

การวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือในอุตสาหกรรม  
ผลิตปลาซาร์ดีนด้วยกระบวนการแปรรูปด้วยวิธีบรรจุกระป๋องโดยใช้

EVALUATION OF SALT CONTENT OF SARDINE IN BRINE FOR CANNED  
SARDINE INDUSTRY BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

ศกษิ พงษ์ขวัญ

SAKAOW PONGKUAN

ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานศึกษาทางด้านสถิติประยุกต์ของภาควิชาสถิติ  
และวิทยาการคอมพิวเตอร์

ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. ๒๕๕๘

KMITL-2015-EN-16-109-142

การวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือในอุตสาหกรรม  
ผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋องด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

EVALUATION OF SALT CONTENT OF SARDINE IN BRINE FOR CANNED  
SARDINE INDUSTRY BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

สกาอ พงษ์ขวัญ  
SAKAOW PONGKUAN

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเกษตร  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ.2558

KMITL-2015-EN-M-100-142

EVALUATION OF SALT CONTENT OF SARDINE IN BRINE FOR CANNED  
SARDINE INDUSTRY BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

SAKAOW PONGKUAN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF ENGINEERING IN ELECTRICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2015

KMITL-2015-EN-M-100-142

COPYRIGHT 2015

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือในอุตสาหกรรมผลิตปลาซาร์ดีน  
กระป๋องด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

Thesis Title Evaluation of Salt Content of Sardine in Brine for Canned Sardine Industry  
by Near Infrared Spectroscopy

นักศึกษา นางสาวสกว พงษ์ขวัญ

รหัสประจำตัว 57601388

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเกษตร

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.ปานมนัส ศิริสมบูรณ์

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-EN-M-100-142

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.จิราพร	ศรียัญญ์ณวิชย์ จงยิ่งเจริญ	Jmr
ผศ.ดร.ประสันต์	ชুমใจหาญ	d.s. จี
รศ.ดร.อนุพันธ์	เทอดวงศ์วรกุล	อนุพันธ์
ดร.วสุ	อุดมเพทายกุล	วสุ
รศ.ดร.ปานมนัส	ศิริสมบูรณ์	ปานมนัส

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันศุกร์ที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2558 เวลา 13.00-15.00 น.  
สถานที่สอบ ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติใหม่ ห้อง HM-302

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร. คมสัน มาลีสี)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2558

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือในอุตสาหกรรมผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋องด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
นักศึกษา	นางสาวสกว พงษ์ขวัญ
รหัสประจำตัว	57601388
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเกษตร
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ปานมนัส ศิริสมบุญ

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องเพื่อเปรียบเทียบกับวิธีดั้งเดิมของโรงงานที่ใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติในการตรวจวัดปริมาณเกลือ ซึ่งวิธีดั้งเดิมนี้มีการใช้สารเคมี ใช้เวลานานและมีขั้นตอนที่ซับซ้อน งานวิจัยนี้ใช้เครื่องสเปกโทรมิเตอร์ 2 เครื่อง คือ เครื่อง Long wavelength diode array spectrometer ช่วงความยาวคลื่น 1,150-2,150 นาโนเมตรและเครื่อง FT-NIR spectrometer ช่วงเลขคลื่น 12,500-4,000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2,500 นาโนเมตร) มีการสร้างแบบจำลองความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนกับ Optical data โดยวิธีทาง Chemometric แบบ Partial least squares regression โดยใช้ข้อมูลของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว จากการศึกษาพบว่า ข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือโดยใช้เครื่อง FT-NIR spectrometer ให้ผลการทำนายได้ดีกว่าเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer โดยมีค่า RMSEP ที่ต่ำกว่าและโดยแบบจำลองสร้างจากสเปกตรัมผ่านการพัฒนาสเปกตรัมด้วยวิธี Vector normalization (SNV) ที่ช่วงความยาวคลื่น 9403.8-5446.3 และ 4605.4-4242.9  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 7 โดยชุด Calibration มีค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณา (coefficient of determination,  $R^2$ ) = 83.88 %, ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการประมาณ (Root Mean Square Error of estimation, RMSEE) = 0.0543 % และค่าอัตราส่วนการเบี่ยงเบนการทำนาย (Ratio of Prediction Deviation, RPD) = 2.49 สำหรับชุด Prediction มีค่า  $R^2$  = 82.02 %, ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (Root Mean Square Error of

Prediction, RMSEP) = 0.0685 %, ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (Bias) = -0.0185 % และ RPD = 2.45 นอกจากนี้ยังพบว่า การดูดซับคลื่นเนียร์อินฟราเรดขององค์ประกอบโปรตีนและไขมันมีอิทธิพลต่อการทำนายปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องมาก

<b>Title</b>	Evaluation of Salt Content of Sardine in Brine for Canned Sardine Industry by Near Infrared Spectroscopy
<b>Student</b>	Ms. Sakaow Pongkuan
<b>Student ID.</b>	57601388
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Agricultural Engineering
<b>Year</b>	2015
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Panmanas Sirisomboon

## ABSTRACT

This research studied the application of near infrared spectroscopy to measure the salt content in sardines in brine for canning compared to the traditional methods of factory which using auto-titrator. The traditional methods used chemicals, took longer time and a complex procedure. The two near infrared spectrometers, the long wavelength diode array spectrometer at wavelength range 1150-2150 nm and FT-NIR spectrometer in the wavenumber of 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2500 nm), were used. The models related the salt content of sardines with optical data developed by partial least square regression were from the sample sets of only the canned sardine in brine samples from factory (non- salt adjusted samples) and all samples with salt adjusted samples. It was found that the model from the FT-NIR spectrometer using the former sample set predicted the salt content better than that from the long wavelength diode array spectrometer. This model developed by vector normalization (SNV) spectra in the wavenumber range of 9403.8 to 5446.3 and 4605.4 to 4242.9  $\text{cm}^{-1}$  with 7 PLS factors provided the lowest root mean squares error of prediction (RMSEP) values. Calibration set provided the coefficient of determination ( $R^2$ ) of 83.88 %, root mean square error of estimation (RMSEE) of 0.0543 % and ratio of prediction deviation (RPD) of 2.49. For prediction set,  $R^2$  was 82.02 %, RMSEP was 0.0685 % Bias was -0.0185 and RPD was 2.45. In addition, it was

found that the vibration band of protein and fat was highly affected the prediction of salt content in canned sardine in brine.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. ปานมนัส ศิริสมบูรณ์ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้ความรู้ ให้คำชี้แนะและช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆแก่ข้าพเจ้า

ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) หรือ ทียูเอฟ (Thai Union Frozen Products PCL.) ที่ให้การสนับสนุนตัวอย่างปลาชาร์ดินกระป๋องในน้ำเกลือ สำหรับการวิจัย และขอขอบคุณกองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่สนับสนุนงบประมาณวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และเครื่องมืออุปกรณ์ในการทำการทดลอง

ขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครูอาจารย์ เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆทุกคน ในภาควิชาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและให้กำลังใจเสมอมา

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

สกว พงษ์ขวัญ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่ออังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของวิทยานิพนธ์.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษาของวิทยานิพนธ์.....	2
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับของวิทยานิพนธ์.....	2
1.5 แผนการดำเนินงาน.....	3
บทที่ 2 ตรวจสอบเอกสาร.....	4
2.1 ปลากระป๋อง.....	4
2.1.1 ขั้นตอนการผลิตปลากระป๋องโดยทั่วไป.....	4
2.1.2 คุณสมบัติของปลากระป๋อง.....	5
2.2 เศรษฐกิจ.....	6
2.2.1 การผลิตและการส่งออก.....	6
2.3 การตรวจสอบคุณภาพในโรงงานผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋อง.....	6
2.4 การตรวจวัดปริมาณเกลือและผลิตภัณฑ์ปลาซาร์ดีนกระป๋องของโรงงาน.....	7
2.5 ทฤษฎีเกี่ยวกับเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Near infrared spectroscopy, NIR).....	7
2.5.1 เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (NIR Spectroscopy).....	7
2.5.2 การสร้างแบบจำลอง.....	8
2.5.3 การพิสูจน์แบบจำลอง.....	10
2.5.4 พารามิเตอร์สำคัญในการแสดงสมรรถนะของแบบจำลอง.....	11
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16

# สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	18
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.1.2 อุปกรณ์อื่นๆที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.2 ตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง.....	18
3.3 การสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรด (Near infrared spectroscopy).....	20
3.4 การวัดปริมาณเกลือด้วยวิธีมาตรฐานในตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุ กระป๋อง.....	22
3.5 การทดสอบความแม่นยำของการวัดด้วยวิธีดั้งเดิม.....	23
3.6 การสร้างแบบจำลอง.....	24
3.7 การประยุกต์ใช้งาน.....	24
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	25
4.1 การกระจายความถี่ของปริมาณเกลือของตัวอย่างปลาซาร์ดีน ในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง.....	25
4.2 การทดสอบความแม่นยำการวัดปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีน ในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องด้วยวิธีดั้งเดิม.....	26
4.3 สเปกตรัมของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง.....	27
4.3.1 สเปกตรัมดิบ.....	27
4.3.2 สเปกตรัมอนุพันธ์ลำดับที่ 2.....	28
4.4 แบบจำลองและสมรรถนะของแบบจำลอง.....	30
4.4.1 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่าง ค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA).....	33
4.4.2 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่าง ค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany).....	34
4.5 ผลการประยุกต์ใช้งาน.....	42

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	44
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	44
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	45
เอกสารอ้างอิง.....	46
ภาคผนวก.....	50
ภาคผนวก ก ข้อมูลปริมาณเกลือจากการทดลองด้วยวิธีดั้งเดิม.....	51
ภาคผนวก ข ผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่.....	68
ประวัติผู้เขียน.....	75

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การแปลความหมายของค่า $R^2$ .....	13
2.2 ค่าทางสถิติ RPD.....	15
4.1 ค่าความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณาสูงสุด (Maximum coefficient of determination, $R^2_{Max}$ ) .....	26
4.2 ข้อมูลทางสถิติของค่าปริมาณเกลือของปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องของชุดตัวอย่างที่ใช้สร้างแบบจำลอง.....	31
4.3 ผลการทำ Partial least square regression สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) และจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว.....	32
4.4 เลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มี Regression coefficient สูงของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer.....	39
4.5 เลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มี X-loading weight สูงของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer.....	41

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แผนผังการดำเนินงาน.....	3
3.1 ตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง.....	19
3.2 เครื่อง Homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany).....	19
3.3 เครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA).....	20
3.4 เครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany).....	20
3.5 การสแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ที่ช่วงความยาวคลื่นยาว 1150-2150 นาโนเมตร.....	21
3.6 การสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ที่ช่วงเลขคลื่น 12500-4000 ซม. <sup>-1</sup> (800-2500 นาโนเมตร).....	21
3.7 ชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า (ARC140 Adventure, OHAUS ความละเอียด 0.0001 g).....	22
3.8 การตรวจวัดปริมาณเกลือด้วยวิธีดั้งเดิมโดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (T50, Metler Toledo, USA) .....	23
4.1 กราฟฮิสโตแกรมของข้อมูลปริมาณเกลือทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือของตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง.....	25
4.2 สเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany).....	27
4.3 สเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA).....	28
4.4 สเปกตรัมอนุพันธ์อันดับ 2 ของตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) .....	29
4.5 สเปกตรัมอนุพันธ์อันดับ 2 ของตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA).....	30

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6	
แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ.....	33
4.7	
แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว.....	34
4.8	
แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ.....	35
4.9	
แสดงแบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือรวมกับตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือจำนวน 5 กระป๋อง.....	36
4.10	
แสดงแบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว.....	37
4.11	
Regression coefficient plot ของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ดินกระป๋องในน้ำเกลือที่บัดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว.....	38
4.12	
X-loading weight plot ของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ดินกระป๋องในน้ำเกลือที่บัดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer.....	40
4.13	
แบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ.....	43

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14	
แบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว.....	43

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของวิทยานิพนธ์

อุตสาหกรรมปาล์วดินกรองนับเป็นกิจการที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจอย่างหนึ่งของประเทศไทย ปาล์วดินกรองมีตลาดสำคัญทั้งภายในประเทศและการส่งออกไปยังต่างประเทศ เช่น สหรัฐอเมริกาและกลุ่มประเทศตะวันออกกลาง เป็นต้น [1] ประเทศไทยนับเป็นแหล่งผลิตปาล์วดินกรองที่สำคัญ เพราะสามารถหาวัตถุดิบคุณภาพดีได้จากทรัพยากรภายในประเทศและแหล่งใกล้เคียงทำให้มีโรงงานผลิตปาล์วดินกรองกระจายตัวอยู่ทั่วไปโดยเฉพาะในบริเวณภาคกลาง ภาคตะวันออก และภาคใต้ของประเทศ [2] เดิมโรงงานผลิตปาล์วดินกรองมีการวัดปริมาณเกลือโดยวิธีดั้งเดิมใช้หลักการ Potentiometric Method โดยนำตัวอย่างมาเติมน้ำกลั่นแล้วนำไปไตเตรทกับ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  โดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ ซึ่งคาลิเบรตโดยใช้ Sodium Chloride (NaCl) โดยมี Silver Nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) เป็นสารไตเตรท เมื่อ  $\text{AgNO}_3$  ทำปฏิกิริยากับ NaCl ในตัวอย่างจนกระทั่งถึงจุดยุติของปฏิกิริยา (End point) คือตะกอนสีขาว แล้วจึงนำปริมาตรของ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  ที่ใช้ในการไตเตรทมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เกลือของตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์ ซึ่งวิธีดั้งเดิมนี้มีการใช้สารเคมี ใช้เวลานานและมีขั้นตอนที่ซับซ้อน [3] เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีใช้คลื่นแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 780-2500 นาโนเมตร [4] เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการอันตรกิริยา (Interaction) เมื่อคลื่นเนียร์อินฟราเรดที่ส่องไปยังวัสดุ เช่น ผลผลิตทางเกษตรและอาหาร ทำให้พันธะทางเคมีภายในวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพันธะ O-H, C-H และ N-H ของวัสดุ ดูดซับคลื่นและทำให้เกิดอาการสั่นสะเทือนของพันธะ โดยการเปลี่ยนระดับพลังงานข้ามชั้นมากกว่า 1 ชั้น (Overtone) หรือเกิดจากการสั่นสะเทือนข้าม 1 ชั้น (Fundamental vibration) พร้อมกันของพันธะตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป ทำให้ได้ผลรวมของการสั่น (Combination vibration) เนื่องจากเนียร์อินฟราเรดสเปกตรัมจะมีค่าพิคส่วนใหญ่เป็นพิคกว้าง (Broad spectrum) บางทีมีพิคกว้างที่มีความเข้มสูง เนื่องจากการซ้อนทับกัน (Overlapping bands) บางทีอาจจะเห็นพิคที่คมชัด (แต่มีน้อย) สเปกตรัมของวัสดุเกษตรและอาหารส่วนใหญ่มีพิคของน้ำเป็นพิคใหญ่และกว้างที่บริเวณ 760, 970, 1450 และ 1940 nm ลักษณะของสเปกตรัมเช่นนี้ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุได้โดยตรง จำเป็นต้องใช้หลักทางเคโมเมตริก (Chemometric) มาใช้ โดยต้องทำการความสัมพันธ์ระหว่างค่าองค์ประกอบทางเคมีหรือสมบัติทางกายภาพหรือสมบัติอื่นที่ต้องการวิเคราะห์กับข้อมูลของสเปกตรัม ซึ่งเรียกว่าข้อมูลเชิงแสง (Optical data) เพื่อประมาณค่าองค์ประกอบหรือสมบัติที่ต้องการ [5] เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นวิธีการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่รวดเร็ว แม่นยำ ไม่ต้องใช้สารเคมี เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่การนำเทคโนโลยีนี้มาใช้จำเป็นต้องมีการสร้างแบบจำลอง (Calibration model) ก่อนการนำไปใช้งาน [4] เพื่อเปรียบเทียบความแม่นยำกับวิธีอ้างอิงที่เป็นมาตรฐานในปัจจุบัน หากพิสูจน์ได้ว่ามีความแม่นยำเป็นที่ยอมรับได้จะใช้เวลาเพียง 2-3 วินาที ในการวิเคราะห์ ซึ่งรวดเร็วและใช้ได้กับตัวอย่างปริมาณ

มากทำให้ลดต้นทุนและแรงงานในขั้นตอนการตรวจวัดปริมาณเกลือของทางโรงงาน ก่อนหน้านี้มีการศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการทำนายปริมาณเกลือบนผิวของแฮมระหว่างการบ่มและการทำแห้ง [6], ในผลิตภัณฑ์เต้าหู้ยี้ [7], ใน processed cheese [8] และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ [9] จากการตรวจเอกสารพบว่ายังมีบทความวิจัยจำนวนน้อยมากที่ศึกษาเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสำหรับการวัดปริมาณเกลือของผลิตภัณฑ์อาหารต่างๆ และยังไม่พบบทความวิจัยที่วัดปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง นอกจากนี้โรงงานอุตสาหกรรมผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋องมีความต้องการที่จะประหยัดเวลาและลดใช้สารเคมีในการตรวจวัดปริมาณเกลือในระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นจึงเป็นที่มาของการศึกษาวิจัยเรื่องการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือในอุตสาหกรรมผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋องด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือโดยใช้เครื่อง FT-NIR spectrometer และเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer
2. เพื่อสร้างแบบจำลองในการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือ

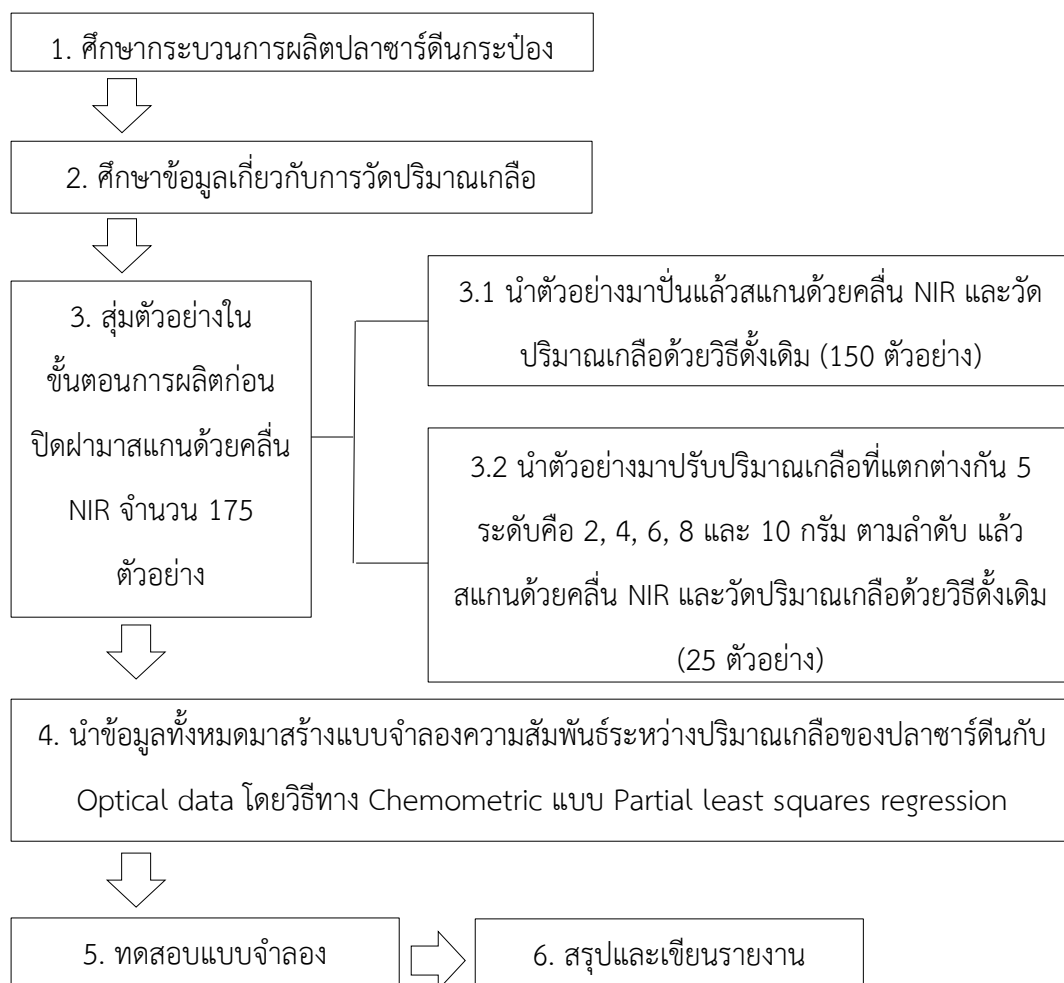
## 1.3 ขอบเขตการศึกษาของวิทยานิพนธ์

1. ศึกษาการวัดปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือ
2. วัดปริมาณเกลือโดยการเปรียบเทียบ 2 วิธี คือ วิธีดั้งเดิมโดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ และเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
3. ใช้สเปกโทรมิเตอร์ 2 เครื่อง คือเครื่อง FT-NIR spectrometer ช่วงเลขคลื่น 12,500-4,000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2500 นาโนเมตร) และเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer ช่วงความยาวคลื่นยาว 1150-2500 นาโนเมตร

## 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับของวิทยานิพนธ์

1. ลดต้นทุนในการผลิตซึ่งหมายถึงลดเวลาลดการใช้สารเคมีและลดแรงงานในการตรวจสอบปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องในระดับอุตสาหกรรม
2. สามารถเพิ่มศักยภาพของการปรับปรุงและประกันคุณภาพของการผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋องทั้งเพื่อการส่งออกและบริโภคภายในประเทศได้ ทำให้โรงงานสามารถมั่นใจในคุณภาพของผลิตภัณฑ์
3. สามารถใช้เป็นแนวทางในการวิเคราะห์ปริมาณเกลือในผลิตภัณฑ์ปลาชนิดอื่นได้

## 1.5 แผนการดำเนินงาน



รูปที่ 1.1 แผนผังการดำเนินงาน

## บทที่ 2

### ตรวจเอกสาร

#### 2.1 ปลากระป๋อง [10]

ปลากระป๋องเป็นผลิตภัณฑ์แปรรูปจากปลาเป็นวัตถุดิบหลัก ปลาที่ใช้ผลิตปลากระป๋อง ได้แก่ ปลาชาร์ดิน ปลาทูน่า ปลาแซลมอน ปลาแมกเคอเรล เป็นต้น อาจจะบรรจุในน้ำเกลือ น้ำมันพืช ซอส มะเขือเทศ น้ำแร่ หรืออื่นๆ กระบวนการผลิตปลากระป๋อง เป็นการแปรรูปเพื่อการถนอมอาหาร (food preservation) โดยการใช้ความร้อน (thermal processing) ปลากระป๋องจัดเป็นกลุ่มอาหารที่เป็นกรดต่ำ (low acid food) บรรจุในภาชนะที่ปิดผนึกสนิท (hermetically sealed container)

##### 2.1.1 ขั้นตอนการผลิตปลากระป๋องโดยทั่วไป

1. การตรวจสอบคุณภาพวัตถุดิบ ต้องมีการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของวัตถุดิบก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิต โดยตรวจสอบความสด เช่น ลักษณะทางกายภาพ ปริมาณฮิสตามีน (histamine) และคัคขนาดของปลา เพื่อความสม่ำเสมอ
2. การตัดแต่ง นำปลาสดที่คุณภาพดีมาตัดแต่ง โดยตัดหัวปลา หางปลา ดึงไส้ และเครื่องในอื่นๆ ตามคุณภาพที่ต้องการ
3. การล้างทำความสะอาด (washing) นำปลาที่ตัดแต่งแล้วมาล้าง เพื่อล้างเอาเลือดเมือก และสิ่งสกปรกอื่นๆ
4. การบรรจุ (can filling) นำปลาที่ล้างทำความสะอาดแล้วมาบรรจุลงในกระป๋องสำหรับปลาขนาดใหญ่ เช่น ปลาทูน่า อาจมีการนึ่ง (steaming) ให้สุกแล้วแยกเอาเฉพาะส่วนเนื้อเพื่อบรรจุกระป๋อง
5. การเติมของเหลว หลังจากปลาที่บรรจุลงในกระป๋องถูกตรวจสอบสิ่งปลอมปนแล้ว จะเติมน้ำมันพืช น้ำเกลือ ซอสมะเขือเทศ หรืออื่นๆแล้วแต่ชนิดของผลิตภัณฑ์
6. การไล่อากาศ (exhausting) นำกระป๋องที่บรรจุปลาและเติมส่วนผสมอื่นๆแล้วมาผ่านการไล่อากาศและปิดผนึกฝา โดยใช้ไอน้ำไล่และแทนที่อากาศในกระป๋อง โดยหลังจากไอน้ำเกิดการควบแน่นจะเกิดสภาพสุญญากาศภายในกระป๋อง แล้วนำมาปิดผนึกฝากระป๋อง
7. การฆ่าเชื้อ (sterilization) กระป๋องที่ปิดผนึกแล้ว จะนำไปนึ่งฆ่าเชื้อด้วยหม้อนึ่งฆ่าเชื้อความดันสูง (retort) การฆ่าเชื้อระดับ Commercial sterilization ซึ่งหมายถึง การใช้ความร้อนสูงเพื่อทำลายจุลินทรีย์ รวมถึงสปอร์ของแบคทีเรีย (bacterial spore) ที่มีอยู่ในอาหารเกือบทั้งหมด เพื่อให้อาหารนั้นสามารถบริโภคได้โดยไม่เป็นอันตราย และสามารถเก็บรักษาไว้ได้นานโดยไม่เน่าเสียในสภาวะปกติ โดยใช้อุณหภูมิในการฆ่าเชื้อที่ประมาณ 118-122 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60-70 นาที
8. การลดอุณหภูมิกระป๋อง (cooling) ภายหลังจากนึ่งฆ่าเชื้อแล้ว ต้องลดอุณหภูมิของปลากระป๋องโดยเร็ว น้ำที่ใช้ในการลดอุณหภูมิต้องเป็นน้ำสะอาดที่มีการเติมคลอรีน เพื่อลดอุณหภูมิของกระป๋องให้เหลือราว 35-40 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ความร้อนที่สะสมอยู่ที่ตัว

