Research Article

Agricultural Engineering., 49(2) (2026) 297- 315

ISSN (P): 2588-526X

DOI: 10.22055/agen.2026.52131.1808

ISSN (E): 2588-5944

Feasibility of identifying indoxacarb pesticide residue in tomatoes by Visible/Near infrared spectroscopy

S.M. Nassiri[1]*, H. Hooshiar[1], A. Mohammad Shirzadifar[1], M.Moradi Hasanabad[1], F. Bagheri[2] and M.A. Zandpour[1]

1. Department of Biosystems Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran
2. Department of Plant Protection, Shiraz University, Shiraz Iran

Received: 16 June 2026 Accepted: 12 September 2026 *Corresponding Author: nasiri@shirazu.ac.ir

Abstract

Introduction: Tomato is one of the most widely consumed and nutritious crops, and its rich antioxidant content plays an important role in the prevention and treatment of various diseases and cancers. On the other hand, pesticide residues in agricultural products pose a serious threat to human health and may cause significant short- and long-term effects; therefore, accurate monitoring and control of these residues are highly important. In recent years, spectroscopic methods, especially NIRS and VIS/NIR, have emerged as fast, low-cost, non-destructive, and environmentally friendly techniques for detecting pesticide residues. These methods allow qualitative and quantitative analysis without complex sample preparation, and their accuracy can be improved using statistical and machine-learning models (such as artificial neural networks, deep learning, multiple regression, SVM, and optimization algorithms). Previous studies have shown promising results for these technologies in detecting pesticide residues in agricultural products like apples, oranges, pumpkin, and okra. Specifically, in the case of tomatoes, which are commonly found in daily meals, detecting pesticide residues is particularly important. Therefore, this research aims to investigate the capability of the VIS/NIR method for the non-destructive detection of indoxacarb pesticide residue in tomatoes.

Materials and Methods: Experimental Design: Twenty-five tomato seedlings (variety 8320) were grown under uniform conditions. After fruiting, plants were sprayed with indoxacarb 15% SC at volumetric concentrations of 0.625%, 1.25%, 2.5%, and 5%, plus an untreated control group. A total of 75 samples were harvested. Spectral Measurements: A NIRS spectrometer (wavelength range 400–2500 nm) was used on days 1, 3, 5, 7, and 8 after spraying with three replicates. Data Preprocessing: Five methods were applied: Multiplicative Scatter Correction (MSC), Standard Normal Variate (SNV), Vector Normalization (VN), First Derivative (FD), and Second Derivative (SD). Synthetic Minority Over-sampling Technique (SMOTE) was used for data balancing, and Principal Component Analysis (PCA) for dimensionality reduction. Classification and Analysis: Support Vector Machines (SVM) were employed to classify different concentrations (70% training, 30% testing). Performance was evaluated using the confusion matrix, accuracy, sensitivity, specificity, and F1-score. Validation: HPLC (AZURA model, Germany) validated pesticide residue presence and established a linear equation correlating chromatogram peak area with concentration.

Results and Discussion: In this section, the spectral signature of tomato samples treated with indoxacarb pesticide was compared with that of the control samples. The results showed that on the first day after spraying, the absorption pattern of the contaminated samples was generally similar to that of the control,

© 2026 The Author(s). Published by Shahid Chamran University of Ahvaz. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

although their absorption amplitude was reduced. These features were mainly associated with internal fruit constituents such as sugars, acids, and pigments including chlorophyll, beta-carotene, and lycopene. Moreover, the key spectral regions in the visible and near-infrared ranges were linked to chemical bonds in the indoxacarb structure, particularly C-H, N-H, C=O, and aromatic groups. Over time, especially by the eighth day after spraying, the spectral differences between treated and control samples decreased markedly, particularly at lower pesticide concentrations. This indicates that the residual effect of the pesticide gradually diminished and the fruit characteristics became closer to those of untreated tomatoes. The greatest spectral differences were observed in the 900–2500 nm range, especially within 900–1350 nm, and 1550–1900 nm. Finally, support vector machine classification was used to distinguish contaminated samples from the control group, and raw data were compared with preprocessed data to identify the best classification performance. The classification results showed that among the preprocessing methods, vector normalization (VN) achieved the best performance, followed by SNV. This superiority is likely due to VN's ability to minimize the effects of illumination differences in hyperspectral data, thereby removing intensity-related variation while preserving the spectral shape. It was also found that the 400–900 nm, and 900–1900 nm spectral ranges were effective for distinguishing samples, especially on the eighth day after spraying. Although preprocessing improved accuracy on the first day, methods such as SNV and VN may have reduced performance on the eighth day by removing some useful signals. Nevertheless, the results showed that even at lower pesticide concentrations, classification accuracy remained acceptable, exceeding 80 %. This suggests that indoxacarb can also influence the visible range, making it possible to detect pesticide residues using simpler and lower-cost instruments without the need to analyze higher spectral bands. In the residue estimation section, partial least squares regression (PLSR) was used. Five principal components explained more than 97% of the output variation, and the model was compared with HPLC measurements. The results indicated that pesticide residue decreased over time, especially on days seven and eight. Overall, visible/near-infrared spectroscopy was found to be an effective non-destructive, fast, and low-cost method for monitoring pesticide residues in tomatoes. Previous studies showed that spectroscopy in different wavelength ranges can be used to detect pesticide residues. They also cited a study on eggplant, where indoxacarb residues were measured using HPLC. The initial residue levels on eggplant fruits decreased over time and became undetectable after about 15 to 20 days. Overall, the results of this study suggest that the developed regression model for estimating indoxacarb residues can be extended in the future to detect other pesticides as well, offering a fast, accurate, and non-destructive approach for monitoring pesticide residues in agricultural products.

Conclusion: The results showed that visible/near-infrared spectroscopy in the 400–2500 nm range, especially when applied to preprocessed data, was able to distinguish sprayed samples from unsprayed ones. The method achieved higher accuracy on days close to spraying and still maintained about 77% accuracy even eight days after application. In addition, the partial least squares regression model in the 400–900 nm range was able to estimate pesticide residue effectively, with a coefficient of determination of 90%.

Keywords: *Indoxacarb pesticide, tomato, HPLC, NIRS, pesticide residue.*

مقاله پژوهشی

امکان‌سنجی شناسایی باقی‌مانده آفت‌کش ایندوکساکارب در گوجه‌فرنگی با طیف‌سنجی مرئی- فروسرخ نزدیک

سید مهدی نصیری[1*]، حسین هوشیار[1]، علی‌محمد شیرزادی‌فر[1]، مهدی مرادی حسن‌آباد[1]، فائزه باقری[2] و محمدامین زندپور[1]

۱- بخش مهندسی بیوسیستم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- بخش گیاهپزشکی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

تاریخچه مقاله

دریافت: ۲۶ /۰۳/ ۱۴۰۵

پذیرش نهایی: ۲۱ /۰۶/ ۱۴۰۵

کلمات کلیدی:

آفت‌کش،

باقی‌مانده آفت‌کش،

امواج مرئی- فروسرخ،

روش ابرطیفی

* عهده دار مکاتبات

Email: nasiri@shirazu.ac.ir

چکیده

راهکارهای مختلفی برای سنجش میزان سموم باقی‌مانده در محصولات غذایی وجود دارد که بسته به هزینه، نوع آفت‌کش و نوع محصول متفاوت است. در پژوهش حاضر اثر آفت‌کش ایندوکساکارب با غلظت‌های حجمی مختلف (۰/۶۲۵، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ (به عنوان نمونه خالص)در هزار) بر باقی‌مانده آفت‌کش در گوجه‌فرنگی طی مدت هشت روز از آغاز سم‌پاشی با روش مرئی/ فروسرخ نزدیک و همچنین روش مرجع HPLC اندازه‌گیری و بررسی شد. پیش از شروع فرآیند واکاوی داده‌ها، پیش‌پردازش‌های نرمال‌سازی برداری، تصحیح ضربی پراکندگی، مشتق اول و دوم و متغیر نرمال استاندارد بر روی همه داده‌ها انجام شد. الگوریتم ماشین بردار پشتیبان چند کلاسه با رویکرد یک در مقابل بقیه برای جداسازی غلظت‌های مختلف آفت‌کش در داده‌های طیف‌سنجی مورد استفاده قرار گرفت. بالاترین صحت طبقه‌بندی مربوط به روش پیش‌پردازش نرمال‌سازی برداری در روز اول در بازه ۲۵۰۰-۴۰۰ نانومتر بود که صحت ۱۰۰ درصد را ارائه کرد. کمترین صحت جداسازی مربوط به روز هشتم با مقدار ۷۷ درصد بود. به طور کلی با گذشت روزهای بیشتر پس از سم‌پاشی از صحت طبقه‌بندی کاسته شد و این موضوع را می‌توان به کاهش غلظت آفت‌کش روی نمونه‌ها و شباهت بیشتر آنها به نمونه شاهد نسبت داد. افزون بر آن، سنجش کارآمدی روش غیرمخرب با مقایسه مقدار باقی‌مانده سموم حاصل از روش HPLC با روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ضریب تعیین ۹۸، ۹۴، ۹۰ و ۸۰ درصد در بازه ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر به ترتیب برای نمونه‌ها با غلظت‌های خالص، ۲/۵، ۱/۲۵، ۰/۶۲۵ در هزار برای پیش‌بینی آفت‌کش ایندوکساکارب به دست آمد.

