

近紅外線光譜分析檢測生乳乳脂含量之研究

連振昌⁽¹⁾ 萬一怒⁽²⁾ 陳煥南⁽³⁾

收件日期：91年3月15日；接受日期：91年5月16日

摘 要

本研究目的在使用近紅外線光譜分析技術，以不同的光譜修正技巧、數學處理方法及統計迴歸，探討量測生乳中乳脂含量的近紅外線光譜檢量線，達到快速及準確檢測生乳中乳脂含量；研究採集泌乳牛各分房前乳，以波長 400~2500nm近紅外線光譜進行掃描，由多重線性迴歸得到的檢量線其校正標準偏差SEC為 0.0529，決定係數 R^2 為 0.9982，預測標準偏差SEP為 0.049；而由修正部分最小平方迴歸得到的檢量線其校正標準偏差SEC為 0.0496，決定係數 R^2 為 0.9984，預測標準偏差SEP為 0.060；經過光譜修正及微分處理後的近紅外線光譜可得到的較小的校正偏差SEC及較高的決定係數 R^2 。

關鍵詞：近紅外線、生乳、乳脂含量。

緒 言

生乳是一種高營養之畜產品，含有豐富且易被人體吸收之蛋白質、脂肪、維生素及多種礦物質，為人類最佳食品。生乳中含水分約 88% 及固形物，其中乳糖及無機質呈溶液狀，脂肪呈乳濁液而蛋白質呈膠質狀懸濁液分散其中（張，1995）。由生乳中的乳脂含量可判斷牛隻產乳的能力，也關係到乳製品品質的好壞，而生乳中乳脂含量的高低是生乳計價的依據，乳脂含量愈高的生乳價格愈好，乳脂含量的檢驗工作在生乳收購作業中相當重要。

近紅外線波長範圍自 700~2500 nm，分子在此近紅外線區的吸收現象是由於分子鍵結的基本伸縮振動之倍音（overtone）振動及結合（combination）振動，其主要能量吸收區域分別為 1100-1900 nm 及 1900-2500 nm，多為含有氫原子結合的官能基所造成的吸收，大多數物質的分子官能基如 C-H，O-H，N-H 等其吸收振動波長都在此範圍，與紅外線區相比其近紅外線區吸收較弱，被檢測的物質不需經過稀釋即可進行測定（Osborne and Fearn, 1986），因此利用近紅外線光譜分析技術，可進行物質內部成分的定性及定量分析。

近紅外線（NIR）光譜分析具有非破壞性、高精確度、簡單、迅速的優點，目前已被廣泛用於農產品及食品，做不同成分的非破壞性的定量檢測。本研究目的為使用近紅外線光譜分析技術，以不同的光譜修正、數學處理及統計迴歸，分析探討生乳中乳脂含量最佳的近紅外線光譜檢量線，作

(1) 國立嘉義大學生物機電工程學系。

(2) 國立中興大學農業機械工程學系。

(3) 行政院農業委員會畜產試驗所新竹分所。

為快速及準確檢測生乳中乳脂含量的依據；泌乳牛採集分房前乳，量測其乳脂含量，並進行波長掃描範圍 400~2500 nm 的近紅外線光譜掃描，分房乳樣品分成校正組及預測組，使用多重線性迴歸 (MLR) 及修正部分最小平方迴歸 (MPLS) 兩種方法對校正樣品進行迴歸，在不同的光譜修正及數學處理下得到各種校正線方程式，然後根據最低的校正標準偏差 SEC 及最高的決定係數 R^2 選擇其最佳檢量線方程式，並探討其預測組的預測性能，使近紅外線光譜的乳脂率檢量線可應用在即時檢測，以判斷牛乳品質的良窳。

Robert *et al.* (1987) 應用主成分分析研究牛乳近紅外線光譜，發現波長在 1724, 1752, 2308, 2344 nm 的近紅外線光譜與牛乳脂肪含量相關，波長在 2050 及 2180 nm 與蛋白質含量相關，而波長在 2094 nm 時能用來檢測乳糖的含量。Sato *et al.* (1990) 使用近紅外線反射光譜檢測乳製品中脂肪攙雜物，研究結果顯示脂肪攙雜量即使小於 3%，近紅外線檢測方法仍能檢測出來。Martel and Paquin (1991) 以近紅外線光譜量測濃縮乳粉中的水分含量，實驗顯示牛乳在高壓均質化及光譜修正後，牛乳中水分含量與近紅外線光譜量測的吸收值呈線性關係。Mendenhall and Brown (1991) 使用紅外線光譜量測無脂乳粉中乳清蛋白的濃度，實驗顯示其量測值與預測值的相關係數達 0.99。Diaz *et al.* (1992) 利用光譜掃描範圍在 1100 nm 到 2500 nm 間的 NIR 檢測山羊乳的主成分，以實驗室分析所得的乳糖、脂肪、蛋白質、酪蛋白成分作為化學校正，使用多線性重迴歸及部分最小平方迴歸找出羊乳中乳糖、脂肪、蛋白質、酪蛋白的檢量線。驗證結果各成分皆獲得高的相關性，其研究顯示 NIR 適合作羊乳成分的快速分析。

Schmilovitch *et al.* (1992) 使用近紅外線反射光譜儀分析牛乳中脂肪及總可溶固體含量，實驗結果顯示對脂肪而言相關係數 r 為 0.90，預測偏差 SEP 為 0.233，對總可溶固體而言其相關係數 r 為 0.83 預測偏差 SEP 為 0.273。Kamishikiryo *et al.* (1992) 使用近紅外線技術分析油與水溶液之吸收光譜，來決定油與水溶液中蛋白質含量，其所獲得之蛋白質受油含量影響之線性校正僅使用兩個主要吸收波長決定牛乳中蛋白質含量。Kamishikiryo *et al.* (1994) 使用牛乳的近紅外線吸收光譜，得出在牛乳中蛋白質含量對二次微分的吸收光譜的線性迴歸方程式。

材料與方法

I. 近紅外線檢測原理

物質中分子經由近紅外線照射後，便會吸收特定波長的能量，分子對電磁波吸收的強度對波長的函數，稱為吸收光譜或吸收曲線。某波長 λ 之近紅外線入射光強度 I_i 與透射 (或反射) 物質後的光強度 I_t 的比值可定義為透射率 T (或反射率 R)，而對於某特定波長 λ 的吸收度 A_λ 定義為

$$A_\lambda = \log(1/T_\lambda) \text{ 或 } A_\lambda = \log(1/R_\lambda) \dots\dots\dots(1)$$

式中 T_λ 及 R_λ 分別是在波長 λ 下的透射率及反射率，當近紅外光線照射到物體，一部分被吸收，一部分被反射，其它則透射物體，要定量其某些成分含量，可以應用 Beer-Lambert's law:

$$A_\lambda = kcl \dots\dots\dots(2)$$

式中 k 是吸收常數， c 是化學成分的濃度， l 是近紅外光線通過的物體厚度，待測物一般被置入於石英容器中，當待測物厚度一定，即 l 為固定值，且 k 為常數，由式 (2) 可知近紅外線光譜在某些波長下的吸收度 A 正比於物體中化學成分的濃度 c ，利用統計迴歸即可求出各種波長 λ 下其吸收度 A_λ 與成分濃度 c 兩者之關係。

不同波長下的吸收度除了與物質中個別成分含量有關外，並與其他成分之吸收特性相互形成複

雜關係，因此必須以多變量之迴歸方法處理，分別求得各對應成分含量之校正線方程式，常用的三種迴歸分析法為多重線性迴歸(MLR)、主成分迴歸(PCR)、部份最小平方迴歸法(PLS)(呂, 1990; Osborne and Fearn, 1986; Williams and Norris, 1990)。有關迴歸性能評估的統計包括校正標準偏差(SEC)、決定係數(R^2)、預測標準偏差(SEP)、預測誤差值(Bias)、模式性能評估指標(RPD)等(Williams and Norris, 1990; Williams and Sobering, 1993)。

II. 牛乳樣品採樣與乳脂含量檢測

牛乳採樣自嘉義縣中埔鄉的永榮畜牧場，時間自民國 88 年 5 月至民國 88 年 11 月之間，該畜牧場有參加乳牛群性能改良計劃(DHI)，畜牧場泌乳牛早晚兩次擠乳，擠乳時間分別是上午五時左右，下午四時左右，採取的乳樣為晚乳，依 DHI 報表中的體細胞數 500×10^3 cell/ml 為感染與健康分房之分界，每次採樣選擇 6-8 頭泌乳牛，其中半數是健康泌乳牛，半數是感染乳房炎泌乳牛，均採樣其前乳，即在套上乳杯前，擠掉各分房的前兩手乳汁，再將各分房的乳汁擠入 50 ml 的無菌瓶內。乳樣採集完成後的分房乳以最短的時間先放入於冰筒內，攜回實驗室後再移置於 4°C 冰箱中冷藏保存。採樣 50 ml 之前乳其中 20 ml 以近紅外線光譜檢測，30 ml 做為乳脂含量檢測，乳脂含量 檢測使用光泉公司之牛乳成分檢測儀檢測，牛乳成分檢測儀為 FOSS ELECTRIC 製造，型號為MilkoScan 4000，所有的檢測項目均在採樣後 24 小時內完成。

III. 近紅外線光譜檢測

(i) 實驗設備及分析軟體：

所使用的近紅外線光譜儀為 FOSS NIRSystems model 6500 型如圖 1 所示，波長掃描範圍 400~2500 nm，間隔 2 nm，分析軟體使用 WINISI II，分析軟體 WINISI II 提供統計迴歸分析方法包括 PCR、MLR、PLS、修正部分最小平方迴歸(MPLS)。所測得的近紅外線光譜必須先經過適當的處理包括散射修正、基線修正、平滑化、一次及二次微分，SNV(Standar Normal Variate)是近紅外線光譜散射修正技術，在每一波長位置的光譜強度減去平均光譜強度然後再除以光譜的標準偏差。Detrend 是一種基線的修正法常用一次多項式方程式去做基線的描述，包括光譜的平移及斜率。平滑化最主要作用在減少高頻率的雜訊。近紅外線光譜的校正性能亦可藉數學微分來改善，減低基線的平移、改善波峰形狀及波峰位置的解析度。在做平滑化的處理之後，可以作微分處理，近紅外線光譜的平滑化及微分處理一般常採用(2、4、4、1)法，括弧中 2 表示進行二次微分，括弧中 4、4、1 表示由 4 個資料點的兩段間隙先進行平滑化，然後進行微分處理，每次平滑化及微分處理完成後再移動 1 點繼續處理前述過程。

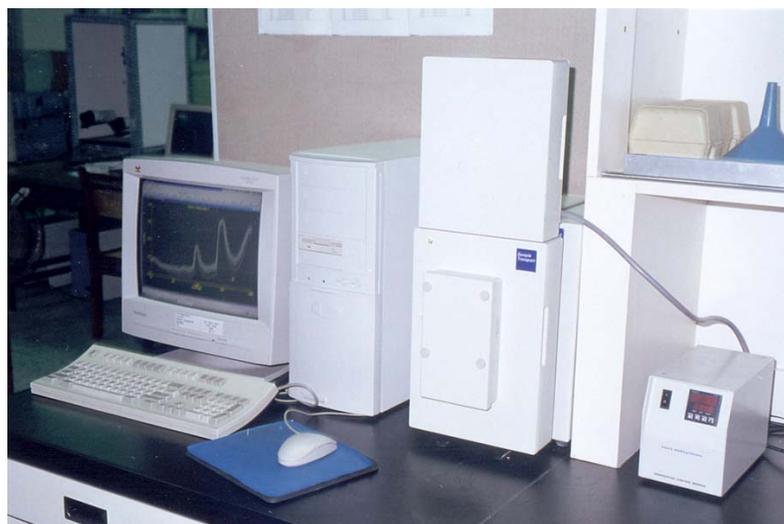


圖 1. NIR6500 光譜儀配備傳送模組。

Fig. 1. The NIR6500 spectroscopy with transport module.

(ii) 實驗過程

將冷藏的分房乳採樣瓶置於恒溫水槽內回溫到 40°C，搖晃均勻後，以注射針筒抽取泌乳牛的分房乳樣分別注入 1、2、4 mm 三種不同厚度的石英容器內，以探討不同厚度容器對近紅外線吸收光譜的影響。

(iii) 校正線求取與檢量線選擇

進行牛乳近紅外線光譜掃描資料的收集後，使用 WINISI II 軟體設定不同光譜修正及數學處理分析，再輸入乳脂含量檢測值，製作各檢測值的校正線。其步驟如下：

1. 量測所得的乳脂含量檢測值輸入對應的光譜檔，選用 none 及 SNV+Detrent 兩種光譜修正，並選用數學處理 (0、4、4、1)、(0、7、7、1) (2、12、12、1) 等 12 種不同的平滑化及微分數學處理以探討求取最佳的校正線。
2. 迴歸分析前先將所有代表性樣本以 PCA (Principal Component Analysis) 統計做平均光譜比對，來剔除差異過大的光譜。由軟體中的選項設定將所有樣品光譜分成校正組與預測組兩組樣品，同時可淘汰偏離族群過大的離差點。
3. 校正組樣品以 MLR 法與 MPLS 法求取乳脂含量的校正線，設定最高的 Terms 數為 9 項，並剔除迴歸中所產生的離差樣品，計算各校正線之決定係數 (R^2)、校正標準偏差 (SEC) 等統計資料。
4. 在各種不同條件下所得到的校正線，一般由 SEC 愈低及 R^2 愈高來判別其最佳條件的校正線，配合預測組樣品以此最佳條件的校正線做預測性能的分析，預測性能由 RSQ、SEP、Bias 等來判斷並求出最佳的檢量線，檢量線的實用性能是由 RPD 來判斷。

結果與討論

I. 石英樣品容器之選擇

近紅外線通過待測物時，若待測物厚度 l 過大時，過多的近紅外線能量被待測物吸收，使得透射過物質的近紅外線能量過於微弱，檢測器將無法量測到 NIR 訊號，通常所獲得的光譜線有抖動或劇烈跳躍情形，造成使吸收飽和現象。波長較大的近紅外線其能量較弱，愈容易達到吸收飽和現象，因此正確選用近紅外線通過生乳的厚度 l ，始能得到正確的近紅外線光譜，以便進行後續的光譜修正及數學處理。

實驗使用 1、2、4 mm 三種不同厚度的石英容器所獲得的生乳近紅外線光譜比較如圖 2 所示，使用 1 mm 厚度的石英容器而言；在 400-2500 nm 間掃描的近紅外線 NIR 光譜，可看出其吸收光譜曲線相當平滑，使用 2 mm 厚度的石英容器而言；近紅外線 NIR 波長在超過 1800 nm 時的吸收光譜曲線開始有抖動現象產生，隨近紅外線 NIR 波長的增加其抖動現象愈明顯，使用 4 mm 厚度的石英容器而言；近紅外線 NIR 波長在超過 1800 nm 時其吸收光譜曲線產生上下劇烈跳動，表示生乳使用 4 mm 厚度的石英容器時，由於石英容器厚度過大，以致於近紅外線能量幾乎都被生乳吸收了，達到吸收飽和的現象，因此顯示本研究儀器適合使用 1 mm 厚度的石英容器做生乳近紅外線光譜掃描。圖 3 為使用 1 mm 厚度石英容器時生乳及純水的近紅外線光譜，由圖 3 可看出牛乳的近紅外線光譜有非常類似於水的光譜變化，這是因為生乳中有 88% 以上的水分，圖中在 1450 nm 及 1940 nm 兩個波長附近有很高的吸收度，此兩個波長明顯為水之吸收波長 (Williams and Norris, 1990)。

II. 光譜之修正及檢量線之選擇

牛乳的近紅外線光譜中由於水的吸收度非常高，而脂肪的吸收度與水的吸收度來比非常的微弱，在原始光譜上顯示不明顯。又生乳中的脂肪球是散射粒子會使光譜變形，因此光譜修正及數學處理可以減少這些因素對光譜正確性的影響 (Robert *et al.*, 1987)。圖 4 為所有泌乳牛分房乳近紅外線原始光譜圖，圖中較深色的光譜線為所有光譜的平均光譜，將所有泌乳牛分房乳紅外線光原始光譜圖進行一次微分及二次微分處理，如圖 5 及圖 6 所示，可看出一次微分及二次微分後的近紅外線光譜在某些波長位置其吸收度有明顯之相關性。

圖 7 為脂肪含量檢測值之樣品分佈直方圖，總計有 160 個樣品，乳脂含量分佈範圍 0.29-5.68，從圖中可看出大部分的乳脂率分佈低於 2.00，主要原因是所採樣的牛乳是前乳乳樣。表 1 為校正組及預測組生乳中乳脂含量樣品之統計表，校正組的乳脂含量樣品計有 119 個，乳脂含量分佈範圍 0.29-5.68，平均值為 2.003，標準偏差 1.244；預測組的乳脂含量樣品計有 36 個，分佈範圍 0.54-3.21，平均值為 1.634，標準偏差 0.595。

在近紅外線區域內發生的吸收現象主要為含有氫原子的官能基所造成的吸收，由於有許多的官能基存在，使其倍音振動及結合振動所產生的吸收會相互重疊形成複雜之光譜，此種重疊吸收的複雜光譜可運用統計方法對化學成分值進行迴歸分析，得到多變量的迴歸方程式。本研究選用校正組樣品進行 MLR 及 MPLS 兩種，光譜修正選擇 None 及 SNV+Detrend 兩種，數學處理選用：0.4.4.1、0.7.7.1、0.10.10.1、0.12.12.1、1.4.4.1、1.7.7.1、1.10.10.1、1.12.12.1、2.4.4.1、2.7.7.1、2.10.10.1、2.12.12.1 等 12 種，並依校正組的樣品數設定最大的 term 數為 9 項。表 2 及 3 分別為校正組其生乳乳脂含量與近紅外線 NIR 光譜進行 MLR 及 MPLS 所得之統計結果。

由表 2 及 3 可看出對生乳中的乳脂含量不論是 MLR 或 MPLS 對各種光譜修正及數學處理後所得到的 SEC 都小於 0.0850 以下且 R^2 均大於 0.995 以上，由此可知利用近紅外線 NIR 來檢測牛乳中的乳脂含量是相當準確。檢量線方程式的選擇標準依序為最小的校正標準偏差 SEC、最高的決定係數 R^2 及較小的 Term 數，由表 2 及 3 可看出在相同的數學處理的條件下，使用 SNV+Detrend 光譜修正時絕大部分的校正標準偏差 SEC 較小而決定係數 R^2 較高，比不做 (none) 光譜修正來得優良，且有做微分數學處理時比不做微分數學處理有較小校正標準偏差 SEC 及較高決定係數 R^2 ，但是一次微分數學處理不一定比二次微分數學處理來有較小校正標準偏差 SEC 及較高決定係數 R^2 。根據最低的校正標準偏差 SEC 及最高的決定係數 R^2 選擇其最佳檢量線方程式，由表 2 中選擇有使用 SNV+Detrend 光譜修正且 (1.4.4.1) 數學處理條件下的 MLR 做為檢量線方程式，其 Term 數有 6 個；由表 3 中選擇有使用 SNV+Detrend 光譜修正且 (1.7.7.1) 數學處理條件下的 MPLS 做為檢量線方程式，其 Term 數有 9 個。

表 4 為生乳中乳脂含量最佳檢量線之分析統計表，由表中可看出對 MLR 其 SEC 為 0.0529， R^2 為 0.9982，項數 Term (波長數) 為 6，其模式性能評估指標 RPD 分別為 21.84；而 MPLS 其 SEC 均為 0.0496， R^2 為 0.9984，項數 Term 為 9，其模式性能評估指標 RPD 為 17.77，由兩種迴歸模式所得到的模式性能評估指標 RPD 值均非常高，因此均為近紅外線 NIR 量測乳率脂「極優良級」的檢量線。表 5 為牛乳中乳脂含量最佳檢量線對於預測組之統計表，對 MLR 其 SEP 為 0.049，RSQ 為 0.993，Bias 為 0.001，RPD 為 12.14，對 MPLS 其 SEP 為 0.060，RSQ 為 0.991，Bias 為 0.021，RPD 為 9.92，對牛乳中乳脂含量的檢量線兩種迴歸方法均可達到「優良級」的檢量線。圖 8 為 MLR 時乳脂含量檢量線對於預測組之殘差分佈，殘差分佈範圍 +0.160 ~ -0.130 之間；圖 9 為 MLR 時乳脂含量檢量線對於預測組的預測值與實測值之相關性，其斜率 (slope) 可達到 0.995。圖 10 為 MPLS 時乳脂含量檢量線對於預測組之殘差分佈殘差分佈範圍 +0.150 ~ -0.135 之間；圖 11 為 MPLS 時乳脂含量檢量線對於預測組的預測值與實測值之相關性，其斜率可達到 0.982。

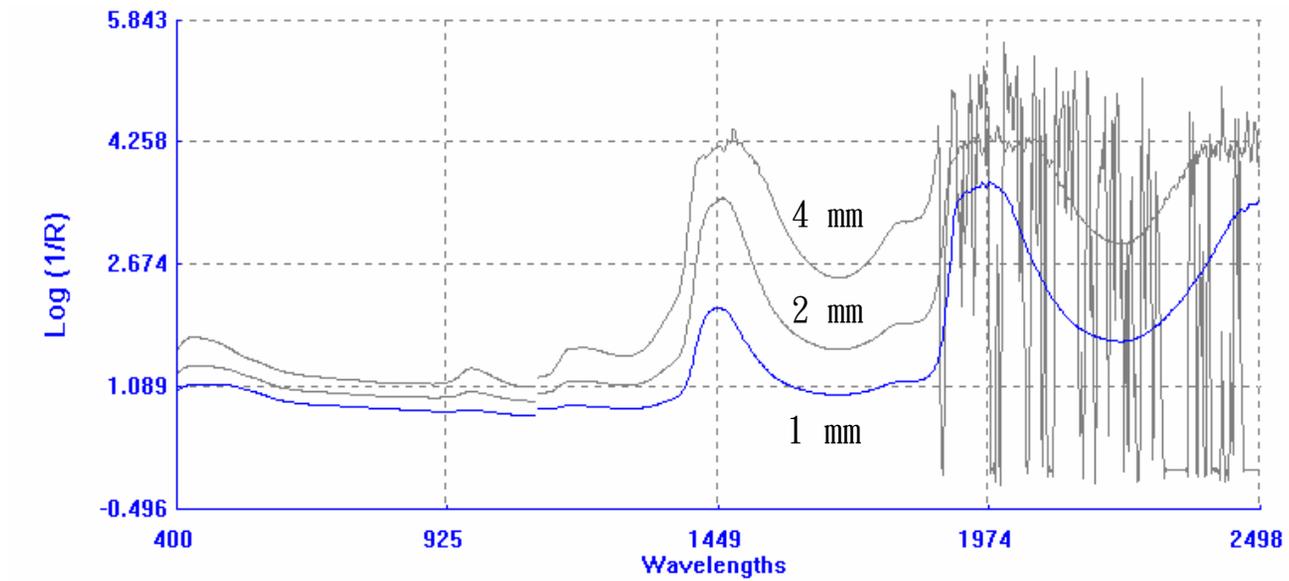


圖 2. 使用不同厚度 1, 2, 4 mm cuvette 時生乳的近紅外線光譜。

Fig. 2. The near-infrared spectra with different pathlength for raw milk.

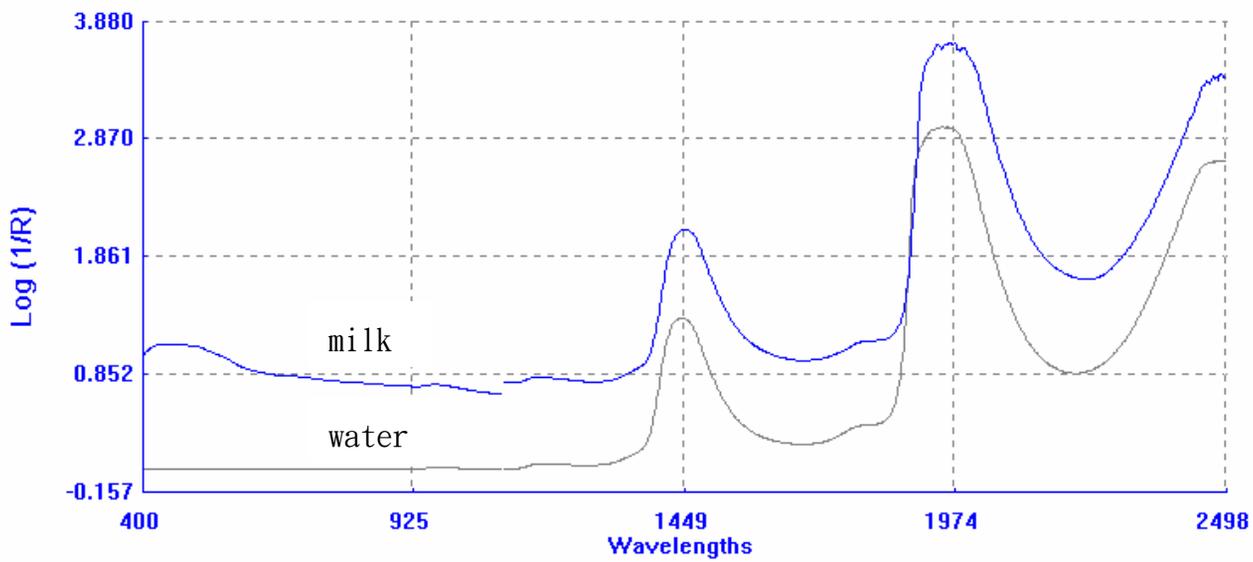


圖 3. 使用 1 mm 厚度 cuvette 時生乳及純水的近紅外線光譜。

Fig. 3. The near-infrared spectra with 1 mm pathlength for raw milk and water.

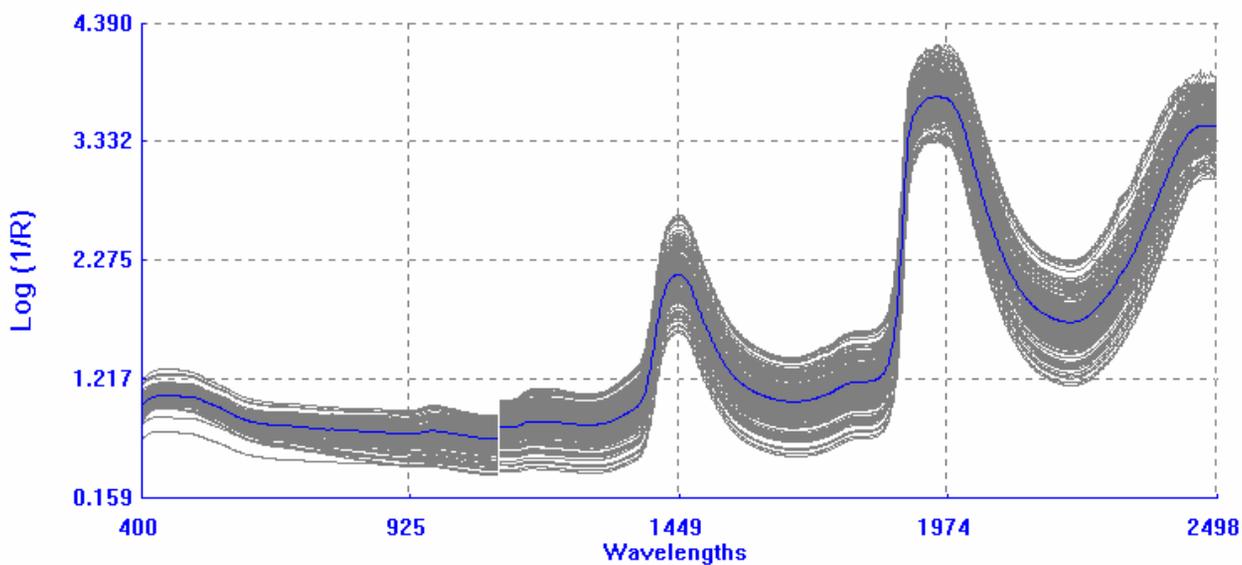


圖 4. 所有牛分房乳近紅外線原始光譜圖。

Fig. 4. The near-infrared spectra with 1 mm pathlength for all quarter milk samples.

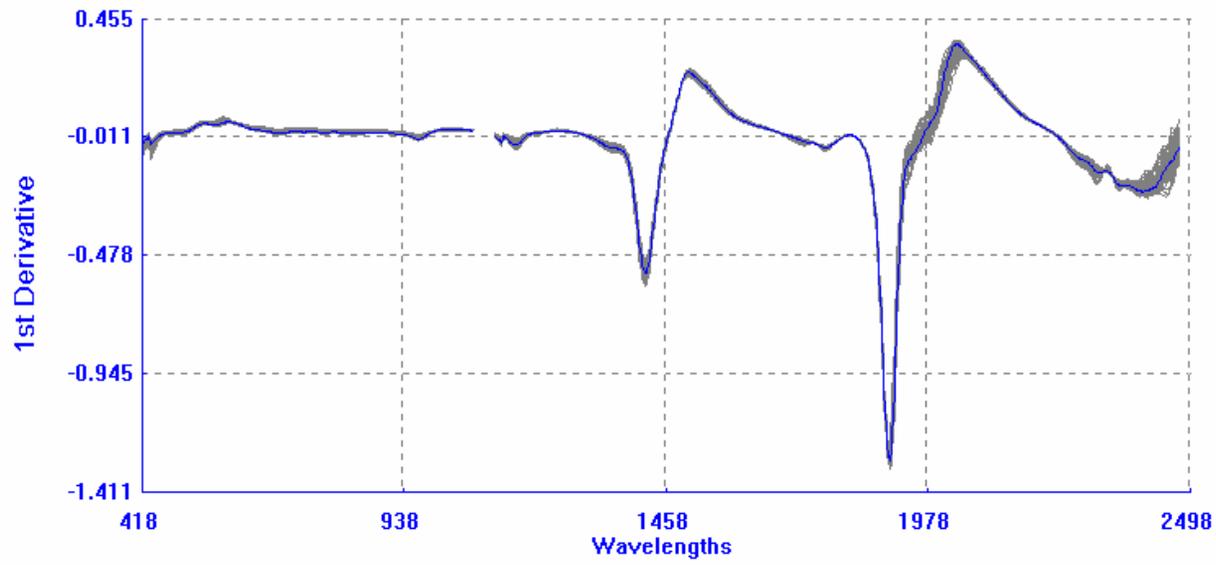


圖 5. 所有分房乳近紅外線一次微分光譜圖。

Fig. 5. The near-infrared first derivate spectra with 1 mm pathlength for all quarter milk amples.

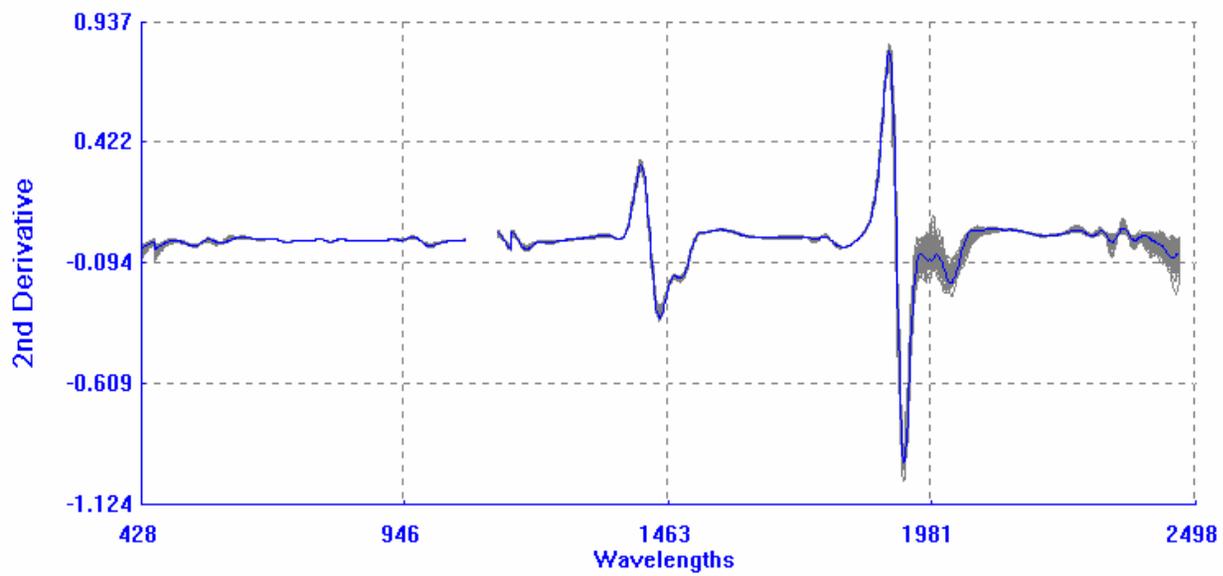


圖 6. 所有分房乳近紅外線二次微分光譜圖。

Fig. 6. The near-infrared second derivate spectra with 1 mm pathlength for all quarter milk samples.

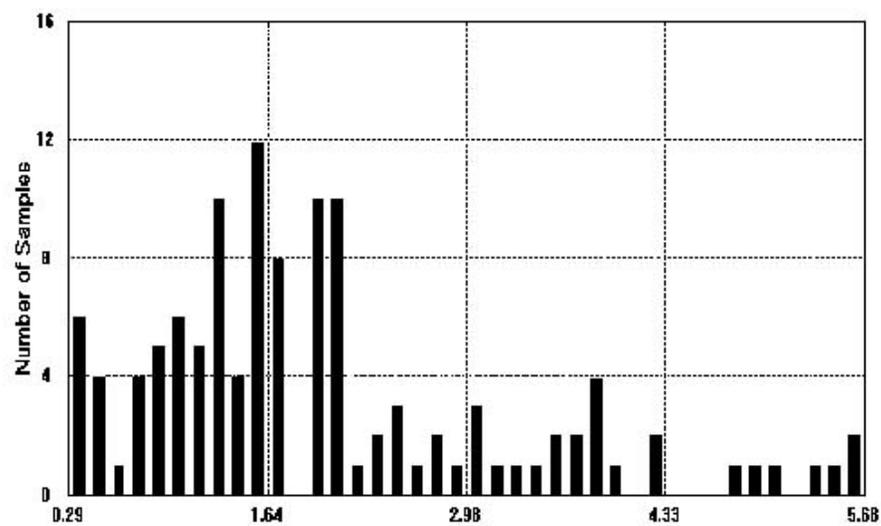


圖 7. 生乳乳脂含量檢測值其樣品分佈直方圖。

Fig. 7. The histogram of the fat content distribution in raw milk.

表 1. 校正組及預測組生乳中乳脂含量樣品之統計表

Table. 1. The statistics data of the fat content in raw milk for the calibration set and prediction set

Constituent	Fat (%)	
	Calibration Set	Prediction Set
Range	0.29-5.68	0.54-3.21
No.	119	36
Mean	2.003	1.634
S.D.	1.244	0.595

表 2. 多重線性迴歸 (MLR) 時生乳乳脂含量對近紅外線光譜的統計指標表

Table. 2. The statistic data of the fat content (%) in raw milk to NIR spectra under multiple linear regression

Spectral correction	Mathematical processing	SEC	R ²	Terms
None	0. 4. 4. 1	0.0706	0.9966	8
	0. 7. 7. 1	0.0604	0.9970	8
	0. 10. 10. 1	0.0599	0.9978	9
	0. 12. 12. 1	0.0617	0.9974	7
	1. 4. 4. 1	0.0613	0.9976	9
	1. 7. 7. 1	0.0611	0.9977	8
	1. 10. 10. 1	0.0741	0.9966	7
	1. 12. 12. 1	0.0599	0.9977	8
	2. 4. 4. 1	0.0782	0.9962	9
	2. 7. 7. 1	0.0665	0.9972	7
	2. 10. 10. 1	0.0832	0.9956	8
	2. 12. 12. 1	0.0697	0.9966	7
SNV + Detrend	0. 4. 4. 1	0.0684	0.9970	7
	0. 7. 7. 1	0.0667	0.9971	6
	0. 10. 10. 1	0.0672	0.9972	6
	0. 12. 12. 1	0.0646	0.9974	9
	1. 4. 4. 1※	0.0529	0.9982	6
	1. 7. 7. 1	0.0628	0.9975	5
	1. 10. 10. 1	0.0548	0.9981	8
	1. 12. 12. 1	0.0540	0.9981	7
	2. 4. 4. 1	0.0711	0.9968	7
	2. 7. 7. 1	0.0632	0.9975	9
	2. 10. 10. 1	0.0639	0.9974	7
	2. 12. 12. 1	0.0541	0.9982	9

※Best condition.

表 3. 修正部分最小平方迴歸 (MPLS) 時生乳乳脂含量對近紅外線光譜的統計指標表

Table 3. The statistic data of the fat content (%) in raw milk to NIR spectra under modified partial least square

Spectral correction	Mathematical processing	SEC	R ²	Terms
None	0. 4. 4. 1	0.0774	0.9961	9
	0. 7. 7. 1	0.0847	0.9954	9
	0. 10. 10. 1	0.0850	0.9953	9
	0. 12. 12. 1	0.0782	0.9960	9
	1. 4. 4. 1	0.0507	0.9983	9
	1. 7. 7. 1	0.0514	0.9983	9
	1. 10. 10. 1	0.0528	0.9982	9
	1. 12. 12. 1	0.0538	0.9981	9
	2. 4. 4. 1	0.0572	0.9979	9
	2. 7. 7. 1	0.0591	0.9978	9
	2. 10. 10. 1	0.0541	0.9982	9
	2. 12. 12. 1	0.0565	0.9979	9
SNV + Detrend	0. 4. 4. 1	0.0651	0.9973	9
	0. 7. 7. 1	0.0701	0.9968	9
	0. 10. 10. 1	0.0618	0.9971	9
	0. 12. 12. 1	0.0644	0.9968	9
	1. 4. 4. 1	0.0627	0.9974	9
	1. 7. 7. 1※	0.0496	0.9984	9
	1. 10. 10. 1	0.0537	0.9978	9
	1. 12. 12. 1	0.0566	0.9975	9
	2. 4. 4. 1	0.0608	0.9977	9
	2. 7. 7. 1	0.0632	0.9974	9
	2. 10. 10. 1	0.0577	0.9973	9
	2. 12. 12. 1	0.0547	0.9977	9

※Best condition.

表 4. 牛乳中乳脂含量最佳檢量線之分析統計表

Table. 4. The statistic of the fat content in raw milk at the best calibration equation for calibration sets under multiple linear regression and modified partial least square

Constituent	Calibration Sets	
	MLR	MPLS
Regression method	MLR	MPLS
Spectral correction	SNV+Detrend	SNV+Detrend
Mathematical processing	1. 4. 4. 1	1. 7. 7. 1
Range	0.29-5.68	0.29-5.68
N	112	113
Mean	2.0000	1.9990
SD	1.2491	1.2421
SEC	0.0529	0.0496
R ²	0.9982	0.9984
Term	6	9
RPD	21.84	17.77

表 5. 生乳乳脂含量最佳檢量線對於預測組之統計表

Table 5. The statistic of the fat content in raw milk at the best calibration equation for prediction sets under multiple linear regression and modified partial least square

Regression method Spectral correction Mathematical processing	Prediction Sets	
	MLR	MPLS
	SNV+Detrend	SNV+Detrend
	1. 4. 4. 1	1. 7. 7. 1
Range	0.54-3.21	0.54-3.21
N	36	36
Mean	1.634	1.634
SD	0.595	0.595
SEP	0.049	0.060
RSQ	0.993	0.991
Bias	0.001	0.021
RPD	12.14	9.92

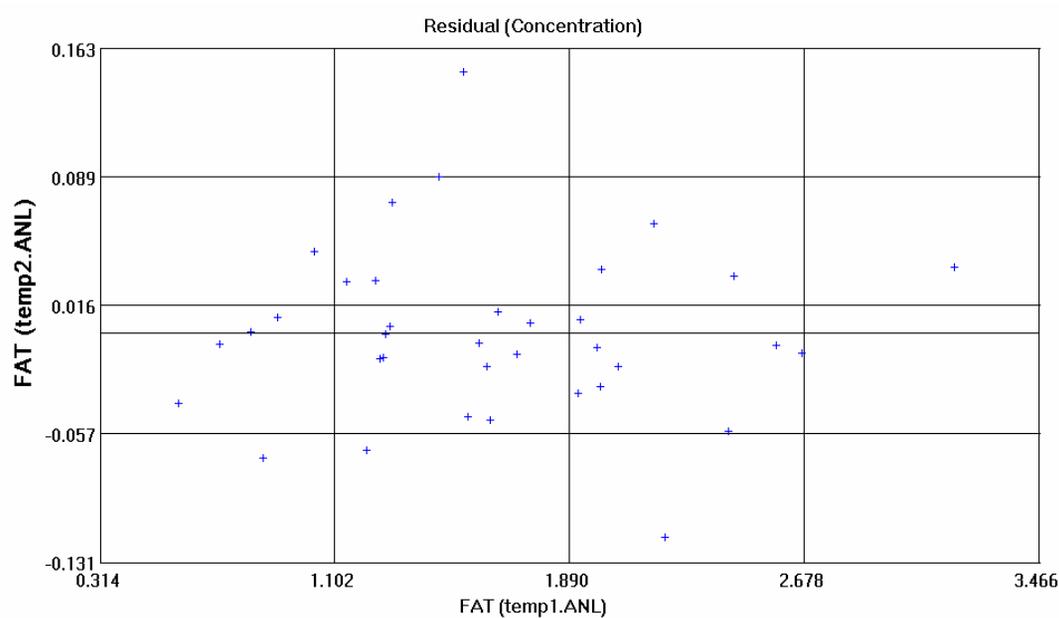


圖 8. 乳脂含量檢量線 (MLR) 對於預測組之殘差分佈。

Fig. 8. The residual distribution of the fat content in raw milk for prediction set under multiple linear regression.

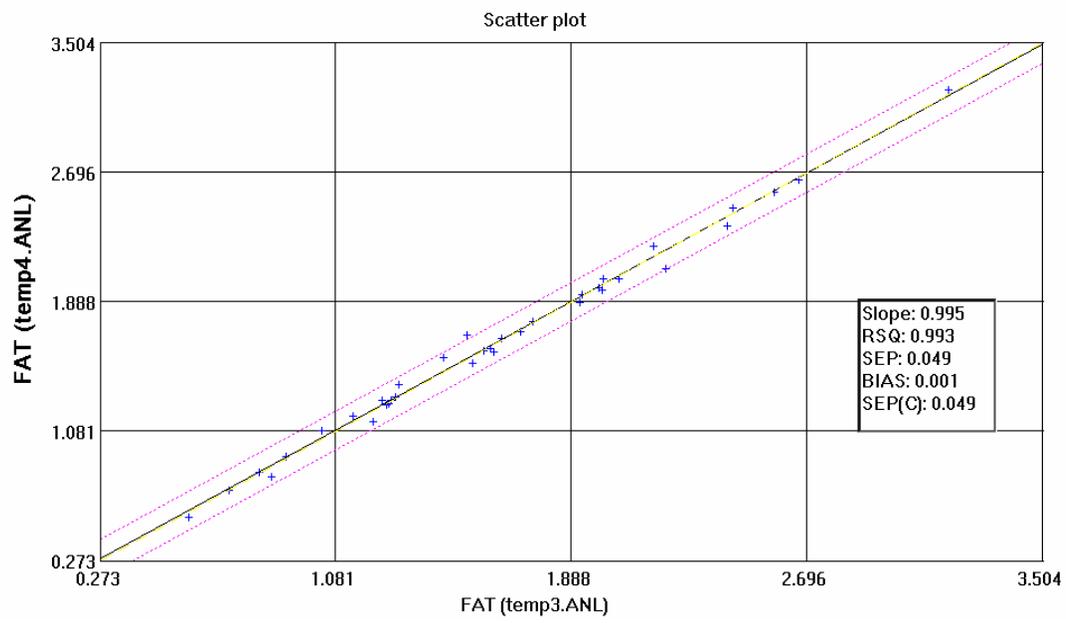


圖 9. 乳脂含量檢量線（MLR）對於預測組的預測值與實測值之相關性。

Fig 9. The prediction results of the best calibration for prediction set under multiple linear regression

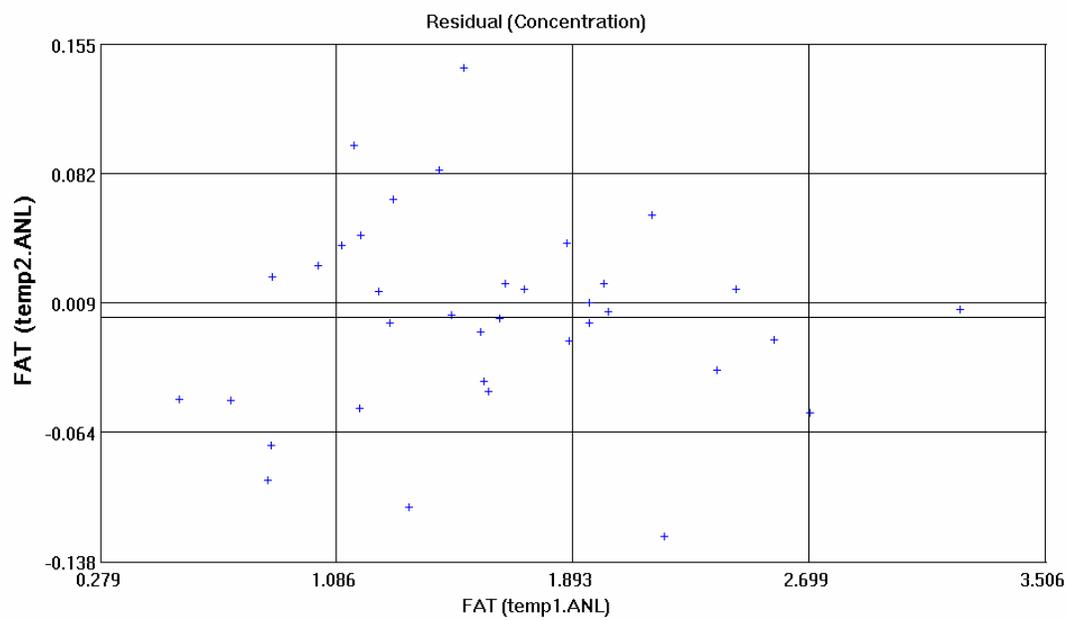


圖 10. 生乳乳脂含量檢量線（MPLS）對於預測組之殘差分佈。

Fig. 10. The residual distribution of the fat content in raw milk for prediction set under modified partial least square.

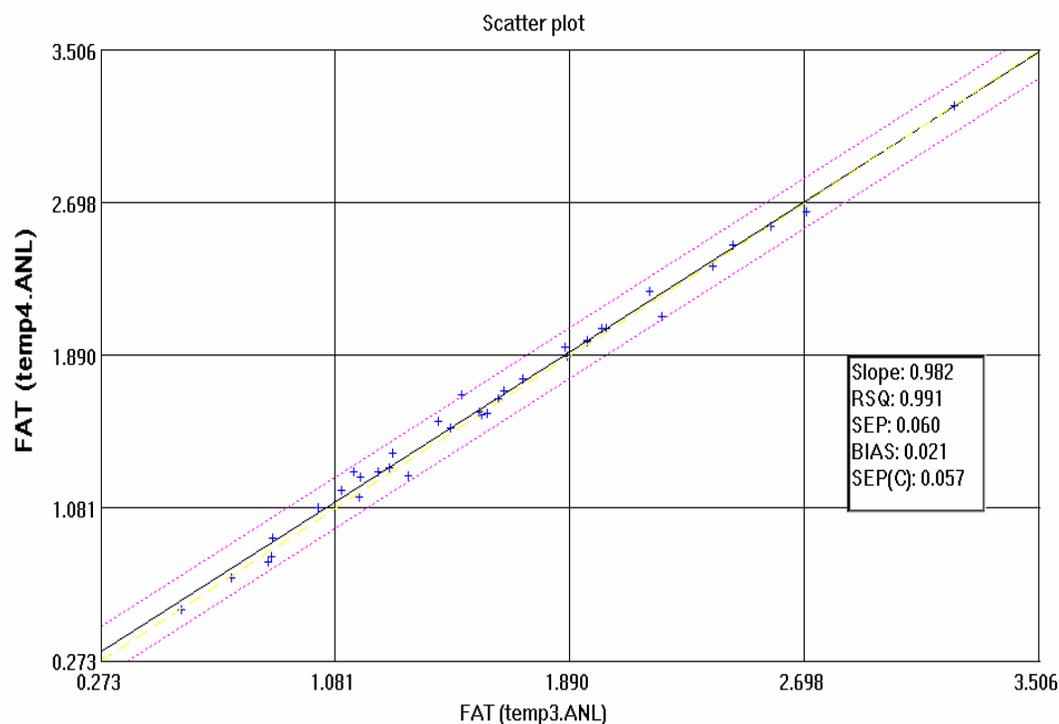


圖 11. 生乳乳脂含量檢量線 (MPLS) 對於預測組的預測值與實測值之相關性。

Fig. 11. The prediction results of the best calibration for prediction set under modified partial least square.

結 論

安全、方便、快速、準確及非破壞的檢測是分析儀器未來發展趨勢，近紅外線光譜分析檢測可滿足前述要求，由結果討論可得到以下結論：對牛乳中乳脂含量的近紅外線 NIR 檢量線不論多重線性迴歸 (MLR) 或修正部分最小平方迴歸 (MPLS) 兩種迴歸方法均可達到優良級的檢量線。由多重線性迴歸得到的檢量線其校正標準偏差SEC為 0.0529，決定係數 R^2 為 0.9982，預測標準偏差SEP為 0.049；而由修正部分最小平方迴歸得到的檢量線其校正標準偏差SEC為 0.0496，決定係數 R^2 為 0.9984，預測標準偏差SEP為 0.060；有經過光譜修正及微分處理後的近紅外線光譜可得到的較小的校正偏差SEC及較高的決定係數 R^2 。

參考文獻

- 呂正理 譯著。1990。光譜之原理與應用。復漢出版社，台南，第二版，pp. 88~165。
- 張勝善。1995。牛乳與乳製品。長河出版社，台北，增訂再版，pp. 25~29。
- Diaz, E., A. Alonso, J. M. Serradilla, A. Munoz and F. Baena. 1992. Rapid estimation of goat main milk components using. In *Near Infra-red Spectroscopy Bridging the Gap between Data Analysis and NIR Applications*". edit by K. I. Hildrum, T. Isaksson, T. Naes, and A. Tandberg. New York. pp. 56~71., Norwegian Food Research Institute, Ellis Horwood Publishers.
- Kamishikiryo, H., K. Hasegawa, H. Takamura and T. Matoba. 1992. Near infrared spectroscopic measurement of protein content in oil/water emulsions. *J. Food Sci.* 57(5) : 1239~1241.
- Kamishikiryo, H., Y. Oritani, H. Takamura and T. Matoba. 1994. Protein content in milk by near-infrared

- spectroscopy. *J. Food Sci.* vol.59(2) : 313~315.
- Martel, R. and P. Paquin. 1991. Water absorption in fluid milk using fourier transform infrared spectroscopy. *J. Dairy Sci.* 74 : 2073~2076.
- Mendenhall, I. V. and R. J. Brown. 1991. Fourier transform infrared determination of whey power in nonfat dry milk. *J. Dairy Sci.* 74 : 2896~2900.
- