

Analytical Study of Methanol Content in Traditional Fermented Beverages: Improving Evaluation Procedures and Developing a Predictive Model using Nonlinear Regression model and Artificial Neural Networks.

Dr.Ramez Mohammad*
Dr.Oulfat Jolaha**
Dr.Ahmed Karaali***
Yahya Esmail****

(Received 24 / 9 / 2023. Accepted 28 / 1 / 2024)

□ ABSTRACT □

In this research, the prediction of methanol levels in traditional fermented beverages was carried out in order to assess their safety. This was done by proposing two prediction models: Nonlinear Regression model and Artificial Neural Network (ANN) model.

The study focused on the fermentation process of *Vitis vinifera* grapes, where 32 samples were fermented for a period of 15 to 30 days, under temperature conditions ranging from 10 to 30 degrees Celsius and pH levels ranging from 3 to 5. In order to obtain input variables, the methanol concentration of the fermented samples was measured. The input variables included the type of fermented liquid, pH level, fermentation temperature, fermentation time, and sterilization process of the fermentation medium. The formed methanol concentration during fermentation was used as a dependent variable for the Nonlinear Regression model and as an output for the Artificial Neural Network model. The input data was processed, and the Artificial Neural Network model outperformed the Nonlinear Regression model in estimating and predicting methanol levels, with an R^2 value of 99.8%. The model also exhibited lower values of MSE, RMSE, and MAE compared to the Nonlinear Regression model.

Keywords: Artificial Neural Network, Methanol, Nonlinear Regression, ANN, Artificial Intelligence.

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

• Professor, Department of Food Science, Faculty of Agricultural Engineering ,Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Associate Professor, Department of Computer and Automatic Control Engineering, Tishreen University, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Lattakia, Syria

***Professor, Department of Marine Chemistry, Tishreen University, Higher Institute for Marine Research, Lattakia, Syria.

****Postgraduate student (PhD) - Department of Food Science, Tishreen University, Faculty of Agricultural Engineering, Lattakia, Syria.

دراسة تحليلية لمحتوى الميثانول في المشروبات المتخمرة التقليدية: تحسين إجراءات التقييم وتطوير نموذج تنبؤي باستخدام نموذج الانحدار اللاخطي والشبكة العصبونية الاصطناعية

د.رامز محمد*

د.ألفت جولحة**

د. أحمد قره علي***

يحيى اسماعيل****

تاريخ الإيداع 24 / 9 / 2023. قبل للنشر في 28 / 1 / 2024

□ ملخص □

تم في هذا البحث التنبؤ بمستويات الميثانول في المشروبات المتخمرة التقليدية من أجل تقييم سلامتها وذلك باقتراح نموذجين للتنبؤ لنموذج الانحدار اللاخطي Nonlinear Regression، ونموذج الشبكة العصبونية الاصطناعية. Artificial Neural Network ANN حيث تم العمل خلال العملية التصنيعية على صنف عنب *vitis vinifera*، وتم إجراء تخمير 32 عينة استغرقت من 15 الى 30 يوم تخمير، في أوساط ذات درجات حرارة °C (10-30) ودرجة PH (3-5). ومن أجل الحصول على متغيرات الدخل تم قياس تركيز الميثانول للعينات المتخمرة وبذلك تكون متغيرات الدخل، نوع السائل المتخمّر، ودرجة PH ودرجة حرارة التخمير، وزمن التخمير، عملية التقييم لوسط التخمير. واستخدام تركيز الميثانول المتشكّل أثناء التخمير كمتغير تابع بالنسبة لنموذج الانحدار اللاخطي وكخرج لنموذج الشبكة العصبونية. تمت معالجة بيانات الإدخال وتفوق نموذج الشبكة العصبونية على نموذج الانحدار اللاخطي في تقدير وتنبؤ مستويات الميثانول لكونه يملك قيمة $R^2 = 99.8\%$. وقيم $MSE, RMSE, MAE$ أقل مقارنة مع نموذج الانحدار اللاخطي.

الكلمات المفتاحية: الشبكة العصبونية الاصطناعية، الميثانول، الانحدار اللاخطي، ANN، الذكاء الاصطناعي.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين - سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص 

CC BY-NC-SA 04

*أستاذ، قسم علوم الأغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

**أستاذ مساعد، قسم هندسة الحاسبات والتحكم الآلي، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية

***أستاذ، قسم الكيمياء البحرية، جامعة تشرين، المعهد العالي للبحوث البحرية، اللاذقية، سورية.

****طالب دكتوراة - قسم علوم الأغذية، كلية الهندسة الزراعية، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

مقدمة:

إنّ العديد من الدراسات والأبحاث التي أُجريت في مجال الغذاء أكّدت على خطورة الملوثات الكيميائية في الأغذية، والتي يمكن أن تؤثر على صحة الإنسان. ومن بين هذه الملوثات، يأتي كحول الميثانول كواحدة من السموم الخطرة جداً، حيث يمكن أن يحدث التسمم عند تناول مادة تحتوي تركيزاً مرتفعاً منه [1]. وتزيد خطورة تناول الميثانول في المشروبات الكحولية التقليدية، حيث تخضع هذه المشروبات لعملية التخمير التي تكون غير مضبوطة الظروف، وبالتالي فإن مستوى الميثانول في هذه المشروبات يعدّ عاملاً هاماً في جودتها وسلامتها [2]. ولتحقيق هذا الهدف، حدّدت جميع الدول المنتجة للمشروبات الكحولية الحدود المسموح بها من الميثانول. وفي سورية، حدّدت هيئة المواصفات الحد الأقصى المسموح به من الميثانول في النبيذ $200\text{ mg}/100\text{ ml p.a}$ [2] وكذلك حدّدت دول الاتحاد الأوروبي الحد الأقصى المسموح به في أرواح الفاكهة، والذي يبلغ $100\text{ mg}/100\text{ ml p.a}$. ويعتبر هذا الموضوع محور اهتمام مشروع AMPHORA، والذي يسعى إلى قياس مستوى الميثانول في أرواح الفاكهة غير

المسجلة [3] Alcohol Measures for Public Health Research Alliance

تعتبر الصناعات التقليدية صناعات تتم في ظروف تخمير غير مضبوطة. وقد سُجّلت في السابق حالات تسمم في سورية نجمت عن ارتفاع مستويات كحول الميثانول السامة التي تتشكّل أثناء التخمير، حيثُ يعتبر من السموم الخطرة جداً التي تهدّد سلامة المستهلك. ويواجه المستهلكون خطورة كبيرة أثناء تناول المشروبات المتخمرة التي تحتوي على كميات كبيرة من الميثانول [10]. بحيث تصبح هذه المنتجات سامة [10]. ونظرًا للأهمية الكبيرة لموضوع السلامة الصحية، فمن الضروري وجود نموذج لقياس تركيز الميثانول. حيثُ يتم ربط مستويات الميثانول في المشروبات المتخمرة بالنشاط الإنزيمي، ويمكن أن يتم إنتاج أنزيم بكتين ميثيل استيراز داخلياً من الثمار، أو من الكائنات الحية الدقيقة أثناء التخمير الكحولي [6].