مقدمه

گوجه‌فرنگی با نام علمی *Solanum lycopersicum* یکی از پرمصرف‌ترین محصولات کشاورز است که به طور گسترده در بسیاری از نقاط جهان کشت و مصرف می‌شود. گوجه‌فرنگی سرشار از آنتی اکسیدان¬هایی مانند کاروتنوئیدها، ویتامین‌ها، مواد معدنی، محتوای فنولیک، گروه‌های فلاونوئیدی، فیبرهای غذایی، پروتئین‌ها و تعداد زیادی از ترکیبات آنتی‌اکسیدانی است که در درمان و پیشگیری از ابتلا به انواع بیماری و سرطان‌ها نقش موثری ایفا می‌کند (Baek et al., 2023) اثرات نامطلوب آفت‌کش‌ها بر سلامت انسان شامل اثرات کوتاه مدت مانند درد شکم، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع و مشکلات چشمی و پوستی است و عوارض طولانی مدت آن شامل افزایش خطر مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، نقص‌های عصبی و سرطان و ناباروری است (Clarke et al., 2013). به همین دلیل مدیریت و کنترل آفت‌کش‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. مطالعات زیادی برای توسعه روش‌های ایمن، سریع، قابل اعتماد و کم هزینه برای تعیین باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در حال انجام است. روش‌های مبتنی بر طیف‌سنجی یک روش بالقوه است که می‌تواند مشکلات موجود در این زمینه را حل کند (Soltani Nazarloo et al., 2021). طیف‌سنجی امواج مادون قرمز نزدیک (NIRS) روش مناسبی برای تجزیه و تحلیل کمی و کیفی در کشاورزی، شیمی، پزشکی و سایر علوم است (Aghdamifar et al., 2023). این روش، ارزان‌تر از روش‌های معمول و سازگار با محیط زیست، معمولاً می‌تواند بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه استفاده شود. با توجه به این که روش طیف‌سنجی جزء روش‌های غیر مخرب محسوب می¬شود و از این حیث بر روش‌های شیمیایی و مکانیکی ارجحیت دارد و همچنین دارای ابزارهای ساده و قابل حمل است، به صورت گسترده استفاده می‌شود (Xiao et al., 2019). این فناوری مبتنی بر جذب تابش در ناحیه مادون قرمز نزدیک به طیف الکترومغناطیسی است که می‌تواند برای کنترل کیفیت محصولات غذایی مورد استفاده قرار گیرد (Williams et al., 2019). از آنجایی که امضای طیفی هر ماده درست مانند اثر انگشت مخصوص آن ماده است، بنابراین، برای تعیین باقی‌مانده آفت‌کش ایندوکساکارب می‌توان از آن استفاده کرد.

بیگ و همکاران در پژوهشی تعیین باقی‌مانده حشره‌کش‌های تریازوفوس، پروفنوفوس و کلرپیریفوس ارگانوفسفر در صیفی‌جاتی مثل کدو تنبل و بامیه کشت‌شده در پنجاب را مورد آزمایش قرار دادند (Baig et al., 2009). در این محصولات برای تعیین بقایای آفت‌کش‌ها از تحلیل چند باقی‌مانده توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) مجهز به آشکارساز UV استفاده شد. نتایج نشان داد که ۸ درصد از نمونه‌های آزمایش شده حاوی باقی‌مانده‌های بالاتر از MRL بودند. آزمون مشابهی برای تعیین مقدار باقی‌مانده آفت‌کش ارگانوفسفر (دز مدیفام، فن مدیفام و اتوفوزات) و نیتروژن آلی در آب سیب استفاده شد (Velkoska-Markovska et al., 2012). تحلیل کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا فاز معکوس (RP-HPLC) با تشخیص آرایه دیودی برای اندازه‌گیری مقدار آفت‌کش باقی‌مانده استفاده شد که موفقیت آمیز گزارش شده است.

روش مرئی/فروسرخ نزدیک (VIS/NIR) روش غیر مخرب مناسبی برای واکاوی کمی و کیفی در کشاورزی، شیمی، پزشکی و سایر علوم است (Soltani Nazarloo et al., 2021). این روش سریع‌تر و ارزان‌تر از روش‌های مرسوم و سازگار با محیط‌زیست است و معمولاً بدون نیاز به آماده‌سازی نمونه‌ها قابل استفاده است (Jamshidi et al., 2015). این فناوری مبتنی بر جذب تابش طیف الکترومغناطیس در ناحیه فروسرخ نزدیک است که می‌تواند برای کنترل کیفیت محصولات غذایی مورد استفاده قرار گیرد (Williams et al., 2019). با این حال، به دلیل هم‌پوشانی باندهای جذبی ترکیبات مختلف موجود در بافت محصولات کشاورزی، استفاده از روش‌های شیمی‌سنجی و الگوریتم‌های یادگیری ماشین برای استخراج اطلاعات مرتبط با باقی‌مانده سموم اهمیت زیادی دارد (He et al., 2025). در برخی از مطالعات، از این فناوری برای شناسایی بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی استفاده شده است (Fen et al., 2010; Chen et al., 2011; Xue et al., 2012; Watanabe et al., 2015). چن و همکاران از VIS/NIR برای تعیین مواد شیمیایی ارگانوفسفره استفاده کرد (Chen et al., 2011). رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) برای ایجاد مدل‌های پیش‌بینی استفاده شد.

بهترین نتیجه پیش‌بینی با استفاده از PLSR با تصحیح پراکندگی ضربی و اولین مشتق به عنوان روش پیش‌پردازش به دست آمد. فن و همکاران از VIS/NIR و شبکه عصبی مصنوعی برای تشخیص غیرمخرب یک آفت‌کش رایج استفاده کرد (Fen et al., 2010). نتایج نشان داد که نسبت تشخیص صحیح ۹۳ درصد بود.

قابلیت اسپکتروسکوپی Vis/NIR spectroscopy برای تشخیص سطوح مختلف سه آفت‌کش شامل آورمکتین، دیکلروس و کلروتالونیل روی گل‌کلم بررسی شد. در این پژوهش، پس از پیش‌پردازش طیف‌ها، روش‌های انتخاب ویژگی مانند Regression Coefficient (RC)، SPA و CARS برای کاهش تعداد طول موج‌ها استفاده شدند و مدل‌های PLS-DA و LS-SVM توسعه یافتند. بهترین عملکرد برای آورمکتین مربوط به RC-LS-SVM با دقت ۹۸/۳۳ درصد، برای دیکلروس مربوط به SPA-LS-SVM با دقت ۹۵ درصد و برای کلروتالونیل مربوط به CARS-PLS-DA با دقت ۹۳/۳۳ درصد بود. این نتایج نشان داد که انتخاب طول موج‌های مؤثر در کنار مدل‌های شیمی‌سنجی می‌تواند عملکرد NIR را در تشخیص باقی‌مانده سموم بهبود دهد (Zhang et al., 2023).

در روند تعیین میزان باقی‌مانده آفت‌کش، پیش‌پردازش داده و روش تحلیل داده‌های زیاد حاصل شده از اندازه‌گیری‌های ابرطیفی نقش مهمی را در خروجی مدل‌های ایجاد شده خواهد گذاشت. بسته به این که هدف مدل‌سازی برای تخمین باشد یا طبقه‌بندی، روش‌های چون یادگیری عمیق، شبکه عصبی مصنوعی رگرسیون چند متغیره، ماشین بردار پشتیبان و یا سایر روش‌ها استفاده می‌شود (Wei, 2017; Jiang et al., 2019; Soltani Nazarloo et al., 2021). وی روشی را برای از بین بردن بقایای آفت‌کش در آب سیب ارائه کرد (Wei, 2017). این روش می‌تواند به طور دقیق داده‌های مربوط به باقی‌مانده آفت‌کش‌ها را در سیب شناسایی و طبقه‌بندی کند. با توجه به مقادیر به دست آمده برای ریشه میانگین مربعات خطا (۰/۱۴) و ضریب همبستگی داده‌ها (۰/۹۸)، مشخص شد که مدل به دست آمده از روش شبکه عصبی مصنوعی بهترین عملکرد را دارد. جیانگ و همکاران یادگیری عمیق و بینایی ماشین را برای پیش‌بینی آفت‌کش ترکیب کردند (Jiang et al., 2019). نتایج نشان داد زمانی که دوره آموزشی ۱۰ باشد، دقت تشخیص مجموعه آزمون ۹۰/۰۹ درصد و میانگین دقت تشخیص پهنای باند تصویر ۹۵/۳۵ درصد بود. سلطانی و همکاران از فناوری VIS/NIR با تحلیل رگرسیون چند متغیره برای پیش‌بینی باقی‌مانده آفت‌کش‌ها در گوجه‌فرنگی استفاده کردند (Soltani Nazarloo et al., 2021). بهترین نتایج پیش‌بینی با استفاده از مدل PLS به دست آمد؛ همچنین در مجموعه‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی، درصد کل نمونه‌های طبقه‌بندی صحیح به ترتیب ۹۰ و ۹۱/۶۶ درصد بود. ژو و همکاران از الگوریتم بهینه‌سازی ازدحام ذرات برای پیش‌بینی باقی‌مانده دیکلروووس روی سطح پرتقال نافی توسط طیف‌سنجی VIS/NIR استفاده کرد (Xue et al., 2012).

