان و بوتان حساس بودند.

روند کلی ترکیبات آروماتیک آلبالوی سمی و غیر سمی از RG4 به RG1 افزایش یافته است. سطح استرها، آلدئیدها و ترکیبات الکلی با افزایش درجه رسیدگی افزایش می‌یابد (۴۶). در RG2، RG3 و RG4، ترکیبات فرار آلبالوی سمی بالاتر از آلبالوی غیر سمی بود، اما در RG1، پاسخ سنسورها به ترکیبات فرار آلبالوی غیر سمی مقادیر بالاتری را نشان داد. این امر به دلیل گذر زمان و دوره رسیدگی میوه می‌باشد. ترکیبات سمی فرار بوده و تحت تأثیر عوامل محیطی مانند رطوبت نسبی، نور خورشید و باد، ویژگی‌های خود میوه و با گذشت زمان و افزایش درجه رسیدگی، اثر کمتری را بر ترکیبات فرار میوه می‌گذارد.

است که از انتقال متعادل برای تبدیل مجموعه‌هایی از متغیرهای مشاهده شده دارای همبستگی به مجموعه‌ای از متغیرهای غیرهمبسته خطی که اجزای اصلی هستند، استفاده می‌کند. این تبدیل بدین صورت است که اولین جزء اصلی دارای واریانس بالایی است و سپس اجزای دیگر نیز دارای واریانس بالا و البته با محدودیت می‌باشند که در تعامل با اجزای پیشین هستند (۱۲ و ۳۳).

تحلیل تفکیک خطی (LDA)

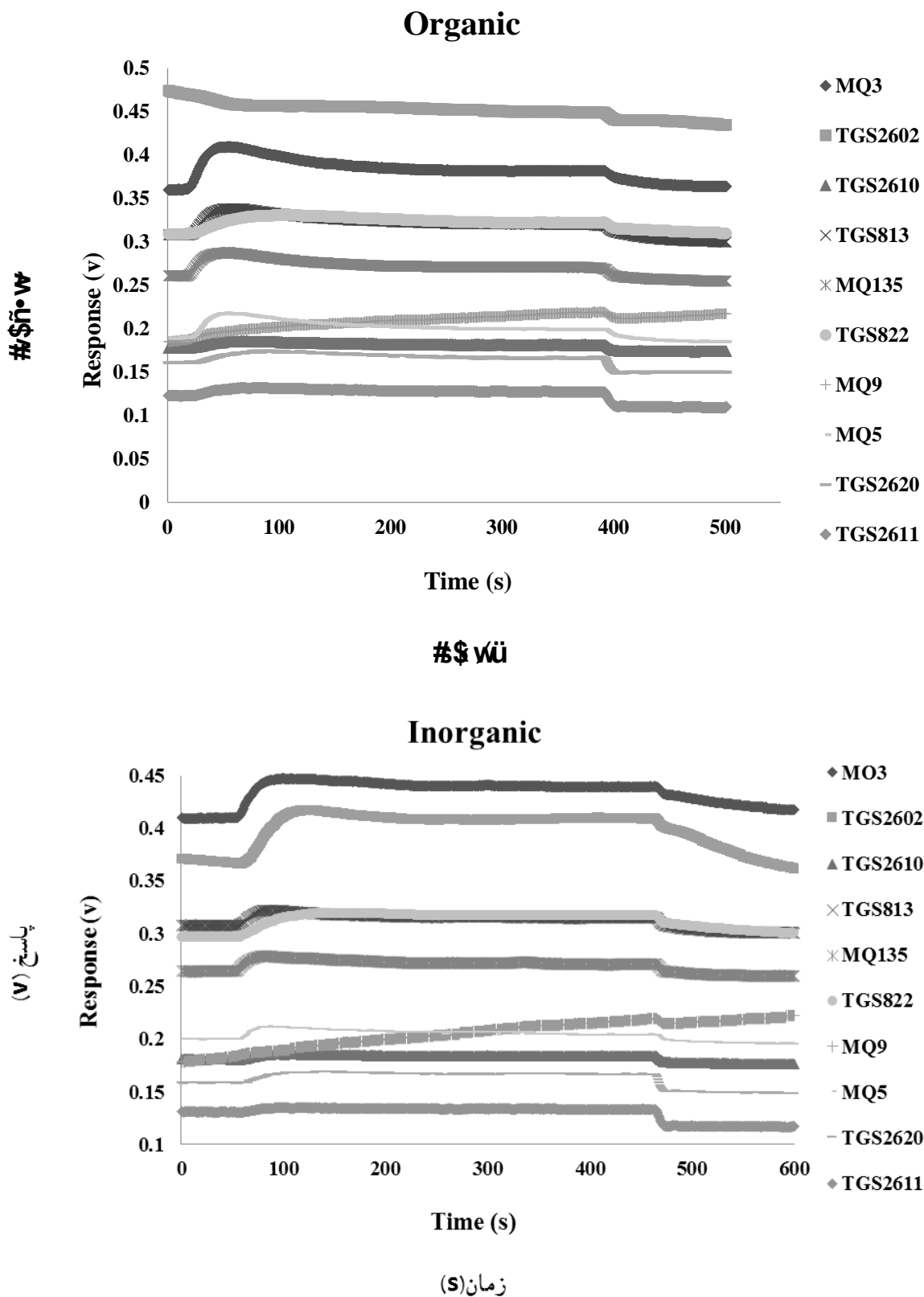
روش تحلیل تفکیک خطی یک روش طبقه‌بندی نظارت شده است. LDA، اولین روش طبقه‌بندی است که توسط فیشر^۱ به عنوان یک تحلیل چندمتغیره شد (۱۴). در این روش هدف این است که داده‌های مربوط به یک کلاس تا حد امکان در زیر فضای ایجادشده به هم نزدیک و داده‌های کلاس‌های مختلف از هم دور باشند. به عبارت دیگر پراکندگی بین کلاس داده‌ها حداکثر و پراکندگی درون کلاس‌ها حداقل شود (۴۱).