إنّ تخفيض محتوى الميثانول في مشروبات الفاكهة المخمرة والمشروبات الكحولية القوية الأخرى هي المشكلة التي تمت دراستها في أجزاء مختلفة من العالم، حيثُ هناك العديد من الدراسات التي اهتمت بالميثانول ولقد بينت الدراسات والأبحاث أنّ تركيز الميثانول خلال التخمير يتباين بدرجة كبيرة، ولأسباب عديدة ومنها:

طريقة الهرس المتّبعة، تحميص الهريس، تعقيم الهريس، تقليل وقت تخزين الهريس المخمر قبل التقطير، خفض درجة حرارة التخمير، عدد مرات التقطير، فصل الميثانول بعد التقطير، اختيار سلالات الخميرة المناسبة، تطبيق أنزيمات التسييل البديلة [1,4,5].

تم اقتراح نموذج للتنبؤ بمستويات الميثانول، وذلك باستخدام نموذج الانحدار اللاخطي ونموذج الشبكة العصبونية الاصطناعية. فنموذج الانحدار اللاخطي هو طريقة رياضية لنمذجة العلاقة بين متغير تابع ما مع متغير مستقل أو أكثر، وذلك عندما تكون هذه العلاقة غير خطية حيثُ يتم وصف العلاقة من خلال معادلات رياضية أسية، لوغاريتمية أو غيرها من المعادلات غير الخطية.

أما الشبكات العصبونية الاصطناعية تقنية رياضية برمجية مصممة لمحاكاة طريقة التفكير ومعالجة الأعصاب للمعلومات التي يودي بها عقل الإنسان مهمة معينة من خلال نظام معالجة موزع على التوازي، تتكون الشبكات العصبونية الاصطناعية من وحدات معالجة بسيطة تسمى الخلية أو العقدة (Node or Neuron) العصبونية الاصطناعية وكل اتصال بين هذه الخلايا محددة بقيمة تسمى الأوزان (Weights)، إذ تقوم بتخزين المعلومات لتجعلها متاحة للمستخدم وذلك من خلال ضبط الأوزان [7].

أهمية البحث وأهدافه:

تتعلق هذه الدراسة من فرضية أساسية وهي عدم التطرق في الدراسات السابقة لقياس تركيز الميثانول اعتماداً على العوامل المؤثرة فيه. لذلك وانطلاقاً من ضرورة وجود نموذج لقياس تركيزه نظراً للخطر الكبير الذي ينتج عنه خلال التخمر. تم من خلال هذه الدراسة التنبؤ بتركيز الميثانول الناتجة من عملية التخمر أثناء صناعة المشروبات المتخمرة التقليدية، باستخدام نموذجين هما نموذج الانحدار اللاخطي والشبكة العصبونية الاصطناعية لمعالجة وتمثيل البيانات المتعلقة بتركيز الميثانول المتحصل عليها بالتجريب من أجل الوصول الى النموذج الأكثر دقة في التنبؤ بتركيز الميثانول في المشروبات المتخمرة الكحولية. لضمان سلامة المستهلك والحد من المخاطر الصحية المرتبطة بتناول المشروبات المتخمرة الكحولية.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا البحث دراسة العوامل المؤثرة في تركيز الميثانول خلال الصناعة التقليدية، واستخدام نموذج الانحدار اللاخطي من أجل تطوير معادلة رياضية لتحديد تركيز الميثانول في المنتجات الغذائية المتخمرة التقليدية بطريقة سريعة ودقيقة اعتماداً على ظروف التخمر. وكذلك تم بناء شبكة عصبونية للتنبؤ بمستويات الميثانول في المشروبات المتخمرة التقليدية، وتم تحليل دقة التنبؤ وتقييم جودة النموذجين المقترحين. حيث تم مقارنة النتائج المتحصل عليها من النموذجين السابقين، لتحديد الطريقة الأفضل للتنبؤ بتركيز الميثانول في المنتجات الغذائية المتخمرة التقليدية وفق الاختبارات التالية:

- معامل الارتباط (R): تم تحليل الارتباط لنتائج الميثانول المتحصل عليها بالتحليل الضوئي ومن النموذجين المقترحين.

- متوسط الأخطاء المطلقة (MAE): تم قياسه من خلال المعادلة التالية [8]:

$$MAE = \sum \frac{|y_i - x_i|}{n} \quad (1)$$

حيث:

$|y_i - x_i|$ هي القيمة المطلقة للفرق بين القيمة الحقيقية y_i والقيمة المتنبئ بها x_i .

n هو عدد القيم في البيانات.

- متوسط مربعات الأخطاء (MSE): تم قياسه من خلال المعادلة التالية [8]:

$$MSE = \sum \frac{(y_i - x_i)^2}{n} \quad (2)$$

- الجذر التربيعي لمتوسط مربعات الأخطاء (RMSE): وهي تمثل جذر المتوسط الحسابي لقيم MSE . ويستخدم هذا المقياس لتحديد مدى الانحراف القياسي بين القيم الحقيقية والقيم التي تم التنبؤ بها، وكلما كانت قيم $RMSE$ أقل، كان النموذج أفضل [8].

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad (3)$$

استخدم في البحث عنب صنف *vitis vinifera*، حيث تمت عملية عصر جميع العينات باستخدام الطريقة التقليدية باستخدام الهرس بالأرجل، وتم إجراء عملية التعقيم لبعض العينات باستخدام حمام مائي 100°C لمدة 20 MIN وتم

ضبط درجة PH لبعض العينات على الدرجة 3 و 5 باستخدام محلول منظم Buffer مكون من حمض الطرطريك + طرطرات البوتاسيوم والصوديوم.

استُخدمت الطريقة اللونية لتحديد الميثانول عن طريق تشكيل معقد ملون باستخدام حامض الكروموتروبيك وقياس الامتصاصية الضوئية باستخدام جهاز Spectrophotometer عند طول موجة 575 Nm، ثم يتم حساب تراكيز الميثانول مقدرة $g/100l p.a$ بتطبيق المعادلة التالية:

$$Methanol (g/100L P.a) = \frac{A_2 \times C \times D \times 1000 \times 100}{A_1 \times S} \times 100 \quad (4)$$

حيث أن:

A_2 : امتصاصية العينة مع القياسي. C : تركيز الميثانول القياسي مقدراً g/ml .

A_1 : امتصاصية الميثانول القياسي. D : معامل التمدد. S : $(v/v)\%$ للإيثانول.