از آنجا که گوجه‌فرنگی محصولی است که روزانه در تمام غذاهای مردم به وفور یافت می‌شود، تشخیص میزان آفت‌کش باقی‌مانده در آن برای جلوگیری از بروز بیماری‌ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بنابراین، در این پژوهش در ابتدا توانایی فیزیکی روش امواج مرئی/ فروسرخ نزدیک (VIS/NIR) برای تشخیص غیرمخرب باقی‌مانده آفت‌کش ایندوکساکارب در محصول گوجه‌فرنگی با مقایسه طیف‌های جذبی آفت‌کش، نمونه‌های فاقد و دارای باقی‌مانده آفت‌کش با غلظت‌های مختلف مورد سنجش قرار گرفت. سپس به منظور بررسی توانایی کمّی روش در تشخیص باقی‌مانده آفت‌کش، تحلیل‌های چند متغیره مبتنی بر داده‌های طیفی و اندازه‌گیری‌های شیمیایی تعیین باقی‌مانده آفت‌کش انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

نشاء گوجه‌فرنگی رقم ۸۳۲۰ در ۲۵ گلدان در شرایط زیستی و رشد کاملا یکسان برای انجام این پژوهش کشت شد. در طول زمان رشد گیاه، آبیاری و کوددهی طبق توصیه‌های کارشناسان مدیریت کشاورزی برای همه بوته‌ها به صورت یکنواخت به انجام رسید. پس از میوه‌دهی گیاهان، سم‌پاشی نمونه‌های گوجه‌فرنگی در زمان قرمز شدن آن‌ها با آفت‌کش ایندوکساکارب ۱۵٪ SC با غلظت‌های حجمی مختلف ۰/۶۲۵، ۱/۲۵، ۲/۵ و ۵ (به عنوان غلظت خالص) به ۱۰۰۰ تهیه و با استفاده از سم‌پاش دستی (پشتی) به بوته‌ها و نمونه‌های

گوجه‌فرنگی پاشیده شد. این آفت‌کش به وفور توسط کشاورزان برای مبارزه با آفات در محصولاتی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدار دوز توصیه شده برای این آفت‌کش ۱/۲۵ به ۱۰۰۰ است و تیمارهای نصف، دو برابر و چهار برابر (به عنوان تیمار خالص) نیز ایجاد شد. بخشی از نمونه‌ها نیز به عنوان شاهد سم‌پاشی نشد. از تعداد ۲۵ نشاء کاشت شده، ۷۵ نمونه گوجه‌فرنگی برداشت شد. از آنجایی که هدف از این پژوهش برآورد میزان غلظت آفت‌کش در روزهای مختلف بعد از اعمال آن بود، با توجه به دوره کارنسی آفت‌کش ایندوکساکارب که برای گوجه‌فرنگی ۹ روز است، عملیات طیف‌سنجی از نمونه‌های گوجه‌فرنگی کامل در روزهای اول، سوم، پنجم، هفتم و هشتم بعد از سم‌پاشی با سه تکرار صورت گرفت. برای سنجش پاسخ‌های طیفی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر از دستگاه اسپکترفتومتر مرئی/فروسرخ نزدیک مدل NIRS XDS (ساخت شرکت METROHM سوئیس) در مدت زمان ۴۰ ثانیه استفاده شد.

از پنج روش پیش‌پردازش تصحیح پراکندگی ضربی (MSC)[1]، متغیر نرمال استاندارد (SNV)[2]، نرمال‌سازی برداری(VN)[3]، مشتق اول (FD)[4] و مشتق دوم (SD)[5] که بیشترین کاربرد را برای پیش‌پردازش داده‌ها در پژوهش‌های مختلف داشته‌اند، استفاده شد (Shirzadifar et al., 2018).

تصحیح پراکندگی ضربی(MSC) ، به منظور تصحیح اثرات جمعی، ضربی یا ترکیبی از هر دو، انحراف ناشی از اثرات فیزیکی در داده های طیفی مانند پخش غیر یکنواخت، ضریب شکست نور و اندازه نمونه و همچنین تصحیح جابه‌جایی خط پایه مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش به یک طیف مرجع و یک طیف متوسط نیاز دارد که در آن انحرافات طول موج وابسته از داده های طیفی باقیمانده جدا شده‌اند. در واقع MSC با انجام عملیات تبدیل خطی از هر طیف توسط دو مرحله تخمین ضرایب تصحیح و محاسبه طیف‌های اصلاح شده به هدف خود دست پیدا می‌کند که روابط ۱ و ۲ این مراحل را به خوبی نمایش می‌دهد.

$$X_{org} = b_0 + b_{ref_1 1} X + e \qquad (۱)$$

$$X_{corr} = \frac{X_{org} - b_0}{b_{ref_1 1}} = X_{ref_1 1} + \frac{e}{b_{ref_1 1}} \qquad (۲)$$

در روابط بالا X_{org} یک طیف نمونه اصلی اندازه‌گیری شده توسط ابزار طیف‌سنج، X میانگین طیف ، b_0 و $b_{ref_1 1}$ مولفه‌های اسکالر، $X_{ref_1 1}$ یک طیف مرجع که برای پیش پردازش کل مجموعه داده استفاده می‌شود، e بخش مدل نشده X_{org} و X_{corr} یا طیف تصحیح شده، هستند.

بطور کلی اندازه ذرات، پراکندگی و چند خطی بودن، عوامل اصلی بازدارنده برای تفسیر درست طیف‌های بازتابی هستند. روش توزیع نرمال استاندارد (SNV) با کم کردن میانگین طیف از هر طیف و سپس تقسیم آن بر انحراف استاندارد نمونه طیف، به تصحیح اثرات تغییر فاصله بین آشکارساز و نمونه و همچنین اندازه نمونه پرداخته است (رابطه ۳)

$$X_{corr} = \frac{X_{org} - a_0}{a_1} \qquad (۳)$$

1- Multiplicative Scatter Correction (MSC)
2- Standard Normal Variate (SNV)
3- Variable Normalization (VN)
4- First Derivative (FD)
5- Second Derivative (SD)

a_0 مقدار متوسط طیف نمونه و a_1 انحراف استاندارد طیف نمونه است. مشتق‌گیری (FD و SD) یکی از روش‌های پیش پردازش برای افزایش قدرت تفکیک طیف و حذف اثرات افزایشی و ضربی در طیف است که بعد از هموارسازی طیف ها استفاده می شود. مشتقات طیفی با به دست آوردن اختلاف بین دو نقطه متوالی به حل هم‌پوشانی اوج و حذف رانش خطی و ثابت خطی بین نمونه‌ها می‌پردازد (رابطه ۴) (Shirzadifar et al., 2025).

$$X_{i.fsd} = X_i - X_{i-1} \quad (۴)$$

در رابطه۴، $X_{(i.fsd)}$ نشان‌دهنده مشتق مرتبه اول در طول موج i است.

برای متوازن‌کردن مجموعه داده‌ها از روش نمونه‌گیری بیش از حد اقلیت مصنوعی (SMOTE) استفاده شد. الگوریتم SMOTE با غلبه بر مشکل بیش‌برازش ناشی از نمونه‌گیری بیش از حد تصادفی کمک می‌کند. این روش بر روی فضای ویژگی تمرکز می‌کند تا نمونه‌های جدید را با کمک درون‌یابی بین نمونه‌های مثبتی که در کنار هم قرار دارند، تولید کند (Kajala & Jaiswal, 2022). در این پژوهش به دلیل کوچک بودن مجموعه داده‌ها از روش واکاوی مولفه اصلی برای کاهش ابعاد داده‌های طیف‌سنجی برای هر دو بخش طبقه‌بندی و تخمین (رگرسیون) استفاده شد. در این حالت طول موج‌ها که بیانگر ویژگی‌ها هستند، توسط این الگوریتم مورد واکاوی قرار گرفتند تا داده با ابعاد کمتر وارد مراحل بعدی محاسبه شود.

ماشین بردار پشتیبان که بر اساس منابع پیشین بهترین نتیجه را در جداسازی داده‌های چند کلاسه به همراه داشت، برای جداسازی غلظت‌های مختلف آفت‌کش در هر روز مورد استفاده قرار گرفت (Devos et al., 2009; Deng et al., 2013; Yang et al., 2022). برای به کارگیری روش طبقه‌بندی، ۷۰ درصد از داده‌ها برای آموزش و ۳۰ درصد برای ارزیابی مدل مورد استفاده قرار گرفت. پس از پردازش و طبقه‌بندی داده‌ها، ارزیابی عملکرد طبقه‌بندی و مدل ایجاد شده با استفاده از ماتریس اغتشاش و شاخص‌های صحت[1]، حساسیت[2]، اختصاصیت[3]، دقت[4] و معیار F انجام گرفت.

$$\text{Accuracy} = (TP + TN)/(TP + FP + FN + TN) \quad (۵)$$

$$\text{Sensitivity} = TP/(TP + FN) \quad (۶)$$

$$\text{Precision} = TP/(TP + FP) \quad (۷)$$

$$\text{Specificity} = TN/(TN + FP) \quad (۸)$$

$$\text{F measure} = ((\beta^2 + 1) \times \text{sensitivity} \times \text{precision})/(\text{sensitivity} + (\beta^2 \times \text{precision}) \quad (۹)$$

در روابط ۵ تا ۹ فراسنجه‌های TP، TN، FN و FP به ترتیب تعداد داده‌های دسته‌بندی شده درست مثبت، درست منفی، نادرست منفی و نادرست مثبت است. برای اطمینان از وجود باقی‌مانده آفت‌کش بر روی گوجه‌فرنگی‌های برداشت شده، قبل از سم‌پاشی نمونه‌ها، برای غلظت‌های مختلف آفت‌کش آزمون HPLC با استفاده از دستگاه HPLC (مدل AZURA ساخت آلمان) انجام شد (شکل ۲). سپس یک معادله خطی برای مساحت سطح زیر نمودار منحنی کروماتوگرام هر غلظت آفت‌کش و غلظت‌های ایجاد شده، برازش داده شد تا بتوان به کمک آن غلظت‌های نمونه‌های سم‌زده شده را تعیین کرد. بدین صورت که مساحت سطح زیر نمودار منحنی کروماتوگرام

1- Accuracy
2- Sensitivity
3- Specificity
4- Precision

حاصل از عصاره هر نمونه آفت‌کش‌زده شده به عنوان ورودی در این معادله قرار می‌گرفت و میزان غلظت آفت‌کش باقی‌مانده بر روی محصول را به عنوان خروجی نشان می‌داد (شکل ۱).