نتایج و بحث

نتایج GC-MS

نتایج GC-MS نشان داد که ترکیبات آلی مانند آلدئیدها، الکل‌ها، استرها و ترپن‌ها بیشترین سهم را در تمایز آلبالوی سمی و غیر سمی داشتند (جدول ۲). پل و همکاران (۳۵) گزارش دادند که مهم‌ترین مواد فرار آلبالو بنزآلدئید، بنزئیل الکل، ائوژنول و وانیلین می‌باشد. همچنین مطابق با نتایج پژوهش لواج و همکاران (۳۱)، عمده ترکیبات فرار موجود در آلبالو شامل الکل‌ها (۱- هگزانول، ۱-بوتانول، ۲-فنیل اتانول)، آلدئید (بنزآلدئید، هگزانال، ۲-هگزانال، ۲-هپتانول) استرها (اتیل ۲-متیل بوتانوات، اتیل اکتانوات) و ترپنوئیدها (لینالول، نرول، آلفا ترپینئول) می‌باشند. بسیاری از تغییرات کیفی و کمی ترکیبات فراره میوه در حین رسیدن، مربوط به حلال‌های آلی بخار مانند الکل‌ها،

عقیلی ناطق و همکاران تشخیص باقی مانده سم استامی پراید...



شکل (۴) پاسخ بینی الکترونیک برای نمونه سمی و غیر سمی در درجه رسیدگی RG4

Figure (4) Electronic nose response for toxic and non-toxic sour Cherries maturity at RG4

جدول (۲) ترکیبات فرار آلبالوی سمی و غیر سمی شناسایی شده توسط

Table(2) Identified volatile compounds and pesticides of toxic and non-toxic sour Cherries by GC-MS (mg/kg)

ترکیبات Components	آلبالوی غیر سمی Non-toxic sour Cherries (میانگین (میلی گرم بر کیلوگرم) Mean(mg/kg)	آلبالوی سمی Toxic sour Cherries (میانگین (میلی گرم بر کیلوگرم) Mean(mg/kg)
الکلها Alcohols		
۱- هگزانول 1-Hexanol	1.0± 0.01	1.1± 0.001
۱- بوتانول 1-butanol	0.006± 0.0001	0.016± 0.001
بنزیل الکل Benzyl alcohol	0.2± 0.001	0.7± 0.02
آلدئیدها Aldehydes		
بنز آلدئید Benzaldehyde	2.0± 0.02	2.05± 0.01
هگزانال Hexanal	0.28± 0.02	0.18± 0.01
۲- هگزانال 2-hexenal	0.16± 0.01	0.36± 0.02
استرها Esters		
ایتیل ۲- متیل بوتانوئات ethyl 2-methyl butanoate	0.01± 0.001	0.02± 0.002
ایتیل استئات Ethyl acetate	0.02± 0.01	0.03± 0.002
ترپن‌ها و مشتقات آن Terpenes and derivatives		
لینالول Linalool	0.008± 0.001	0.005± 0.001
نرول Nerol	0.002± 0.0001	0.002± 0.0001
آلفا-ترپینول a-terpineol	0.003± 0.0001	0.001± 0.0001
سموم Pesticides		
استامی پراید Acetamiprid	-	1.5± 0.001

نتایج PCA

در شکل ۵ نمودار اسکور حاصل از PCA مشاهده می شود. نمودار اسکور معمولاً برای مشخص کردن الگوها و طبقه بندی داده ها مورد استفاده قرار می گیرد. براساس نتایج PCA مؤلفه اصلی اول (91%-/63 PC1 و مؤلفه اصلی دوم (26%-/8 PC2 تغییرات یا واریانس داده ها را پوشش دادند. آلبالوی سمی و غیر سمی در هر ۴ درجه رسیدگی به خوبی از هم تشخیص داده شده اند.

برای بررسی مشارکت حسگرها در تشخیص باقی مانده سم استامی پراید نمودار لودینگ استفاده گردید. حسگرها در نمودار لودینگ با مقادیر ضرایب ویژه نمایش داده می شوند. مقدار ضریب بالا برای یک سنسور در نمودار لودینگ به نقش مهم این سنسور در تشخیص باقی مانده سم استامی پراید در آلبالو اشاره می کند. همچنین با حذف حسگرهایی که کمترین نقش را در تشخیص باقی مانده سم استامی پراید دارند علاوه بر کاهش پیچیدگی فرآیند تجزیه و تحلیل داده ها، هزینه ساخت آرایه حسگرها نیز کاهش می یابد (۱۸). در تمام درجات رسیدگی حسگرهای TGS2610، TGS2620، MQ9 و TGS2611 کمترین مشارکت و حسگرهای MQ3، TGS2602، TGS822 و TGS813 بیشترین مشارکت را در تشخیص باقی مانده سم استامی پراید در آلبالو نشان دادند (شکل ۶). ویلسون^۱ (۴۴) از بینی الکترونیکی به عنوان ابزاری برای دستیابی به شناسایی و تفکیک یازده آفت کش از چندین گروه مختلف شیمیایی از جمله دیازینون، کارباریل و ایمیداکلوپرید با هزینه نسبتاً کم استفاده نمود. در این پژوهش PCA وابستگی آفت-کش ها بر اساس الگوهای پاسخ آرایه حسگر هر یک از آفت کش ها را نشان داد. علاوه بر این، PCA مقادیر عددی آماری دقیق را نشان داد که ارتباط شیمیایی بین آفت کش ها را بر اساس مقایسه دو طرفه ترکیبات فرار انواع آفت کش ها ارائه می داد. همچنین ویلسون (۴۵) به منظور شناسایی و

