

مدل سازی و پیش بینی پایداری اکسیداسیون روغن زیتون طی نگهداری در شرایط محیطی با

استفاده از مدل شبکه عصبی مصنوعی

روشنک رفیعی نظری¹، مجید عرب عامری²، لیلا نوری³

1- نویسنده مسئول: استادیار گروه فیزیک، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران، پست الکترونیکی: ro.rafeei@gmail.com

2- کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی، شاهرود، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، معاونت غذا و دارو، شاهرود، ایران

3- استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد دامغان، دانشگاه آزاد اسلامی، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: 93/5/2

تاریخ پذیرش: 93/7/15

چکیده

سابقه و هدف: پایداری اکسیداسیون یکی از پارامترهای مهم در حفظ کیفیت روغن زیتون طی نگهداری می باشد اطمینان از ثبات کیفیت روغن زیتون یکی از مسائل و نگرانی‌های مهم تولیدکنندگان و مصرف کنندگان است. لذا این مطالعه با هدف مدل سازی پایداری اکسیداسیون روغن زیتون با استفاده شبکه‌های عصبی مصنوعی به منظور به بهبود فرآیند کنترل کیفیت این محصول انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه از روش شبکه عصبی پیش‌خور برای پیش‌بینی پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون در طی نگهداری استفاده شد. در ساختار شبکه عصبی پارامترهای اسیدیتته، عدد پراکسید، ترکیبات فنلی، ضریب خاموشی k_{232} و ساختار اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع به عنوان ورودی و ضریب خاموشی k_{270} به عنوان خروجی در نظر گرفته شد.

یافته‌ها: بهترین مدل شبکه عصبی پیش‌خور با استفاده از تابع فعال سازی لگاریتم سیگموئید، الگوریتم آموزش لونیگ مارکوارت، ده نرون در لایه پنهان ارائه گردید که دارای کمترین میانگین مربعات خطا و بهترین ضریب رگرسیون (R^2) بود. مقدار ضریب تبیین (Coefficient of Determination) بهترین مدل شبکه عصبی پیش‌خور در روزهای (30-120-210-300-420) به ترتیب 0/936، 0/955، 0/957، 0/9769 و میانگین مربعات خطا 0/0057، 0/0015، 0/0012، 0/00974 و 0/0062 بود.

نتیجه گیری: تجزیه و تحلیل مدل نشان داد که شبکه عصبی پیش‌خور یک ابزار قدرتمند برای پیش‌بینی پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون در طول نگهداری است.

واژگان کلیدی: ثبات اکسیداسیونی، شبکه عصبی مصنوعی، روغن زیتون بکر

• مقدمه

واکنش‌های موثر در فساد روغن زیتون اکسیداسیون آنزیمی، اکسیداسیون خودبخودی و اکسیداسیون نوری است (1). پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون از مهم‌ترین ویژگی‌های کیفی است که به علت تغییرات شیمیایی در طی نگهداری در روغن بوجود می‌آید و از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این واکنش‌ها سبب تشکیل طیف وسیعی از ترکیبات حد واسط ناپایدار تحت عنوان هیدروپراکسیدها می‌شوند که در طی زمان به ترکیبات ثانویه اکسیداسیونی مانند کتون‌ها و آلدئیدها تبدیل می‌شوند. در طی اکسیداسیون روغن، به دلیل آرایش مجدد پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب غیر اشباع

امروزه تحقیقات انجام گرفته در زمینه مزایای تغذیه‌ای روغن زیتون سبب افزایش مصرف و در نتیجه رشد تولید این محصول در دنیا و ایران شده است. روغن زیتون جزء مفیدترین و سالم‌ترین روغن‌های گیاهی است که امروزه ارزش غذایی و پزشکی آن اثبات شده است. نوع و میزان اجزاء تشکیل دهنده روغن زیتون که شامل ترکیب اسیدهای چرب، ترکیبات آنتی‌اکسیدانی نظیر ترکیبات فنلی، توکوفرول‌ها و رنگدانه‌ها، نشان دهنده کیفیت آن است و پایداری اکسیداسیونی روغن در طی نگهداری به این ترکیبات بستگی دارد. علیرغم پیچیدگی و گستردگی فرآیند اکسیداسیون در روغن‌ها مهم‌ترین

ترکیبات دی ان مزدوج (Conjugated diene systems) تشکیل می شوند که میزان آن ها با جذب اشعه فرابنفش و در طول موج 232 نانومتر تحت عنوان ضریب خاموشی K_{232} نشان داده می شود و با گذشت زمان این ترکیبات به مشتقات کربنیلی اسیدهای چرب کوتاه تر (آلدهیدی و ستونی) تبدیل شده که نشان دهنده مرحله اکسیداسیون ثانویه بوده و با جذب اشعه فرابنفش در طول موج 270 نانومتر ارزیابی می گردد و به آن ضریب خاموشی K_{270} می گویند که نماد ترکیبات کربنیلی (مهمترین ترکیبات حاصل از اکسیداسیون لیپیدها) با پایداری نسبتاً بالایی بوده و نقش عمده ای در بروز طعم تند و نامطلوب روغن های اکسید شده می گردد که این شاخص بسیار مناسبی برای ارزیابی پایداری اکسیداسیونی روغن تلقی می گردد (2).

بررسی نتایج تغییرات کمی و کیفی روغن زیتون نشان داده است که رابطه معنی داری بین پایداری اکسیداسیونی و پارامترهای اسیدیته، پراکسید، ترکیبات فنلی، ضریب خاموشی K_{232} و ساختار اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع و ضریب خاموشی K_{270} وجود دارد این کمیت ها برای مطالعه کیفیت روغن در طی مراحل تولید، نگهداری و عرضه، مکرراً مورد استفاده قرار گرفته اند همچنین مطالعات مختلف نشان داده است که بین ویژگی های حسی روغن زیتون و ضریب خاموشی K_{270} همبستگی زیادی وجود دارد (3-5). لذا از این پارامترها در طراحی مدل شبکه عصبی به عنوان ورودی و خروجی استفاده گردید.

