Agricultural Sci. J. 47 : 3 (Suppl.) : 107-110 (2016) ว. วิทย. กษ. 47 : 3 (พิเศษ) : 107-110 (2559)

การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้อินฟราเรดย่านใกล้ตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ตกค้างในผลลำไยสด

The Study of Feasibility of Near Infrared Spectroscopy (NIRS) for Determination of SO_2 Residual in Fresh Longan

ปิยาภรณ์ เชื่อมชัยตระกูล[1] ศุมาพร เกษมสำราญ[2] และสุมิตร เชื่อมชัยตระกูล[3]

Piyaporn Chueamchaitrakun[1], Sumaporn Kasemsumran[2] and Sumit Chueamchaitrakun[3]

Abstract

Fresh longan after harvest is deteriorate by browning reaction and microbial spoilage. Sulfur dioxide (SO_2) is used to prevent the browning reaction and inhibit microorganism growth during storage. However, SO_2 residue will cause health effects on consumers. In this research, the study of feasibility of near infrared spectroscopy for determination for determination of So_2 residual (ppm) was investigated. Fresh longans (n=113) were fumigated with sulfur dioxide. Sulfur dioxide reacted with water in fresh longan and being converted to sulfurous acid. The sulfur dioxide residual was quantified by titration with sodium hydroxide. Then, samples were investigated by near infrared spectroscopy using interactance mode (wavelength regions 800 – 2200 nm). The calibration models were constructed using Partial Least Square Regression (PLSR). The best calibration of SO_2 residual in peel was multiplicative scattering correction (MSC) that having a multiple correlation coefficient (R) of 0.91 and RMSEC of 464.45. The best calibration of SO_2 residual in longan flesh was 2^{nd} derivative that having a multiple correlation coefficient (R) of 0.94 and RMSEC of 153.95. The result from this study indicated that it is possible to use NIRS to determine SO_2 residual in fresh longan.

Keywords: longan, near infrared spectroscopy, SO_2

บทคัดย่อ

ลำไยสดหลังการเก็บเกี่ยวจะเสื่อมเสียด้วยปฏิกริยาการเกิดสีน้ำตาลและเชื้อจุลินทรีย์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ถูกนำมาใช้ในการป้องกันการเกิดสีน้ำตาลและการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ในระหว่างการเก็บรักษา อย่างไรก็ตามปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างจะส่งผลต่อสุขภาพของผู้บริโภค งานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้อินฟราเรดย่านใกล้ตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้าง(ppm) ในผลลำไยสด ผลลำไยสด (113 ตัวอย่าง) จะถูกรมด้วยก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์จะทำปฏิกริยากับน้ำในผลลำไยและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปกรดซัลฟูรัส การหาปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างทำโดยการไตเตรดกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำตัวอย่างลำไยมาวัดด้วยเทคนิคอินฟราเรดย่านใกล้ โดยวัดแบบการสะท้อนกลับ (interactance mode) (ความยาวคลื่น 800-2200 นาโนเมตร) จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาสร้างสมการทดสอบ (calibration) ด้วยวิธี Partial Least Squares Regression (PLSR) พบว่าสมการที่เหมาะสมสำหรับทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างที่เปลือกลำไย (ppm) ที่ผ่านการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี multiplicative scattering correction (MSC) มีค่าสัมประสิทธิสหสัมพันธ์ (R) ดีที่สุดและมีค่า RMSEC ต่ำที่สุด คือ 0.91 และ 464.45. ในขณะที่สมการที่เหมาะสมสำหรับทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างที่เนื้อลำไย (ppm) ที่ผ่านการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี 2^{nd} derivative มีค่าสัมประสิทธิสหสัมพันธ์ (R) และ RMSEC เท่ากับ 0.94 และ 153.95 จากการศึกษาดังกล่าวนี้มีความเป็นไปได้ที่จะนำอินฟราเรดสย่านใกล้ตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างในผลลำไยสดได้

คำสำคัญ: ลำไย อินฟราเรดย่านใกล้ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์

[1] สำนักวิชาอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง เชียงราย 57100

[1] School of Agro-Industry, Mae Fah Luang University, Chiang Rai 57100

[2] สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพฯ 10900

[2] Kasetsart Agricultural and Agro-Industrial Product Improvement Institute (KAPI), Kasetsart University, Bangkok 10900

[3] คณะวิศวกรรมและอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ เชียงใหม่ 50290

