近紅外線光譜法快速分析水產飼料之一般成分的可行性研究

摘要

本研究利用傳統分析法化驗水產配合飼料中之蛋白質、水分、脂質、灰分、粗纖維含量，再與近紅外線反射光譜儀(NIR)分析結果比較，求取其間之複式直線迴歸方程式。經以 NIR 分析 268 種水產飼料，其中包括鰻魚、草蝦、淡水長臂大蝦、斑節蝦、吳郭魚、尼羅魚、鱸魚、虱目魚、鯛魚、烏魚用飼料，得知蛋白質、脂質、水分、灰分、粗纖維各成分檢量線與傳統分析法所測值之 r 值，分別為 0.997、0.984、0.929、0.909、0.932，實驗結果顯示，水產飼料一般成分之粗蛋白質及脂質可以 NIR 分析法檢測。

關鍵字：近紅外線反射光譜儀，水產飼料，一般成分

近紅外線反射光譜法 (Near-infrared reflectance, NIR) 特點為非破壞性分析，操作時可直接或將樣品粉碎均質測定，處理流程極為迅速簡便；此外，亦可同時測出多種成分，實為食品營養成分分析及品質管理之利器。本省於 1980 年代引進，初步應用於食品成分分析⁽¹⁾，其後應用於毛豆一般成分⁽²⁾、茶葉油脂及多元酚⁽³⁾、草莓維生素 C⁽⁴⁾、豬飼料一般成分⁽⁵⁾、生乳一般組成⁽⁶⁾等農畜產品測定、預測以及品質鑑定管理。日本約於 1980 年間，正式推廣於食品單元，其後並廣泛應用於農業原料、食品及飼料工業品質管制自動化之研發⁽⁷⁻⁸⁾。在歐、美國家起步較早，約於 1970 年代，即應用於畜禽用飼料單元^(16,19)，探討飼料中組成⁽²⁰⁾及營養價值評估⁽¹⁸⁾、甘藍類消化率測定⁽¹¹⁾、糧草營養價值評估⁽¹²⁾、棉籽粕成分⁽¹³⁾、春麥⁽¹⁷⁾等產品之品質測定。

有關配合飼料成份之近紅外線快速分析方法，應用於飼料單元或畜產飼料方面之報告逐年略增，但是在水產飼料方面，作為快速分析可行性探討則尚缺乏；為改進市售水產配合飼料品質，省農林廳及各縣市政府均依法派員至各飼料廠或銷售業者處例行抽樣，然後交由水產試驗所化驗，加上一般登記案件或業者委託案件，每年接受化驗數常逾千件；本研究利用近紅外線反射光譜，進行水產飼料之一般成分分析，建立通用檢量線 (Universal

calibration)，探討其作為快速分析之可行性，經由本試驗，期待能得知水產配合飼料之近紅外線光譜特性，提供快速分析成分之基本資料，並利用於水產配合飼料製程中強化品質管制、合理使用飼料單元、提高飼料效率、降低調製成本。

材料及方法

一、材料

以市售水產飼料為檢測樣品，包括鰻魚、草蝦、淡水長臂大蝦、斑節蝦、吳郭魚、尼羅魚、鱸魚、虹鱖、虱目魚、鯛魚、烏魚用飼料產品共 268 件。樣品經研磨、分樣後，一部份以化學分析方法進行一般成份測定，另一部份則以近紅外線反射光譜儀進行分析。

二、方法

(一) 化學分析

依照中國國家標準 (CNS) 訂定方法測定，分析項目為水分、粗脂肪、粗蛋白質、粗纖維、粗灰分五項。水分測定依 CNS2770-3/N4024-3 方法，粗脂肪測定依 CNS2770-4/N4024-4 方法，粗蛋白質測定依 CNS2770-5/N4024-5 方法，粗纖維測定依

CNS2770-8/N4024-8 方法，粗灰分測定依 CNS2770-9/N4024-9 方法，各試料均採 3 重複測定，取其平均為化學分析值。

(二) 近紅外線光譜分析

以 NIRSystem 公司製 NIRS 6500 型近紅外線光譜儀分析，樣品經粉碎後，取約 5g 裝填入 NIR 專用石英玻璃製圓形容器，置於迴轉器基座，採迴轉反射 (Spinning reflectance) 方式，掃描光譜設定為 1100 ~ 2500nm，每個片段 (Segment) 為 8nm，每 2nm 為一次掃描記錄。