تاکنون چندین مدل ریاضی مربوط به بررسی ثبات روغن زیتون ارائه شده است با این وجود، اکثر آن ها به تناسب دامنه کاربردی خود دارای محدودیت هایی می باشند از جمله این موارد، می توان به تفاوت در شرایط نگهداری، بسته بندی و ترکیبات ساختاری روغن اشاره کرد. شبکه های عصبی مصنوعی، برای اولین بار در سال 1943 توسط McCulloch and Pitts معرفی شد. مدل شبکه عصبی از مجموعه ای عناصر محاسباتی به نام نرون تشکیل شده است که عملکرد آن ها شبیه به نرون های زیستی می باشد (6). محققین زیاد دیگری از شبکه عصبی مصنوعی برای دستیابی به اهداف مورد نظر در زمینه صنایع غذایی استفاده کرده اند (7، 8). در گذشته برخی از محققین اقدام به ارائه مدل های مختلف جهت پیش بینی پارامترهای کیفی انواع روغن کردند که بیشتر آن ها دارای نتایج مشابهی به هم می باشند. Dehghani و همکاران (2012) در زمینه امکان استفاده از شبکه های عصبی برای پیش بینی پایداری اکسیداسیونی روغن

کانولا (Canola) پرداختند آن ها در لایه ورودی از ساختار اسید های چرب و در لایه خروجی از زمان القا (Induction Time) توسط دستگاه رنسیمت (Rancimat) استفاده کردند نتایج آن ها نشان داد که مدل شبکه عصبی پایداری اکسیداسیونی روغن کانولا را با دقت مناسبی پیش بینی کند (9). Przybylski و همکاران (2000) در زمینه امکان استفاده از شبکه های عصبی برای پیش بینی پایداری اکسیداسیونی روغن کانولا و تغییرات آن در طی نگهداری پرداختند آن ها در لایه ورودی از ساختار اسیدهای چرب و توکوفرول و در لایه خروجی از میزان اکسیژن مصرفی در طی نگهداری با شرایط تسریع شده (oxygen consumption during accelerated storage) استفاده کردند در پایان بیان داشتند که مدل حاصل از شبکه عصبی از دقت بیشتری برای مدل سازی پایداری اکسیداسیونی روغن های گیاهی برخوردار است (10). Karaman و همکاران (2012) با استفاده از پارامترهای اسیدیته، عدد یدی و غلظت ترکیبات ضد اکسیداسیون در لایه ورودی و عدد پراکسید در لایه خروجی به مقایسه روش انفیس (Adaptive Neuro Fuzzy Inference System) و هوش مصنوعی برای پیش بینی زمان ماندگاری روغن آفتابگردان حاوی ترکیبات آنتی اکسیدانی پرداختند. نتایج کار آن ها نشان از کارایی بالای روش انفیس و شبکه های عصبی در پیش بینی زمان ماندگاری روغن داشت (11). Klaypradit و همکاران (2011) از شبکه عصبی برای پیش بینی پایداری اکسیداسیونی روغن ماهی با استفاده از روش اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه استفاده کردند متغیرهای مورد استفاده آنها عبارت بودند از: طول موج و میزان جذب اسپکتروسکوپی مادون قرمز در لایه ورودی و عدد پراکسید (برای اندازه گیری محصولات حاصل از تغییرات اکسیداسیون اولیه) و عدد آنیسیدین (Anisidine) (برای اندازه گیری محصولات حاصل از اکسیداسیون ثانویه) در لایه خروجی در نظر گرفته شد و در پایان مدل حاصل از شبکه عصبی با دقت مناسبی توانست تغییرات اکسیداسیون روغن ماهی را پیش بینی کند آن ها اعلام کردند که عدد آنیسیدین به علت اهمیت بیشتر محصولات ثانویه اکسیداسیون از دقت بیشتری برای مدل سازی برخوردار بود (12).

هدف این تحقیق ارائه یک مدل شبکه عصبی برای پیش بینی ضریب خاموشی K_{270} در روغن زیتون بر اساس داده های اسیدیته، پراکسید، ضریب خاموشی K_{232} میزان اسیدهای چرب تشکیل دهنده و ترکیبات فنلی روزهای (30-120-210-300-420) می باشد که در نهایت ساختار بهینه

تعیین عدد پراکسید: پنج گرم نمونه روغن به همراه 30 میلی گرم محلول اسید استیک-کلروفرم را با یدور پتاسیم اشباع بهم زده و با استفاده از هیپوسولفیت سدیم مصرفی پراکسید تعیین گردید (15).

تعیین اسیدیته: اندازه گیری اسیدیته طبق روش استاندارد ملی ایران شماره 4178 در روغن‌ها و چربی‌های خوراکی انجام شد. (16).

تعیین میزان ضریب ویژه خاموشی: برای تعیین ضریب ویژه خاموشی یا k با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر، جذب در 232 و 270 نانومتر، ابتدا 0/25 گرم روغن را در یک ارلن تا حجم 25 میلی لیتر توسط سیکلو هگزان خالص رقیق کرده سپس جذب محلول هموژن شده در نواحی 232 و 270 نانومتر اندازه گیری شد (17).