يتم تطبيق الطريقة اللونية لتحديد تركيز الميثانول في العينات حيث يؤخذ 1 ml من كل عينة من العينات المقطرة وتمدد بعض العينات بالماء المقطر ويسجل معامل التمدد، ثم يضاف 1 ml من المحلول العياري للميثانول ذو التركيز $0.000025g/ml$ ، ويضاف بعد ذلك 2 ml من برمنغنات البوتاسيوم 3%، وبعد ذلك تُترك العينات لمدة 30min، ثم يزال لونها بمحلول ميتا بيسلفيت الصوديوم، ثم يضاف مع التبريد 4 ml من الحمض الكروموتروبي، ليضاف ببطء 12 ml من حمض الكبريت مع التبريد ويسخن بعد ذلك المزيج في حمام مائي 80°C، لتقاس بعد ذلك الامتصاصية عند 575 Nm وحسب تركيز الميثانول مقدراً $g/100l p.a$ من المعادلة (4)، كذلك يتم تحديد امتصاصية الكواشف بأخذ 2 ml ماء مقطر لإجراء التصحيح، ثم تضاف الكواشف تبعاً للخطوات الموضحة سابقاً.

تم تحديد العوامل المؤثرة في تركيز الميثانول في صناعة المشروبات المخمرة التقليدية كمتغيرات مستقلة، ويمكن وصف التأثيرات التي تحدثها هذه المتغيرات على تركيز الميثانول باستخدام توابع رياضية. ويعتمد شكل هذه التوابع على العلاقة التي تربط المتغير المستقل بالمتغير التابع، ونظرًا لأن الأنظمة البيولوجية تتغير باستمرار، فإن المنحنيات البيانية التي تصف هذه العلاقة يمكن أن تتباين بناءً على النطاق الذي يتحرك فيه كل متغير.

• **درجة الحرارة (Temperature):** يحدث التخمر عادة ضمن المجال الحراري $10 - 35$ °C، حيث أن خفض أو زيادة درجة حرارة التخمر خارج المجال سوف يوقف عملية التخمر. وعند الحدود الدنيا لهذا المجال سيؤدي التخمر إلى انخفاض في تركيز الميثانول بنسبة تصل إلى 25% [1]. تم العمل في هذا البحث على درجات حرارة $10-30$ °C يمكن التعبير عن تغير تركيز الميثانول بتغير درجة الحرارة ضمن المجال السابق بالمعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{dC}{dT} = K.C \quad (5)$$

وبحل هذه المعادلة باستخدام التكامل تم التوصل إلى دالة تعبر عن مقدار التغير في التركيز استناداً إلى تغير درجة الحرارة وهي:

$$C_T = C_1 \cdot e^{T \cdot K_1} \quad (6)$$

حيث أن: C_T : تركيز الميثانول كدالة لدرجة الحرارة المقدرة بالدرجة المئوية. k_1 : ثابت. C_1 : ثابت يعبر عن تركيز الميثانول الابتدائي.

• **درجة PH التخمير:** يحدث التخمير الكحولي ضمن المجال PH (3 – 7)، ويؤدي انخفاض الدرجة عن الحد الأدنى للمجال إلى تباطؤ عملية التخمير وأحياناً توقفها، حيث أن تحميص الهريس يثبط نشاط البكتين ميثيل استيراز، ويمنع نمو الكائنات الحية الدقيقة التي تنتج بكتين ميثيل استيراز، مما يؤدي إلى تقليل محتوى الميثانول في المشروبات المتخمرة بنسبة تصل حتى 50% [1,4,5,9]. تم العمل في هذا البحث على درجة PH (3-5) ويمكن التعبير عن التغيير في تركيز الميثانول بتغير درجة PH ضمن المجال السابق بالدالة التالية:

$$C_{PH} = C_2 \cdot e^{PH \cdot K_2} \quad (7)$$

حيث أن: C_{PH} : تركيز الميثانول كدالة لدرجة PH.

• **مدة التخمير (Time):** يتم التخمير لمدة زمنية day (14 – 30) ويؤدي انخفاض المدة عن الحد الأدنى للمجال إلى قلة الجدوى من عملية التخمير، حيث ترتبط مدة التخمير هذه بدرجة الحرارة ضمن المجال الحراري السابق، ولقد تبين من الدراسات السابقة أن تركيز الميثانول يزداد في المرحلة الأولى من عملية التخمير، ويتباطأ بعد ذلك تدريجياً مع تقدم الزمن، وبالتالي. فإن الزمن المثالي لعملية التقطير هو بعد الانتهاء مباشرة من التخمير. يؤثر زمن التخمير بشكل كبير على تركيز الميثانول المتشكل، حيث يؤدي زيادة المدة بين التقطير والتخمير إلى زيادة تركيز الميثانول بنسب تزيد عن 50% [1,4]. تم العمل في هذا البحث خلال زمن تخمير (15-30) يوم. ويعبر عن التغيير في تركيز الميثانول بالنسبة لزمن التخمير ضمن المجال السابق بالدالة التالية:

$$C_{TIME} = C_3 \cdot e^{T_{day} \cdot K_3} \quad (8)$$

حيث أن: C_{TIME} : تركيز الميثانول كدالة للزمن المقدر باليوم.

• **عملية التعقيم (Sterilization):** يُجرى في بعض الأحيان معاملة حرارية للسائل المراد تخميره قبل التخمير باستخدام التسخين غير المباشر (حمام مائي) وإن تعقيم الهريس قبل التخمير بالمعالجة الحرارية (تعقيم) يقلل نسبة الميثانول إلى حوالي 90% ويعود ذلك لتنشيط أنزيم بكتين ميثيل استيراز، وكذلك الأحياء الدقيقة المنتجة له [1,4,5]. ويُعبر عن هذه المعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{dC}{dS} = k \quad (9)$$

وبحل هذه المعادلة باستخدام التكامل تم التوصل إلى دالة تعبر عن مقدار التغيير في التركيز استناداً إلى عملية التعقيم وهي:

$$C_{STERILIZATION} = S_{STERILIZATION} \cdot C_4 + k_4 \quad (10)$$

حيث أن: $C_{STERILIZATION}$: تركيز الميثانول كدالة لعملية التعقيم وتأخذ قيمتين إما 1 معقم أو 2 غير معقم.

• **نوع التخمير (Type):** يمكن أن يتم تخمير مهروس الفاكهة مباشرة (نكتار) أو أن يتم إزالة أجزاء الفاكهة الغنية بالبكتين مثل القشور واستخدام العصير فقط (عصير) حيث يمكن أن يؤدي ذلك إلى تقليل محتوى الميثانول لنسبة تتجاوز 40% ويعود ذلك لقلة الركيزة التي يعمل عليها الأنزيم [1,4,5,9]. ويُعبر عن هذه العملية بالدالة الآتية:

$$C_{TYPE} = T_{TYPE} \cdot C_5 + k_5 \quad (11)$$

حيث أن: C_{TYPE} : تركيز الميثانول كدالة لعملية النوع وتأخذ قيمتين إما 1 عصير أو 2 نكتار.

