

การวิเคราะห์หาปริมาณเกลือในปลาทูน่าด้วยเทคนิค Near Infrared (NIR) Spectroscopy Determination of salt content in tuna fish using near infrared (NIR) spectroscopy

ศุทธหทัย โภชนากรณ์¹ รณฤทธิ ฤทธิธรณ^{1,2} ทรงยศ เหลืองวิเศษเจริญ¹ และสุรีพร ณรงค์วงศ์วัฒนา¹
Suttahatai Pochanagorn¹, Ronnarit Rittiron¹, Thongyod Luangwichajaruan¹ and Sureporn Narongwongwattana¹

Abstract

Tuna is now gaining popularity among Thai consumers. Salt content in tuna fish is one of factors for determining the purchasing price. Automatic titration is a standard method for salt content determination in tuna fish. However, the method needs a skillful person, time consuming and involves many chemical solutions for analysis. Near Infrared (NIR) technique may be an alternative method for rapid salt content detection without chemical solutions. The calibration equations were developed by determining relationship between NIR absorbance of a portable NIR spectrometer model FQA-NIRGUN, FT-NIR Spectrometer model MPA using reflectance mode and salt content analyzed by conventional method. The best calibration equation was derived from minced sample measured by FT-NIR Spectrometer, which could predict the salt content with Correlation coefficient (R) = 0.90, Standard Error of Calibration (SEC) = 0.19 %salt, Standard Error of Prediction (SEP) = 0.17 %salt and Bias = 0.01 %salt. The calibration equation for portable NIR spectrometer found R = 0.78, SEC = 0.23 %salt, SEP = 0.20 %salt and Bias -0.004 %salt. From the results, the predicted values from both equations were not significantly different from actual values obtained from standard method at confidence interval 95%

Keywords: tuna fish, near infrared, salt

บทคัดย่อ

ปลาทูน่าเป็นปลาซึ่งกำลังได้รับความนิยมในการบริโภค เนื่องจากรสชาติและคุณค่าทางโภชนาการที่ดี ส่งผลให้อุตสาหกรรมแปรรูปปลาทูน่าในประเทศไทยมีการขยายตัวเพิ่มมากขึ้น โรงงานจะตรวจสอบคุณภาพเบื้องต้นก่อนการรับซื้อเกลือก็เป็นคุณภาพหนึ่งของปลาทูน่าที่ต้องพิจารณา เนื่องจากปริมาณเกลือในเนื้อปลาที่ไม่เหมาะสมจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ปลาทูน่าที่ได้ไม่มีคุณภาพ ดังนั้นปริมาณเกลือในปลาทูน่าจึงเป็นดัชนีสำคัญในการกำหนดราคาการซื้อขาย วิธีมาตรฐานที่ใช้การตรวจหาปริมาณเกลือในปัจจุบันคือ การใช้เครื่องไตเตรตอัตโนมัติ วิธีดังกล่าวจำเป็นต้องใช้ผู้วิเคราะห์ที่มีทักษะ ใช้เวลาและสารเคมีในปริมาณมาก ดังนั้นเทคนิค Near Infrared (NIR) Spectroscopy จึงเป็นวิธีทางเลือกสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเกลือที่รวดเร็วและไม่ใช้สารเคมี โดยการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนพลังงานย่าน NIR ซึ่งวัดด้วยเครื่อง NIR spectrometer แบบพกพา รุ่น FQA-NIR GUN และ FT-NIR Spectrometer รุ่น MPA ในระบบการวัดแบบสะท้อนกลับ กับปริมาณเกลือในปลาทูน่า ผลพบว่าสมการเทียบมาตรฐานทำนายที่ดีที่สุดได้จากการเตรียมตัวอย่างปลาทูน่าแบบบดด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer สามารถทำนายปริมาณเกลือได้ด้วย Correlation coefficient (R) = 0.90, Standard Error of Calibration (SEC) = 0.19 %salt, Standard Error of Prediction (SEP) = 0.17 %salt, ค่าความผิดพลาดเฉลี่ย (Bias) = 0.01 %salt สำหรับเครื่อง NIR spectrometer แบบพกพา สามารถวัดตัวอย่างได้โดยไม่ต้องเตรียมตัวอย่าง มีความสามารถทำนายปริมาณเกลือด้วย R = 0.78, SEC = 0.23 %salt, SEP = 0.20 %salt, ค่าความผิดพลาดเฉลี่ย -0.004 %salt โดยค่าทำนายจากสมการเทียบมาตรฐานทั้งสองสมการไม่แตกต่างกับค่าจริงที่วิเคราะห์ได้จากวิธีมาตรฐานอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ: ปลาทูน่า อินฟราเรดย่านใกล้ เกลือ

¹ ภาควิชาวิศวกรรมกรรมการอาหาร คณะวิศวกรรมศาสตร์ กำแพงแสน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน, นครปฐม 73140

¹ Department of Food Engineering, Faculty of Engineering at Kamphaengsaen, Kasetsart University, Nakhon Pathom 73140

² ศูนย์นวัตกรรมเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยว สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กรุงเทพฯ 10400

² Postharvest Technology Innovation Center, Office of the Higher Education Commission, Bangkok 10400

คำนำ

เกลือ เป็นสารประกอบอินทรีย์ของโซเดียม (Na) และคลอไรด์ (Cl) มีปฏิกิริยาเป็นกลาง หน้าที่หลักในการถนอมอาหารของเกลือคือ จะทำให้ค่า Water Activity (a_w) ของอาหารต่ำลง นอกจากนี้ เกลือยังเป็นสารที่มีค่าแรงดันออสโมติกสูง เมื่อใส่ในอาหารจะทำให้น้ำในอาหารถูกดึงออกมา รวมทั้งน้ำจากเซลล์ของจุลินทรีย์ด้วย ทำให้จุลินทรีย์ไม่สามารถเจริญเติบโตได้ (กล้าณรงค์, 2521) ดังนั้นชาวประมงจึงใช้เกลือช่วยในการถนอมและเก็บรักษาสัตว์น้ำ ในอุตสาหกรรมการผลิตและแปรรูปปลาทูน่า จะกำหนดคุณภาพการรับซื้อปลาทูน่าไว้จากปริมาณเกลือ กล่าวคือหากมีปริมาณเกลือสูง จะทำให้การควบคุมกระบวนการผลิตให้ตรงตามมาตรฐานที่กำหนดทำได้ยาก จึงส่งผลให้ราคาของปลาทูน่าต่ำลงด้วย ปัจจุบันกระบวนการวิเคราะห์หาปริมาณเกลือจะใช้วิธีทางเคมีคือการไทเทรต แต่มีข้อเสียคือ ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการซื้อสารเคมีสูง ต้องใช้เวลาและแรงงานที่มีทักษะสูงในการวิเคราะห์ เทคนิค Near-Infrared (NIR) Spectroscopy จึงเป็นวิธีทางเลือกสำหรับวิเคราะห์ปริมาณเกลือ ที่รวดเร็วและไม่ใช้สารเคมี อีกทั้งยังเป็นเทคนิคการตรวจสอบคุณภาพสินค้าโดยไม่ทำลาย (Non-destructive quality evaluation) วัดค่าได้ทั้งแบบออนไลน์ (On line measurement) และวัดค่าเฉพาะตัวอย่างที่สุ่ม (Sampling) อีกทั้งยังได้ผลที่รวดเร็ว ถูกต้อง แม่นยำ เชื่อถือได้ โดยเฉพาะการทวนข้อมูลการตรวจสอบคุณภาพย้อนหลัง

อุปกรณ์และวิธีการ

นำชิ้นเนื้อปลาทูน่าแช่แข็งสายพันธุ์ Skipjack ขนาด 2x3 นิ้ว จำนวน 150 ตัวอย่าง มาวัดสเปกตรัมในระบบสะท้อนกลับด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer รุ่น MPA วัดสเปกตรัมในช่วงคลื่นยาว (ความยาวคลื่น 1100-2500 nm) และ NIR Spectrometer แบบพกพา รุ่น FQA-NIRGUN วัดสเปกตรัมในช่วงคลื่นสั้น (ความยาวคลื่น 700-1100 nm) จากนั้นนำชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งไปบดให้ละเอียดด้วยเครื่องเตรียมอาหารยี่ห้อ KENWOOD รุ่น FP 220 วัดสเปกตรัมด้วยเครื่อง MPA โดยตัดเนื้อปลาที่บดแล้วใส่ Petri dish จนเต็มเสมอขอบ ส่วนการวัดสเปกตรัมเนื้อปลาบดด้วยเครื่อง NIRGUN จะนำเนื้อปลาบดห่อด้วยฟิล์มยืดสำหรับห่ออาหารก่อน แล้วจึงวัดสเปกตรัม จากนั้นทำการสร้างระบบวิเคราะห์หาปริมาณเกลือ จากความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนพลังงานอินฟราเรดย่านใกล้กับค่าทางเคมีคือ ค่าปริมาณเกลือที่วิเคราะห์ด้วยเครื่องไตเตรตอัตโนมัติ โดยการสร้างสมการเทียบมาตรฐานด้วยการวิเคราะห์พหุตัวแปร (Multivariate analysis) โปรแกรมที่ใช้คือ OPUS ด้วยวิธีการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial Least Square Regression: PLS) และโปรแกรม CA Maker ด้วยวิธีการถดถอยเชิงเส้นตรงแบบพหุ (Multiple Linear Regression: MLR) โดยแบ่งกลุ่มตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่มคือ Calibration set เป็นกลุ่มตัวอย่างที่ใช้สร้างสมการเทียบมาตรฐาน และ Validation set ใช้สำหรับทดสอบความแม่นยำของสมการ

ผล

สเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง MPA ในตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งและเนื้อปลาบด แสดงใน Figure 1(a) และ Figure 1(b) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าตัวอย่างเนื้อปลาบดมีความแปรปรวนน้อยกว่า หรือแถบสเปกตรัมมีการกระจายตัวน้อยกว่าสเปกตรัมจากตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็ง อีกทั้งยังมีความชันที่มากกว่าด้วย เมื่อพิจารณาตำแหน่งการดูดกลืนพบว่า สเปกตรัมทั้งตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งและเนื้อปลาบดต่างมีการดูดกลืนที่เด่นชัดและตรงกันคือที่เลขคลื่น 5150 และ 6900 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดกลืนของน้ำซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของเนื้อปลาทูน่า เช่นเดียวกับสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง NIRGUN ทั้งตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งและเนื้อปลาบดก็สามารถเห็นตำแหน่งการดูดกลืนของน้ำคือที่ความยาวคลื่น 970 nm (Osborne *et al.*, 1993) อย่างชัดเจนเช่นกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาตำแหน่งการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 700 nm สเปกตรัมชิ้นปลาแช่แข็งมีค่าการดูดกลืนที่สูงกว่าเนื้อปลาบด ดังแสดงใน Figure 2(a) และ Figure 2(b) ตามลำดับ แต่แถบสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง NIRGUN กลับพบว่าในตัวอย่างเนื้อปลาบดมีความแปรปรวนหรือมีการกระจายตัวมากกว่าสเปกตรัมในตัวอย่างชิ้นปลาแช่แข็ง

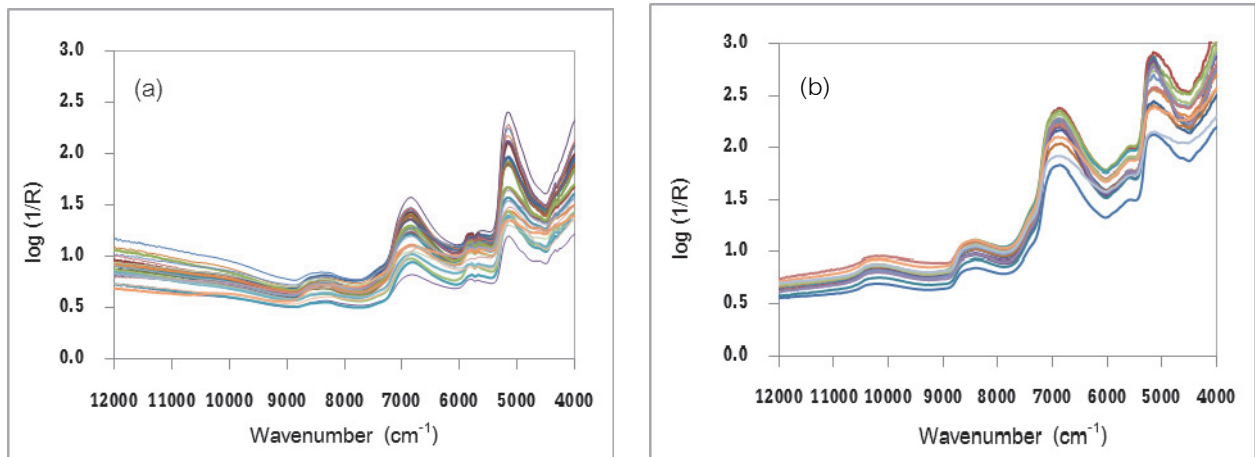


Figure 1 (a) Original spectrum of frozen tuna fish and (b) spectrum of ground tuna fish read from FT-NIR Spectrometer

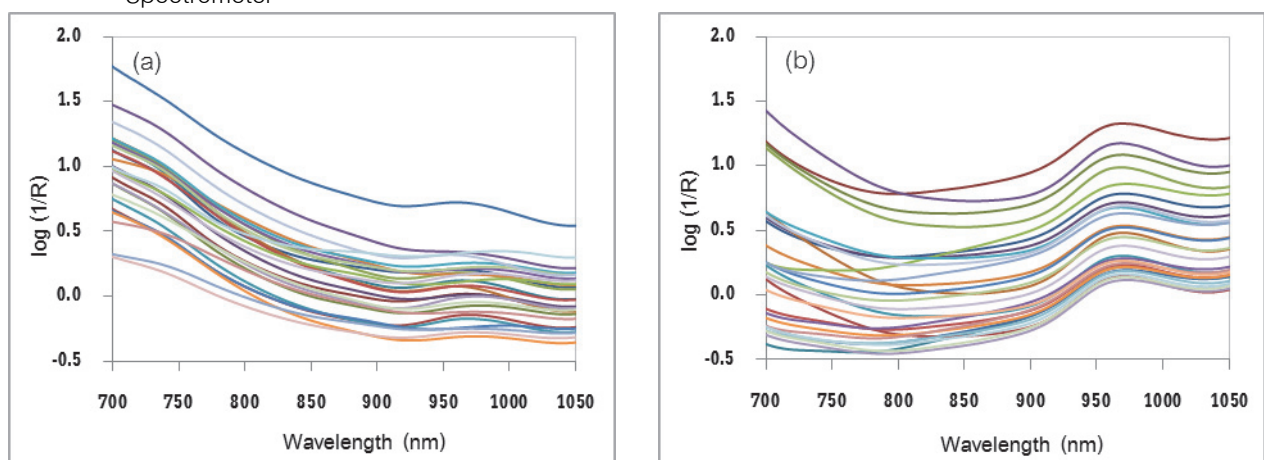


Figure 2 (a) Original spectrum of frozen tuna fish and (b) spectrum of ground tuna fish measured by portable NIR spectrometer

เมื่อได้สเปกตรัมของตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งและเนื้อปลาลาบ จะทำการสร้างสมการเทียบมาตรฐานเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณเกลือ โดยมีผลการสร้างสมการเทียบมาตรฐานเชิงปริมาณดังแสดงใน Table 1