مدل سازی شبکه عصبی

ایجاد پایگاه داده: در طول مدت نگهداری در دمای 25 درجه سانتی گراد، در زمان‌های مختلف نگهداری (یک تا 420 روز) روند تغییرات کمی و کیفی روغن شامل اسیدیته، پراکسید و ضریب ویژه خاموشی، میزان ترکیبات پلی فنل و ساختار اسیدهای چرب بررسی گردید تا اطلاعات جامع مناسب در هر شرایط مشخص گردد. سپس با استفاده از این پایگاه داده‌ها نسبت به تهیه یک مدل مناسب اقدام شد. برای مدل سازی از نرم‌افزار متلب نسخه 7 استفاده شد. نوع شبکه طراحی شده شبکه عصبی پیش‌خور چند لایه بود در لایه ورودی از اسیدیته، پراکسید، میزان اسیدهای چرب تشکیل دهنده (C16, C18:1, C 18:2, C 18:3)، ضریب خاموشی k_{232} و ترکیبات فنلی روزهای (1-30-120-210-300-420) و در لایه خروجی ضریب خاموشی k_{270} استفاده شد. یکی از پرکاربردترین شبکه عصبی مدل پرسپترون چند لایه (Multilayer Perceptron) می‌باشد. این مدل اغلب از یک لایه ورودی یک لایه خروجی و یک یا چند لایه پنهان تشکیل شده است. هر لایه می‌تواند شامل چندین نرون باشد سیگنال ورودی نرون‌ها X_i طبق معادله زیر بوسیله مجموعه ورودی‌های وزن دهی شده بیان می‌شود (18).

$$h_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N x_i \cdot w_{j,i} + \theta \quad (1)$$

که X_i ، i مین سیگنال از لایه قبلی است. W_{ij} وزن ارتباطی بین نرون‌ها و θ میزان بایاس می‌باشد. بردار h_i نتیجه حاصل از شبکه می‌باشد. در این مطالعه از توابع محرک

شده شبکه عصبی مصنوعی برای پیش‌بینی ثبات اکسیداسیون روغن، معرفی شود.

• مواد و روش‌ها

مواد اولیه: روغن‌های زیتون بکر ایرانی طبیعی با نام‌های تجاری مختلف از کارگاه‌های روغن کشی استان‌های گلستان مازندران و گیلان در آبان ماه شامل بیست و چهار نمونه که یک روز از تولیدشان گذشته بود خریداری شدند. به طور معمول زمان مصرف روغن زیتون بکر بین 12 تا 14 ماه پس از زمان تولید است. روغن‌های زیتون در دمای 25 درجه سانتی گراد در بطری پلی اتیلن در نور محیط نگهداری شد و در طی نگهداری، ویژگی‌های اکسیداسیونی روغن مورد بررسی قرار گرفت. هر آزمایش در سه تکرار انجام گرفت.

ساختار اسید چربی: ترکیب اسید چربی نمونه‌های روغن به وسیله کروماتوگرافی گاز - مایع تعیین و بر اساس درصد نسبی سطوح گزارش شد. برای تهیه استرهای متیلی اسیدهای چرب نمونه روغن، ابتدا 0/3 گرم نمونه روغن را در 7 میلی لیتر هگزان نرمال با 2 میلی لیتر پتاس متانولی 7 نرمال به مدت 10 دقیقه در دمای 50 درجه سانتی گراد به شدت هم زده شد. استرهای متیل با دستگاه کروماتوگراف HP-5890 (Hewlett-Packard, CA, USA) دارای آشکارساز FID و ستون موئینه تعیین شد. ازت با سرعت جریان 0/75 میلی لیتر بر دقیقه به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفت. دمای آون 198 درجه سانتی گراد و دمای بخش‌های تزریق نمونه (انجکتور سرنگی) و آشکارساز 250 درجه سانتی گراد بود (13).

تعیین میزان فنل‌ها: تعیین پلی فنل کل طبق روش AOCS (American Oil Chemist's Society) انجام شد. بدین صورت که 10 گرم روغن در 50 میلی لیتر هگزان حل شد و سه بار با حجم‌های 20 میلی لیتر متانل 60 درصد در آب استخراج گردید. در هر بار استخراج، مخلوط 2 دقیقه، تکان داده شد. عصاره‌های الکلی به هم افزوده و در دمای 40 درجه سانتی گراد در دستگاه اواپراتور دوار تحت خلاء تبخیر گردید باقیمانده در یک میلی لیتر متانل حل و در 20- درجه سانتی گراد تا زمان آزمایش نگهداری شد. یک میلی لیتر از عصاره الکلی در بالن ژوژه ده میلی لیتری ریخته و به آن 5 میلی لیتر معرف فولین سیوکالتیو اضافه شد. پس از 3 دقیقه یک میلی لیتر محلول سدیم کربنات اشباع 35 درصد اضافه و با آب مقطر به حجم رسانده و پس از یک ساعت در طول موج 725 نانومتر در برابر شاهد اندازه‌گیری شد. غلظت پلی فنل کل بر حسب کافئیک اسید در محدوده 0-1000 میلی گرم در میلی لیتر محاسبه شد (14).

$$MSE = \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{n} \right)^2 \right] \quad (3)$$

در روابط بالا Q_{exp} : مقادیر مشاهده شده Q_{cal} : مقادیر پیش بینی تعداد N : نمونه ها در لایه خروجی، P : تعداد متغیرهای خروجی و n : تعداد داده ها می باشد (19).

• یافته ها

عدد پراکسید: عدد پراکسید همه تیمارها در ابتدای آزمایش کمتر از حد قانونی (20 میلی اکی والان گرم بر کیلوگرم) بود (20) اما در طی 420 روز نگهداری روند صعودی را نشان داد معهدا روند این تغییرات در نمونه های مختلف، الگوی متفاوتی را نشان داد به طوری که سرعت افزایش آن در نمونه هایی با عدد پراکسید اولیه بالاتر بیشتر بود همچنین در پایان ماه سوم تا ماه هفتم این تغییر با شیب بیشتری افزایش یافت اما این روند در ماه های بعد به شکل ملایم تری ادامه یافت (جدول 1).

مختلف لگاریتم سیگموئید و خطی استفاده شد. پس از فرآیند آموزش شبکه عصبی با ساختار مناسب، لازم است کارایی آن بررسی شود. برای این کار از مقدار میانگین مربع خطاها و میزان R^2 جهت برازش در نمودار نمونه های پیش بینی شده در مقابل نمونه های واقعی استفاده شد (18).