กระป๋องจะทำให้กระป๋องแห้ง ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำกว่านี้ กระป๋องจะเป็นสนิมเพราะไอน้ำที่เกาะอยู่ที่กระป๋องระเหยไปไม่หมด

9. การปิดฉลากและบรรจุกล่อง เมื่อกระป๋องแห้งสนิทแล้วจะนำมาปิดฉลาก บรรจุกล่อง เก็บรักษาและรอการขนส่งต่อไป

### 2.1.2 คุณสมบัติของปลากระป๋อง

โดยปกติที่ทราบกันอยู่แล้วว่าปลามีประโยชน์มากมายเป็นแหล่งโปรตีนที่ดี ย่อยง่าย อุดมด้วยสารทอรีน ซึ่งมีผลต่อพัฒนาการทางสมองของเด็กและมีกรดไขมันจำเป็นที่ชื่อน้ำมันปลาหรือโอเมก้า 3 ซึ่งสามารถใช้ลดไขมันในเลือด ลดความดันเลือด และยังแก้อาการอักเสบในร่างกายได้ ปลากระป๋องก็มีคุณสมบัติเช่นเดียวกับเนื้อปลารธรรมชาติแต่จุดอ่อนของปลากระป๋องก็คืออยู่ในกระป๋องและไม่สด เช่นเดียวกับปลาจากแหล่งน้ำที่อร่อยกว่า ไม่ ประโยชน์สูงสุดที่ได้จากการกินปลากระป๋องคือ ทอรีน ซึ่งเป็นกรดอะมิโนที่พบมากในปลาและสัตว์น้ำ สารนี้จำเป็นสำหรับสุขภาพของประสาท กล้ามเนื้อ และเกล็ดเลือดของเรา หากร่างกายได้รับทอรีนไม่พอในเด็ก อาจจะมีผลกระทบต่อพัฒนาการทางสมอง โดยเฉพาะเด็กที่ตีมนมวัว แต่ในนมแม่มีทอรีนเพียงพอ บทบาทของทอรีนต่อสุขภาพโดยทั่วไปคือ สามารถลดอัตราเสี่ยงต่อโรคหัวใจขาดเลือด ช่วยขับคอเลสเตอรอลออกจากร่างกาย ช่วยป้องกันตับอักเสบโดยเฉพาะในรายที่กินเหล้ามาก่อน ช่วยควบคุมน้ำตาลในรายที่เป็นเบาหวาน ช่วยให้เลือดไหลเวียนได้คล่องและช่วยป้องกันอาการซึมเศร้า นอกจากนี้ปลาแซลมอน ปลาทูน่า ปลาชาร์ดิน หรือปลากระป๋องอื่นๆ มีกรดไขมันโอเมก้า 3 ในปริมาณที่เท่ากับปลาสด ซึ่งบทบาทที่สำคัญของน้ำมันปลา คือ กรดไขมันเหล่านี้จะช่วยป้องกันหัวใจเต้นผิดจังหวะ, การก่อตัวของลิ่มเลือดในหลอดเลือด ช่วยลดอาการอักเสบนานาประการทั่วร่างกาย หากกินมากพอจะช่วยควบคุมระดับไขมันในเลือด ลดได้ทั้งคอเลสเตอรอลและไตรกลีเซอไรด์ ลดความดันเลือดสูง ป้องกันอาการกังวล อาการซึมเศร้า และป้องกันมะเร็ง [11] นอกจากนี้เกลือยังเป็นส่วนหนึ่งของส่วนผสมในปลาชาร์ดินกระป๋อง ซึ่งเกลือหมายถึงเกลือแกงหรือโซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride) มีสูตร NaCl ในเกลือที่ใช้บริโภคที่ไม่มี ความชื้นอยู่เลยจะมีปริมาณโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 95.5-98.5 และมีสารอื่นเจือปนในปริมาณน้อย เช่น แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) และ ซัลเฟต (SO<sub>4</sub>) เกลือโซเดียมคลอไรด์มีบทบาทอย่างมากในอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากราคาถูกและใช้ได้หลากหลายเพื่อเป็นเครื่องปรุงรสหรือใช้เพื่อการถนอมอาหาร เช่น การหมักเกลือ (salt curing) ช่วยลดแอกทิวิตีของน้ำ (water activity) ทำให้ยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ที่ทำให้อาหารเสื่อมเสีย (microbial spoilage) และจุลินทรีย์ก่อโรค (pathogen) อาหารที่มีปริมาณเกลือสูง ได้แก่ กะปิ กุ้งแห้ง น้ำปลา ปลาร้า ปลาจ่อม กุ้งจ่อม ปลาต้ม ไตปลา ปูเค็ม เครื่องพริกแกง ผักดอง ปลาเค็ม ปลาแห้ง ไข่เค็ม เต้าเจี้ยว ซีอิ๊วขาว เป็นต้น ชนิดของเกลือที่ใช้ในอาหารได้แก่ เกลือสมุทร, เกลือสินเธาว์และเกลือบริโภคเสริมไอโอดีน [12] ซึ่งองค์การอนามัยโลกได้แนะนำให้บริโภคเกลือไม่เกินวันละ 6 กรัม หรือประมาณเกลือ 1 ช้อนชา หากรับประทานรสเค็มในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยปรับระดับความดันโลหิตให้อยู่ในเกณฑ์ที่เหมาะสมไม่ต่ำเกินไป ช่วยเพิ่มความอยากรับประทานอาหารและช่วยปรับระดับเกลือแร่ในร่างกายให้สมดุลแต่ในทางกลับกันหากรับประทานรสเค็มมากเกินไปจะก่อให้เกิดโรคไต ซึ่งไตจะเริ่มทำงานผิดปกติจากการกินเค็มมากทำให้กำจัดเกลือออกจากร่างกายได้ไม่หมด, โรคความดันโลหิตสูง เมื่อเกลือออกจาก

ร่างกายได้ไม่หมดทำให้เกลืออยู่ในกระแสเลือดเกิดความดันโลหิตสูงและโรคหัวใจ เมื่อเกิดความดันโลหิตสูงทำให้หัวใจทำงานหนักขึ้น (เต้นเร็วขึ้น) ทำให้เกิดความเครียดต่อการเกิดหัวใจวาย [13]

## 2.2 เศรษฐกิจ

### 2.2.1 การผลิตและการส่งออก

อุตสาหกรรมอาหารทะเลกระป๋อง ในไตรมาสที่ 1 ปี 2556 การส่งออกทรงตัวแม้ว่าในช่วงต้นไตรมาสมูลค่าส่งออกอาหารทะเลกระป๋องลดลงเพราะจากปัญหาวิกฤตเศรษฐกิจโลก ทำให้มีการต่อรองลดราคาสินค้าผู้ประกอบการต้องปรับตัวโดยเน้นผลิตสินค้าตามคำสั่งซื้อภายใต้วัตถุดิบที่มีจำกัดและหาตลาดใหม่เพิ่มในตะวันออกกลาง ได้แก่ ตลาดซาอุดีอาระเบียและโอมาน นอกจากนี้ผู้ประกอบการยังผลิตและส่งออกปลาซาร์ดีนไปจำหน่ายตลาดแอฟริกาใต้มากขึ้นด้วย แนวโน้มไตรมาสที่ 2 ปี 2556 คาดว่าการส่งออกอาหารทะเลกระป๋องยังทรงตัวต่อเนื่องเพราะผู้ประกอบการยังมีข้อจำกัดจากปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบและแรงงานซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการผลิตอุตสาหกรรมอาหารทะเลกระป๋อง [14] ในไตรมาสที่ 1 ปี 2558 การผลิตและการส่งออกอาหารทะเลกระป๋องใกล้เคียงกับช่วงเดียวกันปีก่อน โดยปลาซาร์ดีนกระป๋องที่ส่งไปยังตลาดตะวันออกกลางได้รับผลดีจากคำสั่งซื้อที่ชะลอตัวในช่วงปลายปี 2557 ส่งผลให้คำสั่งซื้อในไตรมาสที่ 1 ปี 2558 เพิ่มขึ้น สำหรับปลาทูน่ากระป๋องที่ส่งไปยังตลาดตะวันออกกลางทรงตัวและยังไม่ได้รับผลกระทบจากราคาน้ำมันที่ลดลง อย่างไรก็ตาม การผลิตและการส่งออกปลาทูน่ากระป๋องไปยังตลาดญี่ปุ่นลดลง จากผลกระทบของเงินเยนที่อ่อนค่าเป็นสำคัญ แนวโน้มไตรมาสที่ 2 ปี 2558 คาดว่าการผลิตและการส่งออกเพิ่มขึ้นจากช่วงเดียวกันปีก่อน แม้ปลาซาร์ดีนกระป๋องจะมีความเสี่ยงเรื่องการขาดแคลนวัตถุดิบ จากปัญหาการทำประมงในน่านน้ำอินโดนีเซีย [15]

## 2.3 การตรวจสอบคุณภาพในโรงงานผลิตปลาซาร์ดีนกระป๋อง

บริษัท ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) หรือ ทียูเอฟ (Thai Union Frozen Products PCL.) ตั้งอยู่ที่ 72/1 ม.7 ถ.เศรษฐกิจ ต.ท่าทราย อ.เมือง จ.สมุทรสาคร 74000 เป็นหนึ่งบริษัทในประเทศไทยที่ประกอบธุรกิจผลิตและส่งออกอาหารทะเลแช่แข็ง โดยมีผลิตภัณฑ์มากมาย เช่น ผลิตภัณฑ์ปลาทูน่า, ผลิตภัณฑ์กุ้ง, ผลิตภัณฑ์ปลาแซลมอน, ผลิตภัณฑ์ปลาซาร์ดีนและปลาแมคเคอเรล, ผลิตภัณฑ์ปลาหมึก, ผลิตภัณฑ์อาหารทะเล, ผลิตภัณฑ์อาหารพร้อมรับประทาน, ผลิตภัณฑ์เบเกอรี่ และผลิตภัณฑ์อาหารสัตว์เลี้ยง สำหรับผลิตภัณฑ์ปลาซาร์ดีนและปลาแมคเคอเรลของ บริษัท ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) เป็นผลิตภัณฑ์ที่นำปลาซาร์ดีนและปลาแมคเคอเรลสดจากทะเลและแช่เยือกแข็งที่ได้มาตรฐานในประเทศและต่างประเทศมาคัดสรรคุณภาพและทำความสะอาดก่อนบรรจุกระป๋องหรือถุงสุญญากาศตามความต้องการของลูกค้า จากนั้นนำไปนึ่งให้สุก แล้วเติมส่วนผสมที่เพิ่มคุณค่าทางอาหารและรสชาติ เช่น ซอสมะเขือเทศ น้ำเกลือ น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันมะกอก เป็นต้น สินค้าที่ปิดผนึกแล้วจะถูกนำมาผ่านกระบวนการฆ่าเชื้อระบบสเตอริไลส์และตรวจสอบคุณภาพ [16] ผลิตภัณฑ์ทุกประเภทของบริษัท

ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) หรือ ทียูเอฟ (Thai Union Frozen Products PCL.) ผ่านการตรวจสอบคุณภาพในทุกขั้นตอนการผลิตอย่างเข้มงวด ตั้งแต่ระบบการทดสอบทางด้านจุลชีววิทยา ด้านเคมี และด้านกายภาพ บริษัทมีห้องปฏิบัติการทดสอบที่ได้รับการรับรองมาตรฐาน ISO/IEC 17025 จากสำนักมาตรฐานห้องปฏิบัติการ กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข ในการตรวจสอบคุณภาพจะมีการตรวจสอบปริมาณฮิสตามีนและปริมาณเกลือในปลาชาร์ดีนกระป๋องเพื่อให้เป็นไปตามมาตรฐานตามที่โรงงานกำหนด โดยจะมีการตรวจสอบในหลายขั้นตอนการผลิต ตั้งแต่การตรวจรับปลาชาร์ดีนเข้าสู่โรงงาน ขั้นตอนหลังจากการนึ่ง (ปลาชาร์ดีนนิ่ง) ขั้นตอนหลังเติมซอสในกระป๋องก่อนปิดฝา (ปลาชาร์ดีนในซอส) และขั้นตอนปิดฝาแล้ว (ปลาชาร์ดีนกระป๋อง) นอกจากนี้ ทางบริษัทยังเน้นเรื่องของสุขอนามัยและความปลอดภัยทางด้านอาหารในทุกขั้นตอนของการผลิต เพื่อให้ลูกค้าและผู้บริโภคได้รับความพึงพอใจในสินค้าอย่างสูงสุด ซึ่งพิจารณาจากการได้รับการรับรองมาตรฐานคุณภาพระดับสากลจากสถาบันและหน่วยงานต่างๆ โดย Woolworths Quality Assurance (WQA) จาก Woolworths Limited ประเทศออสเตรเลีย เป็นมาตรฐานการประกันคุณภาพผลิตภัณฑ์ ซึ่งถือเป็น Global Food Safety Standards and International Retailing Best Practice สำหรับไลน์การผลิตปลาทูน่ากระป๋องและไลน์การผลิตปลาชาร์ดีนกระป๋อง [17]

## 2.4 การตรวจวัดปริมาณเกลือและผลิตภัณฑ์ปลาชาร์ดีนกระป๋องของโรงงาน [3]

บริษัท ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) หรือ ทียูเอฟ (Thai Union Frozen Products PCL.) มีการประยุกต์ใช้วิธีของ AOAC ในการตรวจวัดปริมาณเกลือในผลิตภัณฑ์ปลาชาร์ดีนกระป๋องด้วยวิธีดั้งเดิมด้วยเครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (Auto titrator) โดยใช้หลักการ Potentiometric Method โดยการนำตัวอย่างมาเติมน้ำกลั่นแล้วนำไปไตเตรทกับ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  โดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ ซึ่งคาลิเบรตโดยใช้ Sodium Chloride (NaCl) โดยมี Silver Nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) เป็นสารไตเตรท เมื่อ  $\text{AgNO}_3$  ทำปฏิกิริยากับ NaCl ในตัวอย่างจนกระทั่งถึงจุดยุติของปฏิกิริยา (End point) คือตะกอนสีขาว แล้วจึงนำปริมาตรของ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  ที่ใช้ในการไตเตรทมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เกลือของตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์

## 2.5 ทฤษฎีเกี่ยวกับเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Near infrared spectroscopy, NIR)

### 2.5.1 เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (NIR Spectroscopy) [5]

เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Near infrared spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้หลักการอันตรกิริยา (Interaction) เมื่อคลื่นเนียร์อินฟราเรด (ความยาวคลื่นระหว่าง 700-2500 nm) ที่ส่องไปยังวัสดุ เช่น ผลผลิตทางเกษตรและอาหาร ทำให้พันธะทางเคมีภายในวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพันธะ O-H, C-H และ N-H ของวัสดุ ดูดซับคลื่นและทำให้เกิดอาการสั่นสะเทือนของพันธะ โดยการเปลี่ยนระดับพลังงานข้ามชั้นมากกว่า 1 ชั้น (Overtone) หรือเกิดจากการสั่นสะเทือนข้าม 1 ชั้น

(Fundamental vibration) พร้อมกันของพันธะตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไป ทำให้ได้ผลรวมของการสั่น (Combination vibration) เครื่องมือที่ใช้เรียกว่า สเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) ซึ่งมีแหล่งแสงที่ให้ช่วงคลื่นเนียร์อินฟราเรด ปกติเป็นหลอดทังสเตนฮาโลเจน (Tungsten halogen) ตัวตรวจวัด (Detector) ในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ทำจากสารต่างๆ ไม่เหมือนกันขึ้นกับช่วงคลื่นที่ต้องการตรวจวัด เช่น ช่วงคลื่น 350-1100 nm ใช้ Si (Silicon) ช่วง 1100-2500 nm ใช้ PbS (Lead sulphide) หรือ InGaAs (Indium Gallium Arsenide) ช่วงแสงที่มองเห็นได้และช่วงเนียร์อินฟราเรด (400-2600 nm) ใช้ PbS ควบคู่ (Sandwiched) กับ Silicon photodiodes วิธีการจัดวางตัวอย่างเพื่อการสแกนด้วยสเปกโตรมิเตอร์ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีสะท้อน (Reflectance) เป็นวิธีที่ง่ายต่อการจัดวางตัวอย่าง เมื่อแสงส่องไปยังวัตถุแล้วแพร่ลงไปในเนื้อวัตถุบางส่วนแล้วสะท้อนกลับขึ้นมาสู่ตัวตรวจวัด บางทีเรียกว่า การสะท้อนแบบแพร่ (Diffused reflectance) โดยมีแหล่งแสงและตัวตรวจวัดอยู่ด้านล่าง ในปัจจุบันเนื่องจากมีความสะดวกในการใช้สายไฟเบอร์ออปติก การวัดสะท้อนจากวัตถุจึงเป็นแบบ Interactance ซึ่งมีสายไฟเบอร์ออปติกที่เป็นตัวนำคลื่นที่สะท้อนจากวัตถุกลับไปยังตัวตรวจวัด ซึ่งอยู่ใกล้กัน เรียกว่า Interactance-Reflectance ได้ วิธีส่องผ่านคลื่นไปในตัวอย่าง ก่อนที่จะรับแสงที่ผ่านออกมาไปวิเคราะห์ เรียกว่า วิธีส่องผ่าน (Transmittance) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กับของเหลว นอกจากนี้ยังสามารถใช้กับของแข็ง เช่น กรณีของผลไม้ นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้ FQA NIR Gun (Shizuoka Shibuya Seiki, Japan) ซึ่งปกติเป็นแบบสะท้อนให้เป็นวิธีส่องผ่าน โดยใช้ Gold cup นอกจากนี้ยังมีการวัดแบบส่องผ่านสะท้อน (Transflectance) เป็นการส่งคลื่นผ่านตัวอย่าง ซึ่งโดยปกติเป็นของเหลวที่อยู่ในภาชนะที่ทำด้วยอะลูมิเนียมที่มีความลึกลงๆ เมื่อคลื่นกระทบพื้นอะลูมิเนียมจะสะท้อนผ่านตัวอย่างขึ้นมาเข้าสู่ตัวตรวจวัด เนื่องจากเนียร์อินฟราเรดสเปกตรัมจะมีค่าพิค ส่วนใหญ่เป็นพิคกว้าง (Broad spectrum) บางทีมีพิคกว้างที่มีความเข้มสูง เนื่องจากการซ้อนทับกัน (Over lapping bands) บางทีอาจจะเห็นพิคที่คมชัด (แต่น้อย) สเปกตรัมของวัสดุเกษตรและอาหารส่วนใหญ่มีพิคของน้ำเป็นพิคใหญ่และกว้างที่บริเวณ 760, 970, 1450 และ 1940 nm ลักษณะของสเปกตรัมเช่นนี้ ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์หองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุได้โดยตรง จำเป็นต้องใช้หลักทางเคโมเมตริก (Chemometric) มาใช้ โดยต้องทำสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าองค์ประกอบทางเคมีหรือสมบัติทางกายภาพหรือสมบัติอื่นที่ต้องการวิเคราะห์ (เช่น ไขมันในปลา ความหวานของผลไม้ สมบัติเนื้อสัมผัสของอาหาร ปริมาณเนื้อเยื่อของน้ำยาง เป็นต้น) กับข้อมูลของสเปกตรัม ซึ่งเรียกว่าข้อมูลเชิงแสง (Optical data) เพื่อประมาณค่าองค์ประกอบหรือสมบัติที่ต้องการ

### 2.5.2 การสร้างแบบจำลอง [18]

ขั้นตอนในการวิเคราะห์ข้อมูลสเปกตรัมอินฟราเรดย่านใกล้ (Near infrared spectra) ในการสร้างสมการสำหรับทำนายค่าองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค NIR นั้นจะต้องใช้กลุ่มตัวอย่างที่ทราบปริมาณองค์ประกอบที่ต้องการทำนายและข้อมูลสเปกตรัม NIR ของตัวอย่างเหล่านั้น โดยในการดำเนินการสร้างสมการจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก ได้แก่

- 1) ขั้นตอนการสร้างสมการที่ใช้ทำนายเป็นขั้นตอนในการสร้างสมการมาตรฐานที่ใช้ในการทำนายค่าองค์ประกอบที่ต้องการทราบเรียกขั้นตอนนี้ว่า การทำแคลิเบรชัน (calibration) และ

สมการที่สร้างขึ้นได้เรียกว่า สมการแคลิเบรชัน (calibration) หรือ โมเดลแคลิเบรชัน (calibration model)

2) ขั้นตอนการตรวจสอบความถูกต้องของสมการที่สร้างขึ้นมาเป็นขั้นตอนในการตรวจสอบความถูกต้องและแม่นยำของสมการมาตรฐานที่สร้างได้จากขั้นตอนการทำแคลิเบรชันเรียกขั้นตอนนี้ว่า การทำแวลิดชัน (validation) เมื่อได้ผลการตรวจสอบที่น่าเชื่อถือแล้วจึงจะนำสมการที่ได้ไปประยุกต์ใช้ทำนายค่าองค์ประกอบที่ต้องการศึกษาจากสเปกตรัม NIR ที่ทำการวัดมา

#### 2.5.2.1 ขั้นตอนการทำแคลิเบรชัน (Calibration)

ในการวิเคราะห์ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ (quantitative and qualitative analyses) โดยใช้เทคนิค NIR นั้นจำเป็นต้องอาศัยการสร้างสมการแคลิเบรชันโดยขั้นตอนในการสร้างสมการนี้มีความเกี่ยวข้องกับ 1) การสุ่มเก็บตัวอย่าง ซึ่งจะทราบทั้งปริมาณองค์ประกอบ (reference data) ที่วิเคราะห์ได้จากวิธีมาตรฐาน (standard methods of laboratory analysis) และข้อมูลสเปกตรัม NIR ของตัวอย่าง (NIR data) และ 2) การสร้างสมการโดยใช้ข้อมูลดังกล่าวด้วยวิธีทางคณิตศาสตร์ ซึ่งสมการที่สร้างขึ้นจะถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการทำนายองค์ประกอบของตัวอย่างในอนาคต ดังนั้นขั้นตอนของการสุ่มเก็บตัวอย่างจึงถือเป็นปัจจัยหลักที่สำคัญที่ส่งผลต่อความถูกต้องของสมการที่สร้างขึ้น โดยตัวอย่างที่ถูกสุ่มเก็บมานั้นจะต้องเป็นตัวแทนที่ดีของกลุ่มประชากรตัวอย่างในอนาคตที่จะถูกทำนายโดยเครื่อง NIR เช่น ตัวอย่างผลิตผลทางการเกษตร กลุ่มตัวอย่างที่ถูกสุ่มเก็บมาควรมีสายพันธุ์พื้นที่ในการเพาะปลูก ความแก่อ่อนของผลผลิต และปริมาณองค์ประกอบที่จะทำนาย ครอบคลุมตัวอย่างในอนาคตที่จะถูกทำนาย ในการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี และการวัดค่าทางด้านกายภาพโดยวิธีมาตรฐานนั้นมียุทธวิธีขึ้นอยู่กับมาตรฐานของแต่ละประเทศ และองค์กรนั้นๆจะเลือกใช้ ดังนั้นในการเลือกวิธีมาตรฐานเพื่อนำมาใช้วิเคราะห์ค่าอ้างอิงหรือค่าองค์ประกอบที่ต้องการทราบนั้น นอกจากจะต้องคำนึงถึงความถูกต้องและแม่นยำแล้วยังต้องคำนึงถึงมาตรฐานของหน่วยงานที่เราจะนำเทคนิค NIR ไปประยุกต์ใช้ด้วยเพราะสุดท้ายแล้วจะต้องนำค่าที่ได้จากการทำนายด้วยเทคนิค NIR ไปเปรียบเทียบกับค่าที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐานเพื่อพิสูจน์ความน่าเชื่อถือของสมการแคลิเบรชันที่สร้างขึ้น ขั้นตอนของการทำแคลิเบรชัน เมื่อได้ทำการเก็บรวบรวมข้อมูลมาแล้วแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้คือ 1) กำหนดตัวแปรอิสระ (independent variables) และตัวแปรตาม (dependent variable) 2) การสร้างสมการแคลิเบรชัน ซึ่งแต่ละขั้นตอนมีรายละเอียดดังนี้

1. กำหนดตัวแปรอิสระ (Independent Variables) และตัวแปรตาม (Dependent Variable)

ตัวแปรอิสระ (Independent Variables) คือค่าที่ได้จากสเปกตรัม NIR (NIR data) เช่น ค่า  $\log(1/R)$  ซึ่งค่าที่นำมาอาจจะเป็นค่าที่อ่านมาจากความยาวคลื่นใดคลื่นหนึ่ง หรือบางความยาวคลื่นที่เกี่ยวข้องกับสารที่จะทำการวิเคราะห์ หรือมาจากทุกๆค่าของความยาวคลื่นที่ทำการศึกษา (full spectrum) การนำค่าที่อ่านได้จากสเปกตรัมที่กล่าวมาอาจมีการนำเทคนิคทางคณิตศาสตร์ เช่น อนุพันธ์ (derivative) การแปลงฟูเรียร์ (Fourier transform) มาใช้ในการแปลงข้อมูลก่อนเพื่อให้ข้อมูลของตัวแปรอิสระมีความสัมพันธ์กับตัวแปรตามมากขึ้น

ตัวแปรตาม (Dependent Variable) คือค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน (reference data) เช่น ความชื้นในแป้งที่วิเคราะห์ด้วยวิธี อบแห้งแบบลมร้อน หรือปริมาณไขมันในนมที่วิเคราะห์โดยใช้วิธีการสกัดแบบ Soxhlet เป็นต้น

2. การสร้างสมการแคลิเบรชันแบบการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial Least Squares Regression; PLS)

วิธีการวิเคราะห์โดยใช้สเปกตรัมทั้งหมด (Full Spectrum analysis methods) การใช้วิธีคัดเลือกหาความยาวคลื่นที่เหมาะสม (selective wavelength) จากความยาวคลื่นทั้งหมดที่มีในสเปกตรัมมาสร้างสมการแคลิเบรชันดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นไม่ใช่เรื่องที่ยากและอาจเกิดข้อผิดพลาดได้ ค่าข้อมูลที่ไม่ถูกต้องและเกิดปัญหาได้ค่าที่ทำนายต่ำกว่าหรือสูงกว่าค่าที่แท้จริง (underestimation) อันเนื่องมาจากเกิดความคลาดเคลื่อนขึ้นในการสร้างสมการ (interference) หรือเกิดปัญหาเมื่อมีจำนวนตัวอย่างที่นำมาใช้ในการสร้างสมการแคลิเบรชันน้อยและทำให้ได้สมการที่ตัวแปรอิสระมากเกินไปในสมการที่ทำให้ข้อมูลไม่น่าเชื่อถือ (over fitting) การใช้ข้อมูลทั้งหมดที่มีในทุกความยาวคลื่นของสเปกตรัม (full spectrum) น่าจะเป็นหนทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหาดังกล่าว อย่างไรก็ตามปัญหาที่มีอยู่คือการที่มีตัวแปรอิสระมากเกินไป การใช้วิธีทางสถิติในการจัดกลุ่มแยกประเภทตัวแปรที่มีความเกี่ยวข้องกันและทำการสร้างตัวแปรใหม่ที่เกิดจากตัวแปรเดิมจะช่วยทำให้แก้ปัญหาดังกล่าวได้ วิธีทางสถิติที่นิยมใช้ได้แก่ การถดถอยโดยใช้องค์ประกอบหลัก (Principal Components Regression; PCR) และการถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial Least Squares Regression; PLS) เป็นต้น ในที่นี้จะขอกล่าวเฉพาะวิธีหลัง

การถดถอยกำลังสองน้อยที่สุดบางส่วน (Partial Least Squares Regression; PLS) เป็นเทคนิคในการลดจำนวนตัวแปรเช่นเดียวกับวิธี Principal Component Regression กระบวนการวิเคราะห์ข้อมูลสเปกตรัมจะเป็นอิสระจากกระบวนการทำสมการถดถอยของสมการทำนาย ซึ่งใน PLS ทั้งสองกระบวนการจะถูกเชื่อมโยงเข้าไว้ด้วยกัน โดยมีการนำค่าองค์ประกอบทางเคมีมาคิดในกระบวนการหาปัจจัยด้วย ซึ่ง Kasemsamran [19] ได้อธิบายถึง PLS ว่าเป็นเทคนิคในการวิเคราะห์ข้อมูลแบบตัวแปรหลายตัวแปร โดยการสร้างปัจจัยแบบสมการเชิงเส้นตรงจากข้อมูลของสเปกตรัมเริ่มต้น และนำปัจจัยที่ได้ไปใช้ในการสร้างสมการถดถอย โดยปัจจัยที่ได้จากการสร้างสมการด้วยวิธีสถิติ PLS ต้องสามารถอธิบายความแปรปรวนของข้อมูล และเกี่ยวข้องกับการประเมินค่าทางเคมีในเวลาเดียวกัน วัตถุประสงค์ของ PLS เพื่อต้องการลดจำนวนข้อมูลสเปกตรัมให้ได้เฉพาะข้อมูลสเปกตรัมที่มีความสำคัญกับการทำนายค่าทางเคมีที่สนใจเท่านั้นเพื่อให้สามารถประเมินค่าทางเคมีได้ถูกต้องมากขึ้น

### 2.5.3 การพิสูจน์แบบจำลอง [20]

ขั้นตอนการทำแวลิดชัน (Validation) หลังจากที่ได้สร้างสมการแล้ว ต้องมีการทดสอบสมรรถนะของสมการนั้นก่อนนำไปใช้งานจริง ซึ่งการทดสอบสมการที่นิยมมี 2 วิธี คือ

#### 2.5.3.1 Full cross validation

เป็นการทดสอบสมการภายใน ความหมายคือ ตัวอย่างที่นำมาทดสอบสมการเป็นตัวอย่างชุดสร้างสมการทั้งหมดที่ใช้สร้างสมการประเมินค่าทางเคมีนั่นเอง มีขั้นตอนดังนี้

1. ตัดตัวอย่างมาตรฐานตัวที่ 1 ออกจากชุดตัวอย่างมาตรฐาน
2. ใช้ตัวอย่างมาตรฐานที่เหลือทำการสร้างสมการ
3. นำสมการที่ได้ประเมินค่าทางเคมีของตัวอย่างมาตรฐานตัวที่ 1 ที่ตัดออก
4. ใส่ตัวอย่างมาตรฐานตัวที่ 1 กลับคืนเข้าไป
5. ตัดตัวอย่างมาตรฐานตัวที่ 2 ออกจากชุดตัวอย่างมาตรฐาน
6. ทำขั้นตอนซ้ำข้างต้น จนครบทุกตัวอย่าง

จากนั้นทำการหาค่า Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV)

#### 2.5.3.2 การทดสอบผลการประเมิน (Prediction testing)

วิธีนี้จะทดสอบสมการแบบภายนอก โดยการเตรียมตัวอย่างชุดใหม่มาทำการวิเคราะห์ในสภาวะการทดลอง เช่นเดียวกับชุดตัวอย่างมาตรฐาน เรียกชุดตัวอย่างที่นำมาทดลองสมการนี้ว่า ชุดทดสอบ (Testing set) สิ่งที่ต้องระวังคือ ปริมาณค่าทางเคมีที่ใช้ทดสอบต้องอยู่ในช่วงมาตรฐาน หลังจากได้สเปกตรัมจากชุดทดสอบก็นำค่าที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณค่าทางเคมีจากสมการ จากนั้นดูผลการคำนวณที่ได้จากค่าทางสถิติ ซึ่งค่าทางสถิติที่ควรพิจารณาคือ ค่า Bias ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยของผลต่างระหว่างค่าที่ได้จากวิธี NIR กับค่าที่ได้จากวิธีอ้างอิง และค่า Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) หรือค่า Standard Error of Prediction (SEP)

### 2.5.4 พารามิเตอร์สำคัญในการแสดงสมรรถนะของแบบจำลอง

#### 2.5.4.1 ค่าเฉลี่ย (Mean) [21]

ค่าเฉลี่ยเป็นค่าทางคณิตศาสตร์ของข้อมูลที่ใช้อ้างอิง (X) หรือข้อมูลสเปกตรัมที่ได้จากเครื่องวัดสเปกตรัม (Y) ค่าเฉลี่ยนั้นจะถูกคำนวณจากผลรวมของค่า X หรือ Y และถูกหารโดยจำนวนของข้อมูล (N) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{N} \quad (2.1)$$

#### 2.5.4.2 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation, SD) [20]

ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) แสดงถึงการเปลี่ยนแปลง หรือความแปรปรวนในข้อมูล นั่นคือ รากที่สองของความแปรปรวน สูตรในการหาค่า  $SD_x$  (หรือ  $SD_y$ ) คือ

$$SD_x = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2.2)$$

#### 2.5.4.3 ค่าเฉลี่ยของความแตกต่างระหว่างค่าที่ทำนายโดย NIRS และข้อมูลที่อ้างอิง (Bias) [21]

เมื่อทำนายค่าตัวแปรที่ต้องการของข้อมูลในเซตตัวอย่าง Validation ค่า Bias หมายถึงความแตกต่างระหว่างค่าอ้างอิงและค่าที่ทำนายโดย NIRS และเป็นการวัดความแม่นยำโดยรวมของ calibration ในโลกความเป็นจริงของทางการค้าและอุตสาหกรรม Bias เป็นหนึ่งในสิ่งที่

สำคัญมากในทางสถิติ Bias สามารถเกิดขึ้นได้ถึงแม้เมื่อค่าสถิติสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์และ SEP แสดงว่าค่า calibration นั้นดีเยี่ยม สูตรสำหรับการคำนวณ Bias คือ

$$\text{Bias} = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{meas}} - Y_{i,\text{pred}})}{N} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $Y_{i,\text{meas}}$  คือ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมี  
 $Y_{i,\text{pred}}$  คือ ค่าที่ได้จากการทำนาย โดย NIRS สามารถเป็นบวกหรือลบก็ได้  
 $N$  คือ จำนวนตัวอย่าง  
 $i$  คือ เลขที่ตัวอย่าง

#### 2.5.4.4 สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination, $R^2$ ) [21]

แสดงสัดส่วนของความแปรปรวนในข้อมูล X ที่สามารถอธิบายโดยความแปรปรวนในข้อมูล Y ค่าของ  $R^2$  จะเป็นบวกเสมอ เช่น ถ้า  $R = 0.97$  แล้ว  $R^2 = 0.941$  หมายความว่า 94.1% ของความแปรปรวนในข้อมูล X และ 5.9% ของความแปรปรวนในข้อมูล X เกิดขึ้นจากตัวแปรอื่น เช่น การเตรียมตัวอย่าง วิธีการทดลองอ้างอิง และอื่นๆ ค่า  $R^2$  เป็นบวกเสมอโดยไม่คำนึงถึงเครื่องหมายของ R ในทางปฏิบัติ  $R^2$  ให้ข้อมูลมากกว่า R และใช้กันมากกว่า R การแปลความหมายของค่า  $R^2$  แสดงดังตารางที่ 2.4 ซึ่งค่า  $R^2$  คำนวณได้จาก (สมการ 2.4) [22]

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{meas}} - Y_{i,\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{meas}} - \bar{Y})^2} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $Y_{i,\text{meas}}$  คือ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ทางเคมี  
 $Y_{i,\text{pred}}$  คือ ค่าที่ได้จากการทำนายด้วย NIRS  
 $N$  คือ จำนวนตัวอย่าง  
 $i$  คือ เลขที่ตัวอย่าง

ตารางที่ 2.1 การแปลความหมายของค่า  $R^2$  [21]

$R^2$	ความหมาย
ถึง 0.25	ไม่สามารถใช้ใน NIR calibration
0.26-0.49	เป็นความสัมพันธ์ที่ไม่ดี ควรหาเหตุผล
0.50-0.64	OK สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) อย่างหยาบๆ
0.66-0.81	OK สำหรับการคัดเลือก (แบ่งกลุ่ม) และการประมาณค่าอย่างหยาบๆ
0.83-0.90	ใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย
0.92-0.96	ใช้ในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการประกันคุณภาพ
0.98+	ดีเยี่ยม ใช้ได้กับทุกการประยุกต์ใช้

2.5.4.5 ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการประมาณ (Root mean square error of estimation, RMSEE) [22]

เป็นค่าที่ใช้วิเคราะห์ข้อผิดพลาดของชุดคาลิเบรชัน (Calibration) ไม่เหมาะในการใช้กับชุดทำนาย (Validation) สูตรการคำนวณ RMSEE คือ

$$RMSEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,meas} - Y_{i,pred})^2}{N - R - 1}} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนตัวอย่าง  
 $i$  คือ เลขที่ตัวอย่าง  
 $R$  คือ จำนวนแพคเตอร์

2.5.4.6 ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (Root mean square of the prediction, RMSEP) [21]

เป็นค่าในการวัดความแม่นยำเชิงปริมาณของชุดทดสอบ

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,meas} - Y_{i,pred})^2}{N}} \quad (2.6)$$

2.5.5.7 ค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้ (Root mean squared error of cross validation, RMSECV) [23]

Cross-validation สามารถใช้ตัวอย่างชุดเดียวกันกับที่ใช้ในการสร้าง calibration แบบจำลองเพื่อทำ validation สิ่งนี้ทำโดยชักตัวอย่างออกหนึ่งตัวอย่างหรือกลุ่มของหลายตัวอย่างจากชุด calibration และทำการปรับปรุงแบบจำลอง calibration ด้วยตัวอย่างที่เหลืออยู่ ตัวอย่างที่ถูกกำจัดเป็นตัวถูกทำนายและบันทึกค่าความผิดพลาด แล้วนำตัวอย่างนั้นกลับมาแล้วชักตัวอย่างอื่น

ออกไปและทำซ้ำกระบวนการจนกระทั่งตัวอย่างทั้งหมดถูกใช้ในการพัฒนาโมเดลและทำนาย ซึ่งบันทึกค่าความผิดพลาด จะไม่มีตัวอย่างที่ถูกทำนายถูกใช้ในการพัฒนาโมเดลซึ่งเราได้ใช้ทำนาย ถ้าเอาออกเพียงทีละ 1 ตัวอย่างวิธีนี้เรียกว่า “full” หรือ “one-out” cross-validation ถ้านำชุดตัวอย่างออกจะเรียกว่า “segmented” cross-validation ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความแตกต่างที่เหลืออยู่ระหว่างค่าที่ถูกทำนายโดยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและค่าจากการวัดด้วยวิธีอ้างอิงของชุดสร้างแบบจำลองคือ RMSECV วิธีพิสูจน์นี้เหมาะที่จะใช้กับข้อมูลที่มีจำนวนตัวอย่างน้อยๆ เช่น น้อยกว่า 100 ตัวอย่าง ค่า RMSECV คำนวณได้จากสมการ

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{meas}} - Y_{i,\text{pred}})^2}{N}} \quad (2.7)$$

2.5.4.8 ค่าอัตราส่วนการเบี่ยงเบนการทำนาย (Ratio of Prediction Deviation, RPD) [22]

RPD ย่อมาจาก Ratio of Standard error of Prediction (Validation) to (Standard) Deviation คืออัตราส่วนของ ค่า error มาตรฐานของการทำนาย (validation) กับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.8

$$\text{RPD} = \frac{\text{SD}_y}{\text{SEP}_{\text{bias}}} \quad (2.8)$$

อีกวิธีหนึ่งคือใช้สูตร

$$\text{RPD} = 1/(1-r^2)^{1/2} \quad (2.9)$$

ซึ่งผู้ใช้ส่วนมากพบว่าการใช้สูตรแรกง่ายกว่า โดย  $\text{SEP}_{\text{bias}}$  หาได้จากสูตร

$$\text{SEP}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{i,\text{meas}} - Y_{i,\text{pred}} - \text{bias})^2}{N - 1}} \quad (2.10)$$

ค่า SEP ควรต่ำกว่า SD มากๆ ซึ่งอัตราส่วนควรเท่ากับ 5 หรือมากกว่า บางกรณีตัวอย่างมีความสม่ำเสมอมาก ค่า SD จึงไม่สูง ซึ่ง RPD อาจจะไม่สูง แต่ถ้า SEP ต่ำกว่า SD มาก ดังนั้น RPD เท่ากับ 2.5-3.0 ก็อาจแสดงถึงการวิเคราะห์ที่แม่นยำถ้า SD มีค่าเพียง 0.4-0.5

ตารางที่ 2.2 ค่าทางสถิติ RPD [21]

ค่า RPD	การแบ่งกลุ่ม	การประยุกต์ใช้
0.0-2.3	เลวมาก	ไม่แนะนำ
2.4-3.0	เลว	ประมาณค่าอย่างหยาบๆ
3.1-4.9	พอใช้	คัดเลือก
5.0-6.4	ดี	ควบคุมคุณภาพ
6.5-8.0	ดีมาก	ควบคุมขั้นตอน
8.1+	ดีเยี่ยม	ได้ทุกการประยุกต์ใช้

2.5.4.9 ค่าอัตราส่วนอินเตอร์ควอไทล์ต่อความคลาดเคลื่อนของการทำนาย (Ratio of Performance to IQ, RPIQ) [24]

RPIQ คือ อัตราส่วนระหว่าง ผลต่างของค่าปริมาณเกลือที่ควอไทล์ที่ 3 และควอไทล์ที่ 1 ต่อ ค่าความคลาดเคลื่อนของการทำนาย สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.11 เป็นอัตราส่วนที่ใช้แสดงสมรรถนะของแบบจำลอง เมื่อข้อมูลมีการแจกแจงความถี่แบบเบ้ (skewed distributions) ซึ่งค่า RPIQ ที่สูงจะบ่งบอกถึงสมรรถนะที่ดีของแบบจำลองเช่นเดียวกับ RPD

$$RPIQ = \frac{Q3 - Q1}{SEP_{bias}} \quad (2.11)$$

เมื่อ Q3 คือ ควอไทล์ที่ 3 (มีตัวอย่างอยู่ 75% ที่ต่ำกว่าค่านี้)

Q1 คือ ควอไทล์ที่ 1 (มีตัวอย่างอยู่ 25% ที่ต่ำกว่าค่านี้)

SEP คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของความคลาดเคลื่อนของการทำนาย

ประโยชน์ของการใช้เทคนิค NIR [25]

ประโยชน์จากการใช้ NIR มีข้อดีมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการวิเคราะห์ทางเคมีหรือการวิเคราะห์ด้วยวิธีอื่น สำหรับการนำเครื่อง NIR ประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอาหารมีประโยชน์มากมาย เช่น

1. เป็นวิธีทดสอบที่ไม่ทำลายตัวอย่าง รวมทั้งวิธีการเตรียมตัวอย่างไม่ยุ่งยากและใช้ตัวอย่างในปริมาณน้อย
2. เป็นวิธีการตรวจวิเคราะห์ที่รวดเร็ว ประหยัดเวลา เชื่อถือได้ และปลอดภัย
3. เป็นวิธีที่สามารถใช้ทดแทนการวิเคราะห์ทางเคมีได้ในระยะยาว จึงสามารถลดต้นทุนการผลิต อีกทั้งไม่ใช้สารเคมีในการเตรียมตัวอย่างดังนั้นจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย
4. ในการวัดสเปกตรัมแต่ละครั้งสามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อทำนายค่าต่างๆได้หลายค่าในเวลาเดียวกัน

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ก่อนหน้านี้มีการศึกษาประยุกต์ใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเกี่ยวข้องกับการวัดปริมาณเกลือในผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น

จากการศึกษาในน้ำเกลือ [9] ที่ช่วงความยาวคลื่น 1,100 -1,900 นาโนเมตร โดยวัดสเปกตรัมของน้ำและสเปกตรัมของน้ำที่มี NaCl ละลายอยู่ที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่าความเข้มข้นของ NaCl ที่ละลายอยู่ในน้ำมีผลต่อสเปกตรัมและพีคของน้ำโดยการดูดซับคลื่นจะลดลง ความยาวคลื่นสั้นลงและช่วงของพีคน้ำก็แคบลงด้วย

จากการศึกษาใน dry-cured ham [26] ที่ช่วงความยาวคลื่น 400-2,500 นาโนเมตร ได้ค่า  $R^2$  ของการพิสูจน์แบบไขว้  $R_{CV}^2 > 0.90$  และ (RPD)  $> 3.0$ , บนผิวของแฮมระหว่างการบ่มและการทำแห้ง (Collell et al.) [6] โดยใช้เครื่อง FT-NIR spectroscopy และหัววัดทั้งแบบสัมผัสและแบบระยะไกล (on-contact and remote) ใช้แฮม 98 ตัวอย่าง โมเดลจากสเปกตรัมที่ได้จากการวัดระยะไกลให้ผลเป็นที่ยอมรับได้โดยมีค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณา ( $R^2$ ) = 0.91 และค่าอัตราส่วนการเบี่ยงเบนการทำนาย (Ratio of Prediction Deviation, RPD) = 3.33 ผลการศึกษานี้แสดงให้เห็นว่าการวัดเนียร์อินฟราเรดอาจรวมอยู่ในระบบการควบคุมของกระบวนการบ่มและการทำแห้ง

จากการศึกษาในเนื้อปลาแซลมอนรมควันพันธุ์ king หรือ chinook (*Oncorhynchus tshawytscha*) และ chum (*O. keta*) [27] โดยใช้ช่วงคลื่นสั้น (SW-NIR) ซึ่งสเปกตรัมถูกเก็บในแบบ diffuse reflectance (600-1100 nm) สำหรับพันธุ์ king แบบจำลองมีค่า  $R^2 = 0.83$ , ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการทำนาย (Standard error of Prediction, SEP) = 0.32% w/w และสำหรับพันธุ์ chum salmon  $R^2 = 0.82$ , SEP = 0.25% w/w

จากการศึกษาในปลาทูน่า [28] ผลจากเครื่อง FT-NIR spectrometer ค่า  $R^2 = 0.9$ , ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของแบบจำลอง (Standard error of calibration, SEC) = 0.19%, SEP = 0.17% และความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย Bias = 0.0001 ได้ผลจากเครื่อง FQA-NIR GUN ค่า  $R^2 = 0.78$ , SEC = 0.23%, SEP = 0.2% และ Bias = 0.00004

จากการศึกษาในผลิตภัณฑ์เต้าหู้ [7] มีการสร้างแบบจำลองของปริมาณเกลือด้วยวิธี partial least squares (PLS) ใช้อุปกรณ์เสริมทั้ง optical fibre และ intergrating sphere ในการเก็บรวบรวมข้อมูลสเปกตรัม และใช้ multiplicative scatter correction (MSC) ลดผลกระทบของการกระเจิงแสงและอนุพันธ์อันดับที่หนึ่งถูกใช้ลดผลกระทบการดูดซับของขวดแก้ว ผลที่ได้จาก intergrating sphere และ optical fibre ให้ค่า  $R^2 = 0.98$  เท่ากัน ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (RMSEP) เท่ากับ 0.21 และ 0.28 ตามลำดับ

จากการศึกษาในน้ำมะเขือเทศ [29] ซึ่งใช้วิธีแบบสะท้อนที่ความยาวคลื่น 2310 – 1445 nm ผลการทำนายโดยรวมได้ค่า R = 0.9560-0.9685, ค่า RMSEP = 0.0335-0.0371 และค่า bias = -0.008 to 0.015

จากการศึกษาใน processed cheese [8] ที่ช่วงความยาวคลื่น 1000-2500 nm แบบ diffuse reflectance ซึ่งให้ค่า  $R^2$  ของข้อมูลชุด calibration = 0.998,  $R^2$  ของข้อมูลชุด prediction = 0.892, root mean square error of calibration (RMSEC) = 0.023 และ RMSEP = 0.092