برای بررسی همبستگی بین نتایج حاصل از طیف‌سنجی در روزهای مختلف پس از سم‌پاشی و داده‌های حاصل از HPLC، از روش رگرسیون حداقل مربعات جزیی (PLSR) استفاده شد. ارزیابی عملکرد مدل ساخته شده با شاخص‌های آماری پرکاربرد در سنجش مدل‌های رگرسیونی از جمله ضریب تعیین (R^2)، ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، میانگین خطای مطلق (MAE)، میانگین خطای سوگیری (MBE)، شاخص ویلموت (d) و میانگین درصد خطای مطلق (MAPE) انجام شد، که برای نشان دادن عملکرد خوب مدل، ضریب تعیین و شاخص ویلموت باید نزدیک به یک و بقیه معیارها نزدیک به صفر باشند.

$$R^2 = \frac{\sum(y_{cal} - y_{act})^2}{\sum(y_{cal} - y_{mean})^2} \quad (۱۰)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum \frac{(y_{cal} - y_{act})^2}{n}} \quad (۱۱)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum |y_{cal} - y_{act}| \quad (۱۲)$$

$$MBE = \frac{1}{n} \sum (y_{cal} - y_{act}) \quad (۱۳)$$

$$d = 1 - \frac{\sum(y_{act} - y_{cal})^2}{\sum(|y_{cal} - \bar{y}_{act}| + |y_{act} - \bar{y}_{act}|)^2} \quad (۱۴)$$

$$MAPE = \frac{100}{n} \times \sum \left| \frac{y_{act} - y_{cal}}{y_{act}} \right| \quad (۱۵)$$

در روابط بالا ۱۰ تا ۱۵ فراسنجه‌های y_{cal} و y_{act} به ترتیب مقدار محاسبه شده از مدل و مقدار اندازه‌گیری شده (واقعی) و y_{mean} مقدار میانگین است. تعداد داده‌ها نیز با n نشان داده شده است.

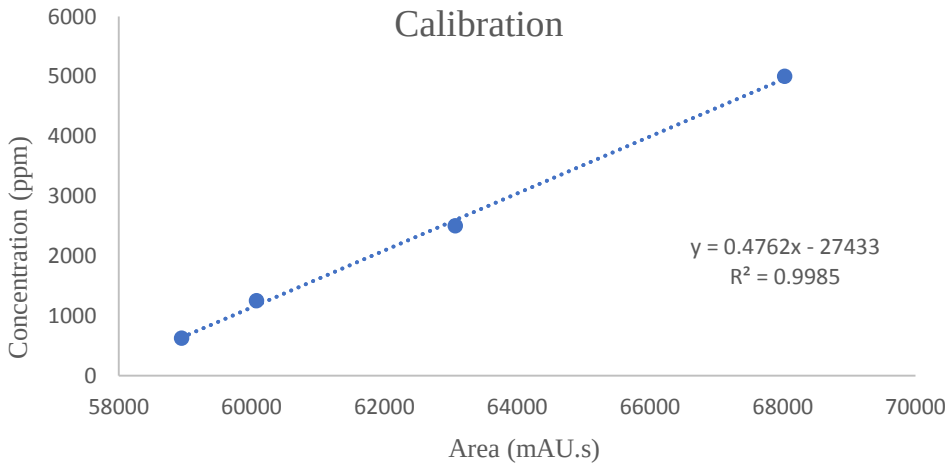
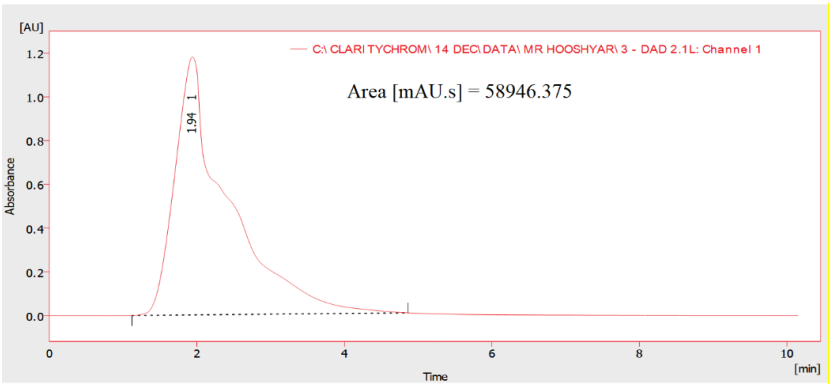
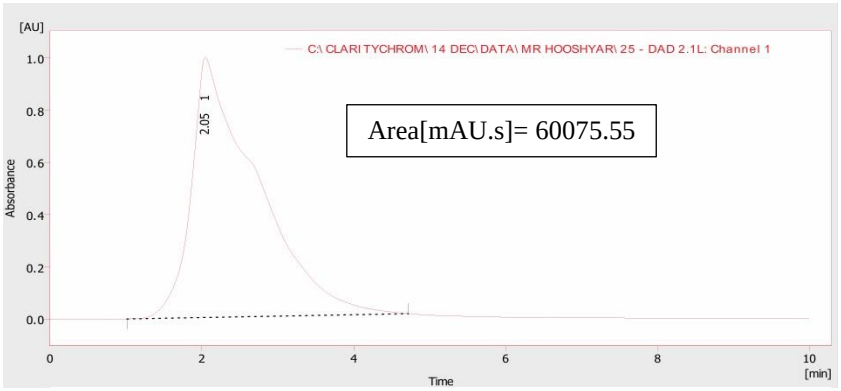


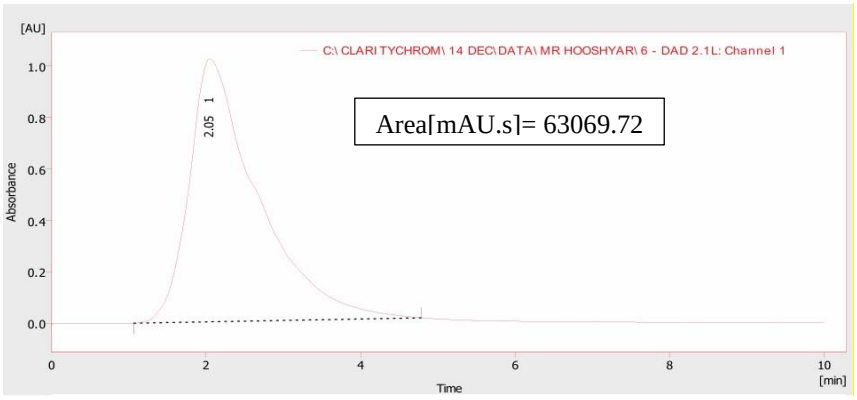
Figure (1) Linear regression equation relating chromatographic peak area to the prepared concentrations



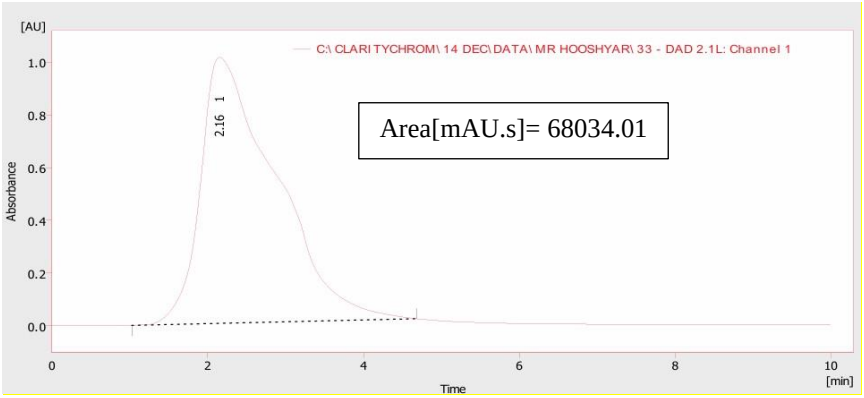
a



b



c



d

Figure (2) Chromatogram curve for concentration of 0.625, 1.25, 2.5, 5 mL to 1000 mL

نتایج و بحث

امضای طیفی گوجه‌فرنگی

امضای طیفی نمونه‌های گوجه‌فرنگی در روز اول بعد از سم‌پاشی و همچنین نمونه شاهد در شکل ۳ نشان داده شده است. در این نمودار نقاط اوج مختلفی برای نمونه شاهد دیده می‌شود که هر یک از این نقاط اوج بیانگر ویژگی‌های خاصی از میوه گوجه‌فرنگی است. برخی نقاط اوج جذب به دلیل ارتعاش پیوندهای اکسیژن- هیدروژن، کربن- هیدروژن و نیتروژن- هیدروژن حاصل می‌شوند که مربوط به ترکیبات داخلی میوه مانند قند و اسید است. جذب در ناحیه مرئی یعنی در نقاط اوج بین ۶۵۰-۷۰۰، ۷۵۰-۸۰۰ و ۹۶۰-۱۰۰۰ به دلیل رنگدانه‌های میوه مانند کلروفیل، بتاکاروتن و لیکوپن است (Soltani Nazarloo et al., 2021). گرچه سایر نمونه‌های آلوده به آفت‌کش نیز مطابق این الگو رفتار کرده‌اند، اما اثر باقی‌مانده آفت‌کش باعث کاهش دامنه جذب شده است. هم‌نوایی نقاط اوج حکایت از غالب بودن تعدد پیوندهای یادشده را در میوه گوجه‌فرنگی دارد.