[3] Faculty of Engineering and Agro-Industry, Maejo University, Chiang Mai 50290

คำนำ

ลำไย (Longan) เป็นพืชไม้ผลเขตร้อนและเขตกึ่งร้อน ผลมีลักษณะกลม มีเปลือกบางสีน้ำตาลห่อหุ้ม เนื้อในผลมีสีขาว ลำไยเป็นพืชเศรษฐกิจของไทย เป็นสินค้าเกษตรที่มีปริมาณการส่งออกสูง ตลาดส่งออกที่สำคัญได้แก่ จีน อินโดนีเซีย และฮ่องกง ผลลำไยสดหลังจากการเก็บเกี่ยวมักเกิดสีน้ำตาลที่เปลือกผลอย่างรวดเร็วภายใน 1-2 วัน ทำให้สีดูไม่น่ารับประทานและมีสีคล้ำมากยิ่งขึ้นเมื่อเก็บรักษาเป็นระยะเวลาที่นานขึ้น และเกิดการเสื่อมเสียจากกจุลินทรีย์ได้ง่าย (จักรพงษ์, 2555) ปัจจุบันมีการรมผลลำไยสดด้วยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่ได้จากการเผากำมะถัน เนื่องจาก SO_2เป็นก๊าซที่มีฤทธิ์เป็นกรดสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ นอกจากนี้ยังช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกริยาสีน้ำตาลบริเวณผิวของลำไยได้ ปัญหาที่พบในการรม SO_2คือ สถานประกอบการมีการใช้กำมะถันมากเกินไป จึงทำให้มีปริมาณ SO_2ตกค้างในผลลำไยสดสูงเกินกว่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ ซึ่งการที่มีปริมาณ SO_2มากเกินไปจะส่งผลเสียต่อสุขภาพของผู้บริโภค (นิธิยาและวิบูลย์, 2553)

SO_2จัดอยู่ในกลุ่มสารเจือปนอาหาร จะต้องมีการเฝ้าระวังและควบคุมปริมาณการใช้อย่างใกล้ชิด ถ้าผลลำไยสดมีการตกค้างของ SO_2มากเกินไป จะส่งกระทบต่อสุขภาพของผู้บริโภคได้ ประเทศคู่ค้าหรือประเทศผู้นำเข้าผลลำไยสดของไทย โดยเฉพาะสาธารณรัฐประชาชนจีน มีความเข้มงวดปริมาณ SO_2ตกค้าง โดยมีสาร SO_2ตกค้างสูงสุด (maximum residual level, MRL) ในส่วนเนื้อผลไม่เกิน 50 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ซึ่งการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณ SO_2ในผลลำไยสดใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง/ตัวอย่าง ซึ่งใช้เวลาในการวิเคราะห์ค่อนข้างนาน เสียค่าใช้จ่ายสารเคมีในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูงและสารเคมีที่เหลือจากการวิเคราะห์ยังส่งผลเสียต่อสภาวะแวดล้อมอีกด้วย การส่งลำไยไปขายยังต่างประเทศ ยังต้องตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างในผลลำไยสดให้อยู่ในมาตรฐานตามที่กฎหมายกำหนดไว้ เช่น การส่งออกไปประเทศแคนาดาปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างในเนื้อไม่เกิน 10 ppm ประเทศจีนไม่เกิน 50 ppm (กรมวิชาการเกษตร, 2551)

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีเพื่อวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ตกค้างในผลลำไยสดผลลัพธ์จากงานวิจัยที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรมการส่งออกลำไยสดไปขายต่างประเทศในการตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ในผลลำไยสดได้อย่างรวดเร็วและถูกต้อง นอกจากนี้ยังสร้างความเชื่อมั่นด้านความปลอดภัยในการบริโภคลำไยสดให้แก่ผู้บริโภคอีกด้วย

อุปกรณ์และวิธีการ

1. ตัวอย่างลำไยที่ผ่านการรม SO_2ในระดับห้องปฏิบัติการและการเก็บตัวอย่างลำไยในระดับอุตสาหกรรม

ตัวอย่างลำไยรมก๊าซ SO_2 ระดับห้องปฏิบัติการ ทำโดยชั่งผลลำไยสดจำนวน 1 กิโลกรัม นำมารมแก๊ส SO_2 ที่ระดับต่างกัน 4 ระดับ ได้แก่ 5.15, 3.86, 2.58 และ 1.29 กรัม ตามลำดับ ได้ตัวอย่างจากการห้องปฏิบัติการ 57 ตัวอย่าง และ 2) ตัวอย่างลำไยที่ผ่านการรมก๊าซ SO_2 จากโรงงานที่รับจ้างรมผลลำไยสดด้วย SO_2ในพื้นที่จังหวัดเชียงใหม่ และลำพูน โดยสุ่มตัวอย่าง 56 ตัวอย่าง ทำการทดลอง 2 ซ้ำ