(三) 檢量線製作

依 ISI (Infrasoft International) 公司所提供之 NIR3 軟體系統，將 NIR 與化學分析測定值，以修改部份最小平方方法 (Modified Partial Least Square, MPLS) 進行統計分析。再將化學分析實測值與 NIR 預測值進行複式線性迴歸製成檢量線，並計算其相關值 (r)。再以多量未知分析值之樣品不斷校正，使曲線更具實用性^(14,15,18)。計算公式如下：

$$Y (\%) = K + Kd(\log 1/R) \lambda + Kd(\log 1/R) \lambda + \dots \dots + Kd(\log 1/R) \lambda$$

組成百分比 (Constituent percentage, Y %),

校正常數 (Calibration constants, K ~ Kd),

吸光率 (Absorbance, log 1/R)

檢測波長 (Wavelength, λ)

測定方法可行性係以實測與預測值之複式線性方程式之相關值 (r)，NIRS 檢測之相關係數 (R^2)，標準預測誤差 (SEP) 值等予以推定研判。

結果及討論

本試驗所用主要檢測樣品，係經由省農林廳及各縣市政府派員至各地水產飼料加工廠或銷售業者處，例行抽樣所產製或經銷之成品，包括鰻魚、草蝦、淡水長臂大蝦、斑節蝦、吳郭魚、尼羅魚、鱸魚、虹鱔、虱目魚、鯛魚、烏魚用飼料，此等飼料多以魚粉為主體，再配合少量之黃豆粉作為主要蛋白質源，另添加植物榨粕、穀物、必需胺基酸、酵母粉、維生素、礦物鹽等⁽⁹⁾配製而成。Table 1 標示試驗樣品成分之範圍，原料含量範圍分布廣，粗蛋白質含量為 21.8-55.6%，上下限寬域值達 33.8 %，粗脂質含量為 3.3-18.2%，上下限差距值 14.9 %，水分含量約為 2.5-15.4%，上下限差距值 12.9 %，粗灰分含量約為 2.4-20.2%，上下限差距值達 17.8

%，粗纖維含量約為 0.4-7.3%，上下限差距值 6.9 %。

化學分析與近紅外線光譜儀測定之相關線圖示於后，粗蛋白質測定之相關線圖如 Fig. 1，二者之關係方程式為 $Y=1.01X-0.45$ ，相關值 $r=0.997$ ；Fig. 2 為脂質分析之相關線圖，二者之關係方程式為 $Y=0.97X+0.23$ ，其相關值 $r=0.984$ ；水分測定值之相關線圖如 Fig. 3，關係方程式為 $Y=0.87X+1.84$ ，相關值 $r=0.929$ ；Fig. 4 為粗灰分測定之相關線圖，關係方程式為 $Y=0.81X+2.11$ ，相關值 $r=0.909$ ；Fig. 5 為粗纖維測定之相關線圖，關係方程式為 $Y=0.86X+0.39$ ，相關值 $r=0.932$ ；為便於比較起見，此等水產飼料一般成分檢量線迴歸方程式之統計指標整理分列如 Table 1 所示，其中粗蛋白質、粗脂質及水分之樣品數均達 268 件，灰分為 191 件，粗纖維為 107 件，依相關係數 (R^2) 而言，粗蛋白、粗脂質較佳，分別為 0.993 及 0.950，水分及灰分次之，分別為 0.813 及 0.802，顯示此四項成分分析之可行性甚高，至於粗纖維之相關係數為 0.762 與前述之數值有偏低之趨勢，是否與測定之含量或樣品數較少有關，有待更深入之探討。

以檢量線進一步分析精確度，結果如 Table 2 所示，由比較方法變異百分比值觀之，粗蛋白及粗脂質分別為 0.99、0.94，其後依序為 0.82、0.74、0.69，亦顯示粗蛋白及粗脂質二項有較高之精確度。利用近紅外線檢量迴歸方程式來預測水產飼料之一般成分，經實際使用蛋白質、脂質、水分等各 172 組，灰分 113 組、粗纖維 97 組等樣品之統計指標如實測值、預測值、相關性 (RSQ 值)、標準預測誤差 (SEP) 值，列如 Table 3，就相關性予以比較，蛋白質為 0.98，脂質為 0.96，水分為 0.76，灰分為 0.81，粗纖維為 0.78；此等與生乳測定脂肪、蛋白質分別為 0.98, 0.85 者⁽⁶⁾比較，結果較佳；與毛豆之蛋白質為 0.98，脂質為 0.99，水分為 0.99，灰分為 0.96，纖維素為 0.97 相比⁽²⁾，水分、灰分、纖維素等後三項之結果有較差之傾向，顯示近紅外線反射光光譜法應用於單純試樣一般成分之檢測，較混合多種單元製成飼料一般成分之檢測有較佳之實用性；與豬隻配合飼料蛋白質為 0.97，脂質為 0.92，水分為 0.98 相比⁽⁵⁾，蛋白質、脂質二項極為近似，水分乙項之結果較差，此點疑應與水產飼料為顧及水中安定性，涵蓋多種不同製粒及調質之製程，顯然較豬隻飼料複雜，導致在飼料中之含量範