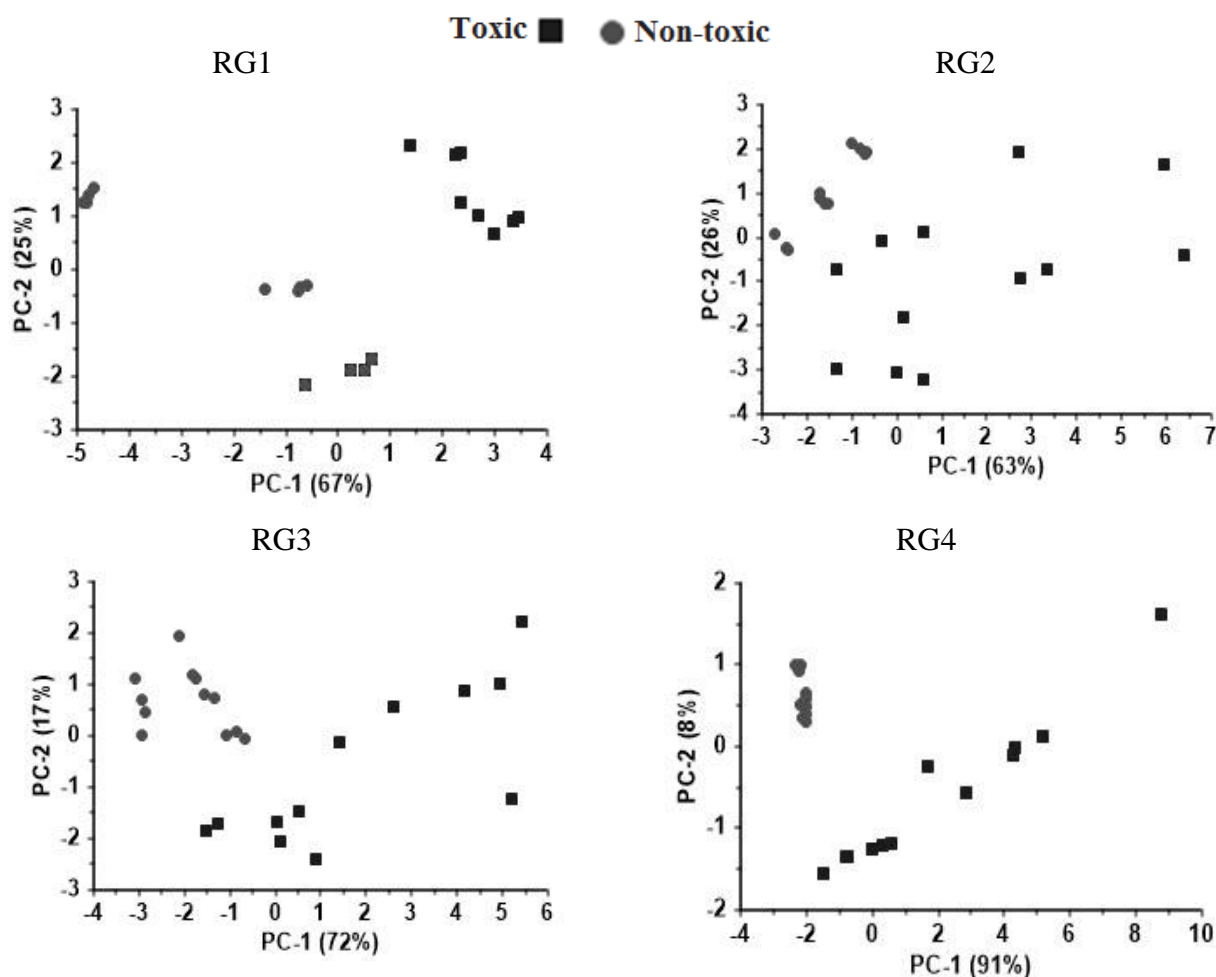
تفکیک انواع قارچ کش های استفاده شده در سطح گیاهان از بینی الکترونیکی و روش تحلیل PCA استفاده نمود. در پژوهش آگلهریو-سانتوس^۲ سطوح مختلف نیتروژن در توت فرنگی با استفاده از بینی الکترونیک بر اساس آنالیز PCA مورد بررسی قرار گرفت (۱).

نمودار اسکور و لودینگ PCA برای طبقه بندی درجات رسیدگی آلبالوی سمی و غیر سمی در شکل 7 نشان داده شده اند. دو مؤلفه اصلی PCA بیشتر از ۹۰ درصد واریانس داده ها را نشان می دهند. به همین دلیل از این دو مؤلفه اصلی برای نمودارهای PCA استفاده گردید. در آلبالوی سمی مقدار واریانس در مؤلفه های اصلی اول و دوم به ترتیب ۸۱٪ و ۱۰٪ بود و کمی همپوشانی بین درجات رسیدگی ۱ و ۲ با یکدیگر و ۳ و ۴ با یکدیگر دیده شد که علت آن می تواند مشابهت ترکیبات معطر در این درجات رسیدگی باشد. با افزایش درجه رسیدگی میوه ترکیبات معطر آن افزایش می یابد. در آلبالوی غیر سمی مقدار واریانس در مؤلفه های اصلی اول و دوم به ترتیب ۶۳٪ و ۲۶٪ بود و اندکی همپوشانی بین درجات رسیدگی ۱ و ۲ با یکدیگر دیده شد. همچنین حسگرهای TGS2610، TGS2611 و TGS2620 کمترین نقش را در تشخیص درجات رسیدگی آلبالوی سمی و غیر سمی نشان دادند.

گارسیا- برژیو و همکاران^۳ (۱۵) میوه های خرمالو را به منظور تمایز بین دو رقم مختلف با استفاده از یک آرایه حسگر بینی الکترونیکی نیمه هادی برای تشخیص مرحله رسیدگی میوه و مدت زمان ذخیره سازی، با استفاده از تکنیک های آماری PCA و LDA برای داده های خروجی حسگر بینی PEN3 مورد بررسی قرار دادند.