انتخاب بهترین آرایش شبکه: برای این منظور به ترتیب 70، 15، 15 درصد داده ها برای آموزش، ارزیابی و آزمون شبکه استفاده گردید اساس آموزش شبکه های عصبی بر مبنای آزمون و خطا می باشد تا بهترین آرایش شبکه با تغییر تعداد لایه های پنهان و نرون های آن ها، تابع فعالیت، الگوریتم آموزش و تعداد تکرار در مرحله آموزش جهت برآورد پارامتر خروجی مورد نظر ارائه شود. مبنای تصمیم گیری برای انتخاب بهترین شبکه در هر بار اجرای برنامه پارامتر ضریب همبستگی R^2 و کمترین میزان مربعات خطا MSE می باشد که در زیر ارائه شده است (19).

$$R^2 = 1 - \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{Q_{exp} - Q_{cal}}{Q_{exp}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

جدول 1. خلاصه نتایج آماری پارامترهای شیمیایی روغن زیتون مورد استفاده شده

متغیر	حداکثر	حداقل	میان	انحراف معیار	متغیر	حداکثر	حداقل	میان	انحراف معیار
عدد پراکسید [*] 0	15	10	12	1/43	اسید پالمیتیک 120	13/4	11	11/8	0/79
عدد پراکسید [*] 30	17	11	12	2/03	اسید پالمیتیک 300	13/2	8/8	10/6	1/17
عدد پراکسید [*] 120	19	11	14	4/83	اسید پالمیتیک 420	12/2	10/7	11	0/79
عدد پراکسید [*] 210	21	14	17	6/43	اسید پالمیتیک ^{***} 0	0/32	0/28	0/31	0/77
عدد پراکسید [*] 300	25	16	18	5/24	اسید پالمیتیک ^{***} 30	0/43	0/29	0/385	59/5
عدد پراکسید [*] 420	29	18	21	7/18	اسید پالمیتیک ^{***} 120	0/47	0/3	0/42	49/47
ترکیبات فنلی ^{**} 0	429	2632	378	57/1	اسید پالمیتیک ^{***} 210	0/5	0/31	0/435	48/03
ترکیبات فنلی ^{**} 30	418	252	368	59/5	اسید پالمیتیک ^{***} 300	0/53	0/34	0/455	51/95
ترکیبات فنلی ^{**} 120	368	215	293	49/47	اسید پالمیتیک ^{***} 420	0/61	0/39	0/495	39/66
ترکیبات فنلی ^{**} 210	330	248	286	48/03	k_{232} 0	1/59	0/56	0/961	0/32
ترکیبات فنلی ^{**} 300	285	156	232	51/95	k_{232} 30	1/68	0/58	0/985	0/47
ترکیبات فنلی ^{**} 420	252	112	153	39/66	k_{232} 120	1/58	0/47	0/775	0/28
اسید اولئیک 0	78/2	75/9	77/5	2/14	k_{232} 210	1/99	0/67	1/08	0/29
اسید اولئیک 30	78	75	77/6	2/14	k_{232} 300	2/03	0/99	1/73	0/37
اسید اولئیک 120	77/6	76	76/6	2/42	k_{232} 420	2/34	1/27	1/935	0/33
اسید اولئیک 210	78/1	76/2	77	2/51	k_{270} 0	0/19	0/04	0/115	0/04
اسید اولئیک 300	78/3	75/3	77/6	1/95	k_{270} 30	0/2	0/05	0/12	0/04
اسید اولئیک 420	78/7	75	77/7	2/14	k_{270} 120	0/26	0/1	0/185	0/05
اسید پالمیتیک 0	13	11/4	12/2	0/96	k_{270} 210	0/27	0/15	0/2	0/06
اسید پالمیتیک 30	13/1	11/5	12	0/95	k_{270} 300	0/3	0/17	0/21	0/05
اسید پالمیتیک 120	13/4	11	11/8	0/73	k_{270} 420	0/33	0/19	0/225	0/06

* عدد پراکسید بر حسب میلی اکی والان گرم اکسیژن بر کیلوگرم ** میلی گرم بر کیلوگرم *** درصد اسید اولئیک

چرب یک غیراشباعی بویژه اسید اولئیک (C18:1) و اسیدهای چرب اشباع به ویژه اسید پالمیتیک (C16:0) می باشد. میزان اسیدهای چرب اسید اولئیک و اسید پالمیتیک برای روغن های زیتون ایرانی به ترتیب در محدوده های 75 تا 78/6 درصد و 10/6 تا 13/4 درصد قرار داشت. در طی نگهداری برخی از نمونه ها، کاهش جزئی در درصد اسید اولئیک به علت تجزیه و اکسیداسیون نمونه ها مشاهده شد. همچنین درصد اسیدهای چرب چند غیر اشباعی باقیمانده طی گذشت زمان در برخی از نمونه ها کاهش یافت (جدول 1).