จากการศึกษาในปลาชาร์ทินในหอสมะเขือเทศบรรจุกระป๋อง [24] ใช้วิธีแบบสะท้อนแบบแพร่ ในช่วงความยาวคลื่นยาว โดยเปรียบเทียบกับวิธีดั้งเดิม มีการสร้างแบบจำลองแบบ partial least-squares regression ผลที่ได้สำหรับแบบจำลองของชุดข้อมูลที่ไม่ปรับปริมาณเกลือมี PLS factor = 9,  $R^2$  ของชุด calibration = 0.90,  $R^2$  ของชุด prediction = 0.85, RMSEP = 0.046%, bias = -0.002% และ RPD = 2.58 สำหรับแบบจำลองของชุดข้อมูลที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือมีการแจกแจงความถี่แบบเบ้ ผลที่ได้คือ RMSEP = 0.109% และมีค่าอัตราส่วนอินเตอร์ควอไทล์ต่อความคลาดเคลื่อนของการทำนาย (Ratio of Performance to IQ, RPIQ) ที่ไม่ดีมาก สำหรับแบบจำลองของชุดข้อมูลที่ปรับปริมาณเกลือ 25 กระป๋องและไม่ปรับปริมาณเกลือ 5 กระป๋อง มีการสร้างแบบจำลองแบบ Full cross validation โดยมีค่ารากที่สองของความผิดพลาดเฉลี่ยยกกำลังสองของการพิสูจน์แบบไขว้ (RMSECV) = 0.158% ซึ่งจากการศึกษายังพบว่าการสั่นเชิงโมเลกุลของน้ำมีผลต่อการทำนายที่แม่นยำเช่นเดียวกันกับการสั่นเชิงโมเลกุลของแป้งและโปรตีน

## บทที่ 3

### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่อง Homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany)
2. เครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA)
3. เครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany)
4. เครื่องชั่งไฟฟ้า (ARC140 Adventure, OHAUS ความละเอียด 0.0001 g)
5. เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (T50, Metler Toledo, USA)

##### 3.1.2 อุปกรณ์อื่นๆที่ใช้ในการทดลอง

1. ปีกเกอร์พลาสติก ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. กระจกบอกลพลาสติก ขนาด 100 มิลลิลิตร
3. งานแก้วกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 มิลลิเมตร ความสูง 20 มิลลิเมตร (ANUMBRA, Germany)
4. น้ำกลั่น
5. COMMERCIAL ETHANOL DEB95
6. ขวดบีบน้ำกลั่น
7. ถุงดำ
8. กระดาษทิชชู

#### 3.2 ตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง

รับตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องจำนวน 175 กระป๋อง (น้ำหนัก 155 กรัม/กระป๋อง) ดังรูปที่ 3.1 จากบริษัท ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์ จำกัด (มหาชน) หรือ ทียูเอฟ (Thai Union Frozen Products PCL.) ทำการทดลองช่วงระหว่างวันที่ 22 สิงหาคม 2556 ถึง วันที่ 3 กันยายน 2556 โดยมีการทดลองทั้งหมด 5 ครั้ง ครั้งละ 35 กระป๋อง โดยในการทดลองแต่ละครั้งได้แบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือจำนวน 30 กระป๋อง และกลุ่มตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือจำนวน 5 กระป๋อง ในการทดลองจะเริ่มทำที่ 30 กระป๋องแรกก่อน โดยนำตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องจำนวน 1 กระป๋องเทลงในปีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปั่นปลาให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่อง Homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany) ดังรูปที่ 3.2 ที่ความเร็วรอบ 10000 รอบ/นาที เป็นเวลาประมาณ 3-4 นาที จากนั้นนำเนื้อปลาที่ปั่นละเอียดแล้วเทใส่ในงานแก้วเพื่อทำการสแกนด้วย

คลื่นเนียร์อินฟราเรด จากนั้นทำการทดลองอีก 5 กระจบองที่เหลือ ซึ่ง 5 กระจบองที่เหลือนี้จะทำการปรับปริมาณเกลือ โดยการนำปีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตร มาเติมโซเดียมคลอไรด์ที่น้ำหนักแตกต่างกัน 5 ระดับคือที่ 2, 4, 6, 8 และ 10 กรัม ตามลำดับ จากนั้นเทปลาซาร์ตินในน้ำเกลือบรรจุกระจบองลงในปีกเกอร์พลาสติกขนาด 250 มิลลิลิตรเพื่อทำการปั่นให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันและสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรด



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างปลาซาร์ตินในน้ำเกลือบรรจุกระจบอง



รูปที่ 3.2 เครื่อง Homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany) [30]

### 3.3 การสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรด (Near infrared spectroscopy)

งานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยการสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรดที่มีหลักการเดียวกันคือ การวัดแบบสะท้อนแบบแพร่ (Diffuse reflectance) จำนวน 2 เครื่องคือเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ดังรูปที่ 3.3 และเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ดังรูปที่ 3.4 โดยนำตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่ปั่นละเอียดเป็นเนื้อเดียวแล้วใส่ในจานแก้วเพื่อทำการสแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer ที่ช่วงความยาวคลื่นยาว 1150-2150 นาโนเมตร โดยใช้ความละเอียด 7 นาโนเมตร Integrating time 3000  $\mu$ s จำนวน 3000 สแกนต่อสเปกตรัมเฉลี่ย 1 สเปกตรัม และใช้ spectralon เป็นวัสดุอ้างอิง ดังรูปที่ 3.5 หลังจากนั้นทำการสแกนต่อด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer ที่ช่วงเลขคลื่น 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2500 นาโนเมตร) โดยใช้ความละเอียด 16  $\text{cm}^{-1}$  32 สแกนต่อสเปกตรัมเฉลี่ย 1 สเปกตรัม และใช้ทองเป็นวัสดุอ้างอิง ดังรูปที่ 3.6 ทำการสแกน 2 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง โดยสแกนที่ตำแหน่งกันแก้ว ในการทดลองทั้งหมดทำที่อุณหภูมิห้อง  $25 \pm 1$  °C



รูปที่ 3.3 เครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA)



รูปที่ 3.4 เครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany)



รูปที่ 3.5 การสแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ที่ช่วงความยาวคลื่นยาว 1150-2150 นาโนเมตร



รูปที่ 3.6 การสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ที่ช่วงเลขคลื่น 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2500 นาโนเมตร)

### 3.4 การวัดปริมาณเกลือด้วยวิธีมาตรฐานในตัวอย่างปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุ กระป๋อง [3]

นำเนื้อปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องปั่นละเอียดที่ผ่านการสแกนด้วยคลื่นเนียร์อินฟราเรดมาชั่งน้ำหนัก 0.5-1 กรัม ด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า (ARC140 Adventure, OHAUS ความละเอียด 0.0001 g) ดังรูปที่ 3.7 โดยใส่ในกระบอกพลาสติก 3 กระบอก จากนั้นนำกระบอกพลาสติกทั้ง 3 กระบอกมาตรวจวัดปริมาณเกลือด้วยวิธีดั้งเดิมโดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (T50, Metler Toledo, USA) ดังรูปที่ 3.8 โดยวิธีดั้งเดิมใช้หลักการ Potentiometric Method โดยนำตัวอย่างมาเติมน้ำกลั่นแล้วนำไปไตเตรทกับ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  โดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ ซึ่งคาลิเบรตโดยใช้ Sodium Chloride (NaCl) โดยมี Silver Nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) เป็นสารไตเตรท เมื่อ  $\text{AgNO}_3$  ทำปฏิกิริยากับ NaCl ในตัวอย่างจนกระทั่งถึงจุดยุติของปฏิกิริยา (End point) คือตะกอนสีขาวของ  $\text{AgCl}$  แล้วจึงนำปริมาตรของ 0.1 N  $\text{AgNO}_3$  ที่ใช้ในการไตเตรทมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์เกลือของตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์



รูปที่ 3.7 ชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้า (ARC140 Adventure, OHAUS ความละเอียด 0.0001 g)



รูปที่ 3.8 การตรวจวัดปริมาณเกลือด้วยวิธีดั้งเดิม โดยใช้เครื่องไตเตรทอัตโนมัติ (T50, Metler Toledo, USA)

### 3.5 การทดสอบความแม่นยำของการวัดด้วยวิธีดั้งเดิม

การทดสอบความแม่นยำของการวัดด้วยวิธีดั้งเดิมทำโดยการวัดค่าความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability, Rep) และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณาสูงสุด (Maximum coefficient of determination,  $R^2_{Max}$ ) โดยค่า Repeatability คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดตัวอย่างซ้ำ โดยผู้วัดทราบว่าเป็นตัวอย่างอะไร (Duplicate sample) ซึ่งในการทดลองนี้แต่ละตัวอย่างทำการวัด 3 ซ้ำ โดย Dardenne [31] ได้อธิบายว่า  $R^2$  จะสูงสุด ( $R^2_{Max}$ ) เมื่อไม่มีความคลาดเคลื่อนเนื่องจากสเปกตรัมหรือแบบจำลอง มีเพียงความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการวัดด้วยวิธีดั้งเดิม และชี้ให้เห็นว่าค่า  $SD_y$  และ Rep ก็เพียงพอที่จะใช้ตัดสินใจว่าควรสร้างแบบจำลอง NIR ต่อไปหรือไม่ ค่า  $R^2_{Max}$  สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$R^2_{Max} = \frac{SD_y^2 \text{ Rep}^2}{2 SD_y^2} \quad (3.1)$$

$SD_y$  คือ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าปริมาณเกลือในตัวอย่างปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่ได้จากวิธีดั้งเดิม (ตัวแปรตาม) ของชุด calibration

### 3.6 การสร้างแบบจำลอง

นำข้อมูลของตัวอย่างที่รวมปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวที่ผ่านการสแกนเนียร์อินฟราเรดด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) และเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) มาสร้างแบบจำลองความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเกลือของปลาสตาร์ดินกับ Optical data โดยวิธีทาง Chemometric แบบ Partial least squares regression ด้วยโปรแกรม OPUS 7.0 (Bruker, Germany) โดยแบ่งข้อมูลออกเป็น 2 ชุด คือชุด Calibration set และชุด Prediction set ด้วยอัตราส่วน 70:30 ซึ่งในการสร้างแบบจำลองนั้นจะไม่ผ่านหรือผ่านการพัฒนาสเปกตรัมเบื้องต้นโดยวิธี constant offset elimination, Straight line subtraction, vector normalization (SNV), min-max normalization, multiplicative scattering correction (MSC), First derivative, second derivative, First derivative+Straight line subtraction, First derivative+SNV และ First derivative+MSC หรือใช้สเปกตรัมดั้งเดิม ในการคัดเลือกแบบจำลองที่ดีที่สุดจะพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณา (coefficient of determination,  $R^2$ ) ที่สูงที่สุด, ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP) และความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (Bias) ที่ต่ำที่สุด นอกจากนี้ยังพิจารณาค่าอัตราส่วนของ ค่าผิดพลาดมาตรฐานของการทำนาย (validation) กับส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Ratio of Standard error of Prediction (Validation) to (Standard) Deviation, RPD) และ ค่าอัตราส่วนอินเตอร์ควอไทล์ต่อความคลาดเคลื่อนของการทำนาย (Ratio of Performance to IQ, RPIQ) ที่สูงที่สุด โดยข้อมูลที่มีการแจกแจงความถี่แบบปกติ (normal distribution) จะพิจารณาจากค่า RPD สำหรับข้อมูลที่มีการแจกแจงความถี่แบบเบ้ (skewed distributions) จะพิจารณาจากค่า RPIQ (ดูบทที่ 2 หัวข้อที่ 2.5.4.9)

### 3.7 การประยุกต์ใช้งาน

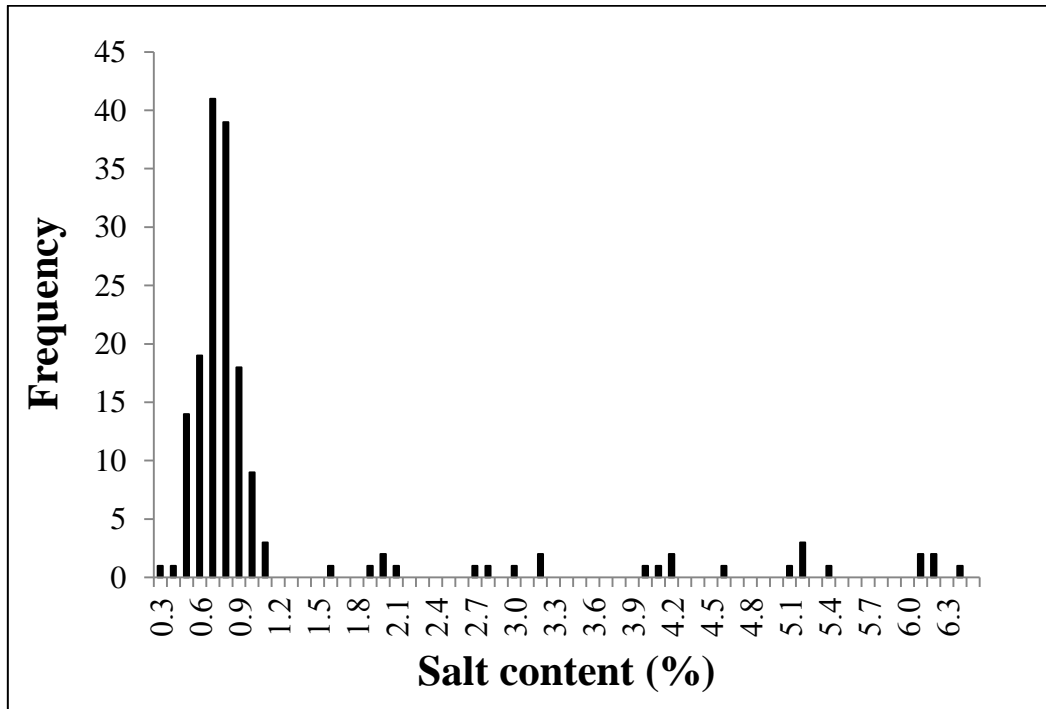
จากการทดลองพบว่าแบบจำลองการวิเคราะห์ปริมาณเกลือในปลาสตาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่ได้จากเครื่อง FT-NIR spectrometer ให้แบบจำลองที่ดีกว่าเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer ทั้งของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว จึงนำแบบจำลองที่ได้จากเครื่อง FT-NIR spectrometer มาทดลองกับกลุ่มตัวอย่างที่เป็น unknown โดยสุ่มตัวอย่างใหม่จากโรงงานจำนวน 10 ตัวอย่าง มาทำการทดลองเหมือนขั้นตอนข้างต้น (หัวข้อที่ 3.2 – 3.4) โดยนำตัวอย่างแต่ละกระป๋องเทใส่บีกเกอร์พลาสติก บั่นให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer แล้ววัดปริมาณเกลือด้วยวิธีดั้งเดิม จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาทดสอบกับแบบจำลองการวิเคราะห์ปริมาณเกลือในปลาสตาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 การกระจายความถี่ของปริมาณเกลือของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุ กระป๋อง

จากรูปที่ 4.1 แสดงกราฟฮิสโตแกรมของข้อมูลปริมาณเกลือทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องจะเห็นว่าในช่วงปริมาณเกลือ 0.3-1.1 % เป็นช่วงข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะมีช่วงปริมาณเกลือสูงสุดอยู่ที่ 0.7-0.8 % สำหรับช่วงปริมาณเกลือ 1.6-6.4 % เป็นช่วงข้อมูลของตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือ



รูปที่ 4.1 กราฟฮิสโตแกรมของข้อมูลปริมาณเกลือทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง

## 4.2 การทดสอบความแม่นยำการวัดปริมาณเกลือในปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุ กระป๋องด้วยวิธีดั้งเดิม

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลค่าความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณาสูงสุด (Maximum coefficient determination,  $R^2_{Max}$ ) ซึ่ง  $R^2_{Max}$  ที่คำนวณจากค่า  $SD_y$  และ Repeatability (ดูในหัวข้อที่ 3.5) สามารถใช้เพื่อตัดสินใจในการสร้างแบบจำลอง NIR [32] จากตารางพบว่า ค่า  $R^2_{Max}$  ของปริมาณเกลือในปลาชาร์ทินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องของแต่ละชุดตัวอย่าง มีค่าสูงกว่า 0.980 ขึ้นไป ดังนั้นจึงนำข้อมูลไปสร้างแบบจำลอง NIR

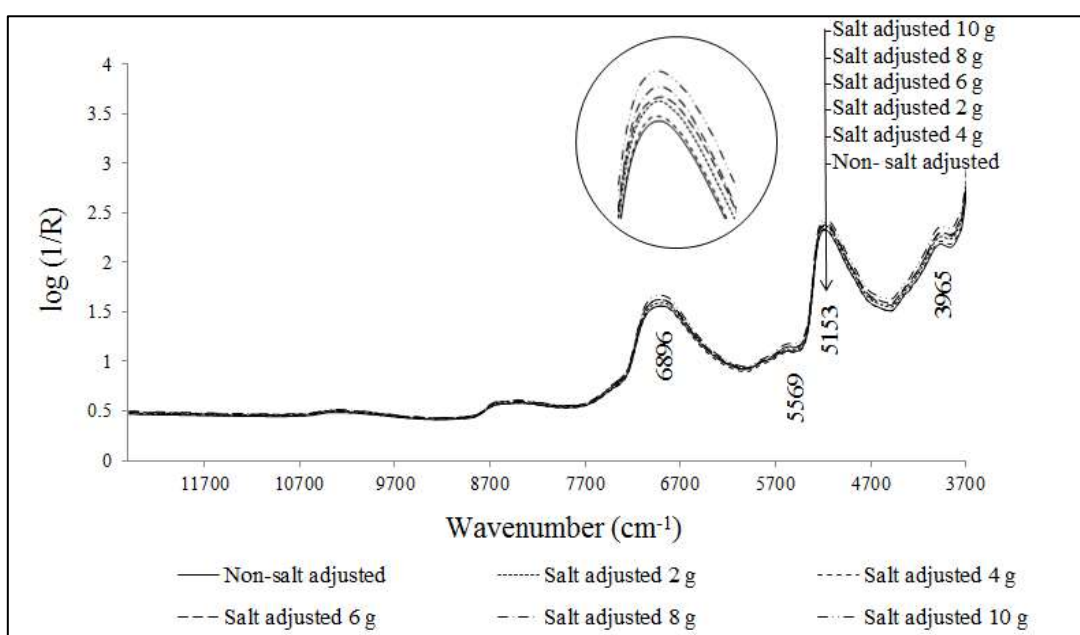
ตารางที่ 4.1 ค่าความสามารถในการทำซ้ำ (Repeatability) และค่าสัมประสิทธิ์การพิจารณาสูงสุด (Maximum coefficient of determination,  $R^2_{Max}$ )

Spectrometer	Sample	SD	Rep	$R^2_{Max}$
Long wavelength diode array spectrometer	with salt adjusted samples	1.194	0.0151	0.9998
	non- salt adjusted samples	0.133	0.0149	0.9874
FT-NIR spectrometer	with salt adjusted samples	1.195	0.0151	0.9998
	with salt adjusted + 5 samples of non-salt adjusted	1.896	0.0148	0.9999
	non- salt adjusted samples	0.133	0.0150	0.9873

### 4.3 สเปกตรัมของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋อง

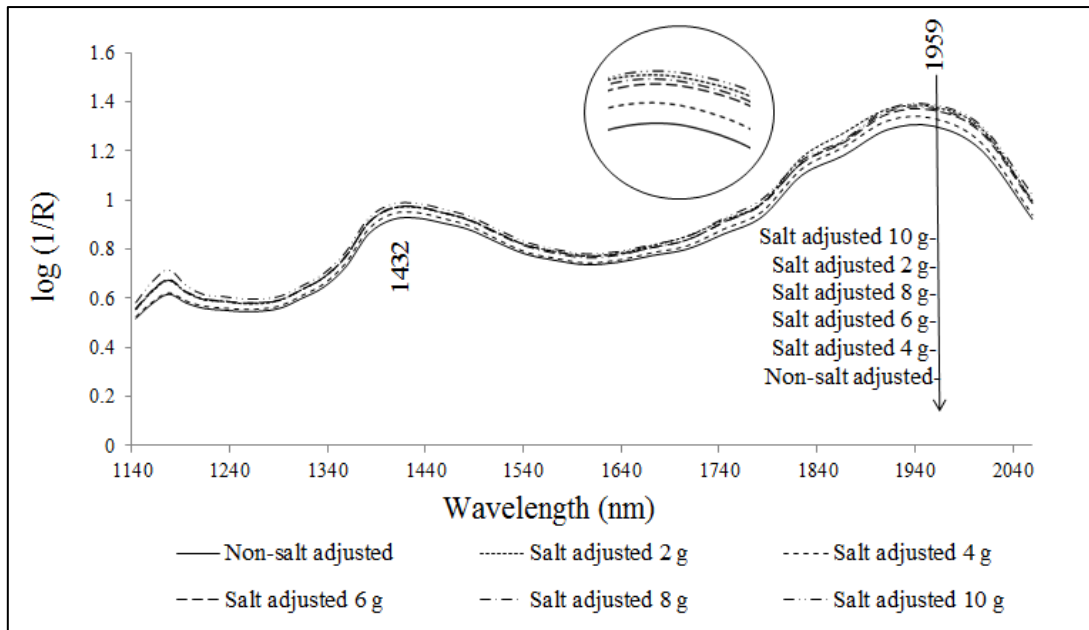
#### 4.3.1 สเปกตรัมดิบ

รูปที่ 4.2 แสดงถึงสเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ปรากฏพีคของน้ำที่ 6896, 5569 และ 5153  $\text{cm}^{-1}$  (1450, 1795 และ 1940 นาโนเมตร) เป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ O-H str. first overtone [32], O-H combination [33] และ O-H str.+ O-H def. [32] ตามลำดับและปรากฏพีคของโปรตีนที่ 3965  $\text{cm}^{-1}$  (2522 นาโนเมตร) เป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ C-N-C amide: (.C-N-C) [33]



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany)

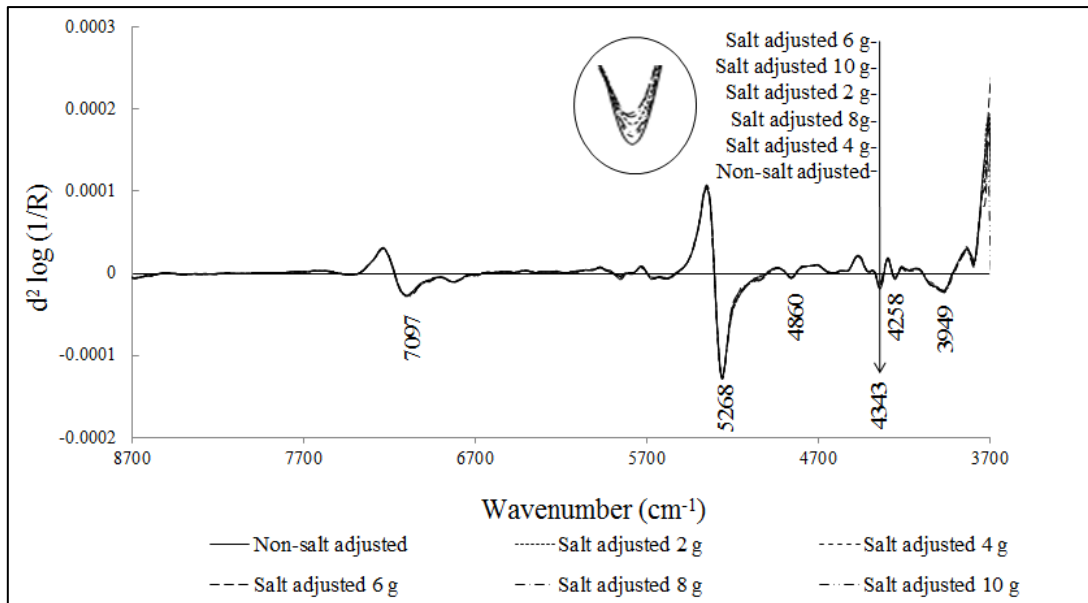
รูปที่ 4.3 แสดงถึงสเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) พบพีคที่เกิดขึ้นเด่นชัด 2 พีคที่ 1432 และ 1959 นาโนเมตร โดยอาจจะเป็นพีคของน้ำที่เกิดการยับมาจากความยาวคลื่น 1450 และ 1940 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ O-H str. first overtone และ O-H str.+O-H def. ตามลำดับ [32]



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA)