بالاترین نقاط اوج در ناحیه مرئی (۷۰۰-۴۰۰ نانومتر) به دلیل جذب کلروفیل، بتاکاروتن و لیکوپن، مشابه نتایج توصیف شده در پژوهش سلطانی نظرلو و همکاران بود (Soltani Nazarloo et al., 2021). به همین ترتیب، بالاترین باندها در ناحیه ۷۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر در ناحیه مادون قرمز نزدیک به دلیل پیوندهای کربن- هیدروژن و نیتروژن- هیدروژن است. پیوند کربن- هیدروژن پیوند شیمیایی است که در بسیاری از ترکیبات آلی یافت می‌شود. پیوند نیتروژن- هیدروژن نیز یک پیوند کووالانسی و از نظر طول ثابت است که در ساختار ایندوکساکارب یافت می‌شود (Lapied et al., 2001).

با توجه به ساختار شیمیایی ایندوکساکارب $C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$، روند طیفی در ناحیه NIR ممکن است بیشتر با جذب کربن- هیدروژن مرتبط باشد. اورتون[10] سوم کربن- هیدروژن باعث افزایش روند امضای طیف شد. بنابراین، تغییرات در ناحیه NIR طیف به میزان جذب کربن- هیدروژن بستگی دارد که توسط سارانوانگ و کاوانو گزارش شده است (Saranwong & Kawano, 2005).

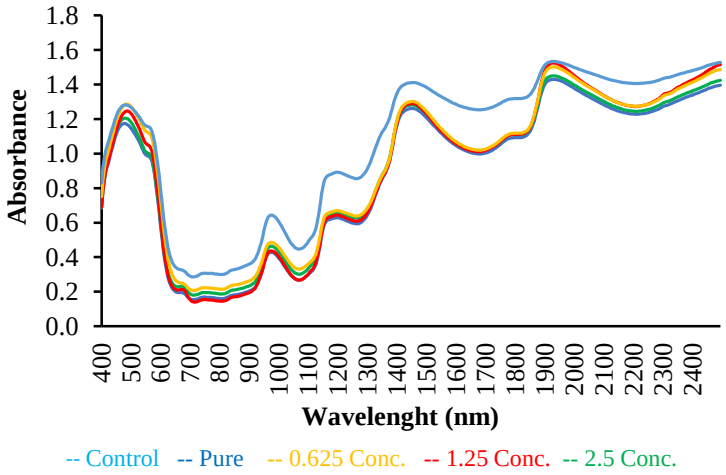


Figure (3) Spectral signature of samples with different pesticide concentrations applied on the first day after spraying

10- Overtone

در روز هشتم بعد از سم‌پاشی، تفاوت طیف‌ها در زمان اعمال غلظت‌های مختلف با نمونه شاهد کاهش قابل توجهی کرده است، به طوری که در اغلب نقاط اوج، نمودارها بر هم منطبق شده و تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهند (شکل۴). این مسئله به خصوص در غلظت‌های کمتر مثل ۰/۶۲۵ و ۱/۲۵ به خوبی مشاهده می‌شود. از این شرایط می‌توان نتیجه گرفت که با گذشت روزهای متوالی از سم‌پاشی، در غلظت‌های کمتر، اثر آفت‌کش کاهش یافته و خصوصیات میوه گوجه‌فرنگی تا حد زیادی به گیاه بدون سم‌پاشی نزدیک‌تر می‌شود. پژوهشی که توسط جون و همکاران انجام شد نیز نشان می‌دهد که اثر استفاده غلظت‌های مختلف کادمیوم در گوجه‌فرنگی تفاوت‌های طیفی را نشان می‌دهد و اثر آن با گذشت زمان کاهش پیدا می‌کند (Jun et al., 2019). کاهش اثر آفت‌کش به دلیل گذر زمان کارنسی قابل توجیه است.

در محدوده باند ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر، طول موج‌های مختلفی وجود دارد که بر اساس پژوهش پیشین این طول موج‌های ۴۰۳، ۴۷۵، ۴۷۶، ۴۹۰، ۴۹۶، ۵۳۵، ۵۷۶، ۵۸۳، ۵۹۰، ۵۹۲، ۶۰۴ و ۶۹۴ نانومتر از جمله تاثیر گذارترین آنها در دامنه ۴۰۰ تا ۸۵۰ نانومتر برای تخمین میزان آفت‌کش باقی‌مانده بوده است (Ngo et al., 2022). همانطور که در شکل ۲ و ۳ نشان داده شد، بیشترین اختلاف بین طیف‌های اندازه‌گیری شده در دامنه ۹۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر مشاهده شد. در روز هشتم بعد از سم‌پاشی، در فاصله ۹۰۰ تا ۱۳۵۰ نانومتر و ۱۵۵۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر بیشترین اختلاف بین طیف‌ها ایجاد شده است. با توجه به ساختار ملکول ایندوکساکارب (شکل ۵) پیوندهای تک C-H، C-O، C-C و C-N، پیوند کربنیل (C=O) و پیوندهای آروماتیک ایندنو (Indeno) و فنیل (Phenyl) از جمله پیوندهای غالب این ملکول است و این پیوندها پتانسیل تولید ارتعاشات پایه و اورتون در محدوده امواج فروسرخ نزدیک و مرئی دارند.

ارتعاشات کششی در پیوندهای C-H، O=C (در گروه استر و کربامیت) و N-O (در حلقه اکسی‌دیازین)، ارتعاشات خمشی در پیوندهای C-H (در حلقه آروماتیک)، C-O-C (در گروه‌های استر) و N-H (در ساختارهای آمیدی) و ارتعاش خارج از صفحه در حلقه آروماتیک و حرکت پیچشی گروه‌های عاملی است. گروه‌های آمیدی (–CONH–) در ایندوکساکارب منبع اصلی اورتون‌های ناحیه ۱۴۵۰ تا۱۹۰۰ نانومتر و حلقه‌های آروماتیک نیز با پیوندهای C–H خود در ناحیه ۹۰۰ تا ۱۲۵۰ نانومتر اورتون‌های مشخصی دارند (Wu et al., 2014; Naik et al., 2020; Grabska et al., 2025).

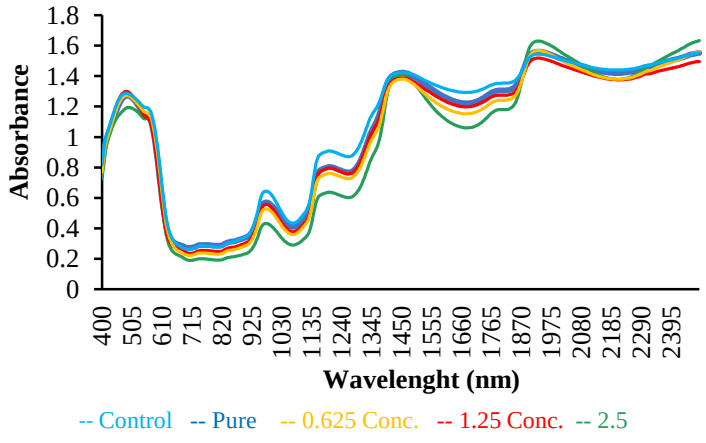


Figure (4) Spectral signature of samples with different pesticide concentrations applied on the 8th day after spraying

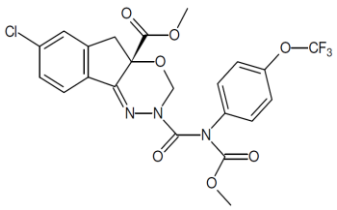


Figure (5) Indoxacarb molecule structure

طبقه‌بندی

برای تعیین قدرت تفکیک طیف‌های استخراج شده از نمونه‌های آلوده به باقی‌مانده آفت‌کش در روزهای مختلف پس از سم‌پاشی نسبت به نمونه شاهد، طبقه‌بندی صورت پذیرفت که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. در این جدول نتایج مدل طبقه‌بندی با روش ماشین بردار پشتیبان با داده‌های استخراج شده از پنج روش پیش‌پردازش و داده‌های خام مورد مقایسه قرار گرفته است. خروجی مدل برای داده‌های خام بهترین مقادیر شاخص‌های مدل را به همراه داشته است، اما با در نظر داشتن کاهش پراکنش‌های مرتبط به تفاوت در نمونه و محیط در پیش‌پردازش داده‌ها، روش نرمال‌سازی برداری (VN) و پس از آن روش متغیر نرمال استاندارد (SNV) در رتبه‌های بعد قرار دارند. دلیل احتمالی برتری این روش نسبت به سایر روش‌های پیش پردازش در این پژوهش این است که نرمال سازی برداری (VN) برای به حداقل رساندن اثر تفاوت‌های روشنایی در داده‌های فراطیفی استفاده می‌شود که می‌تواند تأثیر شدت نور را حذف کند و فقط اطلاعات شکل طیفی را حفظ کند(Ye et al., 2023).