نموذج الانحدار اللاخطي للتنبؤ بتراكيز الميثانول.

تم تحليل الانحدار لنتيجة 32 عينة تخمير متباينة المحتوى من الميثانول، حيث تم تخميرها في ظروف متباينة. تم الاستعانة ببرنامج Excel لبناء عدة نماذج رياضية تحاكي عملية تشكّل الميثانول أثناء التخمير، وتم استخدام طريقة المربعات الصغرى لإرجاع قيمة الخطأ Mean Square Error MSE بين قيم تركيز الميثانول الناتجة عن نموذج

الانحدار اللاخطي وتركيز الميثانول الناتج مخبرياً من التحليل الضوئي للعينات الى أقل ما يمكن. وبالتحليل تم إيجاد النموذج الرياضي الأسّي الذي حقق أقل نسبة خطأ ممكنة وهو معطى بالمعادلة الآتية:

$$MEOH = C_1 \cdot e^{(T_{\circ C} \cdot k_1)} + C_2 \cdot e^{(PH \cdot k_2)} + C_3 \cdot e^{(T_{day} \cdot k_3)} + (S_{sterlization} \cdot C_4) + (T_{type} \cdot C_5) + k_6 \quad (12)$$

where: $k_4 + k_5 = k_6$

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, k_1, k_2, k_3, k_6, : constant.$
sterlization(with 1, without 2), type(juise 1, nectar 2).

استخدام نموذج الشبكات العصبونية الاصطناعية في التنبؤ بتركيز الميثانول:

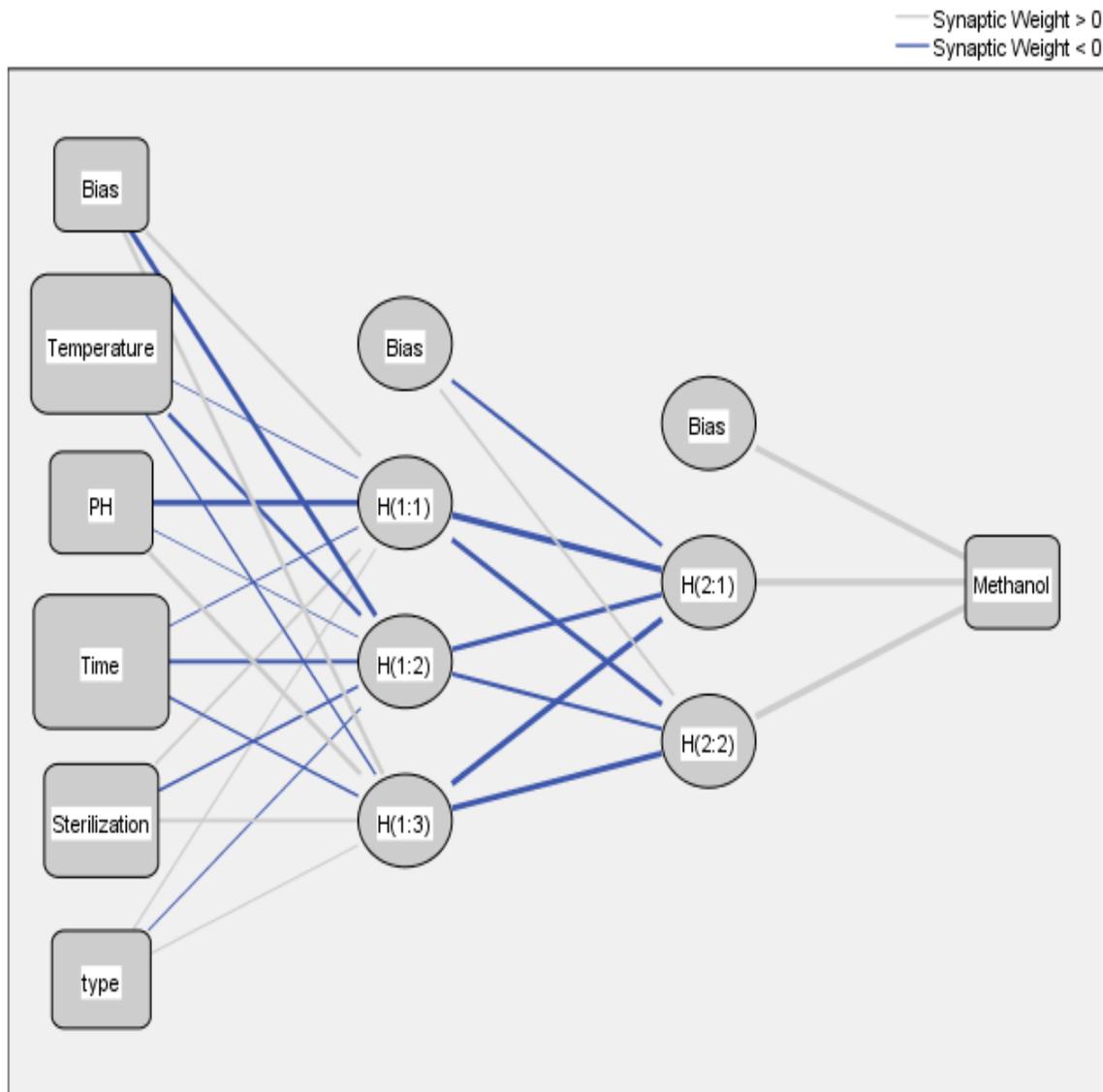
تم بناء شبكة عصبونية من النوع Multilayer Perceptron ذات تغذية أمامية Feed Forward مبنية في الشكل (1) وهي ثلاث طبقات، طبقة المدخلات Inputs Layer وتحتوي على 5 مدخلات والطبقات الخفية Hidden Layers تحتوي على 5 عصبونات Neuron وطبقة المخرجات Output Layer تم اختيار بنية هذه الشبكة لأنها أعطت أقل نسبة للخطأ وبارامترات الشبكة موضحة في الجدول (1) تم تدريب الشبكة على 32 عينة معلومة التركيز واختبارها على 16 عينة مجهولة.

جدول (1) بارامترات الشبكة العصبونية الاصطناعية المكونة.

Network Parameter			
Input Layer	Covariates	1	Temperature°C
		2	PH
		3	Time day
		4	Sterilization
		5	type
	Number of Units		5
Rescaling Method for Covariates		Standardized	
Hidden Layers	Number of Hidden Layers		2
	Number of Units in Hidden Layer 1 ^a		3
	Number of Units in Hidden Layer 2 ^a		2
	Activation Function		Hyperbolic tangent
Output Layer	Dependent Variables	1	Concentration of Methanol
	Number of Units		1
	Rescaling Method for Scale Dependents		Standardized
	Activation Function		Identity
	Error Function		Sum of Squares

جدول (2) بيانات التدريب والاختبار للشبكة.

Number of samples		N	Percent
Sample	Training	32	70.0%
	Tasting	16	30.0%
Total		48	100.0%



الشكل (1) مخطط الشبكة العصبونية المصممة
ويظهر الجدول (3) القيم النهائية للانحياز Bias والأوزان في الشبكة العصبونية المقترحة.

جدول (3) أوزان طبقة المدخلات والمخرجات والطبقة الخفية وانحياز الشبكة.

Predictor	Predicted						
	Hidden Layer 1			Hidden Layer 2		Output Layer	
	H(1:1)	H(1:2)	H(1:3)	H(2:1)	H(2:2)	Methanol	
Input Layer	(Bias)	.331	-.557	.429			
	Temperature	-.073	-.338	-.187			
	PH	-.569	-.013	.432			
	Time	-.086	-.261	-.196			
	Sterilization type	.216	-.206	.227			
Hidden Layer 1	(Bias)				-.281	.217	
	H(1:1)				-.833	-.506	
	H(1:2)				-.440	-.326	
	H(1:3)				-.591	-.582	
Hidden Layer 2	(Bias)						.687
	H(2:1)						1.887
	H(2:2)						1.424

النتائج والمناقشة:

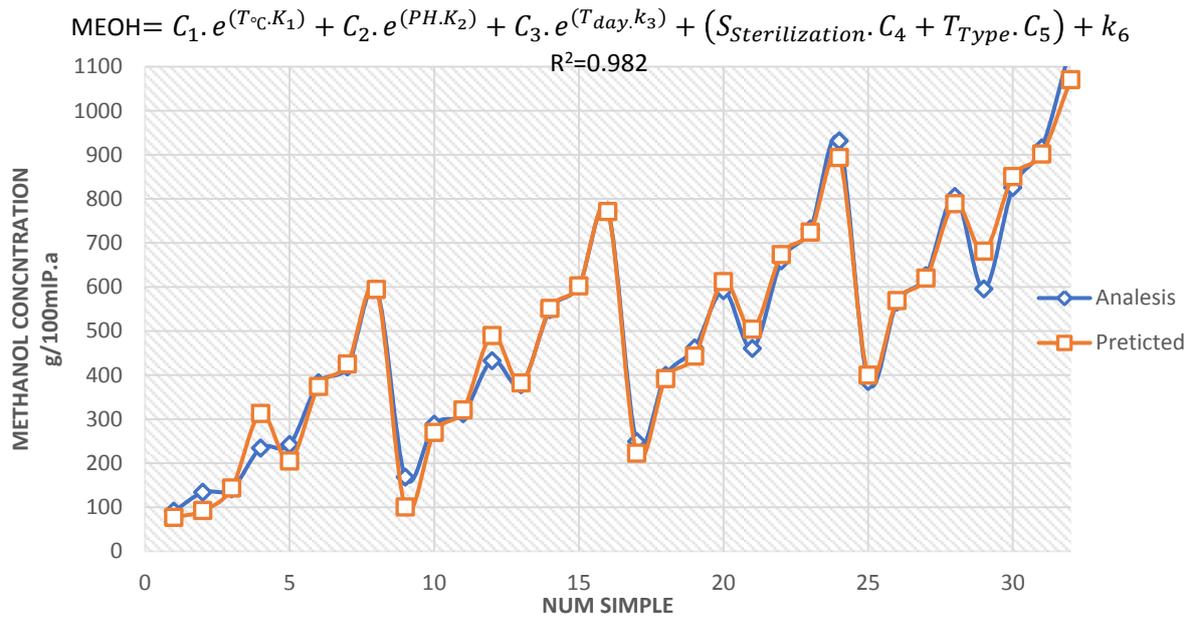
فُدر تركيز الميثانول مخبرياً في 32 عينة متخمرة تم تخميرها في ظروف متباينة. وتم تحليل النتائج والعوامل المستقلة المؤثرة بمستوى الميثانول بواسطة نموذجي الانحدار اللاخطي ونموذج الشبكة العصبونية الاصطناعية المقترح واستُخدم كلاً منهما للتنبؤ بتركيز الميثانول في 16 عينة عشوائية.

تم حل المعادلة (12) باستخدام برنامج Excel حيث تم تحديد قيم الثوابت بطريقة GRG Nonlinear لتحقيق أقل MSE ممكن ويظهر الجدول (4) نتائج قيم هذه الثوابت الناتجة عن تحليل الانحدار اللاخطي.

جدول (4) قيم ثوابت المعادلة (12) لنموذج الانحدار اللاخطي.

Constants	Estimated	Constants	Estimated	Constants	Estimated
C_1	124.95	C_2	582.76	C_3	68.63
C_4	220.27	C_5	169.12	k_1	0.046
k_2	0.101	k_3	0.063	K_6	-1631.18

ويبين الشكل (2) توزع نتائج الميثانول للعينات المقدره بالتحليل ونتائج الميثانول المقدره بالنموذج الرياضي، حيث بلغت نسبة معامل التحديد $R^2=98.2\%$.



الشكل (2) قيم الميثانول المقدرة بالتحليل وقيم الميثانول المقدرة بالنموذج الرياضي.

أما عند استخدام الشبكة العصبونية المقترحة للتنبؤ بتركيز الميثانول فقد أظهرت أهمية مدخلات الشبكة في التأثير على تركيز الميثانول خرج الشبكة العصبونية، حيث يوضح الجدول (5) مدخلات هذه الشبكة والنسبة المئوية للأهمية لكل منها وتأثيرها على تركيز الميثانول. كذلك تم تحديد نسبة الخطأ Error في عملية التدريب وكانت منخفضة جداً كما في الجدول (6)، مما يثبت قدرة الشبكة العصبونية المقترحة على التنبؤ بنتائج صحيحة وذلك من خلال حساب الخطأ الناتج عن الانحراف عن النتيجة المقدرة بالتحليل الضوئي.