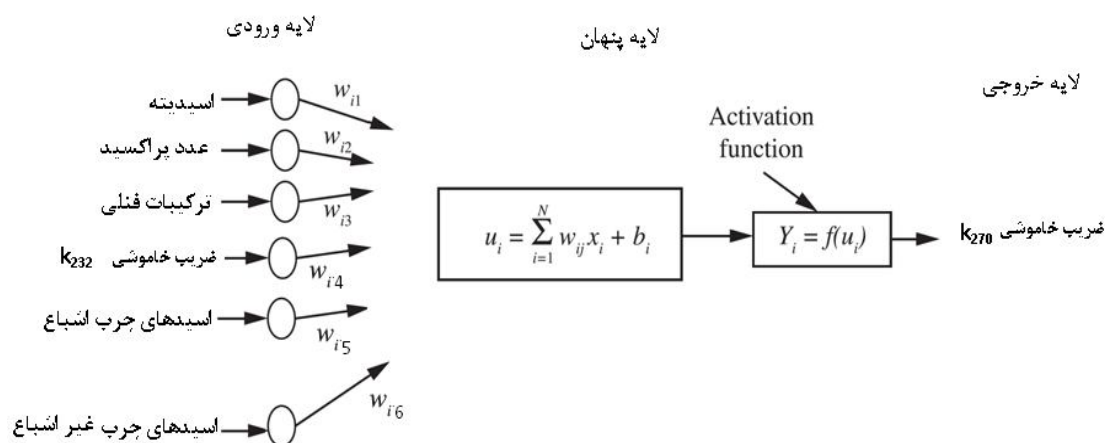
شبکه عصبی: شکل 1 شبکه عصبی چند لایه طراحی شده در این مقاله را نشان می دهد که پارامترهای اسیدیته، عدد پراکسید، ترکیبات فنلی، ضریب خاموشی k_{232} و ساختار اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع در لایه ورودی و تغییرات ضریب خاموشی k_{270} در لایه خروجی قرار دارند. با استفاده از روش سعی و خطا، با مشاهده عملکرد آموزش شبکه ها کارایی مدل بررسی گردید و بهترین ساختار انتخاب شد (21). بعد از مرحله پیش پردازش تلاش زیادی در راستای کاهش تابع خطای آموزش شبکه ها با افزایش تعداد لایه های مخفی و تعداد نرون های آن ها انجام شد. نتایج نشان دادند که افزایش تعداد لایه های مخفی (بیش از یک لایه مخفی) تابع خطای شبکه ها را به صورت قابل توجهی کاهش نداد، ولی افزایش تعداد نرون های لایه مخفی هر دو نوع شبکه ارائه شده به میزان معینی تابع خطای آن ها را تا حدی کاهش داد.

اسیدیته: میزان اسیدیته کلیه نمونه ها در طی نگهداری کمتر از حد قانونی (یک درصد اولئیک اسید) بود (20) روند بررسی پایداری روغن های مختلف در طی نگهداری بیانگر افزایش میزان اسیدیته همه نمونه ها بود. مقایسه میانگین ها نشان داد که اسیدیته در طی نگهداری روند افزایشی داشته و میزان آن در هفته چهارم به طور قابل توجهی افزایش یافت. در هر نمونه مستقل کمترین میزان مربوط به روز صفر و بیشترین آن در پایان زمان نگهداری بود (جدول 1).

ضریب خاموشی: میانگین ضریب خاموشی k_{270} و k_{232} اولیه نمونه های روغن به ترتیب 0/12 و 0/77 بود در اکثر نمونه ها ضریب خاموشی k_{232} پس از 120 روز کاهش یافته و سپس به شکل خطی و با شیب ملایم افزایش یافتند اما ضریب خاموشی k_{270} به شکل خطی و با شیب ملایم افزایش یافتند البته کلیه روغن ها در انتهای زمان نگهداری ضریب خاموشی در محدوده قانونی قرار داشتند (جدول 1).

ترکیبات فنلی: در میان انواع ایرانی روغن های زیتون مورد مطالعه در طی نگهداری، بیشترین میزان ترکیبات فنلی 418 میلی گرم بر کیلوگرم و کمترین آن 112 میلی گرم بر کیلوگرم بود. روند کاهش ترکیبات فنلی در طی نگهداری در دمای محیط به شکل خطی با شیب تند در کلیه نمونه ها مشاهده گردید. در هر نمونه مستقل بیشترین میزان مربوط به روز صفر و کمترین آن در پایان زمان نگهداری بود (جدول 1).

اسیدهای چرب: نتایج این مطالعه نشان داد که ساختار اسید چرب روغن های زیتون تجاری ایران عمدتاً حاوی اسیدهای



شکل 1. نمودار شبکه عصبی چند لایه مورد استفاده

براساس نتایج به دست آمده، اغلب مدل ها از دقت تخمین مناسبی جهت پیش بینی ضریب خاموشی (K_{270}) در دوره زمانی (30-120-210-300-420) روز برخوردار بودند. مقایسه مقادیر ضریب خاموشی (K_{270}) روغن زیتون واقعی آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل نشان داد که این مقادیر تقریباً نزدیک به هم بوده و دارای انطباقی قابل قبول هستند و نشان دهنده کارایی و دقت مدل ارائه شده برای پیش بینی ضریب خاموشی (K_{270}) در زمان های مختلف می باشد. البته تا به حال مدل مناسبی برای پیش بینی پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون بکر با استفاده از شبکه عصبی ارائه نشده است، اما در برخی از تحقیقات به بررسی عوامل مؤثر بر پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون بکر پرداخته شده است.

نتایج به دست آمده از پیش پردازش داده های ورودی دو مدل تعریف شده در جدول 2 آورده شده است. برای بهینه سازی مدل در لایه پنهان از تعداد نرون های متفاوتی استفاده شده تا تعداد بهینه آن مشخص شود. در ابتدا از تعداد نرون کم استفاده شد و به مرور افزایش تعداد نرون تا هنگامی که تاثیری بر بهبود خطا نداشته باشد ادامه یافت. بدین منظور از یک تا بیست نرون استفاده گردید. از سویی در لایه پنهان از توابع محرک مختلف لگاریتم سیگموئید و خطی استفاده شد. در نهایت یک شبکه با یک لایه مخفی و تعداد 10 نرون در این لایه توانست بهترین نتیجه را تولید کند.