2. การวัดค่าการดูดกลืนแสงของลำไยที่ผ่านการรมซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)

ตัวอย่างลำไยที่สุ่มเก็บมานั้นทำการเก็บรักษาไว้ในห้องที่รักษาอุณหภูมิที่ระดับ 25 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันผลกระทบของอุณหภูมิระหว่างการวัด จากนั้นทำการตรวจวัดสเปกตรัมผลลำไยแต่ละตัวอย่างโดยวัดแบบการสะท้อนกลับ (interactance mode) (ความยาวคลื่น 800-2200 นาโนเมตร) โดยวัดผลลำไย 2 จุด คือ บริเวณตรงกลางของผิว และบริเวณด้านล่างของผลลำไย

3. การวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยวิธีมาตรฐาน

การวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตามวิธี Modified Monier-William Method (AOAC, 1984)

4. การสร้างสมการสำหรับทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในผลลำไย

นำค่าการดูดกลืนแสงสเปกตรัมเริ่มต้น (ข้อ 2) และข้อมูลสเปกตรัมที่ทำการปรับแต่งแล้วเป็นตัวแปร X ด้วยวิธีการต่างๆ ได้แก่1) 1st derivative 2) 2nd derivative) 3) Multiplicative scattering correction (MSC) 4) MSC ร่วมกับ 1st derivative 5) MSC ร่วมกับ 2nd derivative และกำหนดให้ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นตัวแปร Y แล้วนำมาสร้างสมการด้วยวิธี Partial Least Square Regression (PLSR) เพื่อสร้างสมการทำนายค่าปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้อินฟราเรดย่านใกล้ตรวจสอบปริมาณ SO_2 ตกค้าง (ppm) ในผลลำไยสด 113 ตัวอย่างที่ผ่านการรมด้วยก๊าซ SO_2 สเปกตรัมเริ่มต้นที่ได้จากการวัดค่าด้วยเครื่อง FT-NIR แสดงในภาพ Figure 1 นำข้อมูลการดูดกลืนแสงมาหาความสัมพันธ์กับค่าปริมาณ SO_2 โดยก๊าซ SO_2 จะทำปฏิกิริยากับน้ำในผลลำไยและเปลี่ยนอยู่ในรูปกรดซัลฟูรัส การหาปริมาณ SO_2 ตกค้างทำโดยการไตเตรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Jiang *et al.*, 2002) ผลการหาความสัมพันธ์แสดงดัง Table 1 ค่า R^2cal ของสมการ calibration ของเปลือกลำไยและเนื้อลำไยมีค่า เท่ากับ 0.89 และ 0.89 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่า RMSEC และ RMSECV ซึ่งค่าทั้งสองนี้ควรจะมีค่าต่ำๆ ซึ่งค่า RMSEC และ RMSECV ของเนื้อลำไยมีค่าต่ำกว่าเปลือกลำไย

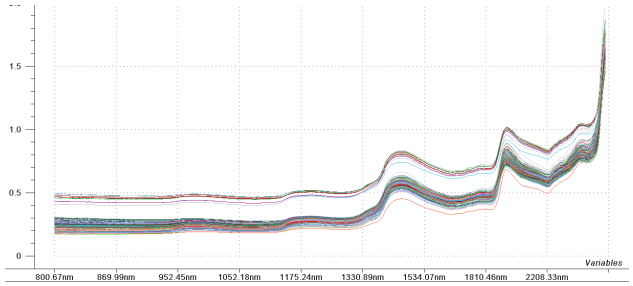

Figure 1 Original spectra of fumigated Longan with SO_2

Table 1 Regression statistics of partial least squares model

Method	Samples	Calibration			Cross-Validation		
		Factor	Rcal	RMSEC	Rcv	RMSECV	Bias
Original	Peel	11	0.89	488.98	0.84	624.70	-9.71
	Flesh	12	0.89	203.38	0.81	275.75	9.32
1st derivative	Peel	6	0.86	553.93	0.82	657.80	-6.93
	Flesh	7	0.86	236.59	0.74	322.10	8.12
2nd derivative	Peel	4	0.86	568.51	0.80	650.67	-19.39
	Flesh	7	0.94	153.95	0.75	315.52	6.75
MSC	Peel	10	0.91	464.45	0.84	629.44	11.47
	Flesh	11	0.89	201.59	0.79	283.60	5.06
MSC และ 1D	Peel	6	0.88	530.74	0.81	670.13	-4.06
	Flesh	9	0.93	158.07	0.77	302.77	13.85
MSC และ 2D	Peel	5	0.90	484.08	0.78	719.39	-14.19
	Flesh	7	0.94	151.76	0.74	319.05	5.43