2- Agulheiro- Santos
3- Garcia Breijo *et al.*

1- Wilson



شکل (۵) نمودار اسکور PCA در تشخیص آلبالوی سمی و غیرسمی (PC-1: مولفه اصلی اول و PC-2: مولفه اصلی دوم)
 Figure (5) PCA Score diagram for detection of Toxic and Non-toxic sour Cherries
 (PC-1: First analysis component and PC-2: Second analysis component)

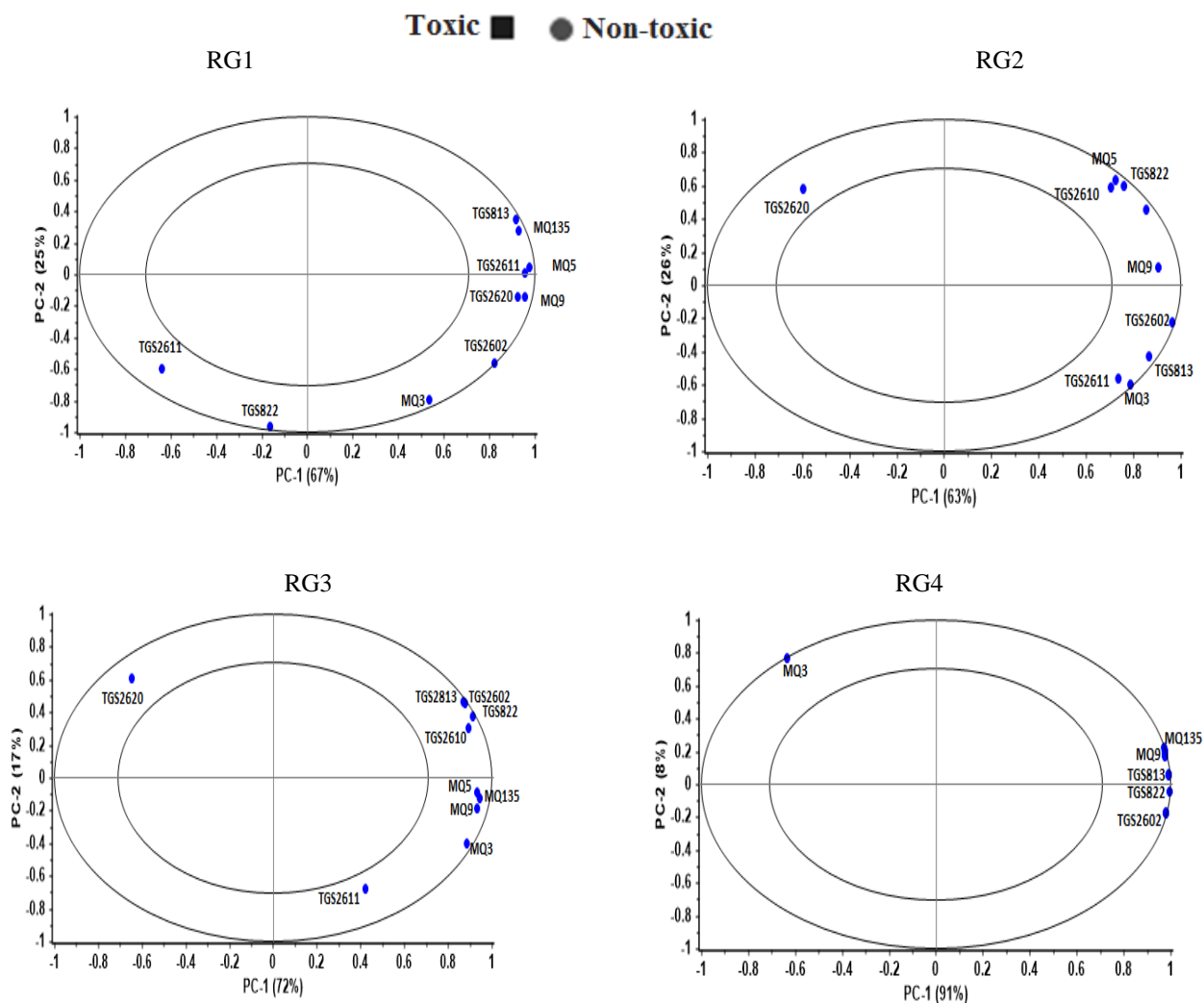
که علت آن می‌تواند ترکیبات معطر پایین آلبالو در مرحله نارس باشد.

نتایج LDA برای تشخیص درجات رسیدگی آلبالوی سمی و غیرسمی در شکل ۹ مشاهده می‌گردد. LDA می‌تواند RG های آلبالوی غیر سمی را به خوبی با دقت ۹۷/۹۲٪ تشخیص دهد، اما RG3 و RG4 همپوشانی اندکی دارند. برای آلبالوی سمی LDA می‌تواند RG ها را به خوبی تشخیص دهد، اما RG2 و RG3 و RG4 همپوشانی کمی دارند. دقت آنالیز ۹۵/۸۳ درصد بود.

نتایج LDA

نمودار LDA برای سیگنال‌های حاصل از بینی الکترونیک، در تشخیص باقی‌مانده سم استامی‌پراید با توجه به دو مؤلفه اصلی اول (LD1-LD2) در شکل ۸ نشان داده شده است. دو مؤلفه اصلی دلالت بر بیشینه مقدار واریانس در داده‌های اصلی را دارند. شکل ۷ نشان می‌دهد که LDA می‌تواند سم استامی‌پراید را به خوبی در آلبالو مشخص کند. دقت تجزیه و تحلیل برای همه RG ها ۱۰۰٪ بود به جز RG1 که دقت آن ۸۳/۳٪ بود.

عقیلی ناطق و همکاران تشخیص باقی مانده سم استامی پراید...

