Agricultural Sci. J. 49 : 3 (Suppl.) : 106-111 (2018) ว. วิทย. กษ. 49 : 3 (พิเศษ) : 106-111 (2561)

การตรวจสอบความสดของกุ้งขาวด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปี
Determination of Freshness in White Shrimp Using Near Infrared Pectroscopy

ชญาณิศ ศรีงาม[1], มณฑาทิพย์ ฤทธี[2], มณีวรรณ นาเมืองรักษ์[2], สนธยา นุ่มท้วม[2] และ เสาวลักษณ์ รุ่งแจ้ง[1*]
Chayanid Sringarm[1], Monthathip Rittaa[2], Maneewan Namuangrak[2], Sonthaya Numthuam[2], and Saowaluk Rungchang[1*]

[1]ภาควิชาอุตสาหกรรมการเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000
[2]ภาควิชาวิทยาศาสตร์การเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000
[1]Department of Agro Industry, Faculty of Agriculture Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand
[2]Department of Agricultural Science, Faculty of Agriculture Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand
*Corresponding author: saowalukr@nu.ac.th

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมดและความสามารถการอุ้มน้ำของกุ้งขาวด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปีซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็ว ไม่ทำลายตัวอย่างและลดการการใช้สารเคมีในการวิเคราะห์ ทำการศึกษาโดยใช้ตัวอย่างกุ้งขาวทั้งหมด 60 ตัวอย่างที่ความสดแตกต่างกันเก็บกุ้งที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสในตู้เย็น ซึ่งมีค่าปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดอยู่ในช่วง 6.07-17.02 mg N/100g และความอุ้มน้ำในช่วง 93.77-99.65% ตามลำดับ นำตัวอย่างมาวัดการดูดกลืนแสง โดยใช้โหมด Reflectance ช่วงความยาวคลื่น 9000-4000 cm^{-1} สแกนตัวอย่างทั้งหมด 2 รูปแบบได้แก่กุ้งเป็นตัวและกุ้งสับ สร้างสมการทำนายปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมดและความสามารถในการอุ้มน้ำด้วยเทคนิค partial least squares regression (PLSR) เมื่อทำการทดสอบสมการด้วยวิธี prediction test โดยแบ่งตัวอย่างเป็น 2 ชุด 45 ตัวอย่างเป็นชุดสร้างสมการการทำนายและอีก 15 ตัวอย่างเป็นชุดทดสอบสมการ พบว่าการทำนายที่ดีที่สุดของกุ้งขาวจาก NIRS สามารถทำนายปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดในกุ้งสับได้ดีที่สุดซึ่งอยู่ในรูปแบบของ standard normal variate, SNV ให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของการทำนายสมการสารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดของกุ้งแบบสับเท่ากับ 0.82 ค่าความคลาดเคลื่อนของการทำนาย 0.96 mg N/100g และทำนายสมการความสามารถการอุ้มน้ำให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ของกุ้งสับเท่ากับ 0.73 ค่าความคลาดเคลื่อนของการทำนาย 0.58% ดังนั้นในงานวิจัยนี้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปีสามารถทำนายปริมาณสารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดในขณะที่การทำนายความสามารถการอุ้มน้ำน้อย

คำสำคัญ: กุ้งขาว, เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี, ความสด, สารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมด และความอุ้มน้ำ

ABSTRACT

The objective of this study was to determine total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and water holding capacity (WHC) of white shrimp using near infrared (NIR) spectroscopy as a rapid, non-destructive and chemical reduction method. In the experiment, 60 shrimp samples with different freshness were kept in fridge at 4 °C. TVB-N content and WHC ranged from 6.07-17.02 mg N/100 g and 93.77 -99.65 %

respectively. The NIR spectra were measured in reflectance mode from the regions of 9000-4000 cm^{-1}. All samples were scanned twice as whole shrimps and minced shrimps. TVB-N and WHC calibration models were developed using partial least squares regression and the validation were performed using prediction testing. The prediction accuracy of TVB-N determination from minced shrimps was superior than, the whole shrimps. The best TVB-N prediction results calibrated from minced shrimp spectra were pretreated using standard normal variate (SNV) given by the coefficient of determination (R^2) of 0.82 with root mean square error prediction (RMSEP) of 0.96 mg N/100 g. However, the prediction accuracies of WHC in minced shrimps was obtained in study, with R^2 of 0.73 and RMSEP of 0.58%. Sixty samples were divided into two sets, which included 45 samples of calibration set and 15 samples of validation set. Thus, this work demonstrated that NIR spectroscopy was feasible for prediction of TVB-N content and while a dissatisfied prediction was obtained for the determination of WHC in shrimps.

Keywords: White shrimp, NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, total volatile basic nitrogen, water holding capacity, freshness

บทนำ

ในปัจจุบันอุตสาหกรรมกุ้งแช่เยือกแข็งในประเทศไทยก็มีการส่งออกไปยังประเทศต่างๆและสามารถทำรายได้เข้าสู่ประเทศสูงสุด จะเห็นว่าปริมาณการส่งออกกุ้งแช่แข็งปี 2560 โดยเฉพาะกุ้งขาวแช่แข็งมีปริมาณการส่งออกมากกว่า 200,000 ตัน/ปี และทำรายได้ถึง 50,000 ล้านบาทต่อปี กุ้งขาว (*Litopenaeus vannamei*) มีความสำคัญทางการค้าในประเทศไทยอย่างมาก (Nirmal, 2011) และเป็นสินค้าสัตว์น้ำที่ได้รับความนิยมต่อการบริโภคเนื่องจากกุ้งขาวมีปริมาณคุณค่าทางโภชนาการสูง ซึ่งประกอบไปด้วยกรดอะมิโน, เปปไทด์ และกรดไขมันไม่อิ่มตัวและสารอื่นๆที่มีประโยชน์มากมาย (Zhang, 2015) แต่อย่างไรก็ตามการบริโภคของคนส่วนใหญ่นิยมบริโภคกุ้งที่สด สะอาด มีลักษณะที่น่ารับประทาน ทำให้อุตสาหกรรมกุ้งไทยต้องมีการตรวจสอบควบคุมคุณภาพของกุ้ง โดยเน้นเรื่องความสดของกุ้งเป็นหลัก ในปัจจุบันวิธีมาตรฐานในการตรวจสอบความสดมีหลายวิธี เช่น การตรวจวัดสมบัติในการอุ้มน้ำ (Water holding capacity: WHC) การตรวจสารไตรเมทิลเอมีน (Trimethylamine: TMA) และการตรวจหาสารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมด (Total Volatile Basic Nitrogen: TVB-N) โดยปริมาณ TVB-N นั้นหากน้อยกว่า 12 มิลลิกรัมต่อ 100 กรัม แสดงว่ากุ้งมีความสด ซึ่งการตรวจสอบความสดของกุ้งด้วยวิธีการต่างๆ รวมถึงค่า TVB-N นั้นเป็นวิธีที่มีขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างค่อนข้างซับซ้อน สิ้นเปลืองสารเคมี และใช้เวลาค่อนข้างนาน ทำให้ไม่เหมาะสมในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ที่มีการผลิตในปริมาณมาก ปัจจุบันนิยมนำเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีมาใช้ใน อุตสาหกรรมยา ยางพารา น้ำมัน และอาหาร เนื่องจากเป็นเทคนิคการตรวจสอบแบบให้ผลทันทีรวดเร็ว ไม่ทำลายตัวอย่าง ไม่ใช้สารเคมี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย Huang *et al*., (2014) ได้ศึกษาวิเคราะห์ปริมาณสารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยได้ในเนื้อหมูที่ความสดแตกต่างกันด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปี พบว่า ค่าทางสถิติจากการทำนายมีค่า R^2 = 0.9527 และ PMSEP = 2.73 mg/100 g มีความเป็นไปได้ในการทำนายปริมาณสารประกอบไนโตรเจนที่ระเหยได้ในเนื้อหมู

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปีมาใช้ในการตรวจสอบคุณภาพความสดของกุ้งได้แก่ ปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมด และความสามารถในการอุ้มน้ำเปรียบเทียบการตรวจสอบด้วยวิธีมาตรฐาน

อุปกรณ์และวิธีการ

การเตรียมตัวอย่าง

กุ้งขาวขนาด 70-80 ตัว/กิโลกรัม ซื้อจากร้านค้าขายกุ้งในจังหวัดพิษณุโลก, ประเทศไทย นำกุ้งมาปอกเปลือกนำหางกุ้งออกและบรรจุใส่ในถุงซิปล็อกจากนั้นเก็บกุ้งในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส นำตัวอย่างกุ้งในชั่วโมงที่ 0 มาวิเคราะห์ด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปคโตรสโกปีและวิเคราะห์คุณภาพทางเคมีทำการวิเคราะห์กุ้งที่เวลาต่างๆกันเป็นระยะเวลาทั้งหมด 9 วัน

การวัดด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

ตัวอย่างกุ้ง 60 ตัวอย่างที่ความสดแตกต่างกันโดยแต่ละตัวอย่างจะมีกุ้งบรรจุใน quart cup 15 ตัวและปิดด้วยอลูมิเนียมสะท้อนแสงบนตัวอย่าง การวัดเครื่องเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเป็น FT-NIRS (MPA, Bruker Optics, Ettlingen, Germany) ใช้รูปแบบสะท้อนกลับ reflectance ช่วงความยาวคลื่น 12,000-4,000 cm^{-1} ทำการวัดกุ้งใน 2 รูปแบบได้แก่รูปแบบเป็นตัวและรูปแบบสับจากนั้นนำไปตัวอย่างกุ้งไปสแกนและทำการบันทึกข้อมูล

การวิเคราะห์คุณภาพ

การตรวจสอบปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดตรวจสอบด้วยวิธี conway micro diffusion method Nirmal (2011)
การวัดความสามารถในการอุ้มน้ำวัดตามวิธีของ Wongngam (2007) นำตัวอย่างกุ้งมาสับแล้วนำไปเซนติฟิวส์ที่ 6300 x g, ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำตัวอย่างกุ้งมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในตู้อบและคำนวณหาค่าความอุ้มน้ำดังนี้

$$\text{WHC (\%)} = \frac{initial\ moisture\ content\ of\ raw\ shrimp}{Moisture\ content\ after\ centrifuge} x100$$

การวิเคราะห์ข้อมูล

นำข้อมูลสเปกตรัมมาสร้างสมการในการทำนาย โดยใช้วิธี partial least square regression (PLSR) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสเปกตรัมกับปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดและค่าความสามารถในการอุ้มน้ำโดยใช้โปรแกรม OPUS 7.2 (Bruker, Bremen, Germany) โดยตัวอย่างกุ้งทั้งหมด 60 ตัวอย่างแบ่งออกเป็น 2 ชุด เป็นชุดสร้างสมการ 45 ตัวอย่าง และเป็นชุดทดสอบสมการ 15 ตัวอย่าง โดยสเปกตรัมจะถูกการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยวิธี SNV

ผลการทดลองและวิจารณ์

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมของรูปแบบกุ้งเป็นตัวและกุ้งสับที่ความสดแตกต่างกันแสดงใน Figure 1 พบตัวอย่างกุ้งเป็นตัวและกุ้งสับมีการดูดกลืนคลื่นแสงที่เป็นพันธะของน้ำอยู่ในช่วง 6840 cm^{-1} และ 5190 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tsenkova (2011)

การตรวจวัดความสามารถในการอุ้มน้ำในกุ้งโดยใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ตัวอย่างกุ้ง 60 ตัวอย่างที่มีความสดแตกต่างกันมีความสามารถในการอุ้มน้ำอยู่ในช่วง 93.77-99.65 % แสดงใน Table 1 การทดสอบสมการโดยใช้เทคนิค PLSR ผลการทำนายจากสเปกตรัมของความสามารถในการอุ้มน้ำที่ดีที่สุดของกุ้งเป็นตัวและกุ้งสับมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (R^2) เท่ากับ 0.25 และ 0.73 ตามลำดับ ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในกลุ่มสร้างสมการ (RMSEP) เท่ากับ 0.25 และ 0.58 ตามลำดับ ดังTable 2 และ Figure 2 อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่วิเคราะห์ความอุ้มน้ำทางเคมีและค่าที่ทำนายได้จากเครื่องเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีในกุ้งรูปแบบสับจะเห็นว่ามีความสัมพันธ์ยังค่อนข้างต่ำซึ่งอาจเป็นเพราะความสามารถ ในการอุ้มน้ำเป็นการวัดแบบทางอ้อมเนื่องจากมีความเกี่ยวข้องกับองค์ประกอบไขมันในตัวกุ้ง (Huff *et al*., 2002) อย่างไรก็ตามก็มีการรายงานว่าการทำนายความสามารถในการอุ้มน้ำด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีมีค่าสัมประสิทธิสหสัมพันธ์ต่ำระหว่างการดูดกลืนแสงและค่าที่วิเคราะห์ทางเคมี

การตรวจวัดปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดในกุ้งด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีมีการทดสอบสมการโดยใช้เทคนิค partial least square regression โดยนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดโดยนำมา

อ้างอิงแสดงดังTable 1 จะเห็นว่าปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมดมีค่าอยู่ในช่วง 6.07-17.02 mg N/100g ผลที่ได้จากการทำนายสเปกตรัมของปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยได้ทั้งหมดในกุ้งสับพบว่ามีการทำนายที่ดีกว่ากุ้งเป็นตัว ค่าทางสถิติของปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดของกุ้งสับที่ทำนายได้ที่สุดทีค่า R^2 เท่ากับ 0.82 และ RMSEP เท่ากับ 0.96 mg N/100g จาก Figure 2 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมีและค่าที่ทำนายจากเครื่องเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี การทำนายของปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดอาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของกุ้งที่เกิดจากเมทาบอลิซึมหรือกลไกของจุลินทรีย์ระหว่างการเก็บรักษา

จาก Figure 3 Regression coefficient plot ของปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดในกุ้งสับพบพีคซึ่งมีความสำคัญต่อสมการ wave number ในช่วง 5050-4830 cm^{-1} ซึ่งอาจเป็นช่วงคลื่นการดูดกลืนของพันธะ N-H ที่มีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงกลไกของจุลินทรีย์

สรุป

การศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีมีความเป็นไปได้ในการตรวจวัดปริมาณไนโตรเจนที่ระเหยทั้งหมดในกุ้งซึ่งเป็นวิธีการวัดแบบไม่ทำลายตัวอย่างและใช้เวลารวดเร็วในการวิเคราะห์ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีก็มีความเป็นไปได้ต่ำในการตรวจวัดความสามารถในการอุ้มน้ำในการศึกษาครั้งนี้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณโครงการนักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัทไทยยูเนียนโฟรเซ่นซีฟู้ดส์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย และคณะเกษตรศาสตร์ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่เอื้ออำนวยการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

Huang, L., Zhao, J., Chen, Q., & Zhang, Y. (2014). Nondestructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques. Food chemistry, 145, 228-236.

Huff-Lonergan, E., Baas, T. J., Malek, M., Dekkers, J. C., Prusa, K., & Rothschild, M. F. (2002). Correlations among selected pork quality traits. Journal of Animal Science, 80(3), 617-627.

Nirmal, N. P., & Benjakul, S. (2011). Retardation of quality changes of Pacific white shrimp by green tea extract treatment and modified atmosphere packagingduring refrigerated storage. International journal of food microbiology, 149(3), 247-253.

Prevolnik, M., Čandek-Potokar, M., & Škorjanc, D. (2010). Predicting pork waterholding capacity with NIR spectroscopy in relation to different reference methods. Journal of Food Engineering, 98(3), 347-352.

Wongngam, W., 2007, Yield improvement of frozen cooked tailed-on shrimp product, Master of Engineering, King Mongkut’s University of Technology Thonburi.

Zhang, B., Ma, L. K., Deng, S. G., Xie, C., & Qiu, X. H. (2015). Shelf- life of pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) as affected by weakly acidic electrolyzed water ice-glazing and modified atmosphere packaging. Food Control, 51, 114-121

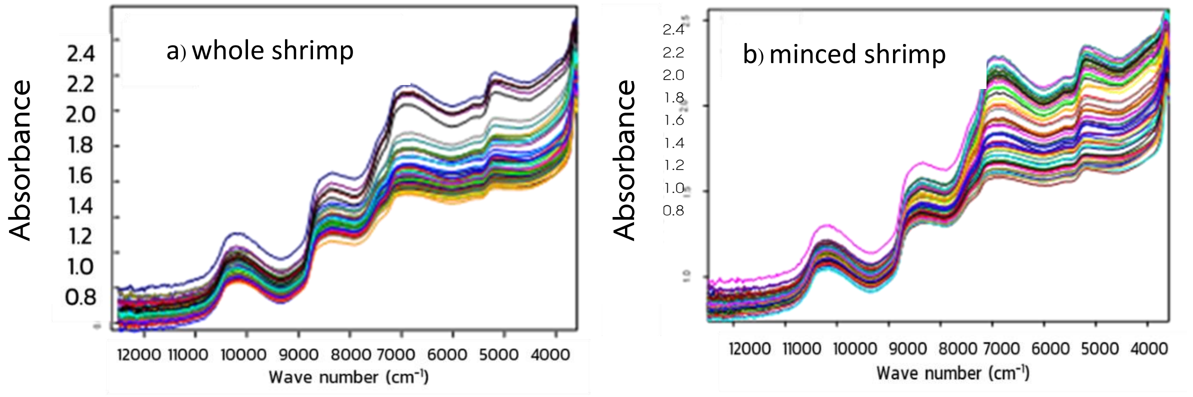

Figure 1 NIR spectral of whole shrimps (a) minced shrimps (b).