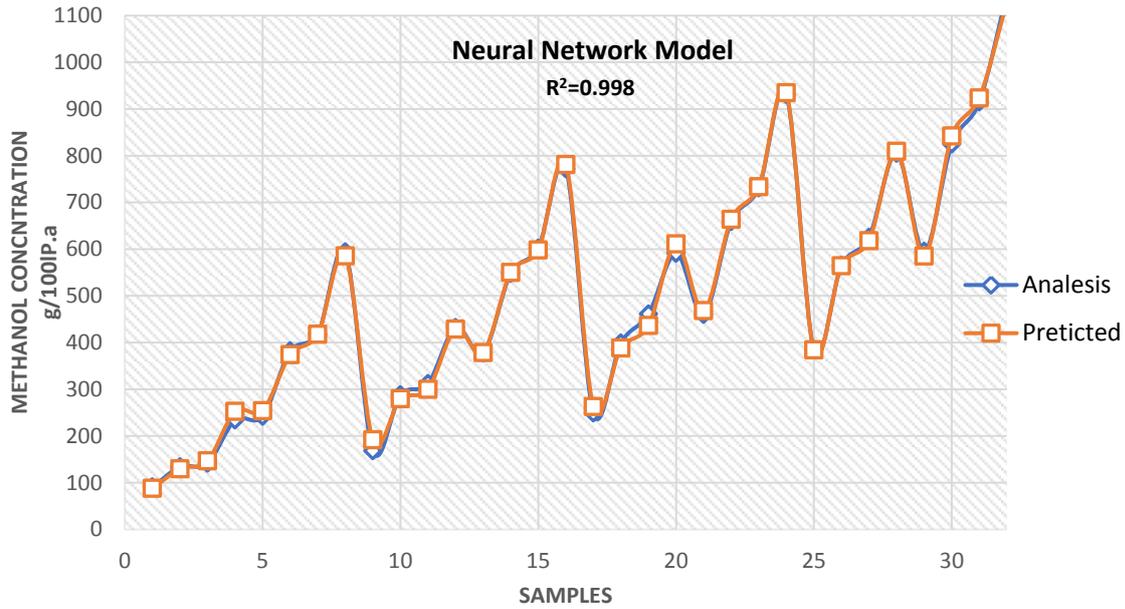
جدول (5) أهمية المتغيرات المستقلة (المدخلات)

Input Variables	Importance	Normalized Importance
Temperature °C	.263	100.0%
PH	.156	59.4%
Time day	.247	94.1%
Sterilization	.189	71.8%
type	.145	55.2%

جدول (6) نسبة الخطأ في أداء الشبكة العصبونية المقترحة خلال التدريب.

Model Summary	Training
Sum of Squares Error	.029
Relative Error	.002

ويظهر الشكل (3) توزيع نتائج الميثانول للعينات المقدرة بالتحليل ونتائج الميثانول المقدرة بالشبكة العصبونية، حيث بلغت نسبة $R^2=99.8\%$ ، حيث يلاحظ أنها كانت أعلى منها في نموذج الانحدار اللاخطي.



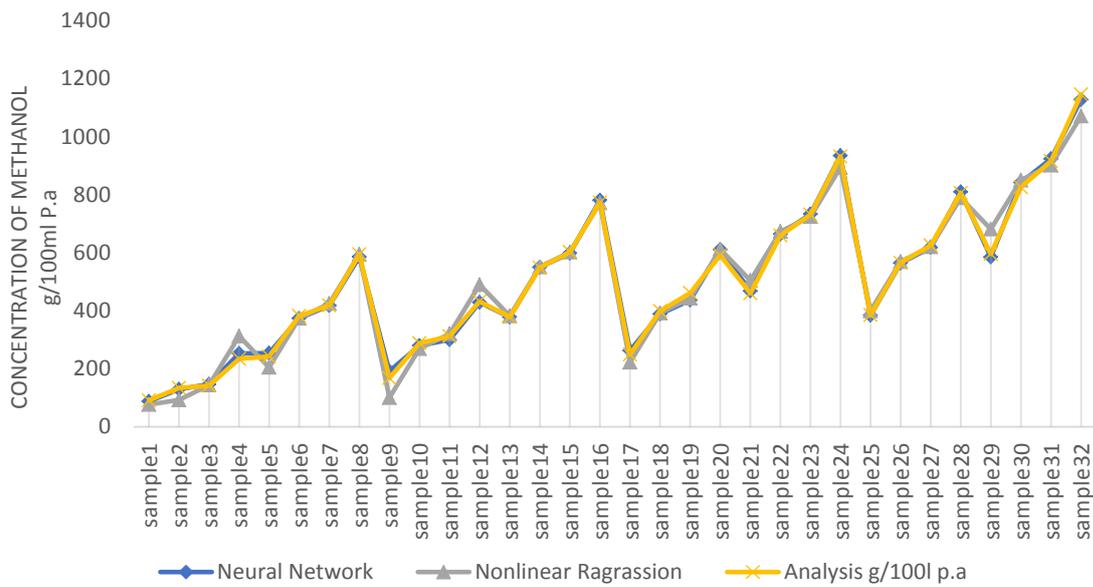
الشكل (3) قيم الميثانول المقدره بالتحليل وقيم الميثانول المقدره بالشبكة العصبونية

تم من خلال النموذجين المقترحين تحليل البيانات والحصول على نتائج يظهرها الجدولين (7)، (8) حيث يظهر الجدول (7) العوامل المستقلة لكل عينة وتراكيز الميثانول المقدره بالطريقة اللونية [5] (Analysis g/100l p.a) ومقارنتها مع التراكيز المتحصل عليها من خلال نموذجي الانحدار اللاخطي، والشبكة العصبونية المقترحة. يُلاحظ من خلال نتائج الجدول (7) تقارب نتائج الشبكة العصبونية المقترحة ونتائج تحليل الانحدار من القيم الناتجة من التحليل الضوئي بالنسبة لجميع العينات، فقد كان التباين بين نتائج الشبكة العصبونية المقترحة والقيم الحقيقية أقل وهذا ما توضحه قيمة R^2 حيث كانت أعلى في نتائج الشبكة العصبونية المقترحة وبلغت 99.8% ومن خلال التحليل الإحصائي للنتائج السابقة في الجدول (7) كانت الفروقات بين متوسطات تركيز الميثانول غير معنوية بمعنى أن المتوسطات بين النتائج لا يوجد بينها أي فروق، والفروق الظاهرة غير دالة إحصائياً، أي أنه يمكن استخدام أي من النموذجين المقترحين للتنبؤ بتراكيز الميثانول. ويبين الشكل (4) مخططاً بيانياً يوضح نتائج قيم تركيز الميثانول في النموذجين المقترحين مع القيم الفعلية للميثانول المقدره لونياً.

ويظهر الجدول (8) تراكيز الميثانول المتنبأ بها باستخدام النموذجين المقترحين وذلك في 16 عينة عشوائية تم تحديد ظروفها بشكل عشوائي. حيث يُلاحظ وجود تباين كبير في نتائج بعض العينات فعلى سبيل المثال، كانت نتيجة العينة 5 بالنسبة لنموذج الانحدار (58.61) مقارنة مع (130) لنموذج الشبكة العصبونية، وكذلك الأمر بالنسبة للعينتين 12، 16. حيث كان التفاوت كبير جداً، أما بالنسبة للنتائج الأخرى فقد كانت جميعها متقاربة. وبالتحليل الإحصائي فقد تبين وجود فروق معنوية بين نتائج الشبكة العصبونية ونتائج نموذج الانحدار اللاخطي. ويظهر الشكل (5) مخططاً بيانياً يوضح هذه النتائج المتنبأ بها لتركيز الميثانول بواسطة النموذجين المقترحين استناداً لظروف التخمير المقترحة لكل عينة.

جدول (7) نتائج الميثانول المقطرة باستخدام التحليل الضوئي وتحليل الانحدار والشبكة العصبونية.