جدول 2. مقایسه اثر تعداد نرون ها در هر لایه پنهان بر دقت پیش بینی ضریب خاموشی (K_{270}) در روز 420

Feed-forward						
لگاریتم سیگموئید			خطی			
نرون در لایه پنهان	ضریب تبیین اعتبار سنجی	ضریب تبیین آزمایش	میانگین مربعات خطا	ضریب تبیین اعتبار سنجی	ضریب تبیین آزمایش	میانگین مربعات خطا
۱	0/۹۲۱	0/۹۴۵	0/۵۷	0/۹۳۸	0/۹۶۴	0/326
۵	0/۹۴۱	0/۹۵۶	0/۱۵	0/۹۴۸	0/۹۵۶	0/104
۱۰	0/۹۷۵	0/۹۷۷	0/۰۰۶۲	0/۹۶۸	0/۹۷۱	0/064
۱۵	0/۹۴۳۸	0/۹۶۶	0/۰۱۵	0/۹۵۰۸	0/۹۷۶	0/42
۲۰	0/۹۴۹۸	0/۹۶۱	0/۳۷۳	0/۹۵۶۸	0/۹۶۲	0/15

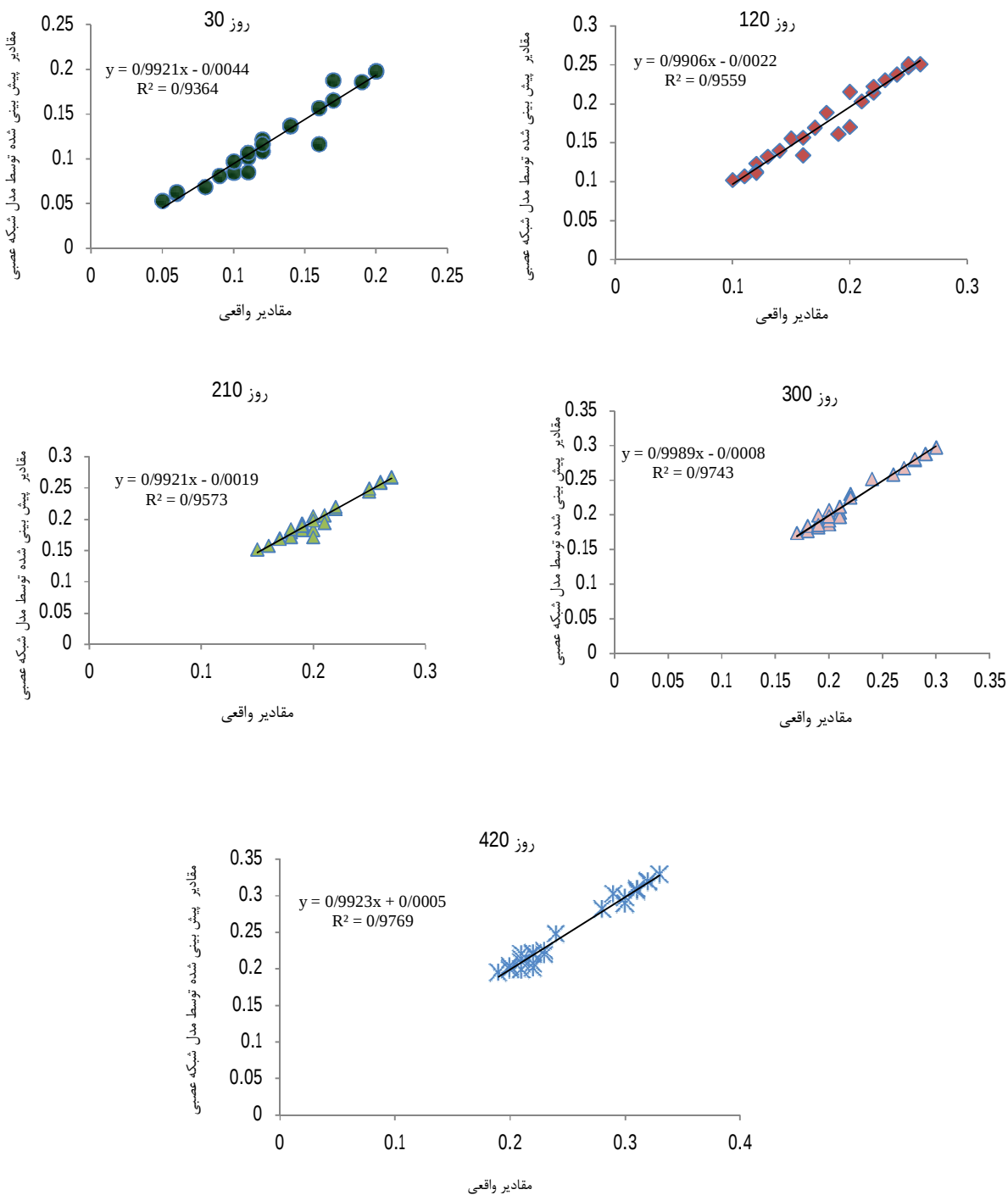
• بحث

اکسیداسیونی روغن زیتون باشد زیرا اسیدهای چرب آزاد حالت ناپایدار داشته و ممکن است به محض تشکیل اسیدهای چرب اکسید شده و به سایر فراورده ها تجزیه و تبدیل شوند (5).

ضریب خاموشی: با توجه به نتایج در مطالعه حاضر، اکسیداسیون باعث تغییر در ضرایب خاموشی روغن می شود به طوریکه وجود گروه های آلدهیدی و کتونی در مولکول سبب افزایش ضرایب خاموشی می شود. در تحقیقی در سال 2011 با بررسی پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون اعلام گردید که مقادیر آلدهیدها روغن زیتون در طی نگهداری روند افزایشی را از خود نشان می دهد که با یافته های ما مطابقت دارد (4).

عدد پراکسید: بررسی روند تغییرات عدد پراکسید نشان داد که با افزایش زمان ماندگاری غلظت هیدروپراکسیدها افزایش می یابد هیدروپراکسیدها در مراحل اولیه اکسیداسیون تولید می شوند و افزایش آن در طی نگهداری نشان از افزایش اکسیداسیون روغن است. نتیجه مشابهی از مطالعه Méndez همکاران بر روی روغن زیتون گزارش شد (1).