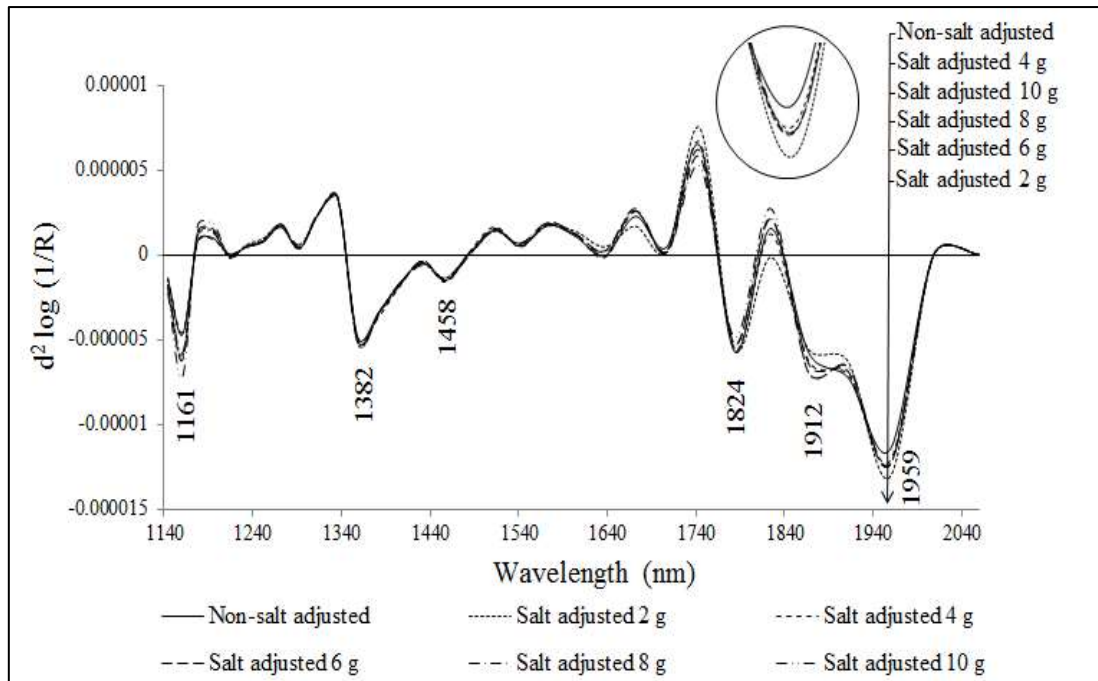
#### 4.3.2 สเปกตรัมอนุพันธ์ลำดับที่ 2

เมื่อนำสเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องมาทำ Second derivative ทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ปรากฏพีคเพิ่มเติมที่  $4860 \text{ cm}^{-1}$  (2058 นาโนเมตร) ซึ่งเป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ N-H stretching and C=O stretching (amide I) combination ของโปรตีน [33] ส่วนพีคที่  $4343$  และ  $4258 \text{ cm}^{-1}$  (2302 และ 2348 นาโนเมตร) เป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ  $\text{CH}_2$  stretch-bend combinations ของ  $\text{CH}_2$  [32]



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมอนุพันธ์อันดับ 2 ของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany)

เมื่อนำสเปกตรัมดิบของตัวอย่างปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องมาทำ Second derivative ทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ปรากฏพีคเพิ่มเติมที่ 1161 และ 1382 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ C-H str. second overtone ของ  $\text{CH}_3$  และ  $2 \times \text{C-H str.} + \text{C-H def.}$  ของ  $\text{CH}_2$  ตามลำดับ [32] ส่วนพีคที่ 1458 และ 1959 นาโนเมตร อาจจะเป็นพีคของน้ำที่เกิดการขยับมาจากความยาวคลื่น 1450 และ 1940 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ O-H str. first overtone และ O-H str.+O-H def. ตามลำดับ [33]



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมอนุพันธ์อันดับ 2 ของตัวอย่างปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทั้งที่เป็นตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือและตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือที่บดแล้วที่สแกนด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA)

#### 4.4 แบบจำลองและสมรรถนะของแบบจำลอง

ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลทางสถิติของค่าปริมาณเกลือของปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องของชุดตัวอย่างที่ใช้สร้างแบบจำลอง ซึ่งแสดงข้อมูลของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวโดยแบ่งข้อมูลออกเป็นชุด Calibration และชุด Prediction สำหรับตารางที่ 4.3 แสดงผลการทำ Partial least squares regression สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) และจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว ผลที่ได้คือเครื่อง FT-NIR spectrometer ให้ผลการทำนายที่ดีกว่าเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลทางสถิติของค่าปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องของชุดตัวอย่างที่ใช้สร้างแบบจำลอง

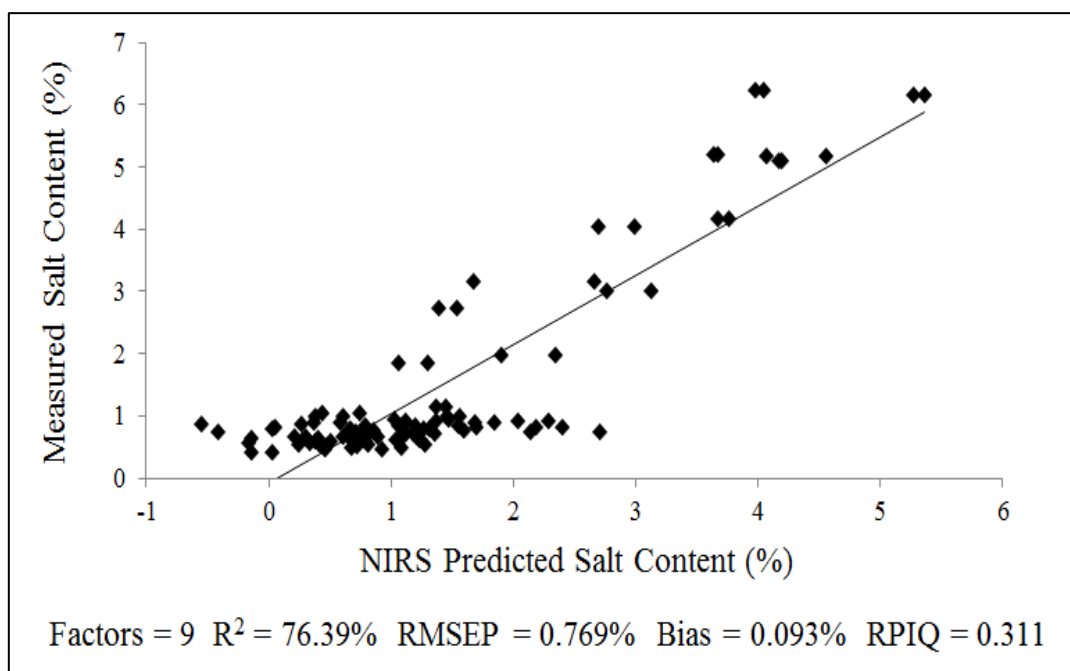
Spectrometer	Sample	Calibration set					Prediction set				
		N	Mean	Max	Min	SD	N	Mean	Max	Min	SD
Long wavelength diode array spectrometer	with salt adjusted samples	119	1.111	6.376	0.344	1.194	51	1.527	6.23	0.42	1.591
	non- salt adjusted samples	102	0.738	1.14	0.344	0.133	43	0.752	1.074	0.42	0.165
	with salt adjusted samples	119	1.107	6.376	0.344	1.195	50	1.547	6.23	0.42	1.601
FT-NIR spectrometer	with salt adjusted + 5 samples of non-salt adjusted	30	3.544	6.376	0.618	1.896	-	-	-	-	-
	non- salt adjusted samples	101	0.739	1.14	0.344	0.133	43	0.744	1.074	0.42	0.163

**ตารางที่ 4.3** ผลการทำ Partial least square regression สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) และจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ปรับปรุงปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

Tool	Sample	Pretreatment	Rank	Region	Calibration				Prediction					
					N	R <sup>2</sup> (%)	RMSEE (%)	N	R <sup>2</sup> (%)	RMSEP (%)	SEP (%)	Bias (%)	RPD	RPIQ
Long wavelength diode array spectrometer	with salt adjusted samples	Straight line subtraction	9	8740.1-5355.7	119	62.21	0.748	51	76.39	0.769	0.767	0.093	2.07	0.311
	non- salt adjusted samples	Constant offset elimination	7	8740.1-4854.3	102	54.61	0.0911	43	62.03	0.101	0.102	0.00028	1.62	-
FT-NIR spectrometer	with salt adjusted samples	Multiplicative scattering correction	10	7506-4242.9	119	99.41	0.0938	50	99.5	0.112	0.112	-0.00654	14.2	2.098
	with salt adjusted + 5 samples of non-salt adjusted	First derivative + MSC (17Pts.)	5	9403.8-5446.3	30	99.66	0.115	30	99.39	0.147	0.149	0.00246	12.8	-
	non- salt adjusted samples	Vector normalization (SNV)	7	9403.8-5446.3 4605.4-4242.9	101	83.88	0.0543	43	82.02	0.0685	0.066	-0.0185	2.45	-

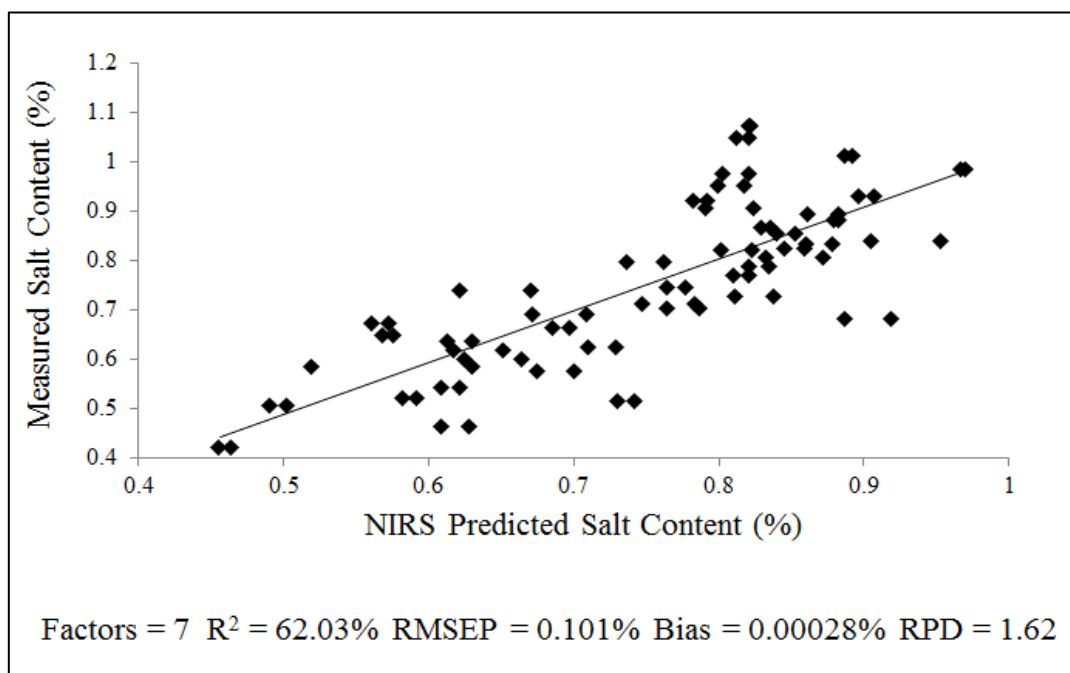
#### 4.4.1 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA)

จากรูปที่ 4.6 แสดงแบบจำลองของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือมีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 7 สเปกตรัมผ่านการพัฒนาด้วยวิธี Straight line subtraction ที่ช่วงเลขคลื่น 8740.1-5355.7 ซม.<sup>-1</sup> ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์พิจารณา (Coefficient of determination,  $R^2$ ) = 76.39 % Williams [21] แนะนำว่าค่า  $R^2$  ระหว่าง 66-81 % คือ ยอมรับได้สำหรับการประมาณค่าอย่างหยาบๆ, ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP) = 0.769 %, ความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย (Bias) = 0.093 % และค่าอัตราส่วนอินเตอร์ควอไทล์ต่อความคลาดเคลื่อนของการทำนาย (Ratio of Performance to IQ, RPIQ) = 0.31



รูปที่ 4.6 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ

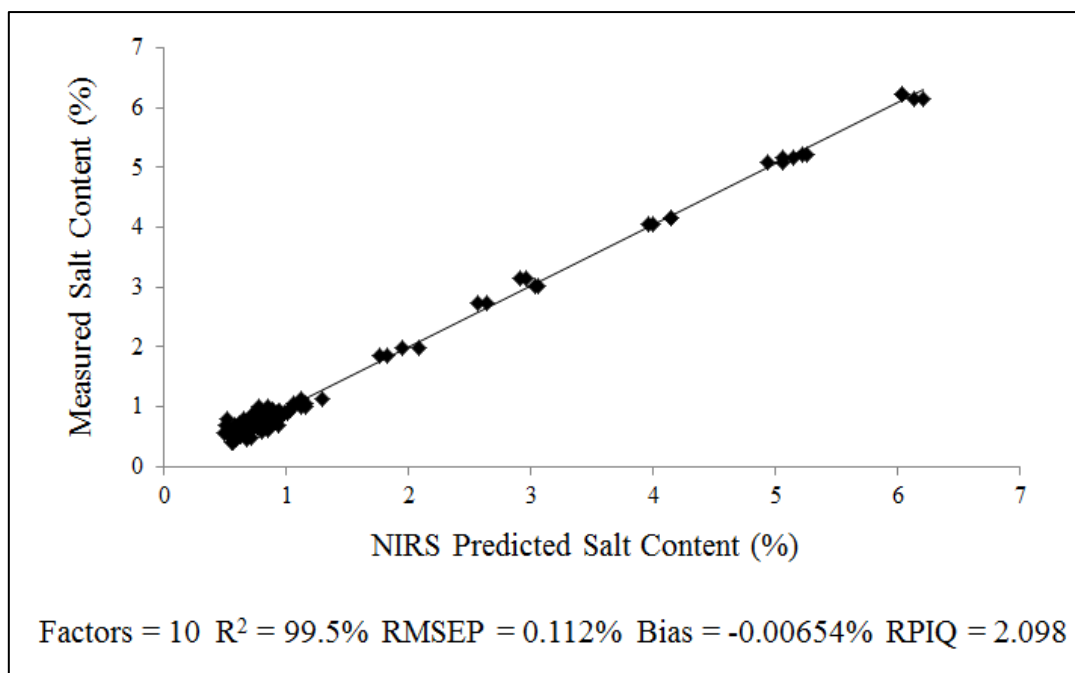
จากรูปที่ 4.7 แสดงแบบจำลองของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวมีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 9 สเปกตรัมผ่านการพัฒนาด้วยวิธี Constant offset elimination ที่ช่วงเลขคลื่น 8740.1-4854.3  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมี  $R^2 = 62.03\%$  Williams [21] แนะนำว่าค่า  $R^2$  ระหว่าง 50-64 % คือ ยอมรับได้ สำหรับการประมาณค่าอย่างหยาบๆ, RMSEP = 0.101 %, Bias = 0.00028 % และ ค่าอัตราส่วนการเบี่ยงเบนการทำนาย (Ratio of Prediction Deviation, RPD) = 1.62 โดย Williams [21] แนะนำว่าค่า RPD ระหว่าง 0.0-2.3 คือ ไม่แนะนำประยุกต์ใช้



รูปที่ 4.7 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

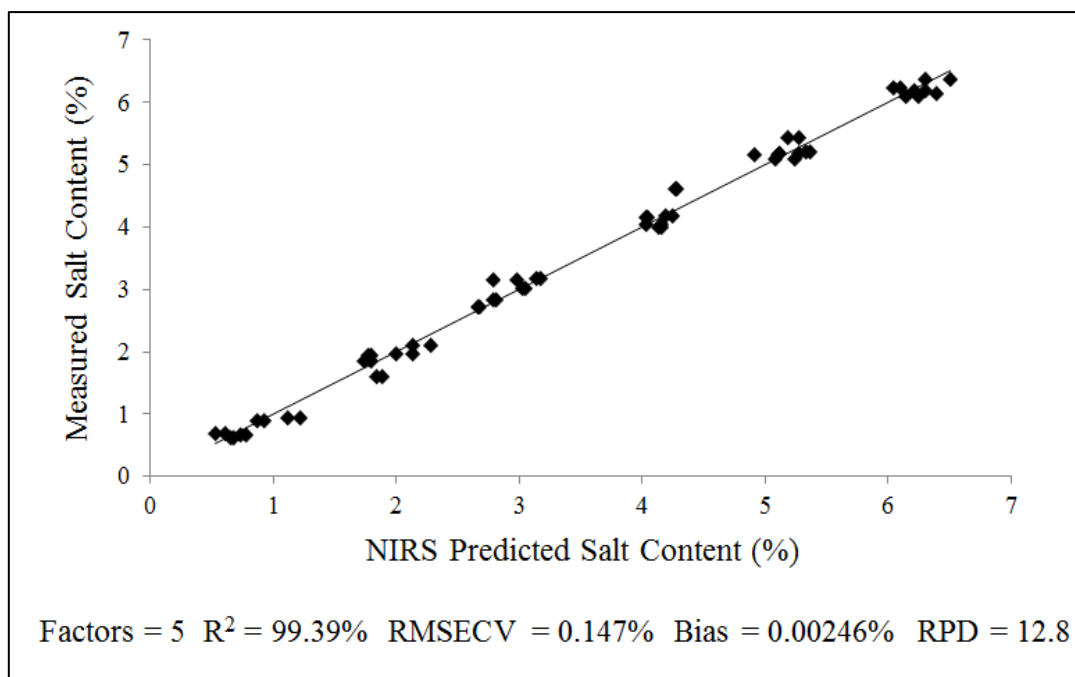
#### 4.4.2 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany)

จากรูปที่ 4.8 แสดงแบบจำลองของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือมีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 10 สเปกตรัมผ่านการพัฒนาด้วยวิธี Multiplicative scattering correction ที่ช่วงเลขคลื่น 7506-4242.9  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมี  $R^2 = 99.5\%$  Williams [21] แนะนำว่าค่า  $R^2$  ตั้งแต่ 98 % ขึ้นไป คือ ดีเยี่ยม ใช้ได้กับทุกการประยุกต์ใช้งาน, RMSEP = 0.112 %, Bias = -0.00654 % และ RPIQ = 2.1



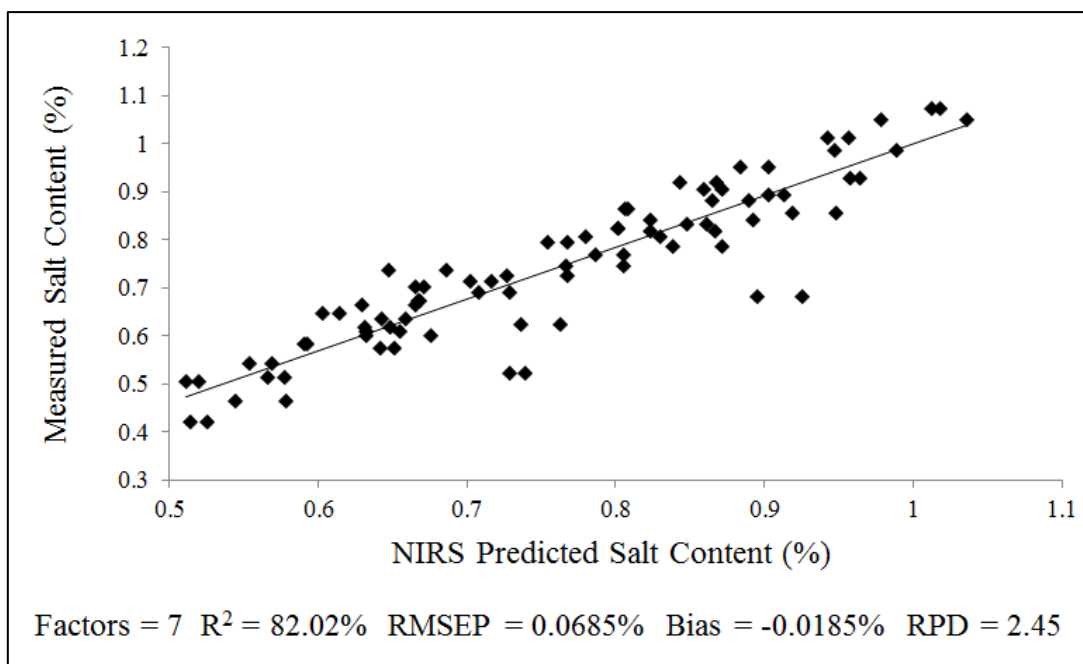
รูปที่ 4.8 แบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ

จากรูปที่ 4.9 แสดงแบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือรวมกับตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือจำนวน 5 กระป๋อง มีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 5 สเปกตรัมผ่านการพัฒนาด้วยวิธี first derivative+MSC (17Pts.) ที่ช่วงเลขคลื่น 9403.8-5446.3  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมี  $R^2 = 99.39\%$  Williams [21] แนะนำว่าค่า  $R^2$  ตั้งแต่ 98 % ขึ้นไป คือ ดีเยี่ยม ใช้ได้กับทุกการประยุกต์ใช้งาน, ค่ารากที่สองของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองเฉลี่ยของการทำนาย (Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV) = 0.147 %, Bias = 0.00246 % และ RPD = 12.8 Williams [21] แนะนำว่าค่า RPD ตั้งแต่ 8.1 ขึ้นไป คือ ดีเยี่ยมได้ทุกการประยุกต์ใช้



รูปที่ 4.9 แสดงแบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ปรับปริมาณเกลือรวมกับตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือจำนวน 5 กระป๋อง

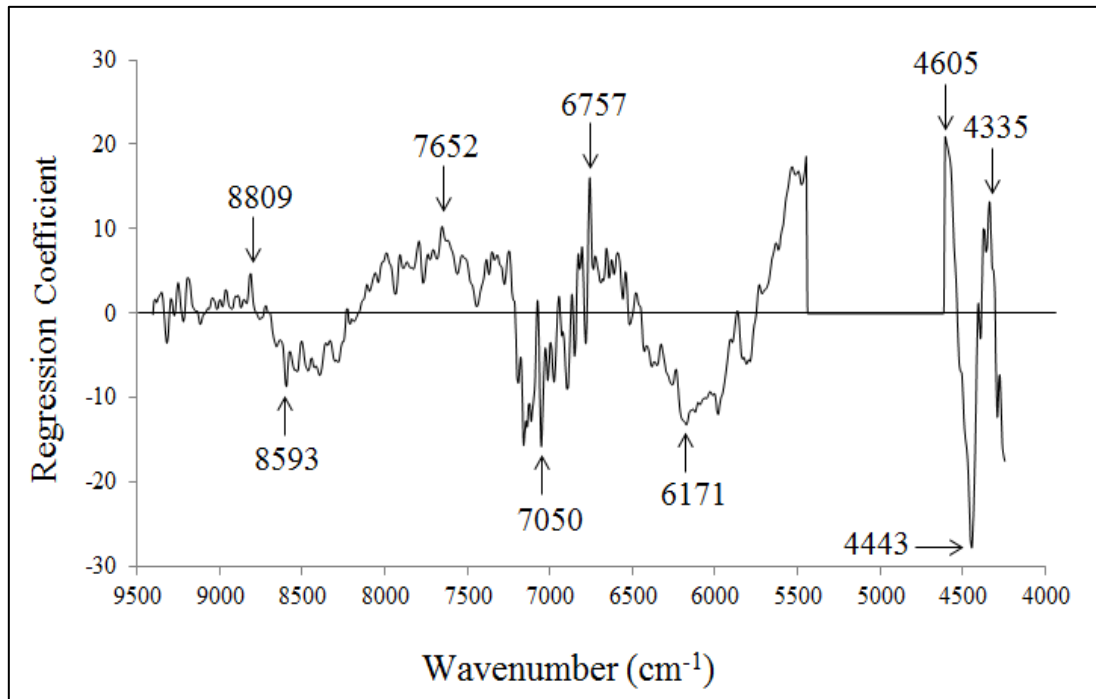
ส่วนแบบจำลองที่ดีที่สุดเป็นแบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว (non-salt adjusted samples) ที่ผ่านการสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) โดยพบว่ามีค่า RMSEP ต่ำสุด ถึงแม้ว่าค่า  $R^2$  จะมีค่าที่ต่ำกว่าแบบอื่น และค่า bias สูงกว่าแบบอื่นเล็กน้อยก็ตาม แบบจำลองที่ดีที่สุดนี้มีค่า Rank (PLS factor) เท่ากับ 7 สเปกตรัมผ่านการพัฒนาด้วยวิธี Vector normalization (SNV) ที่ช่วงเลขคลื่น 9403.8-5446.3 และ 4605.4-4242.9  $\text{cm}^{-1}$  จากรูปที่ 4.10 แสดงแบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนาย มี  $R^2 = 82.02\%$  ซึ่งอยู่ระหว่างช่วง 66-81 และ 83-90 % ตามที่ Williams [21] แนะนำไว้คือ ยอมรับได้ สำหรับการประมาณค่าอย่างหยาบๆ และต้องใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย ตามลำดับ, RMSEP = 0.0685 %, Bias = -0.0185 % และ RPD = 2.45 Williams [21] แนะนำว่าค่า RPD ระหว่าง 2.4-3 คือ ประมาณค่าอย่างหยาบๆ



รูปที่ 4.10 แสดงแบบจำลองความสัมพันธ์ของปริมาณเกลือระหว่างค่าที่วัดได้จริงกับค่าที่ทำนายโดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