با توجه به این که این روند برای طیف‌های نمونه‌های آلوده در روز نخست و هشتم پس از سم‌پاشی یکسان بود، روش پیش‌پردازش نرمال‌سازی برداری برای روزهای پس از سم‌پاشی مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۲ درج شده است. در بازه کلی طیف‌سنجی ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر، دو بازه ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر و ۹۰۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر که تفاوتی در مقدار طیف قابل تفکیک است مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج جدول ۲ طیف‌های ۹۰۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر نیز در طبقه‌بندی بیشترین عملکرد را در روز هشتم ایجاد کرده است. علت این موضوع را می‌توان به تفکیک بین امضای طیفی در این دامنه نسبت داد که در شکل ۴ (بین ۹۰۰ تا ۱۴۰۰ نانومتر و ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ نانومتر) نشان داده شده است. با این حال، میانگین شاخص‌های ارزیابی مدل طبقه‌بندی برای دامنه طیف‌های ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر بالاترین مقدار را به خود اختصاص داد.

Table (1) Results of five treatment classification applied on first and eight days after spraying data and different pre-processing methods

Wavelength (nm)	Time after spraying	Preprocessing	Accuracy	Sensitivity	Specificity	Precision	F-measure
400-2500	Day 1	RAW	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97
		MSC	0.87	0.88	0.87	0.89	0.88
		SNV	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99
		VN	1	1	1	1	1
		FD	0.17	0.17	0.17	0.86	0.05
		SD	0.17	0.15	0.16	0.87	0.06
400-2500		RAW	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97
		MSC	0.61	0.61	0.6	0.81	0.59
		SNV	0.75	0.76	0.74	0.8	0.75
	Day 8	VN	0.77	0.77	0.75	0.82	0.77
		FD	0.17	0.17	0.17	0.86	0.05
		SD	0.17	0.17	0.17	0.86	0.05

اختصارات در جدول بالا، تصحیح پراکندگی ضربی (MSC)، متغیر نرمال استاندارد (SNV)، نرمال‌سازی برداری(VN)، مشتق اول (FD) و مشتق دوم (SD)، RAW داده‌های بدون پردازش هستند.

Table (2) Results of five concentration classification on different days after spraying data with vector normalization pre-processing method at three wavelength bands

Wavelength	Day	Accuracy	Sensitivity	Specificity	Precision	F-measure
400-900	1	1	1	1	1	1
nm	3	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
	5	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
	7	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
	8	0.75	0.76	0.76	0.85	0.76
900-1900	1	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
nm	3	0.87	0.88	0.88	0.89	0.88
	5	0.84	0.85	0.84	0.87	0.86
	7	0.83	0.83	0.83	0.84	0.84
	8	0.82	0.82	0.82	0.83	0.83
400-2500	1	1	1	1	1	1
nm	3	0.9	0.9	0.9	0.91	0.9
	5	0.89	0.9	0.9	0.9	0.9
	7	0.83	0.84	0.84	0.88	0.84
	8	0.77	0.77	0.75	0.82	0.77

افزایش شاخص‌های آماری در روز اول پس از سم‌پاشی توسط داده‌های پیش‌پردازش شده را می‌توان به کاهش نوفه‌ها نسبت داد، اما کاهش دقت و صحت طبقه‌بندی در روز هشتم توسط پیش‌پردازش‌های SNV و VN را می‌توان حاصل حذف برخی از سیگنال‌های مفید دانست. بر اساس پژوهشی که بر روی هلو انجام گرفت، ایندوکساکارب می‌تواند رنگدانه‌های گیاه را تحت تاثیر قرار دهد و به همین علت در بازه مرئی می‌توان تفاوت در غلظت‌های مختلف را مشاهده کرد. این مسئله از این جهت دارای اهمیت است که بسیاری از دستگاه‌های مرسوم و کم هزینه‌تر طیف‌برداری را در بازه ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر انجام می‌دهند؛ بنابراین، می‌توان بدون نیاز به طیف‌برداری در باندهای بالاتر و استفاده از دستگاه‌های پیچیده، باقی‌مانده غلظت آفت‌کش را شناسایی کرد (Cordon et al., 2022).

نتیجه طبقه‌بندی بر اساس غلظت و روش‌های مختلف پیش‌پردازش در جدول ۳ و ۴ درج شده است. همانطور که نشان داده شده است، روش پیش‌پردازش نرمال‌سازی متغیر نتایج بهتری بدست داد. گرچه میزان شاخص‌های طبقه‌بندی در کمترین غلظت (۰/۶۲۵ در ۱۰۰۰) کمتر از سایر غلظت‌ها بدست آمد، اما این شاخص‌ها با مقادیری بیش از ۸۰ درصد مقدار قابل قبولی را برای طبقه‌بندی نشان دادند. این کاهش را می‌توان به نزدیک شدن طیف‌ها در مقادیر غلظت کمتر به یکدیگر طی روزهای مختلف از زمان سم‌پاشی نسبت داد. بر اساس پژوهش لازیچ و همکاران، بر اثر اعمال دوزهای پایین‌تر آفت‌کش، اثر ایندوکساکارب طی روزهای مختلف بعد از سم‌پاشی کاهش پیدا می‌کند (Lazić et al., 2018).

تخمین باقی‌مانده آفت‌کش

برای ایجاد یک مدل که همبستگی بین روند کاهش باقی‌مانده آفت‌کش در روزهای بعد از سم‌پاشی پیش‌بینی نماید، از روش رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLSR) استفاده شد. این مدل پیش‌بینی کننده مبتنی بر داده‌های طیفی ایجاد شده است و بر اساس هدف پژوهش امکان تعیین میزان باقی‌مانده آفت‌کش به روش غیر مخرب ابرطیفی مورد انتظار است. با توجه به این که روش پیش‌پردازش نرمال‌سازی برداری در قسمت طبقه‌بندی عملکرد مناسبی داشت، خروجی این پیش‌پردازش برای ایجاد

مدل PLSR به کار گرفته شد. برای این مدل، ۵ مولفه اصلی متشکل از همه ویژگی‌های طیف بالغ بر ۹۷ درصد تغییرات خروجی را تبیین کرد. این ۵ مولفه ساختار مدل را شکل داد. حدود ۳۰ داده برای ارزیابی این مدل مورد استفاده قرار گرفت که نتایج خروجی از آن برای پیش‌بینی مقدار آفت‌کش باقی‌مانده در نمونه‌ها با مقادیر اندازه‌گیری شده با روش HPLC مورد مقایسه قرار گرفت (شکل ۶). شاخص‌های آماری مرتبط با آن برای غلظت‌های مختلف در جدول ۵ درج شده است.

Table (3) Results of concentration classification on VN pre-processed of 5-day after spraying data at three wavelength bands

Wavelength (nm)	Concentration (per 1000)	Accuracy	Sensitivity	Specificity	Precision	F-measure
400-900	0.625	0.82	0.83	0.82	0.8	0.82
nm	1.25	0.87	0.88	0.87	0.87	0.86
	2.5	0.9	0.91	0.9	0.9	0.9
	Pure	0.93	0.94	0.93	0.93	0.95
900-1900	0.625	0.82	0.8	0.81	0.81	0.82
nm	1.25	0.87	0.89	0.87	0.89	0.88
	2.5	0.93	0.92	0.93	0.92	0.91
	Pure	0.92	0.94	0.94	0.95	0.93
400-2500	0.625	0.8	0.81	0.79	0.8	0.81
nm	1.25	0.9	0.91	0.9	0.9	0.9
	2.5	0.92	0.9	0.9	0.92	0.9
	Pure	0.95	0.94	0.94	0.94	0.92

Table (4) Classification results of different preprocessing methods on 5-day after spraying data

Wavelength	Preprocessing	Class and Number	Accuracy	Sensitivity	Specificity	Precision	F-measure
400-2500	RWA	31, 0.625	0.93	0.94	0.92	0.95	0.94
	MSC	33, 1.25	0.81	0.82	0.86	0.87	0.82
	SNV	29, 2.5	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97
	VN	26, pure	0.98	0.99	0.97	0.99	0.99
	FD		0.14	0.15	0.15	0.87	0.04
	SD		0.13	0.13	0.14	0.88	0.03

اختصارات در جدول بالا، تصحیح پراکندگی ضربی (MSC)، متغیر نرمال استاندارد (SNV)، نرمال‌سازی برداری(VN)، مشتق اول (FD) و مشتق دوم (SD)، RAW داده‌های بدون پردازش هستند.