Table 1 Results of calibration equations for determination of salt in tuna fish

| Parameters | FT-NIR spectrometer | | Portable NIR spectrometer | |
|--|---------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| | Frozen tuna fish | Ground tuna fish | Frozen tuna fish | Ground tuna fish |
| Correlation coefficient of calibration : R_c | 0.66 | 0.90 | 0.78 | 0.59 |
| Correlation coefficient of validation : R_v | 0.62 | 0.82 | 0.81 | 0.46 |
| Standard Error of calibration (SEC) | 0.28 % | 0.19 % | 0.23 % | 0.35 % |
| Standard Error of prediction (SEP) | 0.24 % | 0.17 % | 0.20 % | 0.33 % |
| Bias | -0.003 % | 0.01 % | -0.004 % | 0.07 % |

จากผลการสร้างสมการเพื่อทำนายหาปริมาณเกลือใน Table 1 พบว่าสมการที่มีความแม่นยำที่สุดได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง FT-NIR spectrometer รุ่น MPA ในตัวอย่างเนื้อปลาลาบ สมการที่แม่นยำรองลงมาได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง NIR spectrometer แบบพกพา รุ่น FQA-NIRGUN ในตัวอย่างชิ้นปลาแช่แข็ง

วิจารณ์ผลการทดลอง

เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมที่ได้จาก Figure 1 และ Figure 2 จะเห็นได้ว่าสเปกตรัมจาก Figure 1 สามารถเห็นการดูดกลืนขององค์ประกอบ หรือเกิด peak ที่ชัดเจนกว่า Figure 2 เนื่องจากในช่วงคลื่นยาวที่วัดจากเครื่อง FT-NIR spectrometer องค์ประกอบภายในตัวอย่างมีความสามารถในการดูดกลืนที่สูงกว่าช่วงคลื่นสั้นที่วัดจากเครื่องแบบพกพา และหากพิจารณา Figure 1(a) และ 1(b) จะสังเกตเห็นสเปกตรัมจาก Figure 1(b) มีความแปรปรวนน้อยกว่า เพราะลักษณะเนื้อปลาสดมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่า อีกทั้ง Figure 1(b) แถบสเปกตรัมมีความชันมากกว่า ซึ่งมีสาเหตุจากปรากฏการณ์การกระเจิงแสงเนื่องจากขนาดอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอของการอบ นอกจากนี้หากพิจารณา Figure 2(a) และ 2(b) พบว่าสเปกตรัมจาก Figure 2(b) กลับมีความแปรปรวนมากกว่า เนื่องจากความแตกต่างของ packing density ในการเตรียมตัวอย่างที่ไม่ได้ควบคุม และที่ความยาวคลื่น 700 nm ที่ให้ข้อมูลสีแดงใน Figure 2(a) มีค่าการดูดกลืนพลังงานมากกว่าเพราะตัวอย่างชิ้นปลาแช่แข็งมีสีแดงที่เด่นชัดกว่าตัวอย่างเนื้อปลาสดที่มีสีเขียวอมชมพู

จาก Table 1 การวิเคราะห์โดยเครื่อง MPA ในตัวอย่างเนื้อปลาสดให้ผลการทำนายที่ดีที่สุด เนื่องจากตัวอย่างผ่านการอบมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหนึ่งและเนื้อเช่นเดียวกับการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยวิธีไอเดรต นอกจากนี้ช่วงคลื่นยาว (ความยาวคลื่น 1100-2500 nm) จะเห็นองค์ประกอบภายในต่างๆ ที่มีการดูดกลืนย่าน NIR ได้ดีกว่าช่วงคลื่นสั้น (ความยาวคลื่น 700-1100 nm) สำหรับในตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็งผลการวิเคราะห์ในเครื่อง NIRGUN จะให้ผลดีกว่าเครื่อง MPA เนื่องจากช่วงคลื่นสั้นมีอำนาจในการทะลุทะลวงได้ถึง 1-2 cm จึงได้ข้อมูลสเปกตรัมทั้งหนึ่งและเนื้อปลา ในขณะที่ช่วงคลื่นยาวมีอำนาจในการทะลุทะลวงเพียง 1-3 mm จึงได้ข้อมูลสเปกตรัมเพียงแค่วัสดุหนึ่งปลาเท่านั้น ส่วนการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NIRGUN ในตัวอย่างเนื้อปลาสด จะมีความผิดพลาดจากการเตรียมตัวอย่างที่มีความแตกต่างของ packing density ทำให้มีความแปรปรวนมาก ผลการวิเคราะห์จึงแย่มากเมื่อเปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ในตัวอย่างลักษณะอื่นๆ แต่อย่างไรก็ดีค่าที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค NIR ไม่แตกต่างกับค่าจริงอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