จากรูปที่ 4.11 แสดง Regression coefficient plot ของแบบจำลองค่าการตรวจวัดปริมาณเกลือของปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทำการวัดโดยการสแกนปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว พบพิกที่เลขคลื่นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงเลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มีผลต่อการทำนายปริมาณเกลือ ซึ่งค่า Regression coefficient หรือพิกที่สูงที่สุดคือที่เลขคลื่น  $4443 \text{ cm}^{-1}$  (ความยาวคลื่น 2251 นาโนเมตร) ซึ่งอาจเป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ N-H str.+  $\text{NH}_3^+$  def. ของกรดอะมิโน จะเห็นได้ว่ามีอิทธิพลต่อการทำนายปริมาณเกลือมากที่สุด จากรูปที่ 4.12 แสดง X-loading weight plot ของแบบจำลองการตรวจวัดปริมาณเกลือของปลาซาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องทำการวัดโดยการสแกนปลาซาร์ดินกระป๋องในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ซึ่ง X-loading weight ที่มีค่ามากจะมีผลต่อการทำนายของสมการ ซึ่งพิกที่เลขคลื่นต่างๆของทั้ง 3 factor จะแสดงไว้ในตารางที่ 4.5 จากตารางที่ 4.5 แสดงเลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มีผลต่อการทำนายปริมาณเกลือ พบว่าค่า X-loading weight หรือพิกที่สูงที่สุดของทั้ง 3 factor คือที่เลขคลื่น  $4335 \text{ cm}^{-1}$  (factor 1)  $5839 \text{ cm}^{-1}$  (factor 2) และ  $4443 \text{ cm}^{-1}$  (factor 3) (ความยาวคลื่น 2307, 1712 และ 2251 นาโนเมตร) เป็นการสั่นสะเทือนของพันธะ C-H str. + C-H def. ของ  $\text{CH}_2$ , C-H str. first overtone ของ  $\text{CH}_3$  และ N-H str.+  $\text{NH}_3^+$  def. ของกรดอะมิโน

ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบโปรตีนและไขมันมีอิทธิพลต่อการทำนายปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องมาก

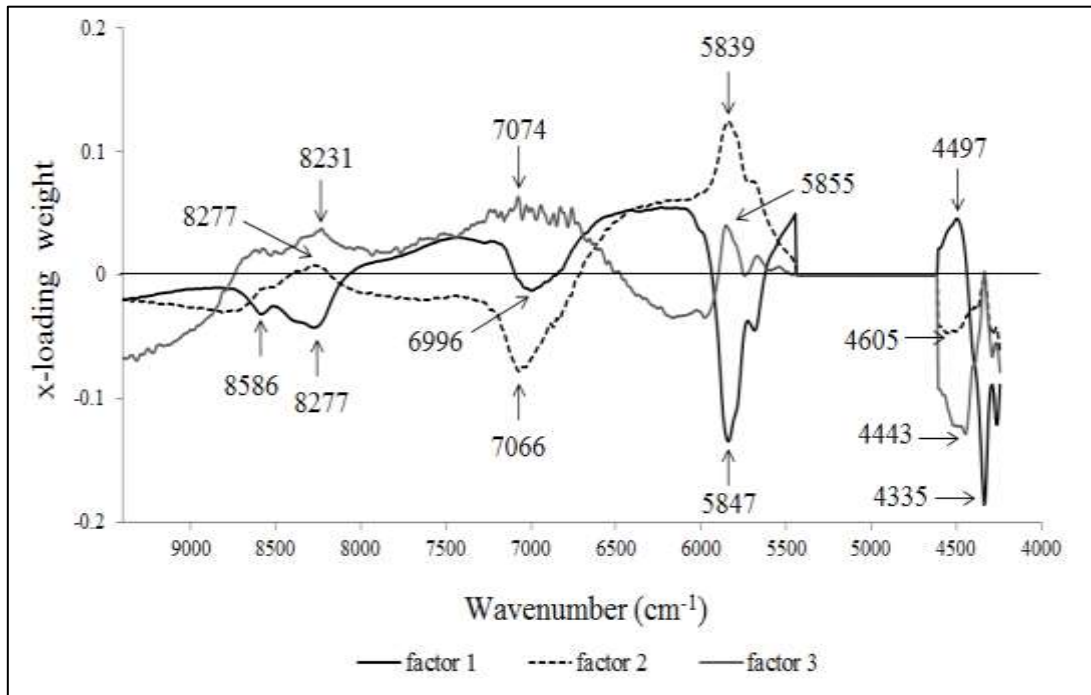


รูปที่ 4.11 Regression coefficient plot ของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

**ตารางที่ 4.4** เลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มี Regression coefficient สูงของแบบจำลองเพื่อวัด ปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกน ปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer

wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	wavelength (nm)	wavelength (nm) [32]	bond vibration	structure
8809	1135	1143	C-H str.second overtone	aromatic
8593	1164	1170	C-H str.second overtone	HC=CH
7652	1307	-	-	-
7050	1418	1417	2 x C-H str.+ C-H def.	aromatic
6757	1480	1483	N-H str.first overtone	CONH <sub>2</sub>
6171	1620	1620	C-H str.first overtone	HC=CH
4605	2172	2180	2 x amind I + amide III	protein
<b>4443</b>	<b>2251</b>	<b>2242</b>	<b>N-H str.+ NH<sub>3</sub><sup>+</sup> def.</b>	<b>amino acid</b>
4335	2307	2310	C-H str. + C-H def.	CH <sub>2</sub>

หมายเหตุ อักษรตัวหนา หมายถึง ที่ความยาวคลื่นนั้นมีค่าความเข้มข้นที่คสูงสุด



รูปที่ 4.12 X-loading weight plot ของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณเกลือของปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาชาร์ดินในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer

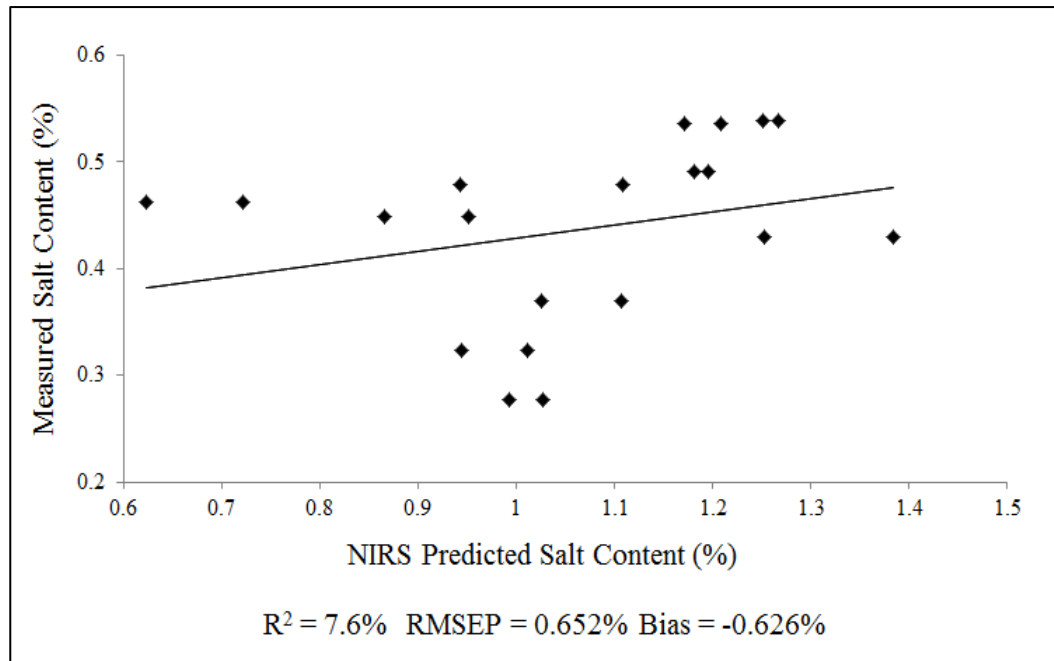
ตารางที่ 4.5 เลขคลื่นและความยาวคลื่นที่มี X-loading weight สูงของแบบจำลองเพื่อวัดปริมาณ  
เกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่สเปกตรัมได้จากการสแกนปลาซาร์ดีน  
ในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง FT-NIR Spectrometer

wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	wavelength (nm)	wavelength (nm) [32]	bond vibration	structure	factor
8586	1165	1170	C-H str.second overtone	HC=CH	FC1
8277	1208	1215	C-H str.second overtone	CH <sub>2</sub>	FC1, FC2
8231	1215	1215	C-H str.second overtone	CH <sub>2</sub>	FC3
7074	1414	1415	2 x C-H str.+ C-H def.	CH <sub>2</sub>	FC3
7066	1415	1415	2 x C-H str.+ C-H def.	CH <sub>2</sub>	FC3
6996	1429	1430	N-H str.first overtone	CONH <sub>2</sub>	FC1
5855	1708	1705	C-H str.first overtone	CH <sub>3</sub>	FC3
5847	1710	1705	C-H str.first overtone	CH <sub>3</sub>	FC1
<b>5839</b>	<b>1712</b>	<b>1705</b>	<b>C-H str.first overtone</b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>FC2</b>
4605	2172	2180	2 x amide I + amide III	protein	FC2
4497	2224	-	-	-	FC1
4443	2251	2242	N-H str.+ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> def.	amino acid	FC3
4335	2307	2310	C-H str. + C-H def.	CH <sub>2</sub>	FC1

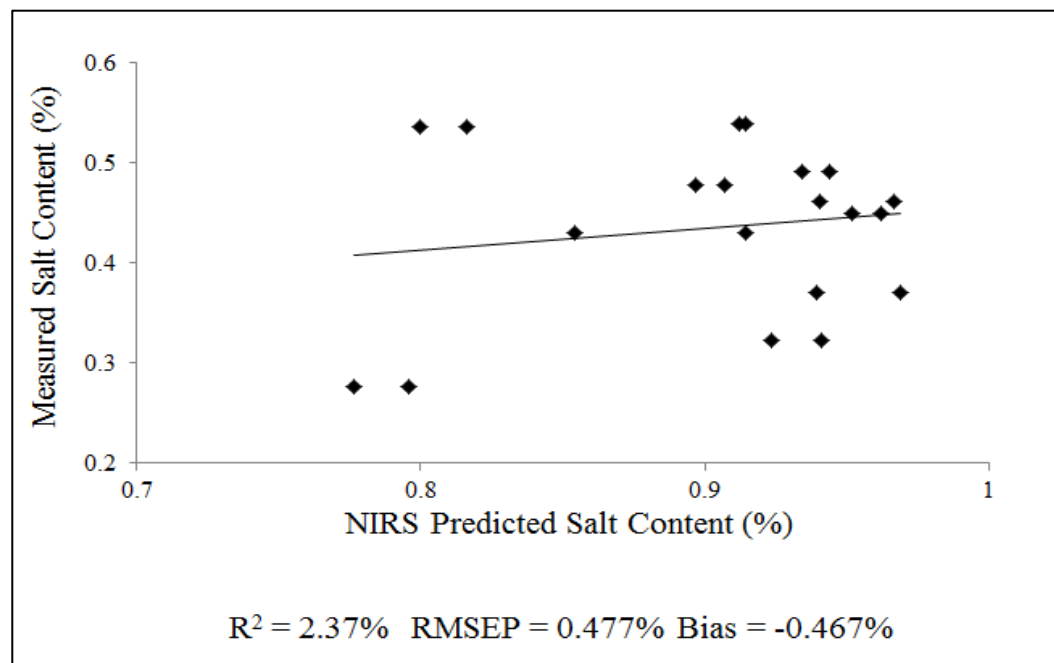
หมายเหตุ อักษรตัวหนา หมายถึง ที่ความยาวคลื่นนั้นมีค่าความเข้มข้นที่คสูงสุด

#### 4.5 ผลการประยุกต์ใช้งาน

จากการทดลองการวัดปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีที่ผ่านการสแกนปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องที่บดแล้วด้วยเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) และเครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ผลที่ได้คือเครื่อง FT-NIR Spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ให้ผลการทำนายที่ดีกว่าเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) โดยได้นำแบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ (with salt adjusted samples) และแบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว (non- salt adjusted samples) มาใช้ในการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown (10 ตัวอย่าง) จากรูปที่ 4.13 แสดงแบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ มี  $R^2 = 7.6 \%$ , RMSEP = 0.652 % และ Bias = -0.626 % สำหรับรูปที่ 4.14 แสดงแบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวมี  $R^2 = 2.37 \%$ , RMSEP = 0.477 % และ Bias = -0.467 % ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้ไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้เนื่องจากมีค่า RMSEP และ Bias ที่สูง อย่างไรก็ตามแบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวให้ผลการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown ที่ดีกว่าชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ โดยมีค่า RMSEP และ Bias ที่ต่ำกว่า



รูปที่ 4.13 แบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ



รูปที่ 4.14 แบบจำลองการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown โดยใช้สเปกตรัมจากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว

## บทที่ 5

# สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาพบว่าข้อมูลของตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือและข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวที่สเปกตรัมสแกนด้วยเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ช่วงเลขคลื่น 12,500-4,000  $\text{cm}^{-1}$  (800-2,500 นาโนเมตร) และเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ช่วงความยาวคลื่น 1,150-2,150 นาโนเมตร พบว่าสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง FT-NIR spectrometer จะให้แบบจำลอง Partial least square regression ที่ทำนายได้ดีกว่าเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer แบบจำลองที่ดีที่สุดเป็นชุดข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว (non-salt adjusted samples) แบบจำลองที่ดีที่สุดนี้ได้ผ่านการจัดการสเปกตรัมด้วยวิธี Vector normalization (SNV) ในช่วง 9403.8-5446.3 และ 4605.4-4242.9  $\text{cm}^{-1}$  มีค่า PLS factor เท่ากับ 7 โดยชุด Calibration มีค่า  $R^2 = 83.88\%$ , RMSEE = 0.0543 % และ RPD = 2.49 ชุด Prediction มีค่า  $R^2 = 82.02\%$  ซึ่งอยู่ระหว่างช่วง 66-81 และ 83-90 % ตามที่ Williams [21] แนะนำไว้คือ ยอมรับได้ สำหรับการประมาณค่าอย่างหยาบๆ และต้องใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย ตามลำดับ, RMSEP = 0.0685 %, Bias = -0.0185 % และ RPD = 2.45 โดย Williams [21] แนะนำว่าค่า RPD ระหว่าง 2.4-3.0 คือ การประมาณค่าอย่างหยาบๆ จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องโดยการประมาณค่าแบบหยาบๆ นอกจากนี้ยังพบว่าองค์ประกอบโปรตีนและไขมันมีอิทธิพลต่อการทำนายปริมาณเกลือของปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องมาก เนื่องจากมีค่า Regression coefficient และค่า X-loading weight ที่สูง จากผลการประยุกต์ใช้แบบจำลองของชุดข้อมูลตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวที่สเปกตรัมได้จากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) ในการทำนายตัวอย่างที่เป็น unknown ให้ผลการทำนายที่ดีกว่าชุดข้อมูลตัวอย่างที่รวมตัวอย่างปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ ก่อนหน้านี้ในปีการศึกษา 2556 ได้มีการวิจัยการวิเคราะห์ปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในซอสมะเขือเทศบรรจุกระป๋องดำเนินการโดยนายพิรวัส รามศิริ นางสาวสกว พงษ์ขวัญและนางสาวสโรชา ศรีกรการ และในปีการศึกษา 2557 ได้มีการวิจัยการวิเคราะห์ปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำมันบรรจุกระป๋อง โดยนางสาวสโรชา ศรีกรการ เมื่อนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกันจะเห็นได้ว่าในน้ำมันให้ผลการทำนายที่ดีที่สุด โดยในชุดข้อมูลของตัวอย่างที่รวมปรับปริมาณเกลือกับตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือ มีค่า  $R^2 = 99.6\%$ , RMSEP = 0.139 % และ Bias = -0.002 % สำหรับข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียวมีค่า  $R^2 = 90.9\%$  RMSEP = 0.097 % และ Bias = -0.024 % ผลที่ตรงลงมาพบในซอสมะเขือเทศ ผลที่ได้สำหรับข้อมูลของตัวอย่างที่รวมปรับปริมาณเกลือกับ

ตัวอย่างไม่ปรับปริมาณเกลือมีค่า  $R^2 = 99.1 \%$ , RMSEP = 0.109 % และ Bias = -0.002 % สำหรับข้อมูลของตัวอย่างที่ไม่ปรับปริมาณเกลือเพียงอย่างเดียว มีค่า  $R^2 = 85.0 \%$ , RMSEP = 0.046 % และ Bias = -0.002 % และสุดท้ายจะเป็นในน้ำเกลือ ผลที่ได้ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น ซึ่งการที่ในน้ำมันให้ผลการทำนายที่ดีกว่าในซอสมะเขือเทศและในน้ำเกลือ อาจจะเป็นเพราะในน้ำมันมีปริมาณน้ำที่น้อยกว่าในซอสมะเขือเทศและในน้ำเกลือ จึงอาจทำให้มีสมรรถนะดีที่สุด โดยปริมาณเกลือที่เปลี่ยนแปลงไปอาจทำให้แถบการดูดซับคลื่นที่มีผลต่อการทำนายเกลือเปลี่ยนแปลงตาม

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาที่ได้อธิบายในการศึกษาครั้งนี้พบว่าแบบจำลองที่ได้จากเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) มีค่า  $R^2$  ที่สูงกว่า 80 % ซึ่ง Williams ได้อธิบายไว้ว่า  $R^2$  ที่อยู่ระหว่างช่วง 66-81 และ 83-90 % คือ ยอมรับได้ สำหรับการประมาณค่าอย่างหยาบๆ และต้องใช้ด้วยความระมัดระวังในการประยุกต์ใช้ส่วนใหญ่ รวมถึงการวิจัย ตามลำดับ, ค่า RPD ที่ได้อยู่ระหว่างช่วง 2.4-3.0 ซึ่ง Williams แนะนำว่าค่า RPD ในช่วงนี้คือการประมาณค่าอย่างหยาบๆ และมีค่า RMSEP ที่ต่ำ ซึ่งผลโดยรวมของเครื่อง FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ ถ้าหากมีการเพิ่มตัวอย่างให้มีความแปรปรวนของข้อมูลเพิ่มขึ้นอาจจะนำไปสู่การพัฒนาของแบบจำลองให้มีสมรรถนะที่ดีขึ้นได้ สำหรับเครื่อง Long wavelength diode array spectrometer (MicroNIR, JDSU, USA) ผลที่ได้คือได้ค่า  $R^2$  ที่ไม่มาก (60-70 % ) ซึ่งไม่ควรนำไปประยุกต์ใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมโรงงานอุตสาหกรรม. 2555. **อุตสาหกรรมปลากระป๋อง**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 1 พฤศจิกายน 2557] เข้าถึงได้จาก : <http://www.diw.go.th/hawk/default.php>
- [2] กรมประมงประมวลข้อมูลจากกรมศุลกากร. 2555. **กลุ่มวิเคราะห์การค้าสินค้าประมงระหว่างประเทศ (2555) กองประมงต่างประเทศ**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 1 พฤศจิกายน 2557] เข้าถึงได้จาก : <http://www.fisheries.go.th/foreign/images/pdf/v06254.pdf>
- [3] AOAC (2006) AOAC official in canned Vegetables Method III (Potentiometric Method). Official methods of analysis of AOAC International.
- [4] เมธี ดีพร้อมมิตร, วิภาศิริ เลิศศรี และวรงค์ สุขชัยบุญศิริ. 2554. “การใช้เทคโนโลยีเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีช่วงคลื่นสั้นในการตรวจสอบหาปริมาณเนื้อเยื่อแห้งและปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยาอาหาร.” *ปริญญาานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง*.
- [5] ปานมนัส ศิริสมบุรณ์. 2558. **เทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสำหรับผลผลิตทางการเกษตรและอาหาร**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <http://www.nirsresearch.com>.
- [6] Collell, C., Gou, P., Arnau, J., and Comaposada, J. 2011. “Non-Destructive Estimation of Moisture, Water Activity and NaCl at Ham Surface During Resting and Drying using NIR spectroscopy.” *Food Chemistry*. 129 : 601–607.
- [7] Lu, C., and Han, D. 2005. “The Component Analysis of Bottled Red Sufu Products using Near Infrared Spectroscopy.” *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 13 : 139-145.
- [8] Pi, F., Shinzawa, H., Ozaki, Y., and Han, D. 2009. “Non-Destructive Determination of Components in Processed Cheese Slice Wrapped with a Polyethylene Film using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics.” *International Dairy Journal*. 19 : 624–629.
- [9] Lin, J., and Brown, C.W. 1992. “Near-IR Spectroscopic Determination of NaCl in Aqueous Solution”. *Applied Spectroscopy*. 46 : 1809-1815.
- [10] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. 2558. **ปลากระป๋อง**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 13 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <https://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/3097/>  
ปลากระป๋อง

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [11] ศูนย์สารนิเทศทางอาหารสถาบันค้นคว้าและวิจัยอาหารและข้อมูล อสมท. 2558. **คุณประโยชน์ของปลากระป๋อง**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 16 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <https://www.thaidiabetes.com/บทความ-showdetail-22921-53059-คุณประโยชน์ของปลากระป๋อง.html>
- [12] พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. 2558. **เกลือ**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 13 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <https://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/1464/salt-เกลือ>
- [13] Atikom Kongmuak. 2558. **โทษของเกลือ**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <http://sukkhaphab.blogspot.com/2012/08/Salt-and-Kidneys.html>
- [14] ธนาคารแห่งประเทศไทย. 2558. **ตลาดการเงิน**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 21 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : [https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/Southern/BLP\\_Report50/BLP\\_Q156.pdf](https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/Southern/BLP_Report50/BLP_Q156.pdf)
- [15] ธนาคารแห่งประเทศไทย. 2558. **ตลาดการเงิน**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 21 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : [https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/Southern/BLP\\_Report50/BLP\\_Q158.pdf](https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/Southern/BLP_Report50/BLP_Q158.pdf)
- [16] บมจ. ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์. 2558. **ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 16 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <http://www.thaiuniongroup.com/th/product/sardine-and-mackerel.ashx>
- [17] บมจ. ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์. 2558. **ไทยยูเนียน โพรเซ่น โปรดักส์**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม 2558] เข้าถึงได้จาก : <http://www.thaiuniongroup.com/th/foodsafety.ashx>
- [18] ชงชัย สุวรรณสิขณน์ และปิติพร ฤทธิเรืองเดช. 2545. **เทคโนโลยีอินฟราเรดย่านใกล้ในอุตสาหกรรมเกษตร**. ม.ป.ท.
- [19] Kasemsamran, S. 2005. **Nondestructive Quantitative Analysis of biomedical Samples by Near Infrared Spectroscopy with Chemometrics and Development of novel Chemometric Methods for quantitative Analysis**. Ph. D. Thesis, Kwansai Gakuin University, Japan.

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [20] ชงชัย สุวรรณลิขณณ์. 2545. “การวิเคราะห์สเปกตรัม NIR ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ Data Analysis of NIR Spectra: Qualitative and Quantitative Analysis.” การอบรมเชิงปฏิบัติการเรื่อง การควบคุมคุณภาพสินค้าด้วยเทคนิค Near Infrared Spectroscopy เพื่อการแข่งขันในเวทีการค้าโลก. หน้า 116-119.
- [21] Williams, P. 2007. **Near-infrared Technology-Getting the best out of light.** Edition 5.0. A short course in the practical implementation of near-infrared spectroscopy for the user. Nanaimo : PDK Grain (Canada).
- [22] Jörg-Peter Conzen. 2006. **Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry.** Bruker Optik GmbH.
- [23] เจษฎา โพธิ์สม. 2556. “การพัฒนาเทคนิคการวัดสมบัติเชิงความร้อน ความชื้น ปริมาณน้ำมันและค่าความร้อนของชีวมวลโดยวิธีไม่ทำลายด้วยเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีกรณีศึกษาเนื้อในเมล็ดสับดำ.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเกษตร สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [24] Sirisomboon, P., Pornchaloempong, P., Ramsiri, P., Pongkuan, S., and Srikornkarn, S. 2014. “Evaluation of the salt content of canned sardines in tomato ketchup by diffuse reflection near infrared spectroscopy.” **Journal of Near Infrared Spectroscopy.** 22 : 329-336.
- [25] วารุณี ธนะแพสย์. 2550. “สถานการณ์และการใช้ประโยชน์ด้วยเทคนิค NIR ในประเทศไทย: แนวโน้มงานวิจัยในด้านเทคนิค NIR ในความต้องการของอุตสาหกรรมและมาตรฐานคุณภาพของสินค้า” โครงการสัมมนาวิชาการ การควบคุมมาตรฐานคุณภาพของสินค้าทางการเกษตร และอุตสาหกรรมโดยวิธีไม่ทำลาย เพื่อการแข่งขันบนเวทีการค้าโลก, หน้า 21-31.
- [26] Prevolnik, M., Škrlep, M., Janeš, L., Velikonja-Bolta, Š., Škorjanc, D., and Čandek-Potokar M. 2011. “Accuracy of near infrared spectroscopy for prediction of chemical composition, salt content and free amino acids in dry-cured ham.” **Meat Science.** 88 : 299-304.
- [27] Lin, M., Cavinato, A.G., Huang, Y., and Rasco, B.A. 2003. “Predicting sodium chloride content in commercial king (*Oncorhynchus tshawytscha*) and chum (*O. keta*) hot smoked salmon fillet portions by short-wavelength near-infrared (SW-NIR) spectroscopy.” **Food Research International.** 36 : 761-766.