اسیدیته: میزان میانگین اسیدیته کلیه تیمارها در طی نگهداری کاهش یافت روغن های با عدد اسیدیته کمتر از پایداری اکسایشی بالاتری بر حسب این عامل نسبت به انواع دیگر برخوردار بودند که نتایج مشابهی در مطالعات گذشته به دست آمده است (4، 1). اندازه گیری اسیدیته روغن مهم است اما نمی تواند به تنهایی نشان دهنده پایداری



شکل 2. همبستگی بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده ضریب خاموشی (K_{270}) توسط مدل در روزهای (30-120-210-300-420)

ضریب تبیین (0/99) برخوردار بود. در مطالعه ایی دیگر Karaman و همکاران (2012) گزارش کردند که مدل سیستم های عصبی فازی تطبیقی دارای توانایی بیشتری ($R^2 = 0/99$) نسبت به مدل شبکه عصبی ($R^2 = 0/899$) و رگرسیون چند متغیری خطی ($R^2 = 0/63$) برای پیش بینی پارامترهای اکسیداسیونی به ویژه اندیس پراکسید در روغن آفتابگردان دارد (11). در واقع یافته های تحقیق نشان داد که دقت کامل مدل مذکور مبتنی بر داده های ورودی می تواند برآورد بسیار مناسبی از پایداری اکسیداسیونی داشته باشد.

توسعه روش های جدید برای پایش و پیش بینی کیفیت محصول از طریق مدل سازی می تواند یک فرآیند کلیدی برای تحقق اطمینان از ثبات کیفیت روغن زیتون بکر در طی نگهداری در سطح عرضه باشد. برای کنترل محصول، ابزارها و روش های کنترلی مختلفی وجود دارد. در این پژوهش مدل شبکه عصبی به راحتی توانست رابطه پیچیده غیر خطی میان متغیرهای ورودی و خروجی فرآیندهای پیچیده ای مانند اکسیداسیون روغن زیتون را مشخص کند. با توجه به نتایج می توان مدل شبکه عصبی مصنوعی ارائه شده را به عنوان مدلی قابل قبول برای پیش بینی سینتیک اکسیداسیون روغن که فرآیندی تحت تاثیر متغیرهای مختلف و پیچیده می باشد معرفی نمود. مقایسه نتایج حاصل از مدل های شبکه عصبی با مقادیر واقعی، نشان می دهد که مدل ها می توانند پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون را با دقت بسیار بالایی پیش بینی نمایند. اگر چه مدل ها با دقت بالا پیش بینی پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون را ارائه نموده اند ولیکن با افزایش آزمایشات تجربی استفاده شده به منظور ورودی های شبکه می توان به سادگی دقت مدل ها را افزایش داد و علاوه بر آن مدل های پیشرفته به سادگی می توانند اثر پارامترهای دیگر را نیز بررسی و ارائه نمایند.

تشکر و قدردانی: این تحقیق در قالب طرح پژوهشی به شماره 51423911001002 تحت عنوان "ارائه یک مدل کامپیوتری جهت پیش بینی ثبات اکسیداسیونی روغن زیتون بکر با استفاده از شبکه عصبی" با حمایت مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان انجام پذیرفته است. لذا از ریاست محترم دانشگاه تشکر و قدردانی می گردد.

ترکیبات فنلی: روغن هایی با ترکیبات فنلی کمتر دارای پایداری کمتری نسبت به سایر تیمارها بودند. بررسی تغییرات میانگین ترکیبات فنلی نشان داد که مراحل نخست اکسیداسیون در روغن های با ترکیبات فنلی بالاتر بطور موثری کنترل شده است و در نتیجه روند تغییرات عدد پراکسید در این روغن ها نسبت به سایر روغن ها ملایم تر بود بنابراین، مقایسه ترکیبات فنلی روغن های مورد مطالعه را می توان به عنوان عاملی موثر بر پایداری اکسایشی آن ها در نظر گرفت. Lerma-García و همکاران (2009) با بررسی میزان تغییرات ترکیبات فنلی و پایداری اکسایشی روغن زیتون در طی نگهداری نشان دادند که بالا بودن میزان ترکیبات فنلی معیاری از پایداری میزان روغن زیتون و نشان دهنده تمایل کمتر روغن به اکسایش است. از این رو، بیشترین میزان پایداری اکسایشی مربوط به نمونه های با میزان ترکیبات فنلی اولیه بالاتر بود (3).

اسیدهای چرب: نتایج نشان داده است که ساختار اسیدهای چرب روغن زیتون به میزان بسیار جزئی در طی نگهداری تغییر می کند اسیدهای چرب غیر اشباع از مواد اولیه اصلی اکسیداسیون در طی فرآیند و نگهداری از طریق اکسیداسیون خودبخودی و نوری محسوب می شوند. محققین دیگر نیز بیان کردند که در حقیقت تغییر میزان اسید اولئیک و لینولئیک روغن های زیتون بکر ممکن است علت کاهش پایداری اکسیداسیونی روغن را توضیح دهد (3-4).

شبکه عصبی: به طور کلی نتایج تجربی حاصل از این تحقیق توانست به شکل مناسبی به کشف روابط ریاضی حاکم بین پارامترهای فیزیکوشیمیایی موثر بر پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون در طی نگهداری توسط مدل شبکه عصبی مصنوعی کمک کند و در نتیجه پایداری اکسیداسیونی روغن زیتون را بدون طی زمان و انجام آزمایشات پرهزینه به خوبی پیش بینی کرد. Przybylski و همکاران (2000) با استفاده از شبکه عصبی توانستند پایداری اکسیداسیونی روغن کانولا بر اساس ویژگی های شیمیایی (ساختار اسیدهای چرب، توکوفرول و میزان اکسیژن مصرفی در طی نگهداری) را با ضریب تبیین 0/91 پیش بینی کنند که با نتایج ما با آن مطابقت دارد (10). البته مدل شبکه عصبی ما نسبت به آن ها از دقت بالاتری (با