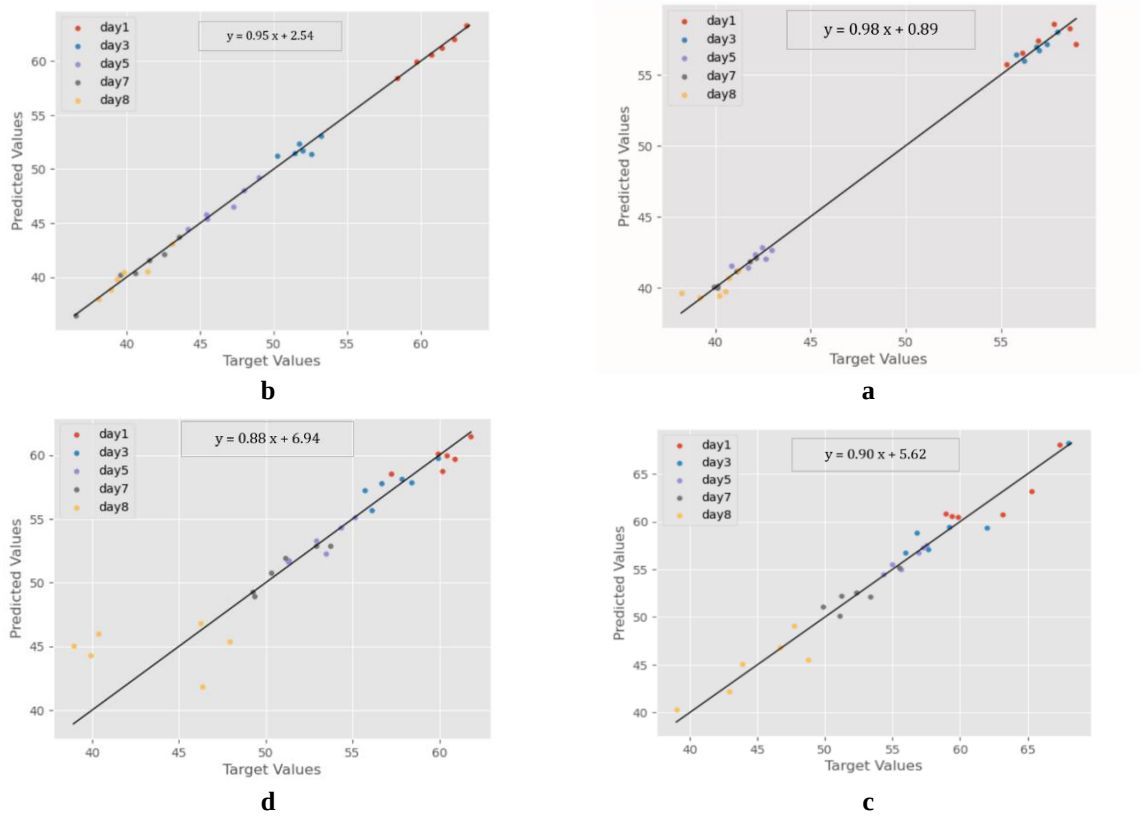


Figure (6) Evaluation of prediction model (PLSR) for variation of pesticide residue in tomatoes at different pesticide concentration (a- pure, b- 2.5, c- 1.25, d- 0.625)

Table (5) Results of the PLSR model for estimation of tomatoes pesticide residues at the wavelength bands of 400-2500 nm

Wavelength	Pesticide concentration	R^2	RMSE	MAE	MSE	MBE	d
400-900 nm	pure	0.96	1.6	0.44	2.58	-1.01	0.82
	2.5	0.97	1.4	0.33	1.97	-1.81	0.88
	1.25	0.9	1.02	1.05	1.04	-6.13	0.74
	0.625	0.85	2.62	2.14	6.88	2.18	0.65
900-2500 nm	pure	0.99	0.74	0.58	0.55	2.21	0.85
	2.5	0.95	1.06	0.9	2.12	-1.06	0.84
	1.25	0.91	1.12	1.11	1.91	-1.09	0.78
	0.625	0.82	1.58	3.34	4.69	-3.26	0.8
400-2500 nm	pure	0.98	0.98	0.74	0.97	-3.06	0.86
	2.5	0.94	1.84	1.42	3.39	-2.02	0.8
	1.25	0.9	1.32	1.04	1.74	1.13	0.76
	0.625	0.88	1.17	0.92	1.39	2.24	0.73

مدل رگرسیونی همچنین با جداکردن نمونه‌های مربوط به روزهای مختلف با رنگ‌های متفاوت، نشان داد که غلظت آفت‌کش بعد از گذشت روزها کاهش پیدا می‌کند که این موضوع به خصوص در روز هفتم و هشتم به وضوح احساس می‌شود. در پژوهش سلطانی نظرلو و همکاران برای تشخیص باقی‌مانده آفت‌کش پروفنوفوس (Profenofos) در گوجه‌فرنگی

با استفاده از طیف‌سنجی مرئی/فروسرخ نزدیک از روش تحلیل تشخیصی حداقل مربعات جزئی (PLS-DA) استفاده شد. برای مجموعه داده‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی، درصد کل نمونه‌های طبقه‌بندی صحیح به ترتیب ۹۰ و ۹۱/۶۶ درصد برآورد شد. نتایج نشان داد که طیف‌سنجی مرئی/فروسرخ نزدیک می‌تواند به عنوان یک روش غیرمخرب، کم هزینه و سریع برای کنترل سلامت گوجه‌فرنگی آغشته به آفت‌کش پروفنوفوس استفاده شود. در پژوهش یادشده غلظت‌های مختلف آفت‌کش در محدوده ۴۰۰ تا ۱۰۵۰ نانومتر مورد طیف‌سنجی قرار گرفت (Soltani Nazarloo et al., 2021).

در پژوهشی که برای تعیین باقی‌مانده ایندوکساکارب روی بادمجان انجام شد، بقایای حشره‌کش با HPLC اندازه‌گیری شد. میانگین رسوب اولیه ایندوکساکارب بر روی میوه‌های بادمجان به ترتیب ۲/۶۳- ۲/۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ۳/۶۸-۳/۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم به ترتیب برای اعمال آفت‌کش به میزان ۷۵ و ۱۵۰ گرم بر هکتار بود. این مقادیر با گذشت زمان کاهش یافتند و پس از ۱۵ تا ۲۰ روز به غیر قابل تشخیص (کمتر از ۰/۰۲ میلی گرم بر کیلوگرم) رسیدند. همچنین، مشخص شد ۳ روز پس از سم‌پاشی مقدار آفت‌کش باقی مانده در محصول زیر مقدار بیشینه حد مجاز (۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) رسیده است (Saimandir & Gopal, 2009). با توجه به اینکه نوع محصول بر دوره کارنسی سم مورد استفاده تاثیر دارد، در پژوهش حاضر باقیمانده سم در مدت زمان ۹ روز پس از سمپاشی اندازه‌گیری شد که در روز نهم میزان باقیمانده سم غلظت ppm ۰/۰۳ بدست آمد و نشان داد این میزان کمتر از حد مجاز (MRL) ppm ۰/۰۵ است. مقایسه این پژوهش با پژوهش قبلی نشان می‌دهد مقدار غلظت توزیع اولیه، نوع محصول و شرایط اقلیمی به احتمال زیاد در سرعت تجزیه آن تاثیر داشته است. همچنین قابل ذکر است برندهای تولید کننده نیز میزان خلوص متفاوتی در سم‌های تولید شده دارند.

با توجه به نتایجی که از ساخت مدل رگرسیونی برای تخمین باقی‌مانده ایندوکساکارب به دست آمد، می‌توان آن را برای شناسایی باقی‌مانده‌های آفت‌کش‌های متعدد در آینده گسترش داد که بینش جدیدی را در مورد اندازه‌گیری سریع و دقیق بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی ارائه می‌دهد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد داده‌های پیش‌پردازش‌شده طیف‌های حاصل از امواج مرئی/فروسرخ نزدیک در بازه ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر با صحت در روزهای نزدیک به زمان سم‌پاشی و حدود ۷۷ درصد صحت پس از هشت روز از زمان سم‌پاشی توانست نمونه‌های سم‌پاشی‌شده را از سم‌پاشی نشده تفکیک نماید. همچنین، مدل رگرسیون حداقل مربعات جزئی با ضریب تبیین ۹۰ درصد در بازه ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر از توانایی لازم برای تخمین آفت‌کش باقی‌مانده برخوردار بود.

References

Aghdamifar, E., Rasooli Sharabiani, V., Taghinezhad, E., Rezvanivand Fanaei, A., & Szymanek, M. (2023). Non-destructive method for identification and classification of varieties and quality of coffee beans based on soft computing models using VIS/NIR spectroscopy. European Food Research and Technology, 249(6), 1599-1612. https://doi.org/10.1007/s00217-023-04240-x

Baek, M. W., Choi, H. R., Lee, H. C., Lee, J. H., Lee, O. H., Hong, J. S., Jeong, C. S., & Tilahun, S. (2023). Preharvest methyl jasmonate and salicylic acid treatments improve the nutritional qualities and postharvest storability of tomato. Scientia Horticulturae, 321, 112332. https://doi.org/10.1016/j.scienta.2023.112332

Baig, S. A., Akhtera, N. A., Ashfaq, M., & Asi, M. R. (2009). Determination of the organophosphorus pesticide in vegetables by high-performance liquid chromatography. American-Eurasian Journal of Agriculture and Environmental Science, 6(5), 513–519. http://www.idosi.org/aejaes/jaes6(5)/4.pdf

Chen, J., Peng, Y., Li, Y., Wang, W., & Wu, J. (2011). A method for determining organophosphorus pesticide concentration based on near-infrared spectroscopy. Transactions of the ASABE, 54(3), 1025–1030. https://doi.org/10.13031/2013.37087

Clarke, E. O., Aderinola, O. J., & Adeboyejo, O. A. (2013). Persistent organochlorine pesticides (POPs) in water, sediment, fin fish (Sarotherodon galiaeus) and shell fishes. Callinectes Pallidus and Macrobrachium Macrobrachium, 122–135.