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [28] รณฤทธิ์ ฤทธิธรรณ, ศุทธหทัย โภชนากรรม, ทรงยศ เหลืองวิชชเจริญ และสุริพร ณรงค์วงศ์วัฒนา. 2554. “การวิเคราะห์หาปริมาณเกลือในปลาทูน่าด้วยเทคนิค Near Infrared (NIR) Spectroscopy.” **วารสารวิทยาศาสตร์เกษตร**. 42 : 749-752.
- [29] Goula, A.M., and Adamopoulos, K.G., 2003. “Estimating the Composition of Tomato Juice Products by Near Infrared Spectroscopy.” **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. 11 : 123-136.
- [30] Daigger. 2558. **Homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany)**. [Online]. [อ้างถึงเมื่อวันที่ 20 สิงหาคม 2557] เข้าถึงได้จาก : <http://www.daigger.com/store/ika-digital-ultra-turrax-t-25-homogenizer164291/20020>
- [31] Dardenne, P. 2558. **Some considerations about NIR spectroscopy: Closing speech at NIR-2009**. [Online]. Available : <https://www.impublications.com/content/some-considerations-about-nir-spectroscopy>.
- [32] Osborne, B.G., and Fearn, T. 1986. **Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis**. United Kingdom : Longman Science and Technical.
- [33] Workman, J., and Weyer, L.J. 2007. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. USA : Taylor and Francis Group.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลปริมาณเกลือจากการทดลองด้วยวิธีดั้งเดิม

ตารางที่ ก1 ข้อมูลดิบของปริมาณเกลือในปลาซาร์ดีนในน้ำเกลือบรรจุกระป๋องวัดด้วยวิธีดั้งเดิมโดย  
เครื่อง Auto titrator (T50, Metler Toledo, USA)

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
1-1.1	0.5511	0.753	0.787	0.782	0.002
1-1.2	0.5980	0.800	0.771		
1-1.3	0.6635	0.908	0.789		
1-2.1	0.6923	0.812	0.676	0.488	0.006
1-2.2	0.6690	0.792	0.682		
1-2.3	0.6672	0.124	0.107		
1-3.1	0.6033	0.725	0.693	0.829	0.022
1-3.2	0.5007	0.788	0.908		
1-3.3	0.5597	0.861	0.886		
1-4.1	0.6161	1.034	0.967	0.920	0.010
1-4.2	0.5650	0.874	0.892		
1-4.3	0.6032	0.944	0.902		
1-5.1	0.5011	0.627	0.722	0.542	0.035
1-5.2	0.5713	0.215	0.217		
1-5.3	0.5733	0.684	0.687		
1-6.1	0.5193	0.637	0.707	0.694	0.005
1-6.2	0.5628	0.686	0.702		
1-6.3	0.5631	0.658	0.674		
1-7.1	0.5575	0.789	0.816	0.791	0.014
1-7.2	0.6905	0.940	0.785		
1-7.3	0.5712	0.764	0.771		
1-8.1	0.7210	0.667	0.533	0.556	0.008
1-8.2	0.6300	0.574	0.525		
1-8.3	0.6915	0.733	0.611		
1-9.1	0.5871	0.131	0.129	0.515	0.033
1-9.2	0.5641	0.709	0.725		
1-9.3	0.7200	0.865	0.692		
1-10.1	0.5757	0.356	0.356	0.344	0.062
1-10.2	0.5558	0.249	0.258		
1-10.3	0.6108	0.443	0.418		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
1-11.1	0.6958	0.732	0.606	0.618	0.027
1-11.2	0.5278	0.614	0.670		
1-11.3	0.5333	0.536	0.579		
1-12.1	0.6435	0.691	0.619	0.626	0.004
1-12.2	0.5790	0.618	0.615		
1-12.3	0.5717	0.639	0.644		
1-13.1	0.6557	0.792	0.702	0.679	0.005
1-13.2	0.6520	0.789	0.697		
1-13.3	0.6308	0.701	0.640		
1-14.1	0.6430	0.711	0.637	0.608	0.005
1-14.2	0.6361	0.653	0.592		
1-14.3	0.5048	0.523	0.597		
1-15.1	0.7359	0.782	0.613	0.606	0.008
1-15.2	0.5423	0.584	0.621		
1-15.3	0.5687	0.578	0.585		
1-16.1	0.6150	0.708	0.664	0.538	0.042
1-16.2	0.6093	0.349	0.330		
1-16.3	0.5551	0.599	0.622		
1-17.1	0.5937	0.447	0.434	0.464	0.087
1-17.2	0.9166	0.973	0.612		
1-17.3	0.5009	0.301	0.347		
1-18.1	0.7930	1.275	0.927	0.918	0.005
1-18.2	0.7034	1.119	0.917		
1-18.3	0.8360	1.323	0.912		
1-19.1	0.7459	0.971	0.751	0.727	0.018
1-19.2	0.6118	0.742	0.699		
1-19.3	0.6755	0.834	0.733		
1-20.1	0.7189	0.833	0.668	0.691	0.020
1-20.2	0.6894	0.853	0.713		
1-20.3	0.6154	0.779	0.693		
1-21.1	0.8813	0.655	0.429	0.523	0.063
1-21.2	0.6019	0.382	0.366		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
1-21.3	0.5532	0.744	0.775		
1-22.1	0.6059	0.840	0.799	0.624	0.009
1-22.2	0.5091	0.697	0.790		
1-22.3	0.5723	0.282	0.284		
1-23.1	0.8185	1.117	0.786	0.786	0.017
1-23.2	0.8256	1.101	0.769		
1-23.3	0.6893	0.960	0.803		
1-24.1	0.5693	0.971	0.983	0.682	0.012
1-24.2	0.6700	0.107	0.092		
1-24.3	0.5641	0.950	0.971		
1-25.1	0.5736	0.640	0.643	0.658	0.009
1-25.2	0.6115	0.720	0.679		
1-25.3	0.5867	0.663	0.652		
1-26.1	0.5071	0.830	0.944	0.748	0.051
1-26.2	0.5925	1.023	0.995		
1-26.3	0.5054	0.267	0.305		
1-27.1	0.6252	0.641	0.591	0.653	0.029
1-27.2	0.5077	0.659	0.748		
1-27.3	0.6488	0.698	0.620		
1-28.1	0.6806	1.059	0.897	0.856	0.005
1-28.2	0.5478	0.797	0.838		
1-28.3	0.6255	0.903	0.833		
1-29.1	0.6327	0.348	0.313	0.514	0.026
1-29.2	0.5803	0.605	0.601		
1-29.3	0.8627	0.939	0.627		
1-30.1	0.5469	0.726	0.765	0.738	0.024
1-30.2	0.5921	0.732	0.713		
1-30.3	0.5155	0.659	0.737		
1-31.1	0.7036	0.942	0.772	0.795	0.011
1-31.2	0.5348	0.743	0.801		
1-31.3	0.5823	0.820	0.812		
1-32.1	0.6370	0.616	0.558	0.663	0.004

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
1-32.2	0.5339	0.665	0.718		
1-32.3	0.5552	0.688	0.714		
1-33.1	0.5411	1.836	1.955		
1-33.2	0.5109	1.739	1.962	1.952	0.007
1-33.3	0.5350	1.798	1.938		
1-34.1	0.5311	2.929	3.179		
1-34.2	0.5694	3.155	3.194	3.177	0.015
1-34.3	0.5279	2.892	3.158		
1-35.1	0.5096	3.811	4.311		
1-35.2	0.5828	4.345	4.298	4.603	0.013
1-35.3	0.6294	4.776	5.201		
1-36.1	0.5716	5.061	5.104		
1-36.2	0.6189	5.519	5.140	5.094	0.036
1-36.3	0.6139	5.366	5.039		
1-37.1	0.6145	6.490	6.088		
1-37.2	0.5728	6.134	6.173	6.148	0.011
1-37.3	0.5735	6.152	6.184		
2-1.1	0.5302	0.769	0.845		
2-1.2	0.5436	0.793	0.850	0.850	0.005
2-1.3	0.5815	0.854	0.855		
2-2.1	0.5849	0.772	0.769		
2-2.2	0.5119	0.682	0.776	0.773	0.001
2-2.3	0.5791	0.770	0.775		
2-3.1	0.5626	0.647	0.670		
2-3.2	0.6003	0.691	0.670	0.673	0
2-3.3	0.5988	0.699	0.680		
2-4.1	0.7069	0.988	0.814		
2-4.2	0.5716	0.803	0.819	0.818	0.003
2-4.3	0.7306	1.031	0.822		
2-5.1	0.5818	0.875	0.876		
2-5.2	0.7527	1.143	0.885	0.882	0.001
2-5.3	0.6919	1.052	0.886		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
2-6.1	0.7207	0.953	0.770	0.781	0.001
2-6.2	0.5052	0.682	0.787		
2-6.3	0.5947	0.802	0.786		
2-7.1	0.6220	1.031	0.965	0.976	0.002
2-7.2	0.5947	1.001	0.981		
2-7.3	0.5822	0.983	0.983		
2-8.1	0.6484	1.006	0.904	0.906	0.004
2-8.2	0.6713	1.037	0.900		
2-8.3	0.5626	0.883	0.914		
2-9.1	0.9045	1.110	0.715	0.716	0.001
2-9.2	0.5403	0.664	0.716		
2-9.3	0.5524	0.682	0.719		
2-10.1	0.5633	0.661	0.684	0.689	0.005
2-10.2	0.5794	0.685	0.689		
2-10.3	0.5373	0.641	0.695		
2-11.1	0.5268	0.711	0.787	0.791	0.002
2-11.2	0.6077	0.829	0.795		
2-11.3	0.5450	0.741	0.793		
2-12.1	0.5254	0.778	0.862	0.868	0.002
2-12.2	0.5595	0.835	0.870		
2-12.3	0.5404	0.808	0.872		
2-13.1	0.6529	0.928	0.828	0.830	0.003
2-13.2	0.7487	1.060	0.825		
2-13.3	0.5999	0.861	0.836		
2-14.1	0.5638	0.797	0.823	0.825	0.001
2-14.2	0.6510	0.920	0.824		
2-14.3	0.5501	0.782	0.828		
2-15.1	0.5376	0.668	0.724	0.733	0.004
2-15.2	0.5546	0.700	0.736		
2-15.3	0.5373	0.682	0.740		
2-16.1	0.5080	0.712	0.816	0.808	0.007
2-16.2	0.5269	0.731	0.808		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
2-16.3	0.5470	0.752	0.801		
2-17.1	0.5835	0.507	0.506	0.504	0.002
2-17.2	0.5018	0.432	0.502		
2-17.3	0.6097	0.527	0.504		
2-18.1	0.6866	0.995	0.844	0.851	0.008
2-18.2	0.5577	0.814	0.850		
2-18.3	0.6551	0.965	0.858		
2-19.1	0.5058	0.718	0.827	0.825	0.003
2-19.2	0.5415	0.772	0.830		
2-19.3	0.5276	0.740	0.818		
2-20.1	0.7085	0.984	0.809	0.806	0.002
2-20.2	0.6156	0.847	0.801		
2-20.3	0.5090	0.705	0.807		
2-21.1	0.5633	0.807	0.835	0.833	0
2-21.2	0.6240	0.891	0.832		
2-21.3	0.5603	0.800	0.832		
2-22.1	0.5559	0.840	0.880	0.878	0.001
2-22.2	0.5049	0.757	0.874		
2-22.3	0.5194	0.784	0.879		
2-23.1	0.6194	0.817	0.768	0.769	0.001
2-23.2	0.5762	0.759	0.767		
2-23.3	0.5136	0.681	0.772		
2-24.1	0.5088	0.752	0.861	0.854	0.006
2-24.2	0.5947	0.870	0.853		
2-24.3	0.5656	0.822	0.847		
2-25.1	0.5134	0.540	0.613	0.618	0.003
2-25.2	0.5726	0.620	0.631		
2-25.3	0.5914	0.619	0.610		
2-26.1	0.5305	1.618	1.777	1.856	0.064
2-26.2	0.5809	1.922	1.928		
2-26.3	0.5503	1.760	1.864		
2-27.1	0.5366	2.896	3.145	3.154	0.009

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
2-27.2	0.5726	3.108	3.163		
2-27.3	0.5982	3.238	3.154		
2-28.1	0.7819	5.445	4.057		
2-28.2	0.6488	4.491	4.033	4.051	0.005
2-28.3	0.5274	3.677	4.062		
2-29.1	0.5388	4.764	5.152		
2-29.2	0.6015	5.308	5.141	5.160	0.011
2-29.3	0.5897	5.250	5.187		
2-30.1	0.5688	6.204	6.355		
2-30.2	0.5625	6.171	6.392	6.376	0.010
2-30.3	0.5751	6.300	6.382		
3-1.1	0.5182	0.488	0.549		
3-1.2	0.5163	0.478	0.539	0.543	0.003
3-1.3	0.6264	0.583	0.542		
3-2.1	0.2736	0.776	0.789		
3-2.2	0.5107	0.703	0.802	0.786	0.013
3-2.3	0.5755	0.757	0.767		
3-3.1	0.5143	0.594	0.673		
3-3.2	0.6127	0.714	0.679	0.678	0.002
3-3.3	0.5798	0.677	0.681		
3-4.1	0.5009	0.609	0.709		
3-4.2	0.5082	0.614	0.704	0.702	0.005
3-4.3	0.5767	0.686	0.693		
3-5.1	0.7270	0.725	0.581		
3-5.2	0.5700	0.559	0.572	0.569	0.009
3-5.3	0.5880	0.560	0.555		
3-6.1	0.5009	0.736	0.857		
3-6.2	0.5168	0.761	0.858	0.855	0.001
3-6.3	0.5465	0.799	0.851		
3-7.1	0.5333	0.466	0.509		
3-7.2	0.6061	0.524	0.504	0.507	0.001
3-7.3	0.5914	0.516	0.508		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาณสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
3-8.1	0.5723	0.589	0.600	0.602	0.005
3-8.2	0.6001	0.630	0.612		
3-8.3	0.5242	0.535	0.595		
3-9.1	0.7330	0.996	0.792	0.792	0.003
3-9.2	0.5615	0.766	0.795		
3-9.3	0.6164	0.833	0.788		
3-10.1	0.5557	0.766	0.803	0.804	0
3-10.2	0.5294	0.731	0.805		
3-10.3	0.5338	0.737	0.805		
3-11.1	0.6010	0.469	0.455	0.464	0.002
3-11.2	0.6071	0.487	0.467		
3-11.3	0.5406	0.435	0.469		
3-12.1	0.5932	0.631	0.620	0.619	0.003
3-12.2	0.6282	0.663	0.615		
3-12.3	0.5256	0.562	0.623		
3-13.1	0.6410	0.780	0.709	0.713	0.003
3-13.2	0.5199	0.636	0.712		
3-13.3	0.6111	0.754	0.719		
3-14.1	0.5276	0.553	0.611	0.618	0.006
3-14.2	0.5713	0.613	0.625		
3-14.3	0.6166	0.655	0.619		
3-15.1	0.6045	0.608	0.586	0.589	0.003
3-15.2	0.5818	0.592	0.593		
3-15.3	0.5710	0.577	0.589		
3-16.1	0.5263	0.652	0.723	0.732	0.003
3-16.2	0.6652	0.839	0.735		
3-16.3	0.5487	0.695	0.738		
3-17.1	0.5826	0.946	0.946	0.951	0.001
3-17.2	0.6428	1.045	0.947		
3-17.3	0.5040	0.832	0.961		
3-18.1	0.6240	0.620	0.579	0.582	0.002
3-18.2	0.5610	0.565	0.587		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
3-18.3	0.5122	0.511	0.581		
3-19.1	0.6044	1.018	0.981	0.996	0.009
3-19.2	0.5591	0.950	0.990		
3-19.3	0.5210	0.908	1.016		
3-20.1	0.7417	0.833	0.654	0.648	0
3-20.2	0.5844	0.656	0.654		
3-20.3	0.6119	0.680	0.648		
3-21.1	0.5936	0.600	0.588	0.651	0.047
3-21.2	0.6316	0.766	0.706		
3-21.3	0.5518	0.624	0.659		
3-22.1	0.5348	0.675	0.736	0.738	0.002
3-22.2	0.6078	0.772	0.740		
3-22.3	0.6291	0.796	0.738		
3-23.1	0.5252	0.703	0.780	0.786	0.004
3-23.2	0.5418	0.735	0.791		
3-23.3	0.6309	0.852	0.787		
3-24.1	0.5270	0.382	0.422	0.42	0
3-24.2	0.5958	0.431	0.422		
3-24.3	0.5028	0.358	0.415		
3-25.1	0.6251	0.903	0.841	0.839	0.003
3-25.2	0.6645	0.962	0.844		
3-25.3	0.7512	1.073	0.832		
3-26.1	0.5087	0.555	0.636	0.636	0.003
3-26.2	0.5408	0.593	0.639		
3-26.3	0.6593	0.715	0.632		
3-27.1	0.5583	0.913	0.953	0.956	0.003
3-27.2	0.6853	1.117	0.950		
3-27.3	0.6746	1.117	0.965		
3-28.1	0.5546	0.888	0.933	0.935	0.002
3-28.2	0.5677	0.907	0.931		
3-28.3	0.5407	0.874	0.942		
3-29.1	0.5136	1.716	1.946	1.606	0.002

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
3-29.2	0.5219	1.723	1.923		
3-29.3	0.5362	1.793	1.948		
3-30.1	0.5163	2.407	2.717		
3-30.2	0.5786	2.707	2.726	2.729	0.009
3-30.3	0.5398	2.543	2.745		
3-31.1	0.5757	4.130	4.179		
3-31.2	0.5472	3.866	4.117	4.176	0.054
3-31.3	0.6100	4.360	4.233		
3-32.1	0.5904	5.268	5.199		
3-32.2	0.5890	5.002	5.187	5.209	0.012
3-32.3	0.6001	5.398	5.241		
3-33.1	0.5450	5.790	6.190		
3-33.2	0.6155	6.536	6.187	6.186	0.003
3-33.3	0.5511	5.898	6.180		
4-1.1	0.6857	0.645	0.548		
4-1.2	0.5372	0.507	0.550	0.548	0.001
4-1.3	0.5569	0.561	0.547		
4-2.1	0.5930	0.650	0.634		
4-2.2	0.6081	0.669	0.641	0.638	0.002
4-2.3	0.5980	0.658	0.639		
4-3.1	0.6433	0.870	0.788		
4-3.2	0.5245	0.706	0.785	0.786	0.001
4-3.3	0.5920	0.751	0.786		
4-4.1	0.7677	1.081	0.821		
4-4.2	0.5612	0.787	0.817	0.819	0.002
4-4.3	0.6002	0.915	0.819		
4-5.1	0.5614	0.679	0.705		
4-5.2	0.5063	0.606	0.698	0.701	0.003
4-5.3	0.5419	0.645	0.701		
4-6.1	0.5563	0.660	0.689		
4-6.2	0.6796	0.834	0.715	0.700	0.006
4-6.3	0.5604	0.669	0.695		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
4-7.1	0.5547	0.770	0.809	0.810	0.001
4-7.2	0.5426	0.756	0.812		
4-7.3	0.5512	0.762	0.810		
4-8.1	0.6837	1.099	0.936	0.929	0.006
4-8.2	0.5816	0.920	0.922		
4-8.3	0.6251	0.981	0.928		
4-9.1	0.5865	0.739	0.734	0.737	0.003
4-9.2	0.6522	0.830	0.741		
4-9.3	0.6102	0.753	0.737		
4-10.1	0.5182	0.460	0.517	0.514	0.008
4-10.2	0.5164	0.445	0.502		
4-10.3	0.5196	0.472	0.525		
4-11.1	0.5050	0.570	0.657	0.652	0.004
4-11.2	0.5654	0.628	0.647		
4-11.3	0.5312	0.593	0.651		
4-12.1	0.6673	0.837	0.731	0.738	0.004
4-12.2	0.6686	0.854	0.744		
4-12.3	0.6701	0.890	0.740		
4-13.1	0.7018	1.083	0.899	0.893	0.003
4-13.2	0.6504	0.655	0.889		
4-13.3	0.6559	0.673	0.892		
4-14.1	0.5782	0.661	0.666	0.740	0.001
4-14.2	0.5394	0.616	0.665		
4-14.3	0.6558	0.673	0.888		
4-15.1	0.5752	0.803	0.813	0.789	0
4-15.2	0.5391	0.752	0.813		
4-15.3	0.6700	0.890	0.740		
4-16.1	0.5462	0.548	0.584	0.747	0.025
4-16.2	0.5636	1.013	1.048		
4-16.3	0.5380	0.606	0.609		
4-17.1	0.5473	0.581	0.618	0.633	0.007
4-17.2	0.5769	0.619	0.625		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาณสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
4-17.3	0.7033	0.792	0.657		
4-18.1	0.5914	0.792	0.780	0.780	0.000
4-18.2	0.5111	0.683	0.779		
4-18.3	0.5530	0.763	0.780		
4-19.1	0.7033	0.793	0.657	0.681	0.001
4-19.2	0.6593	0.742	0.656		
4-19.3	0.6673	0.837	0.731		
4-20.1	0.5946	0.460	0.451	0.452	0.001
4-20.2	0.5461	0.422	0.450		
4-20.3	0.5394	0.616	0.455		
4-21.1	0.6432	0.709	0.642	0.647	0.002
4-21.2	0.5285	0.587	0.648		
4-21.3	0.7030	0.790	0.650		
4-22.1	0.7388	1.059	0.835	0.837	0.002
4-22.2	0.5761	0.829	0.839		
4-22.3	0.5946	0.458	0.837		
4-23.1	0.6086	0.642	0.615	0.626	0.002
4-23.2	0.7770	0.842	0.631		
4-23.3	0.7800	1.133	0.633		
4-24.1	0.9399	1.167	0.724	0.725	0
4-24.2	0.5468	0.680	0.724		
4-24.3	0.5600	0.557	0.727		
4-25.1	0.6129	0.605	0.575	0.575	0.002
4-25.2	0.5568	0.552	0.578		
4-25.3	0.5832	0.674	0.573		
4-26.1	0.6409	0.774	0.704	0.710	0.000
4-26.2	0.6084	0.735	0.704		
4-26.3	0.6363	0.767	0.721		
4-27.1	0.7898	1.131	0.834	0.765	0.045
4-27.2	0.5832	0.674	0.673		
4-27.3	0.6323	0.955	0.789		
4-28.1	0.5069	0.729	0.838	0.841	0.002

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
4-28.2	0.5426	0.786	0.844		
4-28.3	0.5333	0.757	0.842		
4-29.1	0.5789	0.981	0.988		
4-29.2	0.5471	0.927	0.987	0.987	0
4-29.3	0.5398	0.930	0.987		
4-30.1	0.5873	0.696	0.690		
4-30.2	0.5034	0.606	0.701	0.696	0.003
4-30.3	0.5433	0.656	0.698		
4-31.1	0.5365	1.815	1.971		
4-31.2	0.6452	2.201	1.987	1.977	0.003
4-31.3	0.6021	2.001	1.974		
4-32.1	0.5126	2.645	3.007		
4-32.2	0.7761	4.032	3.027	3.017	0.010
4-32.3	0.6560	3.334	3.017		
4-33.1	0.8649	9.229	6.217		
4-33.2	0.6767	7.252	6.244	6.230	0.013
4-33.3	0.7700	8.233	6.230		
4-34.1	0.6167	5.467	5.165		
4-34.2	0.5075	4.520	5.189	5.175	0.007
4-34.3	0.5780	4.980	5.172		
4-35.1	0.7842	5.625	4.179		
4-35.2	0.9104	6.459	4.134	4.157	0.020
4-35.3	0.8650	6.132	4.159		
5-1.1	0.5977	0.828	0.807		
5-1.2	0.5344	0.862	0.940	0.865	0.042
5-1.3	0.5501	0.857	0.849		
5-2.1	0.5438	0.624	0.659		
5-2.2	0.5513	0.624	0.660	0.660	0
5-2.3	0.5507	0.624	0.660		
5-3.1	0.5420	0.728	0.783		
5-3.2	0.5117	0.688	0.783	0.783	0
5-3.3	0.5354	0.694	0.782		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
5-4.1	0.6030	1.045	1.010	1.012	0.001
5-4.2	0.5345	0.929	1.013		
5-4.3	0.5709	0.997	1.012		
5-5.1	0.6177	0.833	0.786	0.785	0.001
5-5.2	0.5167	0.695	0.783		
5-5.3	0.5545	0.774	0.785		
5-6.1	0.5377	1.047	1.134	1.140	0.003
5-6.2	0.5754	1.134	1.148		
5-6.3	0.5550	1.095	1.137		
5-7.1	0.5632	1.005	1.040	1.040	0
5-7.2	0.5078	0.907	1.041		
5-7.3	0.5372	0.982	1.040		
5-8.1	0.5023	0.688	0.798	0.801	0.002
5-8.2	0.5704	0.786	0.803		
5-8.3	0.5347	0.719	0.801		
5-9.1	0.5561	0.643	0.674	0.674	0
5-9.2	0.6286	0.729	0.675		
5-9.3	0.5711	0.698	0.674		
5-10.1	0.5927	0.911	0.895	0.887	0.008
5-10.2	0.5802	0.875	0.879		
5-10.3	0.5915	0.898	0.887		
5-11.1	0.5950	0.824	0.807	0.802	0.002
5-11.2	0.6014	0.820	0.795		
5-11.3	0.5982	0.857	0.805		
5-12.1	0.6380	1.023	0.934	0.934	0
5-12.2	0.5285	0.847	0.934		
5-12.3	0.5567	0.949	0.934		
5-13.1	0.6028	0.749	0.724	0.730	0.005
5-13.2	0.5651	0.707	0.729		
5-13.3	0.5810	0.732	0.737		
5-14.1	0.6483	1.214	1.091	1.074	0.018
5-14.2	0.5026	0.956	1.109		

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
5-14.3	0.5586	0.983	1.023		
5-15.1	0.5412	0.734	0.791	0.804	0.002
5-15.2	0.5381	0.749	0.811		
5-15.3	0.5787	0.765	0.809		
5-16.1	0.6080	0.836	0.801	0.809	0.008
5-16.2	0.5883	0.825	0.817		
5-16.3	0.7233	0.859	0.809		
5-17.1	0.6306	1.168	1.079	1.050	0.003
5-17.2	0.6402	1.188	1.082		
5-17.3	0.5863	0.998	0.988		
5-18.1	0.5089	0.609	0.698	0.726	0.026
5-18.2	0.5534	0.687	0.724		
5-18.3	0.5972	0.712	0.757		
5-19.1	0.5602	0.630	0.655	0.687	0.003
5-19.2	0.5681	0.686	0.704		
5-19.3	0.5711	0.673	0.701		
5-20.1	0.7591	1.307	1.003	1.006	0.002
5-20.2	0.8417	1.461	1.011		
5-20.3	0.5130	1.301	1.005		
5-21.1	0.5595	0.727	0.748	0.729	0.003
5-21.2	0.5792	0.723	0.718		
5-21.3	0.5506	0.726	0.721		
5-22.1	0.5295	0.728	0.791	0.804	0.004
5-22.2	0.5169	0.730	0.813		
5-22.3	0.5115	0.730	0.809		
5-23.1	0.5511	0.679	0.710	0.713	0.002
5-23.2	0.5480	0.681	0.716		
5-23.3	0.5502	0.680	0.712		
5-24.1	0.5477	0.641	0.681	0.725	0.038
5-24.2	0.5950	0.802	0.776		
5-24.3	0.5546	772.000	0.719		
5-25.1	0.5811	0.765	0.757	0.773	0.013

ตัวอย่างที่	น้ำหนัก ที่ชั่ง (g)	ปริมาตรสาร ที่ใช้ (mL)	ปริมาณเกลือ (%)	ค่าเฉลี่ยปริมาณ เกลือ (%)	ค่า Repeatability
5-25.2	0.6877	0.941	0.788		
5-25.3	0.6215	0.832	0.775		
5-26.1	0.6430	0.706	0.632	0.662	0.017
5-26.2	0.5194	0.637	0.706		
5-26.3	0.5561	0.662	0.649		
5-27.1	0.6611	0.940	0.818	0.802	0.008
5-27.2	0.5446	0.761	0.790		
5-27.3	0.5792	0.819	0.798		
5-28.1	0.5223	0.643	0.693	0.811	0.075
5-28.2	0.6061	0.955	0.907		
5-28.3	0.5541	0.810	0.832		
5-29.1	0.7516	1.278	0.979	0.966	0.005
5-29.2	0.6083	0.999	0.946		
5-29.3	0.6449	1.116	0.974		
5-30.1	0.6081	0.992	0.889	0.898	0
5-30.2	0.6468	1.013	0.902		
5-30.3	0.6305	1.001	0.902		
5-31.1	0.6777	2.473	2.101	2.113	0.004
5-31.2	0.6876	2.549	2.134		
5-31.3	0.6795	2.476	2.105		
5-32.1	0.5155	2.533	2.828	2.829	0.001
5-32.2	0.5048	2.481	2.829		
5-32.3	0.5192	2.549	2.831		
5-33.1	0.6515	4.500	3.976	4.005	0.016
5-33.2	0.6066	4.244	4.027		
5-33.3	0.6217	4.316	4.011		
5-34.1	0.6039	5.657	5.392	5.428	0.006
5-34.2	0.5637	5.380	5.494		
5-34.3	0.5869	5.410	5.398		
5-35.1	0.6616	0.697	6.064	6.091	0.024
5-35.2	0.6258	0.665	6.117		
5-35.3	0.6441	0.673	6.093		

## ภาคผนวก ข

### ผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่

Sakaow Pongkuan , Panmanas Sirisomboon. 2014, “Feasibility Study on Evaluation of Salt Content in Canned Sardine in Brine by Near Infrared Spectroscopy” in 2<sup>nd</sup> International Conference on Agricultural and Food Engineering, CAFEi2014, Berjaya Time Square Hotel, Kuala Lumpur, Malaysia; December 1-3, 2014



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Agriculture and Agricultural Science Procedia 00 (2014) 000–000

Agriculture and Agricultural Science

Procedia

[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

“ST26943”, 2nd International Conference on Agricultural and Food Engineering, CAFEi2014”

## Feasibility Study on Evaluation of Salt Content in Canned Sardine in Brine by Near Infrared Spectroscopy

Sakaow Pongkuan\*, Panmanas Sirisomboon

Curriculum of Agricultural Engineering, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

---

### Abstract

The application of near infrared spectroscopy (NIRS) in determination of salt content in canned sardines in brine was studied. The samples were 25 cans (155 g/can) of salt adjusted by adding sodium chloride at 2, 4, 6, 8 and 10 g/can and another 5 cans were not salt adjusted. The blended samples were scanned with FT-NIR spectrometer ( $12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Then salt content was measured by auto-titrator. Partial least square regression gave determination coefficient, root mean square error of cross validation and bias of 99.39%, 0.147% and 0.00246%, respectively. The high possibility in applying NIRS was proved.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of CAFEi2014.

Keywords: Canned sardines; brine; salt content; near infrared spectroscopy; partial least square regression

---

### 1. Introduction

Canned fish industry is an industry that is important in the economic development of Thailand. Thailand is an important exporter of canned seafood of the world among which is canned sardines. Canned fish products of Thailand have a good quality because of Thailand's labor potential and expertise in the production of canned fish. Manufacturers in Thailand focus on cost saving in production to achieve maximum benefit. The current competitive situation of canned fish industry in the global market is more severe. This means that the production canned fish of Thailand needs to increase the production capacity coupled with the quality control of food products (Department of

---

\* Corresponding author. Tel.: +66(0)-2329-8000 ext. 5120; fax: +66(0)-2329-8336.  
E-mail address: [rainbow-moonbun@hotmail.com](mailto:rainbow-moonbun@hotmail.com)

industry, 2014). The measurement of the salt content is an important strategy in quality control of the factory. In case of sardine in brine, the measuring the salt content of sardine is done in many of stages of production including at the receiving of sardines into the factory, after the steaming process, after brine adding in the can, before can closing (sardines in brine) and after lid closing (canned sardine in brine). Traditionally, the factory measures salt content by using auto-titrator where sodium chloride (NaCl) is a standard and silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) is a titration chemical. This method requires the use of chemicals, time-consuming and complicated procedures. Near infrared (NIR) is electromagnetic waves with a wavelength range of 780-2500 nm. NIR spectroscopy needs the modeling (calibration model) before applying and compare the accuracy with reference method. If the accuracy is acceptable, it will only take 2-3 seconds to analyze. It reduces the cost and labors in the process of measuring. Some of the previous studies applied NIR spectroscopy to measure salt content of food such as dry-cured ham, sufu products, processed cheese, tomato juice and NaCl aqueous solution. In case of dry-cured ham (Collell et al., 2011), the prediction of NaCl content at the surface during the process using the NIR spectra from remote measurement probe provided acceptable results with determination coefficients ( $R^2 = 0.9$ ) and residual predictive deviation (RPD = 3.33). These results showed that NIR technique could be included in the resting and drying processes control system to prevent crusting in dry-cured ham. The salt content of sufu products (Lu and Han, 2005) has been determined using near infrared reflected spectra obtained by optic fibre and integrating sphere in conjunction with partial least squares (PLS) method where the model developed gave  $R^2$  of 0.98 using an integrating sphere, and 0.98 using an optic fibre; and the root mean square errors of prediction (RMSEP) of those were 0.21% using an integrating sphere and 0.28% when using an optical fibre. In case of processed cheese (Pi et al., 2009) where wavelength range 1000-2500 nm in diffuse reflectance mode was used provide calibration  $R^2 = 0.998$ , RMSEC = 0.023 and prediction  $R^2 = 0.892$ , RMSEP = 0.092. In case of tomato juice (Goula and Adamopoulos, 2003), the samples were scanned in 10 wavelength including 2310, 2230, 2180, 2100, 1940, 1680, 1445, 1722, 1734 and 1759 nm. Prediction ability of overall calibration was very good where R was 0.9560-0.9685, RMSEP was 0.0335-0.0371 and bias was -0.008 to 0.015. In case of NaCl aqueous solution (Lin and Brown, 1992), the concentrations of NaCl in aqueous solutions were determined by the use of NIR spectra between 1100 and 1900 nm. This technique can be applied for quantitative analysis of NaCl in the laboratory or can be readily adapted for continuous monitoring in process control. To date, there has been no report on evaluation of salt content of canned sardines in brine using NIR spectroscopy. The objective of this research was to evaluate the possibility of the application NIR spectroscopy to determine the salt content of canned sardines in brine.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Canned sardines in brine samples

Thirty cans of canned sardines in brine were collected from Thai Union Frozen Product (TUF), Samutsakorn, Thailand. The 25 cans was adjusted the salt content by addition of sodium chloride for 5 levels of weight (2, 4, 6, 8 and 10 g and 5 cans/level). The five remaining samples were not adjusted the salt content.

### 2.2. Near infrared spectroscopy experiment

Before scanning, each sample was poured in a 250 ml plastic beaker then blended homogeneously and thoroughly using a homogenizer (T 25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA, Germany) with 10000 rpm for 3-4 minutes. The blended sample was put into a Petri dish. It was scanned through the bottom of the dish by FT-NIR spectrometer (MPA, Bruker, Germany) in a wavenumber range  $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  with  $16\text{ cm}^{-1}$  resolution with 32 scans per spectrum. Each sample was scanned in duplicate. The experiments were conducted at room temperature ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

### 2.3. Salt content measurement by reference method

The salt content measurement was followed AOAC official method 971.27 sodium chloride in canned vegetables, method III (Potentiometric Method) (AOAC, 2005). The 0.5-1 g scanned sample was put into plastic cup

for measurement of salt content using an auto-titrator (T50, Metler Toledo, USA) by using silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) as a titrant and sodium chloride (NaCl) as calibration substance. It was done in 3 replicates per sample.

#### 2.4. Spectrum pre-processing and NIR spectroscopy model establishment

The models for predicting the salt content of canned sardines in brine were developed by partial least squares regression (PLS). The OPUS, v.7.0.129 multivariate analysis software was used in both spectrum pre-processing and model development. The NIR spectra used for model development were pre-processed in the following way; no pre-processing, straight line subtraction, constant offset elimination, min-max normalization, vector normalization (SNV), multiplicative scatter correction (MSC), first derivatives, second derivatives, first derivatives+straight line subtraction, first derivatives+SNV and first derivatives+MSC. The models were then validated using full cross validation. The optimum model was selected based on the coefficient of determination ( $R^2$ ), root mean squared error in cross validation (RMSECV), the ratio of standard error of validation to the standard deviation (RPD) and the bias which were calculated by the following formula (Conzen, 2006).

$$R^2 = \left[ 1 - \frac{\sum_{i=1}^M (Y_i - Y_i^{\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^M (Y_i - Y_m)^2} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i - Y_i^{\text{pred}})^2} \quad (2)$$

$$\text{RPD} = \frac{SD}{\text{SEP}_{\text{bias}}} \quad (3)$$

$$\text{SEP}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{1}{M-1} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i - Y_i^{\text{pred}} - \text{bias})^2} \quad (4)$$

$$\text{bias} = \frac{\sum_{i=1}^M Y_i - Y_i^{\text{pred}}}{M} \quad (5)$$

where  $Y$  is reference value,  $SD$  is standard deviation of reference value of prediction set,  $\text{SEP}_{\text{bias}}$  is corrected bias standard error of prediction,  $M$  is number of samples,  $i$  is sample number,  $\text{pred}$  is predicted value and  $m$  is mean value.

### 3. Results and discussion

The minimum (Min), maximum (Max), mean, and standard deviation (SD) values of the salt content of sardines in brine are shown in Table 1. The scatter plot displaying the reference data ( $X$ ) and the prediction data ( $Y$ ) for the salt content model is shown in Figure 1. The best model developed using first derivative +MSC (17Pts.) pretreated spectra in the range of  $9403.8\text{--}5446.3 \text{ cm}^{-1}$  (1063–1836 nm) and 5 PLS factors was obtained with  $R^2$ , RMSECV, bias and RPD of 99.39%, 0.147%, 0.00246% and 12.8, respectively (Table 2). It was indicated that an  $R^2$  of 0.98+ implied that a model was excellent and could be used with all applications (Williams, 2007). Figure 2 shows a plot of the regression coefficients for the salt content model. It could be seen that the large regression coefficients were found at 8863, 8686, 8107, 7444, 7236, 7104, 6958, 6873, 6773, 6603, 6132, 5870 and 5631  $\text{cm}^{-1}$  (1128, 1151, 1234, 1343, 1382, 1408, 1437, 1455, 1476, 1514, 1613, 1704 and 1776 nm). The high regression coefficient peaks found

in the plot with corresponding bond vibration are illustrated in Table 3. The high regression coefficient at corresponding wavenumber indicated that the vibration at that wavenumber had high influence on the salt content prediction. The highest peak was at  $5631\text{ cm}^{-1}$  (1776 nm) which was C-H str.first overtone (Osborne and Fearn, 1986). Figure 3 shows a plot of X-loading for the salt content model. It could be seen that the large X-loading peaks were found at  $7228$ ,  $7104$ ,  $6919$ ,  $5785$  and  $5608\text{ cm}^{-1}$  (1384, 1408, 1445, 1729 and 1783 nm) for factor 1,  $8686$ ,  $8184$ ,  $7205$ ,  $7113$  and  $5909\text{ cm}^{-1}$  (1151, 1222, 1388, 1406 and 1692 nm) for factor 2, and  $8694$ ,  $8169$ ,  $7552$ ,  $7166$ ,  $6981$ ,  $6976$ ,  $6426$  and  $5893\text{ cm}^{-1}$  (1150, 1224, 1324, 1395, 1432, 1433, 1556 and 1697 nm) for factor 3. In the plot, the high X-loading weight peaks found with corresponding bond vibration are shown in Table 3. The high X-loading weight, as same as regression coefficient, at corresponding wavenumber indicated that the bond vibration at that wavenumber had high influence on the prediction of the model. The highest peak for factor 1 was at  $5608\text{ cm}^{-1}$  (1783 nm), for factor 2 at  $5909\text{ cm}^{-1}$  (1692 nm) and for factor 3 at  $6796\text{ cm}^{-1}$  (1471 nm) which were the vibration of C-H str.first overtone, C-H str.first overtone and N-H str. first overtone, respectively (Osborne and Fearn, 1986).

Table 1. Statistical data of the salt content of sardines in brine samples.

Number of samples	Max	Min	Mean	SD
30	6.376	0.618	3.544	1.896

Table 2. Result of partial least square regression for salt content of canned sardine in brine validated using full cross validation.

Pretreatment	Rank	Wavenumber range ( $\text{cm}^{-1}$ )	$R^2$	RMSECV	Bias	RPD
First derivative +MSC (17Pts.)	5	9403.8-5446.3	99.39	0.147	0.00246	12.8

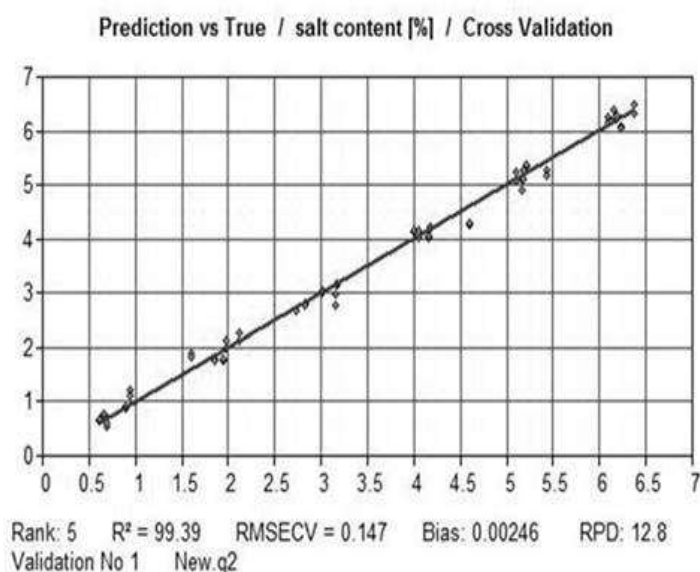


Fig. 1. Comparison of the salt content of canned sardine in brine samples predicted by near infrared (NIR) spectroscopy (Y axis) and measured by Auto-titrator (X axis).

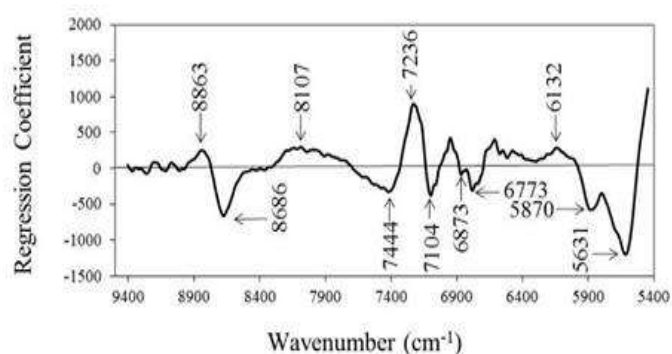


Fig. 2. Regression coefficient plot of salt content adjusted samples model of canned sardine in brine.

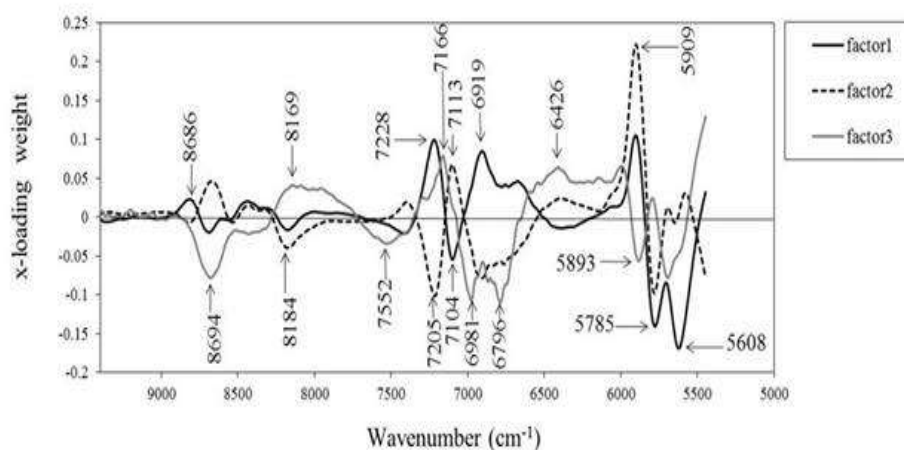


Fig. 3. X-loading plot of salt content adjusted samples model of canned sardine in brine.

Table 3. Bond vibration at wavenumber and wavelength with high regression coefficient and X-loading weight affected the prediction of salt content of canned sardine in brine (Osborne and Fearn, 1986).

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Wavelength (nm)	Wavelength (Osborne and Fearn, 1986) (nm)	Bond vibration	Structure	Source (Fig. 2 and Fig. 3)
8694, 8686	1150, 1151	1152	C-H str.second overtone	CH <sub>3</sub>	FC3, RC, FC2
8184, 8169	1222, 1224	1225	C-H str.second overtone	CH	FC2, FC3
7166	1395	1395	2xC-H str.+C-H def.	CH <sub>2</sub>	FC3
7113, 7104	1406, 1408	1410	O-H str.first overtone	ROH	FC2, RC, FC1
6981	1432	1430	N-H str.first overtone	CONH <sub>2</sub>	FC3
6958	1437	1440	O-H str.first overtone	sucrose, starch	RC
6919	1445	1446	2xC-H str.+C-H def.	aromatic	FC1
6873	1455	1450	O-H str.first overtone	starch, H <sub>2</sub> O	RC
6796	1471	1471	N-H str. First overtone	CONHR	FC3
6773	1476	1480	O-H str.first overtone (intramol. H-bond)	glucose	RC
6603	1514	1510	N-H str.first overtone	protein	RC
5909, 5893	1692, 1697	1692	C-H str.first overtone	CH <sub>3</sub>	FC2, FC3
5870	1704	1705	C-H str.first overtone	CH <sub>3</sub>	RC
5785	1729	1725	C-H str.first overtone	CH <sub>3</sub>	FC1

FC is PLS factor; RC is regression coefficient.

#### 4. Conclusions

From the results presented in this study, it is interesting that there is a possibility for NIR spectroscopy to be used as another technique to determine the salt content of canned sardine in brine. It could be applied to the quality control section in the production process of the factory, which helps save time and evaluation cost.

#### References

- AOAC, 2005. AOAC Official Method 971.27 Sodium Chloride in Canned Vegetables Method III (Potentiometric Method). Official Methods of Analysis of AOAC International.
- Collell, C., Gou, P., Armau, J., Comaposada, J., 2011. Non-Destructive Estimation of Moisture, Water Activity and NaCl at Ham Surface During Resting and Drying using NIR spectroscopy. *Food Chemistry* 129, 601–607.
- Conzen, J.P., 2006. *Multivariate Calibration, A Practical Guide for Developing Methods in the Quantitative Analytical Chemistry*. (2<sup>nd</sup> English Ed.) Bruker Optik GmbH, pp. 71-82.
- Department of Industry, Industrial Sector Codes of Practice for Pollution Prevention (Cleaner Technology) for Canned Fish Industry. Retrieved 8 May, 2014. [http://oaep.diw.go.th/ctu/pdf/COP\\_Canned%20Fish\\_th.pdf](http://oaep.diw.go.th/ctu/pdf/COP_Canned%20Fish_th.pdf).
- Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., 2003. Estimating the Composition of Tomato Juice Products by Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 11, 123-136.
- Lu, C., Han, D., 2005. The Component Analysis of Bottled Red Sufu Products using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 13, 139-145.
- Lin, J., Brown, C.W., 1992. Near-IR Spectroscopic Determination of NaCl in Aqueous Solution. *Applied Spectroscopy* 46(12), 1809-1815.
- Osborne, B.G., Fearn, T., 1986. *Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. (1<sup>st</sup> Ed.). Longman Science and Technical, United Kingdom, pp. 36-40.
- Pi, F., Shinzawa, H., Ozaki, Y., Han, D., 2009. Non-Destructive Determination of Components in Processed Cheese Slice Wrapped with a Polyethylene Film using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *International Dairy Journal* 19, 624–629.
- Williams, P., 2007. *Near-infrared Technology-Getting the Best Out of Light*. (5<sup>th</sup> Ed.). A Short Course in the Practical Implementation of Near-Infrared Spectroscopy for the User. PDK Grain, Nanaimo, Canada, pp. (5-1)-(5-17).

Accepted for oral presentation in CAFEi2014 (December 1-3, 2014 – Kuala Lumpur, Malaysia) as paper 282.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวสกา พงษ์ขวัญ
วัน เดือน ปีเกิด	29 พฤษภาคม 2535 ที่กรุงเทพมหานคร
ที่อยู่ปัจจุบัน	444/1 ซ.ลาดพร้าว 87 ตำบลคลองเจ้าคุณสิงห์ อำเภอวังทองกลาง กรุงเทพฯ 10310
ประวัติการศึกษา	ปริญญาตรี (พ.ศ.2553-พ.ศ.2556) วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเกษตร) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ประวัติการทำงาน	-
E-mail	<a href="mailto:rainbow-moonbun@hotmail.com">rainbow-moonbun@hotmail.com</a>
ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่	
พ.ศ.2557	Sakaow Pongkuan and Panmanas Sirisomboon. 2014, “Feasibility Study on Evaluation of Salt Content in Canned Sardine in Brine by Near Infrared Spectroscopy. in the 2 <sup>nd</sup> International Conference on Agricultural and Food Engineering, CAFEi2014”