圍及結構與豬隻飼料有所不同所致；至於粗纖維則可能係因樣品數目較少，故其結果較不理想；一般

而言，近紅外線分光光譜應用於生物製程其標準檢量線相關性在 0.96，即可達到相當良好之品質⁽¹⁸⁾。

Fig. 1 Correlation between the chemical-analyzed and NIRS-predicted results of protein in fish feed.

Fig. 2 Correlation between the chemical-analyzed and NIRS-predicted results of fat in fish feed.

Fig. 3 Correlation between the chemical-analyzed and NIRS-predicted results of moisture in fish feed.

Fig. 4 Correlation between the chemical-analyzed and NIRS-predicted results of ash in fish feed.

Fig. 5 Correlation between the chemical-analyzed and NIRS-predicted results of fiber in fish feed.

Table 1. The statistics calibration equation by NIRS for proximate composition of fish feed.

<i>Proximate composition</i>	<i>N</i>	<i>Content (%)</i>	<i>Calibration curve</i>	
			<i>R²</i>	<i>SEC*</i>
Protein	268	21.80~55.60	0.993	0.758
Fat	268	3.30~18.20	0.950	0.481
Moisture	268	2.51~15.44	0.813	0.792
Ash	191	2.40~20.20	0.802	1.379
Fiber	107	0.40~ 7.30	0.762	0.832

R²: Coefficient of determination for each calibration equation.

*SEC: Standard error of calibration.

Table 2. Comparison on the accuracy of NIRS calibration curve of each composition for fish feed.

<i>Compositions</i>	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>SECV*</i>	<i>1-VR**</i>
Protein	268	40.14	0.86	0.99
Fat	268	7.46	0.54	0.94
Moisture	268	8.13	0.79	0.82
Ash	191	11.28	1.58	0.74
Fiber	107	2.48	0.94	0.69

*: Standard error of cross validation.

** : Percentage of variation in the reference method, values explained by NIRS.

Table 3. The statistic results of proximate composition predicted by NIRS calibration equation for fish feed.

<i>Proximate composition</i>	<i>N</i>	<i>Means of samples</i>	<i>Means of prediction</i>	<i>RSQ*</i>	<i>SEP**</i>
Protein	172	44.14	44.18	0.98	0.76
Fat	172	7.41	7.36	0.96	0.45
Moisture	172	7.89	8.70	0.76	1.16
Ash	113	11.93	11.99	0.81	1.44
Fiber	97	2.48	2.47	0.78	0.82

* RSQ: Fraction of explained variance for calibration.

** SEP: Standard error of prediction.

謝辭

本研究進行所用之設備，承廖所長一久博士、王文亮主任以及陳聰松研究員，體認提高化驗效率，及有感於近

紅外線反射光譜分析技術，應用於各種單元成分之潛力，概允購置，並承蒙於試驗期間不斷之鼓勵、指導。圖表部份承張勝雄先生協助繪製，同時，亦承審查委員之不吝賜正，方能有成，謹此敬表謝忱。