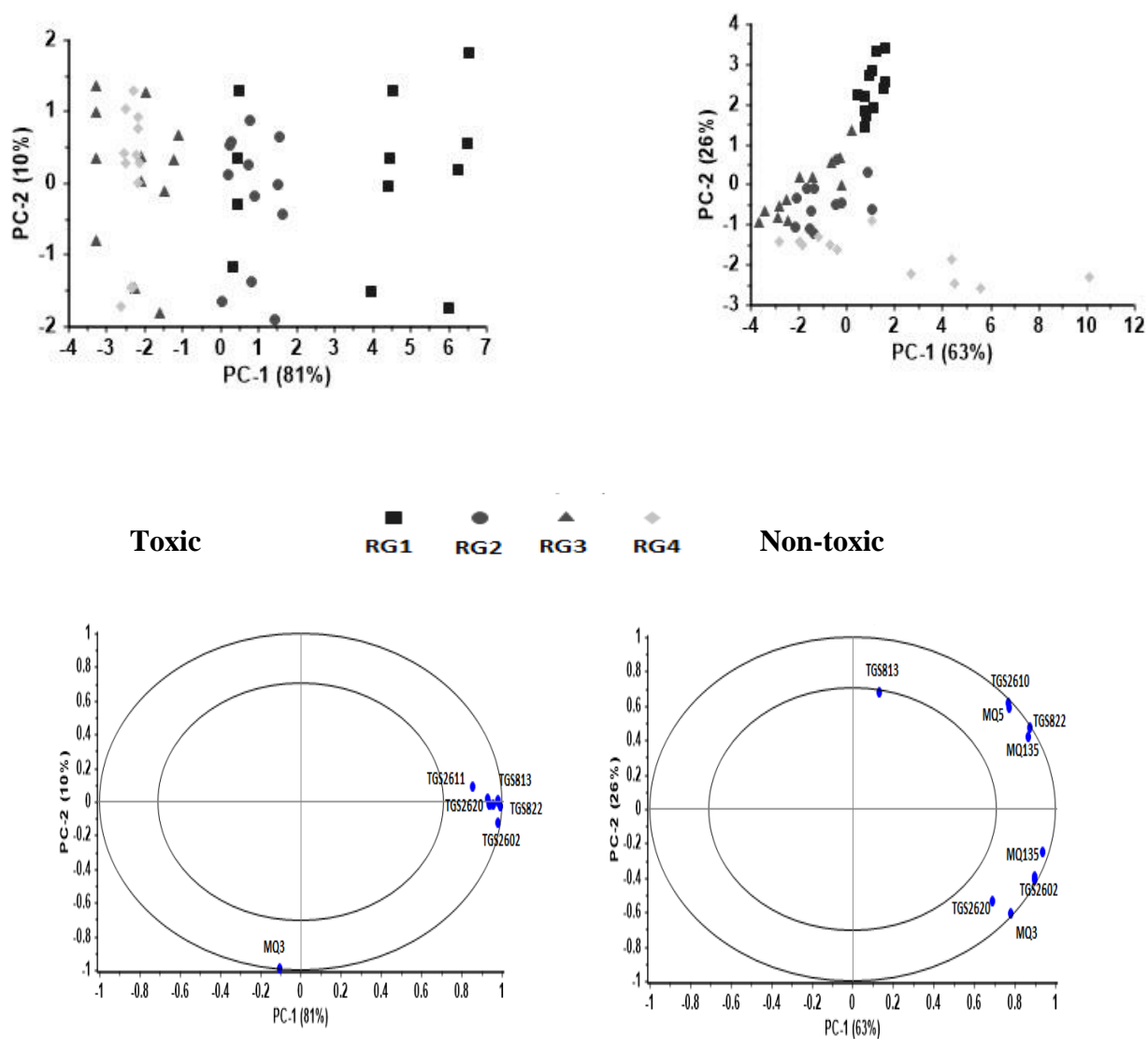


شکل (۶) نمودار لودینگ PCA در تشخیص آبلووی ارگانیک و غیرسمی (PC-1: مولفه اصلی اول و PC-2: مولفه اصلی دوم)
Figure (6) PCA Loading diagram for detection of Organic and Inorganic sour Cherries (PC-1: First analysis component and PC-2: Second analysis component)

شده بر روی داده‌های بین‌الکترونیکی، توانایی این ابزار را برای تمایز بین ارقام و ارزیابی درجات مختلف رسیدگی گیلاس نشان داد. با استفاده از LDA، بین‌الکترونیکی توانست میوه را به سه درجه رسیدگی با ۹۵ درصد طبقه‌بندی صحیح طبقه‌بندی کند.

زکریا و همکاران^(۴۷) طبقه‌بندی سطوح رسیدگی انبه را با استفاده از تلفیق داده‌های بین‌الکترونیکی و یک سنسور آکوستیک گزارش دادند. نمونه‌ها توسط بین‌الکترونیکی و سپس توسط حسگر آکوستیک مورد بررسی قرار گرفت. PCA و LDA قادر به تفکیک انبه برداشت شده در هفته ۷ و هفته ۸ بر اساس رایحه و گازهای فرار آزاد شده از انبه بودند. بندتی و همکاران^(۸) به منظور ارزیابی غیرمخرب درجه‌بندی گیلاس از لحاظ میزان رسیدگی از بین‌الکترونیکی استفاده نمودند. در این پژوهش، PCA اعمال