เมื่อทำการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธีการอนุพันธ์ลำดับหนึ่งพบว่าค่า R^2cal ของเปลือกและเนื้อลำไยมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม ในขณะที่ค่า R^2cal ของเนื้อลำไยด้วยวิธีการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธีการอนุพันธ์ลำดับสองส่งผลให้ค่า R^2cal สูงขึ้นแต่ค่า R^2val มีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม การปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี MSC พบว่าค่า R^2cal และ R^2val ของตัวอย่างเปลือกลำไยมีค่าสูงกว่าวิธีการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม ในขณะที่ค่า R^2cal และ R^2val ของตัวอย่างเนื้อลำไยมีค่าต่ำกว่าวิธีการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถ้าต้องการสร้างสมการทำนายปริมาณ SO_2 ที่เปลือกควรปรับแต่งสเปกตรัมก่อนที่จะนำไปสร้างสมการสำหรับการทำนายค่า การปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี MSC ร่วมกับวิธีอนุพันธ์ลำดับหนึ่งและอนุพันธ์ลำดับสองพบว่า วิธีการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี MSC ร่วมกับวิธีอนุพันธ์ลำดับสองส่งผลให้ค่า

R^2cal ของปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ของเปลือกและเนื้อมีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับวิธีการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธีอื่นๆและการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม แต่ค่า R^2val ของเปลือกและเนื้อยังมีค่าต่ำกว่าวิธีการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม

ผลการหาความสัมพันธ์เพื่อสร้างสมการทำนายพบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะสร้างสมการทำนายปริมาณ SO_2 ที่ตกค้างในเปลือกและเนื้อลำไย ซึ่งการสร้างสมการทำนายข้อมูลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อสร้างสมการทำนายค่าปริมาณ SO_2 ในเปลือกและเนื้อลำไย ให้ความแม่นยำของสมการดีขึ้นกว่าการสร้างสมการด้วยวิธีการไม่ปรับแต่งสเปกตรัม จากการทดลองดังกล่าวนี้สามารสรุปได้ว่า สมการที่เหมาะสมสำหรับทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างที่เปลือกลำไยที่ผ่านการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี multiplicative scattering correction (MSC) มีค่าสัมประสิทธิสหสัมพันธ์ (R) ดีที่สุดและมีค่า RMSEC ต่ำที่สุด คือ 0.91 และ 464.45 ในขณะที่สมการที่เหมาะสมสำหรับทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างที่เนื้อลำไยที่ผ่านการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี 2^{nd} derivative มีค่าสัมประสิทธิสหสัมพันธ์ (R) และ RMSEC เท่ากับ 0.94 และ 153.95

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาความเป็นไปได้การในการใช้อินฟราเรดย่านใกล้ตรวจสอบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตกค้างบนเปลือกลำไยและเนื้อลำไย พบว่า มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถสร้างสมการสำหรับการใช้ทำนายที่เหมาะสมได้ โดยประสิทธิภาพของสมการทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างในเนื้อลำไยมีประสิทธิภาพดีกว่าสมการทำนายปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างในเปลือกลำไย

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับงบประมาณสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2557

เอกสารอ้างอิง

กรมวิชาการเกษตร. 2551. ระบบการรับรองโรงงานผลิตสินค้าเกษตร ปี 2550. กลุ่มพัฒนาระบบตรวจสอบและมาตรฐานการผลิตพืชและผลิตภัณฑ์พืช สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและ แปรรูปผลิตผลเกษตร. โรงพิมพ์ชุมนุมสหกรณ์การเกษตรแห่งประเทศไทย จำกัด, กรุงเทพ. 138 หน้า.

จักรพงษ์ พิมพ์พิมล. 2555. การจัดการหลังการเก็บเกี่ยวผลลำไยสดเชิงการค้า. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์ดอคคิวเมนทารี, เชียงใหม่. 173 หน้า.

นิธิยา รัตนาปนนท์ และ วิบูลย์ รัตนาปนนท์. 2553. สารพิษในอาหาร. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, กรุงเทพฯ. 344 หน้า.

Association of Analytical Chemists. 1984. **Official Methods of Analysis**. AOAC. Arlington, VA.

Jiang, Y., Z. Zhang, D.C. Joyce and S. Ketsa. 2002. Postharvest biology and handling of longan fruit (*Dimocarpus longan* Lour.). Postharvest Biology and Technology 26: 241-252.