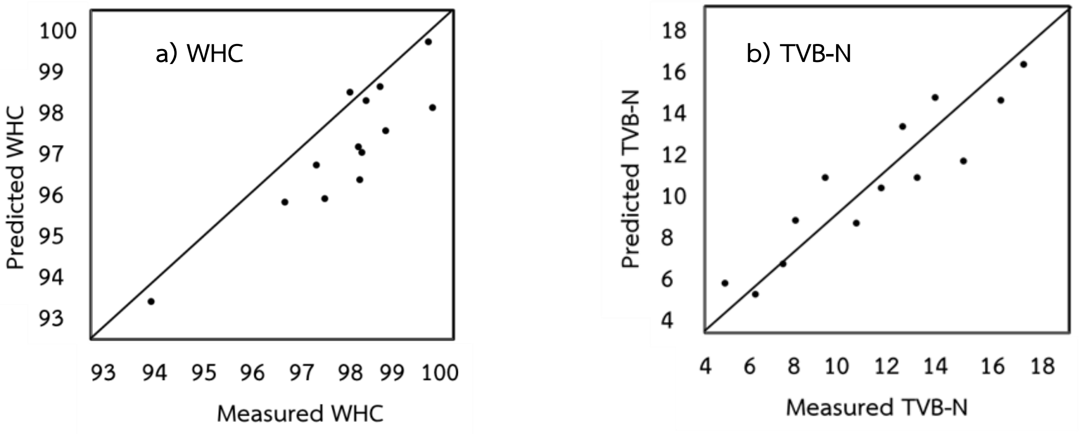

Figure 2 The relation between actual and NIR-predicted values of WHC (a) and TVB-N (b) in validation set of minced shrimp samples.

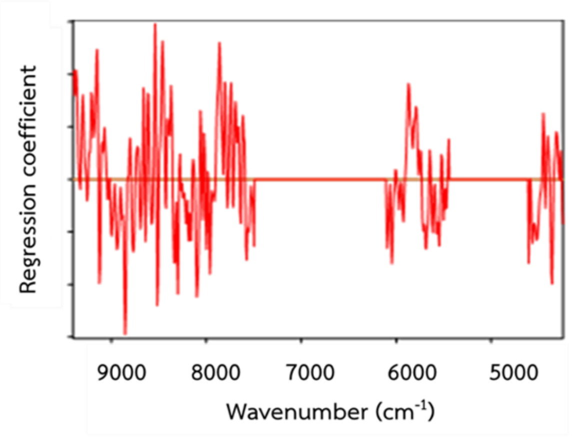

Figure 3 The regression coefficient plots of calibration models for TVB-N using spectral data of shrimp.

Table 1 Characteristic of calibration and validation sets of TVB-N and WHC in shrimp in relation to freshness of sample forms of NIRS measurement.

	Calibration set (n=45)				Validaion set (n=15)			
Type of freshness	Mean	Min	Max	SD	Mean	Min	Max	SD
WHC (%)	97.85	93.77	99.96	1.40	98.00	94.36	99.65	1.49
TVB-N (mg N/100 g)	10.86	6.07	17.02	2.82	11.31	6.55	16.33	2.72

Table 2 The prediction results of TVB-N content and WHC in whole shrimps and minced shrimps with PLSR model

Type of freshness	Type	Rank	R^2	RMSEE	RMSEP	RPD	Region (cm^{-1})
WHC	Whole shrimp	2	0.25	1.15	1.25	1.17	9403.6-7498.2
	Minced shrimp	4	0.73	1.21	0.58	2.03	7505.9-6094.2 5453.9-4242.8
TVB-N	Whole shrimp	4	0.58	1.15	1.46	2.38	9403.6-4242.8
	Minced shrimp	3	0.84	1.21	0.76	1.68	4605.4-4242.8