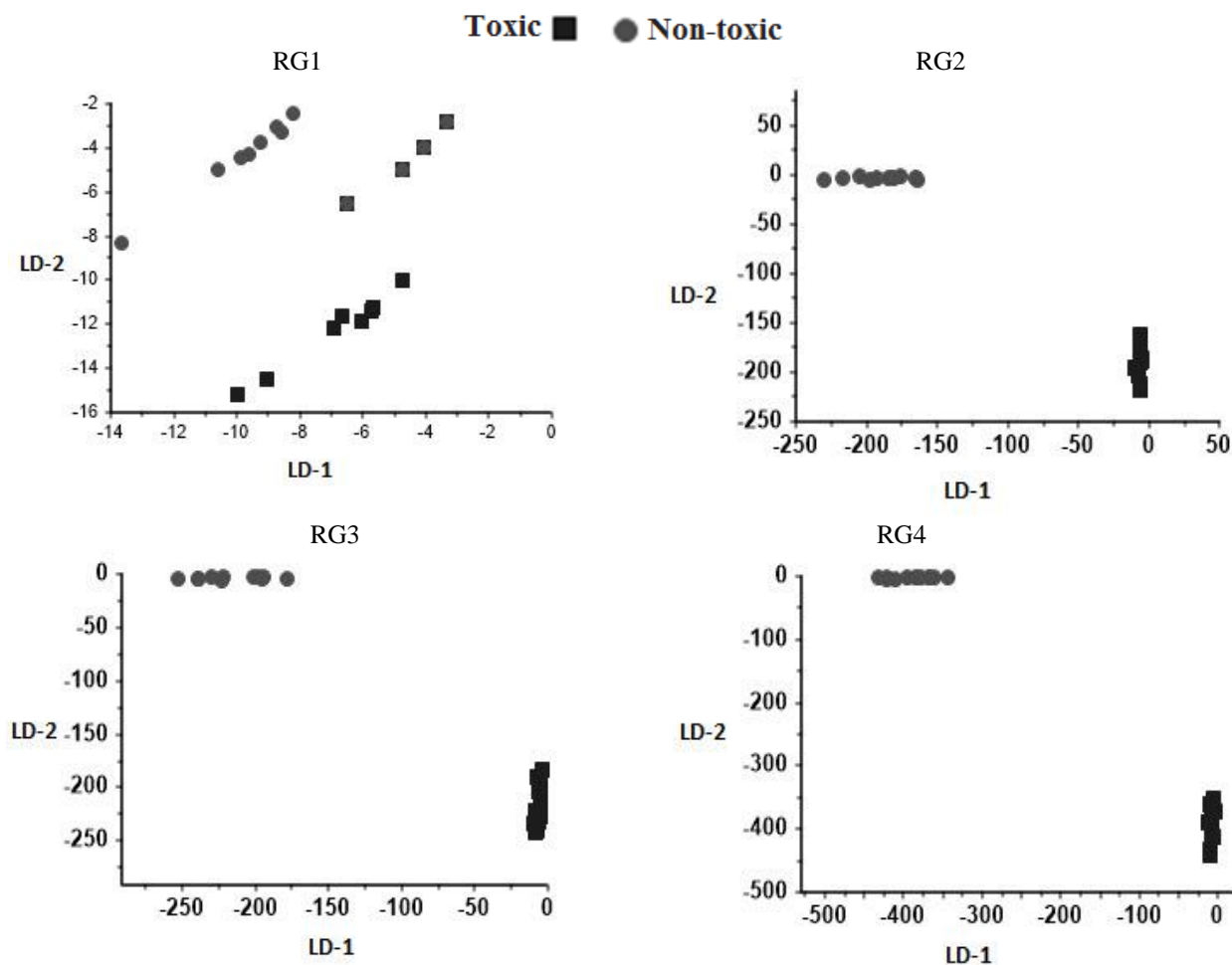
1- Zakaria *et al.*
 2- Benedetti *et al.*



شکل (۷) نمودار اسکور و لودینگ PCA در تشخیص درجات رسیدگی آلبالوی سمی و غیر سمی (PC-1: مولفه اصلی اول و PC-2: مولفه اصلی دوم)

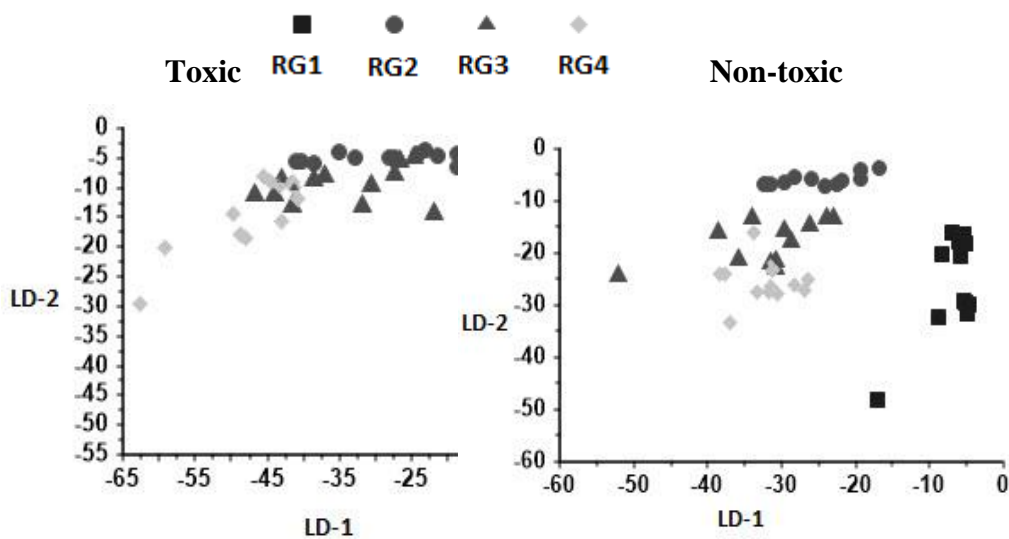
Figure (7) PCA score and loading diagram for detection of maturity degrees of Organic and PC-inorganic sour Cherrie (1: First analysis component and PC-2: Second analysis component)

عقیلی ناطق و همکاران تشخیص باقی مانده سم استامی پراید...



شکل (۸) نمودار LDA در تشخیص آلبالوی سمی و غیر سمی (LD-1: مولفه اصلی اول و LD-2: مولفه اصلی دوم)

Figure (8) LDA diagram for detection of organic and sour cherries (LD-1: First analysis component and LD-2: Second analysis component)



شکل (۹) نمودار LDA تشخیص درجات رسیدگی آلبالوی سمی و غیر سمی (LD-1: مولفه اصلی اول و LD-2: مولفه اصلی دوم)

Figure (9) LDA diagram for detection of maturity degrees of toxic and non-toxic sour cherries (LD-1: First analysis component and PC-2: Second analysis component)

الکترونیکی ابزاری مناسب برای تشخیص باقی مانده سم استامی پراید در آلبالو است و می تواند با وقت و هزینه کمتری برای تعیین میزان سم باقی مانده در آلبالو استفاده گردد. سنسورهای MQ9، TGS2611، RGS2620 و TGS2610 کمترین پاسخ را در شناسایی باقی مانده سم استامی پراید در آلبالو نشان دادند.