• References

- Méndez AI, Falqué E. Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*. 2007; 18(5):521-9.
- Zhong Y. Lipid oxidation: measurement methods. In: Shahidi F. editors. *Bailey's industrial oil products. Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects*. 6th ed. vol 1. Wiley-Interscience. 2005: 3616 -78
- Lerma-García MaJ, Simó-Alfonso EF, Chiavaro E, Bendini A, Lercker G, Cerretani L. Study of chemical changes produced in virgin olive oils with different phenolic contents during an accelerated storage treatment. *J. Agri. Food Chem*. 2009;57(17):7834-40.
- Frankel EN. Chemistry of extra virgin olive oil: adulteration, oxidative stability, and antioxidants. *J. Agri. Food Chem*. 2010;58(10):5991-6006.
- Bosque-Sendra J, De La Mata-Espinosa P, Cuadros-Rodríguez L, González-Casado A, Rodríguez-García F, García-Toledo H. Stability for olive oil control materials. *Food Chem*. 2011;125(4):1418-22.
- Huang Y, Kangas LJ, Rasco BA. Applications of artificial neural networks (ANNs) in food science. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*. 2007;47(2):113-26
- Sharifi Arab Gh.A., Rafiei Nazari R., Arab Ameri M. Quality of probiotic yoghurt Prediction Using Intelligent Computing Expert System Models. *J. Food Process. Preserv*. 2011; 4 (1): 47-64
- Eerikainen T, Linko P, Linko S, Siimes T, Zhu Y. Fuzzy logic and neural network applications in food science and technology. *Trends food sci. Tech*. 1993;4(8):237-42.
- Dehghani AA, Mohammadi ZB, Maghsoudlou Y, Mahoonak AS. Intelligent estimation of the canola oil stability using artificial neural networks. *Food and bioprocess technology Food bioprocess sci*. 2012;5(2):533-40.
- Przybylski R, Zambiasi RC. Predicting oxidative stability of vegetable oils using neural network system and endogenous oil components. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2000;77(9):925-32.
- Karaman S, Ozturk I, Yalcin H, Kayacier A, Sagdic O. Comparison of adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural networks for estimation of oxidation parameters of sunflower oil added with some natural byproduct extracts. *J. Sci. Food Agr*. 2012;92(1):49-58.
- Klaypradit W, Kerdpiroon S, Singh RK. Application of artificial neural networks to predict the oxidation of menhaden fish oil obtained from Fourier transform infrared spectroscopy method. *Food bioprocess sci*. 2011;4(3):475-80.
- European Union Commission Regulation. The characteristics of olive oil and olive- residue oil and on the relevant methods of analysis. (EEC) No 2568/ 91. Official Journal of the Commission of the European Communities.1991.
- American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society., 5th ed. AOCS Champaign, linois, US; 1989.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. vegetable fats and oils - Determination of peroxide value - Iodometric (visual) endpoint determination. ISIRI no. 4178 1rd. revision, Karaj: ISIRI; 2000 [in Persian].
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Animal and vegetable fats and oils Determination of acid value and acidity Test method. ISIRI no. 4178 3rd. revision, Karaj: ISIRI; 2011 [in Persian].
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Olive oil-Determination of specific extinction ultraviolet absorption method. ISIRI no. 10503 1rd. revision, Karaj: ISIRI; 2007 [in Persian].
- Schalkoff RJ. Artificial neural networks: McGraw-Hill Higher Education, Singapore.1997. p. 497.
- Grossberg S. Nonlinear neural networks: Principles, mechanisms, and architectures. *Neural networks*. 1988;1(1):17-61.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Olive oil- Specifications and test methods. ISIRI no. 1446 3rd. revision, Karaj: ISIRI; 2011 [in Persian].
- Tetko IV, Villa AE. Efficient partition of learning data sets for neural network training. *Neural Networks*. 1997;10(8):1361-74.
- Zanoni B, Bertuccioli M, Rovellini P, Marotta F, Mattei A. A preliminary approach to predictive modelling of extra virgin olive oil stability. *J. Sci. Food Agr*. 2005; 85(9):1492-8.

Modeling and Predicting the Oxidative Stability of Olive Oil during the Storage Time at Ambient Conditions Using Artificial Neural Network

Rafiei Nazari R^{1*}, Arabameri M², Nouri L³

1 - *Corresponding author: Assistant Professor, Department of Physics, Damghan Branch, Islamic Azad University, Damghan, Iran, E-mail: ro.rafaei@gmail.com

2- M.Sc in Food Science and Technology, Vice-Chancellery for Food and Drug, Shahrood University of Medical Sciences, Shahrood, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Damghan Branch, Islamic Azad University, , Damghan, Iran

Received 24 Jul, 2014

Accepted 7 Oct, 2014

Background and Objectives: Oxidative stability is one of the most significant parameters in maintaining the quality of olive oil during the storage time. The confidence of the stability and quality of olive oil is a great concern for producers and sellers. Therefore, this study aimed at modeling of the oxidation stability of olive oil by using artificial neural network (ANN) in order to improve the quality control process of this product.

Materials and Methods: In the present study, a Feed-forward Neural Network(FF-ANN)was used to estimate the oxidative stability of olive oils during storage. In the neural network structure, the parameters of acidity, peroxide value (PV) specific extinction coefficient K_{232} , phenolic compounds, structure of saturated and unsaturated fatty acids were used as input variables, and the extinction coefficient k_{270} was used as the output variable.

Results: The Feed-Forward-Back-Propagation network using the Tangent Sigmoid transfer function, Levenberg–Marquardt learning algorithm, and ten neurons in the hidden layer with lowest mean square error, and the best regression coefficient was determined as the best neural model. The regression coefficients of the best FF-ANN model in (30-120-210-300-420) days were 0.936, 0.955, 0.957, 0.974 and 0.9769, respectively and the mean square errors were 0.0057, 0.0015, 0.0012, 0.0046, and 0.0062, respectively.

Conclusion: Our analysis demonstrated that FF-ANN was a powerful tool capable to predict oxidative stability of olive oils during the storage time.

Keywords: Artificial neural network, Virgin olive oil, Oxidative stability