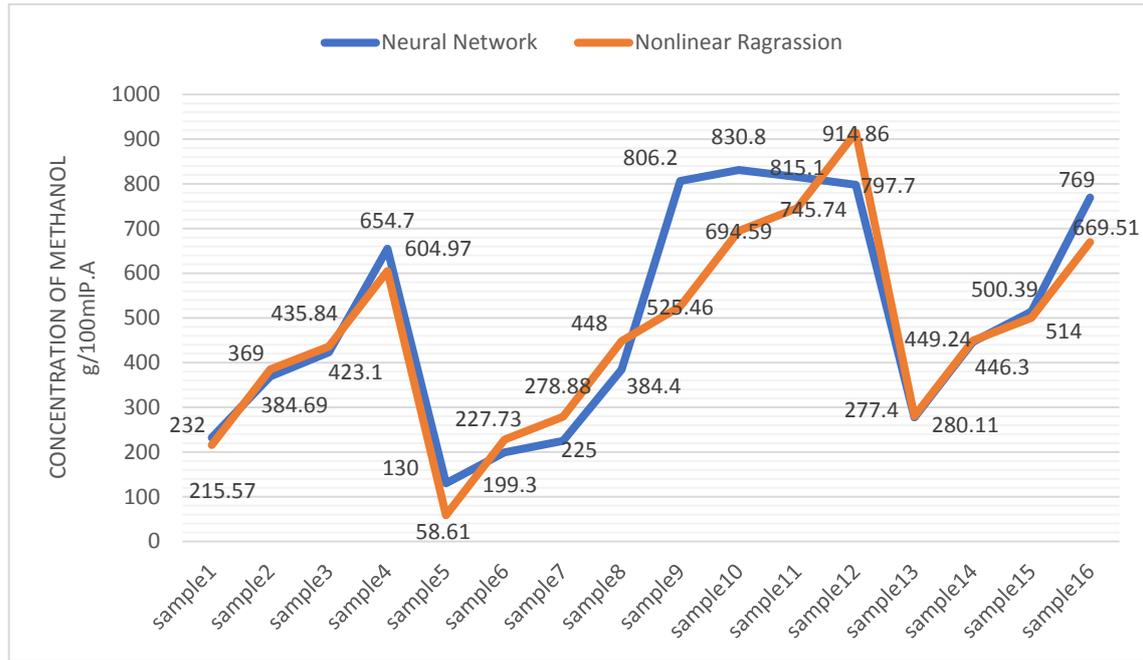
Samples	Type	Ste	Time day	PH	Temp °C	Analysis g/100l p. a	Nonlinear Regression	Neural Network
1	Juice	√	10	3	15	90.95±2.67	76.75	87.7
2	nectar	√	10	3	15	133.77±8.58	92.38	129.5
3	Juice	×	10	3	15	141.48±6.74	143.53	146.7
4	nectar	×	10	3	15	234.23±57.2	312.65	252.6
5	Juice	√	10	3	30	242.13±33.76	204.87	254.1
6	nectar	√	10	3	30	382.22±12.08	373.99	373.8
7	Juice	×	10	3	30	418.25±10.75	425.14	417.6
8	nectar	×	10	3	30	594.36±16.33	594.26	585.4
9	Juice	√	10	5	15	168.09±18.21	100.37	191.9
10	nectar	√	10	5	15	288.16±12.06	269.5	279.5
11	Juice	×	10	5	15	312.18±85.77	320.65	299.8
12	nectar	×	10	5	15	432.24±11.4	489.77	428.6
13	Juice	√	10	5	30	378.22±15	381.99	378.3
14	nectar	√	10	5	30	548.33±15.69	551.11	550
15	Juice	×	10	5	30	602.36±56.51	602.26	598.2
16	nectar	×	10	5	30	772.49±20.83	771.38	781
17	Juice	√	30	3	15	249.14±38.95	222.62	262.7
18	nectar	√	30	3	15	399.24±50.75	391.74	388.4
19	Juice	×	30	3	15	461.26±13.11	442.89	436.4
20	nectar	×	30	3	15	591.35±27.84	612.02	610.9
21	Juice	√	30	3	30	460.28±16.16	504.23	468.1
22	nectar	√	30	3	30	659.42±57.83	673.36	663.7
23	Juice	×	30	3	30	731.45±19.44	724.5	733.3
24	nectar	×	30	3	30	931.55±23.31	893.63	934.6
25	Juice	√	30	5	15	385.22±13.56	399.74	384
26	nectar	√	30	5	15	565.33±15.24	568.86	564.1
27	Juice	×	30	5	15	625.39±54.65	620.01	617.8
28	nectar	×	30	5	15	805.49±19.9	789.14	809.4
29	Juice	√	30	5	30	595.34±22.25	681.35	585.2
30	nectar	√	30	5	30	825.52±20.84	850.48	842.2
31	Juice	×	30	5	30	915.55±22.66	901.62	923.5
32	nectar	×	30	5	30	1145.69±31.71	1070.75	1127.7



الشكل (4) تراكيز الميثانول الناتج بالتحليل Analysis مع نتائج النموذجين (Neural Network-Nonlinear Regression).

جدول (8) نتائج الميثانول المتنبئ بها باستخدام تحليل الانحدار والشبكة العصبونية.

Sample	Type	Ste	Time day	PH	Temp °C	Nonlinear Regression	Neural Network
1	Juice	√	25.0	4.0	15.0	215.57	232
2	nectar	√	25.0	4.0	15.0	384.69	369
3	Juice	×	25.0	4.0	15.0	435.84	423.1
4	nectar	×	25.0	4.0	15.0	604.97	654.7
5	Juice	√	15.0	4.0	15.0	58.61	130
6	nectar	√	15.0	4.0	15.0	227.73	199.3
7	Juice	×	15.0	4.0	15.0	278.88	225
8	nectar	×	15.0	4.0	15.0	448	384.4
9	Juice	√	25.0	7.0	15.0	525.46	806.2
10	nectar	√	25.0	7.0	15.0	694.59	830.8
11	Juice	×	25.0	7.0	15.0	745.74	815.1
12	nectar	×	25.0	7.0	15.0	914.86	797.7
13	Juice	√	25.0	4.0	20.0	280.11	277.4
14	nectar	√	25.0	4.0	20.0	449.24	446.3
15	Juice	×	25.0	4.0	20.0	500.39	514
16	nectar	×	25.0	4.0	20.0	669.51	769



الشكل (5) تراكيز الميثانول المتنبأ بها في العينات العشوائية باستخدام النموذجين المقترحين.

ولتقييم النموذج الأفضل، يظهر الجدول (9) معامل الارتباط حيث كان المعامل قوياً جداً ومعنوياً وكان قريب جداً من 1 عند مقارنة التراكيز المعلومة بالتحليل الضوئي مع نتائج الانحدار والشبكة العصبونية وذلك في 32 عينة معلومة التركيز. حيث بلغ المعامل 0.991 و 0.999 على التوالي. وكذلك يلاحظ أن الارتباط ينخفض إلى $R=0.97$ عند مقارنة نتائج نموذج الانحدار مع نتائج الشبكة العصبونية وذلك في 48 عينة. مما يعني قدرة هذا الشبكة على التنبؤ بتركيز الميثانول بناءً على العوامل المؤثرة فيه بشكل جيد جداً.

الجدول (9) معامل الارتباط بين نتائج النماذج.

R		Methanol analysis	Predicted Values by Nonlinear Regression	Predicted Value by Neural Network
Methanol analysis	Spearman's Correlation	1	.991**	.999**
	N	32	32	32
Predicted Values by Nonlinear Regression	Spearman's Correlation	.991**	1	.97**
	N	32	48	48
Predicted Value by Neural Network	Spearman's Correlation	.999**	.97**	1
	N	32	48	48

**وجود فروق معنوية عند مستوى دلالة 5%

ويظهر الجدول (10) قيم R^2 , $RMSE$, MSE , MAE حيث تم حساب هذه المقاييس للنموذجين المقترحين نموذج الانحدار اللاخطي ونموذج الشبكة العصبونية المقترحة.

الجدول (10) قيم $RMSE, MSE, MAE$ لنتائج الميثانول المتحصل عليها بالنماذج والتقييم بناءً عليها

Model	Test	Value	EVALUATION
Neural Network	RMSE	10.94	1
	MSE	119.59	
	MAE	8.64	
	R^2	99.8%	
Nonlinear Regression	RMSE	34.19	2
	MSE	1168.68	
	MAE	23.88	
	R^2	98.2%	

يمكن القول إن النموذج الأفضل للتنبؤ بتراكيز الميثانول هو نموذج الشبكة العصبونية المقترحة، لأنها أعطت قيم أقل لكل من MAE و $RMSE$ و MAE ، وقيمة R^2 أكبر ما يمكن، مما يشير إلى أنّ الشبكة العصبونية المقترحة تقوم بالتنبؤ بتراكيز الميثانول بشكل أكثر دقة من نموذج الانحدار اللاخطي المقترح.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- يمكن استخدام كلاً من النموذجين المقترحين للتنبؤ بمستويات الميثانول اعتماداً على ظروف التخمير.
- تفوّقت الشبكة العصبونية المقترحة على نموذج الانحدار اللاخطي في تنبؤ مستويات الميثانول بسبب تطابق نتائجها مع النتائج المتحصل عليها بالتحليل الضوئي بشكل أكثر دقة حيث بلغ معامل $R^2 = 99.8\%$.
- بين استخدام نموذج الشبكة العصبونية أهمية العوامل المؤثرة في صناعة المشروبات المتخمرة حيث كان لدرجة الحرارة التأثير الأكثر أهمية يليه زمن التخمير وتعقيم المهرّوس ودرجة PH المهرّوس ونوع المهرّوس على التوالي.
- التوصل إلى معادلة جديدة باستخدام نموذج الانحدار اللاخطي يمكن من خلالها التنبؤ بتراكيز الميثانول في أوساط التخمير من خلال نمذجة العوامل المؤثرة بدقة $R^2 = 98.2\%$.
- المساعدة في اتخاذ القرار من خلال التنبؤ بتراكيز الميثانول قبل البدء بعملية التخمير من خلال النماذج السابقة.

التوصيات

- تطبيق نماذج التنبؤ بمستويات الميثانول في منتجات متخمرة أخرى.
- تدريب الشبكة العصبونية على بيانات أكبر لتقليل نسبة الخطأ إلى 0 واختبارها على بيانات معلومة التركيز.
- دراسة مكوّنات أخرى ذات تأثير سمي ضمن الأغذية، واستخدام عواملها المؤثرة لتكوين نموذج لحساب تركيزها.

References:

- [1] BLUMENTHAL, PATRIK.; C. STEGER, MARC.; EINFALT, DANIEL.; RIEKE-ZAPP, JÖRG.; BELLUCCI, ANDRÈS QUINTANILLA.; SOMMERFELD, KATHARINA.; SCHWARZ, STEFFEN.; W. LACHENMEIER, DIRK. *Methanol mitigation during manufacturing of fruit spirits with special consideration of novel coffee cherry spirits*. *Molecules*. 26, 2021, 2585. published
- [2] Syrian organization For Standardization and Metrology (2003). Syrian specification for Arak & winds. Damascus: Ministry of Industry, No. 2478. published

- [3] LACHENMEIER, D.W., SCHOEBERL, K., KANTERES, F., KUBALLA, T., SOHNIUS, E.M., REHM, J. *Alcohol Measures for Public Health Research Alliance (AMPHORA). Is contaminated unrecorded alcohol a health problem in the European Union? A review of existing and methodological outline for future studies. Addiction.* 2011, 106, 20–30. <https://10.1111/j.1360-0443.2010.03322.x>. published
- [4] MOHAMMAD, R.; SULAEMAN, SH.; and ESMAIL, Y. *Effect of Manufacturing Processes on The Methanol Content for Some Industrial Fermentations.* Tishreen University Journal -Biological Sciences Series Syria, 2022, 44(2), 327-342. (In Arabic) published
- [5] MOHAMMAD, R.; SULAEMAN, SH.; and ESMAIL, Y. *Effect of addition Saccharomyces cerevisiae to the fermentation media on reducing methanol concentration for some industrial fermentations.* AL-Furat University Journal Syria, Basic Sciences Series, 2021, (51), 407(in Arabic). unpublished
- [6] MUHOLLARIA, TEUTA; SZÁCSA, SÁNDOR; ÁDÁNYA, RÓZA; SÁNDORA, JÁNOS; MCKEEC, MARTIN; PÁLA, LÁSZLÓ. *Methanol in unrecorded fruit spirits. Does it pose a health risk to consumers in the European Union? A probabilistic toxicological approach.* Elsevier, Toxicology Letters ,357, 2022, 43–56. published
- [7] MICHAEL NEGNEVITSKY. *Artificial Intelligence A Guide to Intelligent Systems, Second Edition, 2005. ISBN 0321204662.* published
- [8] CHAI, T.; DRAXLER, R.R. *Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)?—Arguments against avoiding RMSE in the literature.* Geosci. Model. Dev. 2014, 7, 1247–1250. published
- [9] BONAVIDA, A. *Influence of pH on the Structure and Function of Kiwi Pectin Methylesterase Inhibitor*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016. 64(29), pp. 5866–5876. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01718>.
- [10] MUHOLLARI, T. *Methanol in unrecorded fruit spirits. Does it pose a health risk to consumers in the European Union? A probabilistic toxicological approach*, *Toxicology Letters*, 2022. 357, pp. 43–56. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2021.12.019>.