نتیجه گیری

در این تحقیق از یک بینی الکترونیکی طراحی شده با ده حسگر نیمه هادی اکسید فلزی در ترکیب با الگوریتم های تشخیص تحلیل تفکیک خطی (LDA) و آنالیز مؤلفه اصلی (PCA) جهت تعیین باقی مانده سم استامی- پراید در آلبالو استفاده گردید. هر دو روش توانستند به خوبی باقی مانده سم استامی پراید را در آلبالو تشخیص دهند. طبق این مطالعه، می توان بیان نمود که بینی

References

1. Agulheiro- Santos, A.C. 2009. Quality of Strawberry 'CAMAROSA' with different levels of nitrogen fertilization. *ISHS Acta Horticulturæ*, 842: 907-910.
2. Ahmad, I., Shamsi, Sh., and Zaman, R. 2017. A review on sour cherry (*Prunus cerasus*): A high value Unani medicinal fruit. *International Journal of Green Pharmacy*, 11 (1): 1-6.
3. Amini Jam, N. and Kabiri Dehkordi, S. 2018. Effects of spirotetramat, acetamiprid, pirimicarb and flonicamid on parasitoid wasp, *Lysiphlebus fabarum* (Marshall) (Hym.: Braconidae) under laboratory conditions. *Plant Pest Research*, 8(2): 67-81. (In Farsi).
4. Arias, L.A., Bojacá, C.R., Ahumada, Di.A., and Schrevens, E. 2013. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota, Colombia. *Food Control*, 1-22.
5. Atashbar, S., Rasooli sharabiani, V., and taghinezhad, E. 2018. A review of the use of olfactory machine technology for medicinal plants classification. 11th National Congress on Biosystem Engineering and Mechanization. 1-8. (In Farsi)
6. Barrett, D., Somogyi, L., and Ramaswamy, H. 2005. *Fruits Processing*. 2nd ed. CRC press. New York.
7. Benedetti, S., Spinardi, A., Mignani, I., and Buratti, S. 2010. Non-destructive evaluation of sweet cherry (*prunus avium* l.) Ripeness using an electronic nose. *Italian journal of food science*, 22(3): 298-304.
8. Bursic, V., Vukovic, G., Đukic, M., Petrovic, A., Cara, M., Marinkovic, D., and Đurovic- Pejcev, R. 2018. Article entitled: Determination of multi-class pesticide residues in sour cherries by LC-MS/MS. *Contemporary Agriculture*, 67 (3-4): 227-232.
9. Chen, L., Zhang, X., Jin, Q., Yang, L., Li, J., and Chen. F. 2015. Free and bound volatile chemicals in Mulberry (*Morus atropurpurea* Roxb). *Journal of Food Science*, 80(5):75-983.
10. Cosio, M., Ballabio, D., Benedetti, S., and Gigliotti, C. 2007. Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue. *Food Chemistry*, 101(2): 485-491.
11. Di Natale, C., Macagnano, A., Martinelli, E., Paolesse, R., Proietti, E.D., and Amico, A. 2001. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3): 26-31.
12. Esteki, M., Farajmand, B., Kolahderazi, Y., and Simal-Gandara, J. 2017. Chromatographic Fingerprinting with Multivariate Data Analysis for Detection and Quantification of Apricot Kernel in Almond Powder. *Food Analytical Methods*, 10: 3312-3320.

13. FAO (2019). Statistical Database. Available.
at:www.faostat.fao.org/site/339/default.aspx May 2017.
14. Fisher, R. A. 1936. The use of multiple measurements in taxonomic problems. *Annals of human Genetics*, 7: 179-188.
15. Garcia Brejjo, E., Guarrasi, V., Masot Peris, R., Alcaniz Fillol, M., and Olguin Pinatti, C. (2013). Odour sampling system with modifiable parameters applied to fruit classification. *Journal of Food Engineerin*, 116: 277–285.
16. Gutierrez-Osuna, R., Nagle, H.T., Kermani, B., and Schiffman, S.S. 2002. Signal conditioning and preprocessing, *Handbook of Machine Olfaction: Electronic Nose Technology*, 105-132.
17. Hajinejad, M., Mohtesabi S., Ghasemi Varnamekhati M., and Aghbashloo M. 2017. Detecting Adulteration in Lotus Honey Using a Machine Olfactory System. *Journal of Agricultural Machinery*, 7 (2):439-450. (In Farsi).
18. Heidarbeigi, K., Mohtasebi, S. S., Foroughirad, A., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Rafiee, S., and Rezaei, K. 2015. Detection of adulteration in saffron samples using electronic nose. *International Journal of Food Properties*, 18(7): 1391–1401.
19. Heidarbeigi, H., Mohtasebi, S.S., Foroughirad, A., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Rafiee, SH., and Rezaei K. 2014. Detection of adulteration in saffron samples using electronic nose. *International Journal of Food Properties*, 18(7): 1391-1401.
20. Holb, I.J. 2005. Effect of Fungicide Treatments and Sanitation Practices on Brown Rot Blossom Blight Incidence, Phytotoxicity, and Yield for Organic Sour Cherry Production. *Plant Disease*, 89 (11): 1164-1170.
21. Jallow, M.F. A., Awadh, D.G., Albaho, M.S., Devi, V.Y., and Ahmad, N. 2017. Monitoring of Pesticide Residues in Commonly Used Fruits and Vegetables in Kuwait. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(8): 833.
22. Kashwan, K.R. and Bhuyan, M. 2005. “Robuest electronic- nose system with tempreture and humidity drift compensation for tea and spice flavor discrimination,” *Asian Conf. Sensors Int. Conf. New Tech. Pharm. Biomed. Res. – Proc.*, Vol. , pp. 154-158.
23. Keramat-Jahromi, M., Mohtasebi, S.S., Mousazadeh, H., Ghasemi-Varnamkhasti, M., Rafiee, Sh., and Savand-Roumi, E. 2019. Evaluation of a Machine Olfaction to Classify the Quality of Dried Date Fruit by Electrohydrodynamic, Hot Air, and the Hybrid Drying Techniques. *Iranian Biosystems Emgineering Journal*, 50(1): 241-251. (In Farsi).
24. Kiani, S., Minaei, S., and Ghasemi-Varnamkhasti, M. 2018. Real-time aroma monitoring of mint (*Mentha spicata* L.) leaves during the drying process using electronic nose system. *Measurement*, 124: 447-452.
25. Kiani, S. and Minaei, S. 2015. Development and evaluation of an intelligent system based on machine vision and machine olfaction to determine the compounds and quality assessment of herbal medicinal products (Case Study of Saffron). 1st National Conference on Herbs and Herbal Medicine. 1-12. (In Farsi).
26. Kiani, S., Minaei, S., and Ghasemi-varnamkhasti, M. 2016. Application of electronicnose systems for assessing quality of medicinal and aromatic plant products: areview. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 3: 1–9.
27. Kumari, B., Madan, V.K., and Kathpal, T.S. 2006. Monitoring of pesticide residues in fruits. *Environmental Monitoring and Assessment*, 123: 407–412.