參考文獻

1. 葉詩鈴 (1981) 應用近紅外線反射光譜儀快速測定食品成分之方法. 食品工業, **13**(12): 35-38.
2. 鄒虎生, 洪瑞良 (1991) 近紅外線分光儀定量毛豆之一般成分. 中國農業化學會誌, **29**(1): 26-32.
3. 區少梅, 陳玉舜 (1993) 近紅外線分光技術鑑定茶品質之研究. 中國農業化學會誌, **31**(2): 183-199.
4. 金同銘, 崔洪昌 (1994) 用近紅外光譜法分析完整草莓中的 Vc. 食品科學, **170**: 60-63.
5. 李免蓮, 徐阿里 (1994) 以近紅外線反射光譜分析儀估測豬隻飼料之營養成分. 中國畜牧學會會誌 (增刊), **23**: 140
6. 區少梅, 陳陽壽, 陳玉舜, 謝能 (1994) 近紅外線光譜儀定量生乳之一般組成及在生乳計價上之評估. 中國農業化學會誌, **32**(4): 384-394.
7. 魚住 純, 葉詩鈴 (1984) 近紅外線分析與日本食品及飼料工業品質管制自動化. 食品工業, **16** (11): 13-25.
8. 柳瀨誠治, 關崎義正, 景浦 強, 佐佐木史郎 (1983) 近赤外線反射スペクトルによる粗飼料の簡易迅速分析の研究. 畜産の研究, **36**(12): 1473-1476.
9. 鄭長義 (1983) 飼料圖鑑與品質管制 (華香園版, 臺北, 中華民國), 18-48.
10. A. A. C. C. (1982) "Approved methods of the American Association of Cereal Chemists" 8th ed. AACC Method 39-10, American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, MN.
11. Allison, M. J. (1983) A rapid screening method for determining the digestibility of kale using near infrared reflectance. J. Sci. Food Agric., **34**: 175-180.
12. Bengtsson, S. and K. Larsson (1984) Prediction of the nutritive value of forages by near infrared reflectance photometry. J. Sci. Agric., **35**: 951-958.
13. Birth, G. and H. H. Ramey (1981) Near-infrared reflectance of analysis of cottonseed for gassypol. Cereal Chem., **56**(6): 516-519.
14. Henderson, G., and Melton F. Bryant (1980) Comparison of near-infrared reflectance and photoacoustic spectra of grain samples. Anal. Chem., **52**: 1787-1790.
15. Lai. F. S., Y. Pomeranz, D. Traylor, and S. Afework (1984) Mathematical treatment of near-infrared reflectance data for the estimation of protein. Cereal Chem., **61**(4): 327-329.
16. Norris, K. H. and R. F. Baranes (1976) Infrared reflectance analysis of nutritive value of feed stuffs. In First International Symposium, Feed Composition, Animal Nutrient requirements, and Computerization of Diets, (P. V. Fonnesbeck, L. E. and Harris, L. C. Kearn eds.). Utah Agr. Exp. Sta., Utah State Univ., Logan, Utah.
17. Norris, K. H. and P. C. Williams (1984) Optimization of mathematical treatment of raw near-infrared signal in the measurement of protein in hard red spring wheat, I. Influence of particle size. Cereal Chem., **61**(2): 158-165.
18. Paul J. B. and J. W. Hall (1993) Determination of nutrient levels in a bioprocess using Near-Infrared Spectroscopy. Can. J. Appl. Spectroscopy, **38**(6): 155-162.
19. Polesello, A. and R. Gangiacomo (1982) Application of near-infrared spectrophotometry to the nondestructive analysis of foods: a review experimental results. CRC Critical Rev. Food Sci. Nutr., **18**(3): 203-230.
20. Williams, P. C. and P. M. Starkey (1980) Influence of feed ingredient upon the prediction of protein in animal feed-mixes by near-infrared reflectance spectroscopy. J. Sci. Food Agric., **31**: 1201-1213.

Huei-Ling Lan, Chung-Ching Tu, Yu-Ping Kao,
Wen-Cheng Wang

Department of Marine Food Technology, Taiwan
Fisheries Research Institute, 199 Hou-lh Rd.,
Keelung 202, Taiwan.

(Accepted 19 June 1995)

Feasibility Studies on the Rapid Proximate Composition Analysis of Fish Feed by Near Infrared Spectroscopy

Abstract

Near-infrared reflectance (NIR) spectroscopy was used to analyze the proximate composition of fish feed. The proximate composition of total of 268 various commercial aquatic feeds including for the species of eel, black tiger shrimp, fresh water prawn, kuruma prawn, tilapia, tilapia aurea, perch, milkfish, bream, mullet, were compared either determined by NIR method or by the official CNS method. A partial least square regression analysis indicate that the correlation (r) values of the two methods were 0.997, 0.984, 0.929, 0.909 and 0.932 for crude protein, lipid, moisture, ash and crude fiber respectively. Those data suggest that the NIR method may be applied in monitoring crude protein and lipid contents of aquatic feeds.

Key words: Near-infrared reflectance spectroscopy (NIR), Fish feed, Proximate composition