Cordon, G., Andrade, C., Barbara, L., & Romero, A. M. (2022). Early detection of tomato bacterial canker by reflectance indices. Information Processing in Agriculture, 9(2), 184–194. https://doi.org/10.1016/j.inpa.2021.06.004

Deng, S., Xu, Y., Li, L., Li, X., & He, Y. (2013). A feature-selection algorithm based on support vector machine-multiclass for hyperspectral visible spectral analysis. Journal of Food Engineering, 119(1), 159–166. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.024

Devos, O., Ruckebusch, C., Durand, A., Duponchel, L., & Huvenne, J.-P. (2009). Support vector machines (SVM) in near infrared (NIR) spectroscopy: Focus on parameters optimization and model interpretation. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 96(1), 27–33 https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2008.11.005

Fen, D., Tiansheng, H., Kun, Z., & Ya, H. (2010). Nondestructive detection of pesticide residue on longan surface based on near infrared spectroscopy. 2010 International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation, 2, 781–783. https://doi.org/10.1109/ICICTA.2010.477

Grabska, J., Bec, K., Hawranek, J. P., & Huck, C. (2023). Insights into Anharmonicity and Local Environment of Liquid Phase Amides (N-Methylformamide and Di-N,N-Methylformamide) via NIR and MIR Carbonyl Stretching Bands. Proceedings of the 21st International Conference on Near Infrared Spectroscopy, (ICNIR 2023).

Haruna, S. A., Ivane, N. M. A., Adade, S. Y.-S. S., Luo, X., Geng, W., Zareef, M., Jargbah, J., Li, H., & Chen, Q. (2023). Rapid and simultaneous quantification of phenolic compounds in peanut (Arachis hypogaea L.) seeds using NIR spectroscopy coupled with multivariate calibration. Journal of Food Composition and Analysis, 123, 105516. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105516

He, H., Li, Z., Qin, Q., Yu, Y., Guo, Y., Cai, S., & Li, Z. (2025). Spectroscopic and imaging technologies combined with machine learning for intelligent perception of pesticide residues in fruits and vegetables. Foods, 14(15), 2679. https://doi.org/10.3390/foods14152679

Jamshidi, B., Mohajerani, E., Jamshidi, J., Minaei, S., & Sharifi, A. (2015). Non-destructive detection of pesticide residues in cucumber using visible/near-infrared spectroscopy. Food Additives & Contaminants: Part A, 32(6), 857–863. https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1031192

Jiang, B., He, J., Yang, S., Fu, H., Li, T., Song, H., & He, D. (2019). Fusion of machine vision technology and AlexNet-CNNs deep learning network for the detection of postharvest apple pesticide residues. Artificial Intelligence in Agriculture, 1, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.aiia.2019.02.001

Jun, S., Xin, Z., Xiaohong, W., Bing, L., Chunxia, D., & Jifeng, S. (2019). Research and analysis of cadmium residue in tomato leaves based on WT-LSSVR and Vis-NIR hyperspectral imaging. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 212, 215–221. https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.051

Kajala, A., & Jaiswal, S. (2022). Breast cancer survival prediction from imbalanced dataset with machine learning algorithms. Mathematical Statistician and Engineering Applications, 71(3), 167–172. https://doi.org/10.17762/msea.v71i3.125

Lapied, B., Grolleau, F., & Sattelle, D. B. (2001). Indoxacarb, an oxadiazine insecticide, blocks insect neuronal sodium channels. British Journal of Pharmacology, 132(2), 587–595. https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0703853

Lazić, S., Šunjka, D., Vuković, S., Žunić, A., & Skenderović, M. (2018). Determination of insecticide indoxacarb residues in peach fruits. Proceedings of the IX International Agricultural Symposium, Agrosym 2018. Jahorina, Bosnia and Herzegovina.

Naik, H.R., Pallavi, M.S., Chawan, R., bheemanna, M., Naik, A., & Paramasivam, M. (2020). Method Development and Validation for Determination of Indoxacarb Using LC-ESI-MS/MS and Its Dissipation Kinetics in Pigeonpea. Food Analytical Methods, 13, 647–657 (2020). https://doi.org/10.1007/s12161-019-01681-7

Ngo, V. D., Hoang, L. T. A., Pham, V. C., Ngo, V. H., & Tran, P. H. (2022). Estimation of pesticide residues on leafy vegetables using a developed handheld spectrometer. Biointerface Research in Applied Chemistry, 12(6), 8163-8173. https://doi.org/10.33263/BRIAC126.81638173

Ong, P., Yeh, C.-W., Tsai, I.-L., Lee, W.-J., Wang, Y.-J., & Chuang, Y.-K. (2023). Evaluation of convolutional neural network for non-destructive detection of imidacloprid and acetamiprid residues in chili pepper (Capsicum frutescens L.) based on visible near-infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 303, 123214. https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123214

Saimandir, J., & Gopal, M. (2009). Application of indoxacarb for managing shoot and fruit borer of eggplant (Solanum melongena L.) and its decontamination. Journal of Environmental Science and Health Part B, 44(3), 292–301. https://doi.org/10.1080/03601230902728443

Saranwong, I., & Kawano, S. (2005). Rapid determination of fungicide contaminated on tomato surfaces using the DESIR-NIR: a system for ppm-order concentration. Journal of near Infrared Spectroscopy, 13(3), 169–175. https://doi.org/10.1255/jnirs.470

Sharabiani, R., Soltani Nazarloo, A. S., & Taghinezhad, E. (2019). Prediction of protein content of winter wheat by canopy of near infrared spectroscopy (NIRS), using partial least squares regression (PLSR) and artificial neural network (ANN) models. Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences, 29(1), 43–51. https://doi.org/10.29133/yyutbd.447926

Shirzadifar, A., Bajwa, S., Mireei, S. A., Howatt, K., & Nowatzki, J. (2018). Weed species discrimination based on SIMCA analysis of plant canopy spectral data. Biosystems Engineering, 171, 143–154. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.04.019

Shirzadifar, MA., Abbasi, H., Nassiri, SM., Zandpour, MA., Taghavi, SM., Nematollahi, MA., Kazemi, F. and Zarei, S. (2025). Machine Learning Aroach to Identify Tomato Bacterial Spot Disease before Symptoms Inclusion Using Hyperspectral Images. Journal of Agricultural Mechanization, 10 (2): 75 89 . https://doi.org/10.22034/jam.2025.66015.1319

Soltani Nazarloo, A., Rasooli Sharabiani, V., Abbaspour Gilandeh, Y., Taghinezhad, E., Szymanek, M., & Sprawka, M. (2021). Feasibility of using VIS/NIR spectroscopy and multivariate analysis for pesticide residue detection in tomatoes. Processes, 9(2), 196. https://doi.org/10.3390/pr9020196

Velkoska-Markovska, L., Petanovska-Ilievska, B., & Vodeb, L. (2012). RP-HPLC-DAD method for simultaneous determination of desmedipham, phenmedipham and ethofumesate in a pesticide formulation. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 31(1), 39–46. https://doi.org/10.20450/mjcce.2012.55

Watanabe, E., Kobara, Y., Baba, K., & Eun, H. (2015). Determination of seven neonicotinoid insecticides in cucumber and eggplant by water-based extraction and high-performance liquid chromatography. Analytical Letters, 48(2), 213–220. https://doi.org/10.1080/00032719.2014.938346

Wei, Z. (2017). Determination of organophosphorus pesticides in cider by GC-MS coupled with cloud point extraction. Science and Technology of Food Industry, 23, 225–231.

Williams, P., Manley, M., & Antoniszyn, J. (2019). Near infrared technology: getting the best out of light. African Sun Media. https://doi.org/10.18820/9781928480310

Wu, T., Li, L., Lin, L., Chen, N., Wang, Q., Zou, J., & Yang, L. (n.d.). Nondestructive Detection of Thiophanate-Methyl Pesticide Residues in Cherry Tomato Based on Handheld Spectrometer and Spectransformer Algorithm. Available at SSRN 4556015. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4556015

Wu, Z., Ouyang, G., Shi, X., Ma, Q., Wan, G., & Qiao, Y. (2014). Absorption and quantitative characteristics of C-H bond and O-H bond of NIR. Optics and Spectroscopy, 117, 703–709. https://doi.org/10.1134/S0030400X1411023X

Xiao, H., Feng, L., Song, D., Tu, K., Peng, J., & Pan, L. (2019). Grading and Sorting of Grape Berries Using Visible-Near Infrared Spectroscopy on the Basis of Multiple Inner Quality Parameters. Sensors. 19(11), 2600. https://doi.org/10.3390/S19112600

Xue, L., Cai, J., Li, J., & Liu, M. (2012). Application of particle swarm optimization (PSO) algorithm to determine dichlorvos residue on the surface of navel orange with Vis-NIR spectroscopy. Procedia Engineering, 29, 4124–4128. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.631

Yang, H., Zhou, L., Cai, J., Shi, C., Yang, Y., Zhao, X., Duan, J., & Yin, X. (2023). Data mining techniques on astronomical spectra data – II. Classification analysis. MNRAS 518, 5904–5928. https://doi.org/10.1093/mnras/stac3292

Ye, S., Weng, H., Xiang, L., Jia, L., & Xu, J. (2023). Synchronously Predicting Tea Polyphenol and Epigallocatechin Gallate in Tea Leaves Using Fourier Transform–Near-Infrared Spectroscopy and Machine Learning. Molecules, 28(14), 5379. https://doi.org/10.3390/molecules28145379

Zhang, M., Xue, J., Li, Y., Yin, J., Liu, Y., Wang, K., & Li, Z. (2023). Non-destructive detection and recognition of pesticide residue levels on cauliflowers using visible/near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. Journal of food science, 88(10), 4327-4342. https://doi.org/10.1111/1750-3841.16728