28. Labreche, S., Bazzo, S., Cade, S., and Chanie, E. 2005. Shelf life determination by electronic nose: application to milk. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106(1): 199-206.
29. Langkvist, M. and Loutfi, A. 2011. "Unsupervised feature learning for electronic nose data applied to Bacteria Identification in Blood,". *Deep Feature. Learn unsupervised Learn.* pp. 1-7.
30. Lazić, S., Šunjka, D., Grahovac, N., Guzsány, V., erenc Bagi, F., and ragana Budakov, D. 2012. Application of Liquid Chromatography with Diode-Array Detector for Determination of Acetamiprid and 6-chloronicotinic Acid Residues in Sweet Cherry Samples. *Journal Pesticides and Phytomedicine (Belgrade)*, 27(4): 321–329.
31. Levaj, B., Dragovi-Uzelac, V., Delonga, K., Gani, K.K., Banovi M., and D.B. Kovacevic. 2010. Polyphenols and Volatiles in Fruits of Two Sour Cherry Cultivars, Some Berry Fruits and Their Jams. *Food Technology and Biotechnology*, 48 (4): 538–547.
32. Łozowicka, B., Hrynko, I., Kaczyński, P., Rutkowska, E., Jankowska, M., and Mojsak, P. 2015. Occurrence of pesticide residues in fruit from Podlasie (Poland) in 2012. *Journal of Plant Protection Research*, 55(2).
33. Mahmoudi, E. 2009. Electronic nose technology and its applications. *Sensors and Transducers*, 107: 17.
34. Ostovan, H. Yazdanpak, A., Hesami, Sh., and Gheibi, M. 2018. Assessment of four pesticide residues (diazinon, imidacloprid, primicarb and acetamiprid) in cucumber under greenhouse condition of Iran (Fars province). *Iranian Journal of Entomological Research*, 10(2):19-28. (In Farsi).
35. Poll, L. Petersen, M.B., and Nielsen, G.S. 2003. Influence of harvest year and harvest time on soluble solids, titrateable acid, anthocyanin content and aroma components in sour cherry (*Prunus cerasus* L. cv. 'Stevnsbaer'). *European Food Research and Technology*, 216 : 212–216.
36. Sanaeifar, A., ZakiDizaji, H., Jafari, A., and Guardia, M.d. 2017. Early detection of contamination and defect in foodstuffs by electronic nose: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 97, 257-271.
37. Sanaeifar, A., Mohtasebi, S.S., Ghasemi-Varnamkhasti, M., and Ahmadi, H. 2016. Application of MOS based electronic nose for the prediction of banana quality properties. *Measuremen*, 82, 105–114.
38. Shabani, P., Izadi, Z., Ghasemi Varnamkhati, M., Tohidi, M., and Rizzi, S. 2018. Olfactory machine system, an effective solution for detection of adulteration in rosewater. *The journal of Innovative Food Technologies*, 6(1) 75-89. (In Farsi).
39. Sudarsono, J., Rahardjo, S.S., and Kisrini, K. 2018. Organophosphate Pesticide Residue in Fruits and Vegetables. *journal Kesehatan Masyarakat*, 14 (2):172-177.
40. Torri, L., Sinelli, N., and Limbo, S. 2010. Shelf life evaluation of fresh-cut pineapple by using an electronic nose. *Postharvest biology and technology*, 56(3), 239-245.
41. Tudu, B., Kow, B., Bhattacharyya, N., and Bandyopadhyay, R. 2008. Comparison of multivariate normalization techniques as applied to electronic nose based pattern classification for black tea. In *Sensing Technology, 2008. ICST 2008. 3rd International Conference on* (pp. 254-258).
42. Wen, Y.Q., He, F., Zhu, B.Q., Lan, Y.B., Pan, Q.H., Li, Ch.Y., Reeves, M.J., and Wang, J. 2014. Free and glycosidically bound aroma compounds in cherry (*Prunus avium* L.). *Food Chemistry*, 152 ,29–36.
43. Wei, Zh., Xiao. X., Wang. J., and Wang. H. 2017. Identification of the Rice Wines with Different Marked Ages by Electronic Nose Coupled with Smartphone and Cloud Storage Platform. *Sensors*, 17(11): 2500.

44. Wilson, A.D. 2014. Identification of insecticide residues with a conducting-polymer electronic nose. *Chemical Sensors*, 4: 3.
45. Wilson, A.D. 2013. Fungicide residue identification and discrimination using a conducting polymer electronic-nose. *SENSORDEVICES: The Fourth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications*. 116-121.
46. Xu, ZH., Yuan-mao,J., Fu-tian, P., Nai-bo, H., Yan-ju', L., and Deng-chao, ZH. 2007. Changes of Aroma Components in Hongdeng Sweet Cherry During Fruit development. *agricultural Sciences in China*, 6(11): 1376-1382.
47. Zakaria, A., Shakaff, A.Y.M., Masnan, M.J., Ahmad Saad, F. S. Adom, A.H., Ahmad, M.N., Jaafar, M.N., Abdullah, A.H., and Kamarudin. L.M. 2012. Improved Maturity and Ripeness Classifications of *Magnifera Indica* cv. Harumanis Mangoes through Sensor Fusion of an Electronic Nose and Acoustic. *Sensors*, 12: 6023-6048.
48. Zhang, H., and Wang, J. 2009. Evaluation of peach quality attributes using an electronic nose. *Sensors and Materials*, 21 (8): 419-431.