เกลือ เป็นสารประกอบไนโตรเจนของโซเดียม (Na) และคลอไรด์ (Cl) ซึ่งไม่มีการดูดกลืนย่าน NIR แต่จากผลการสร้างสมการสามารถวิเคราะห์ปริมาณเกลือได้ เนื่องจากเกลือและน้ำมีความสัมพันธ์แบบผกผัน กล่าวคือหากความเข้มข้นของเกลือสูง แร่ธาตุออกซิโมติกของเกลือจะดึงโมเลกุลของน้ำออกมาจาก สอดคล้องกับงานวิจัยของ Begley และคณะ (1984) ที่ใช้ความสัมพันธ์ดังกล่าวหาปริมาณเกลือด้วยเทคนิค NIR และงานวิจัยของเราพบความสัมพันธ์ที่สลับซับซ้อนจากสมการเทียบมาตรฐานที่มีความแม่นยำที่สุด 2 อันดับแรก แสดงตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อสมการซึ่งตรงกับการดูดกลืนของน้ำ

สรุปผลการทดลอง

จากผลการสร้างสมการเทียบมาตรฐานปริมาณเกลือ พบว่าหากต้องการความแม่นยำสูงควรใช้สมการที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง MPA ในตัวอย่างเนื้อปลาสด ซึ่งมีค่า R เท่ากับ 0.90 ซึ่งมีความสามารถในการทำนายเพื่อแบ่งระดับปริมาณ หากการนำไปใช้งานไม่ต้องการความแม่นยำสูงมากนักและไม่ต้องการเตรียมตัวอย่าง สามารถใช้สมการที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่อง NIRGUN ในตัวอย่างชิ้นเนื้อปลาแช่แข็ง มีค่า R เท่ากับ 0.78 ซึ่งสามารถทำนายเพื่อแบ่งปริมาณอย่างหยาบได้ (รณฤทธิ์, 2552)

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ บริษัทไทยรวมสินพัฒนาอุตสาหกรรม จำกัด ที่สนับสนุนทุนวิจัย และมูลนิธิโครงการหลวง ที่อนุเคราะห์เครื่อง NIR Spectrometer แบบพกพา รุ่น FQA-NIRGUN

เอกสารอ้างอิง

- กล้าณรงค์ ศรีรอด. 2521. เกลือ คุณสมบัติและการใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร. ภาควิชาวิทยาศาสตร์การอาหาร. คณะเกษตร. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. กรุงเทพฯ. หน้า 21-22
- รณฤทธิ์ ฤทธิ์รณ. 2552. การสร้างระบบ NIR สำหรับการวิเคราะห์ประจำวัน น. 7-1, 7-15: เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้ในอุตสาหกรรมเกษตร. สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลผลิตทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- Begley T.H., L. Elaine, K.H. Norris and W.R. Hruschka. 1984. Determination of sodium chloride in meat by near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 32: 984-987.
- B.G. Osborne, T. Fearn and P.H. Hindle. 1993. Practical NIR Spectroscopy with application in food and beverage analysis. Longman Singapore Publisher (Pte) Ltd. Singapore. 29.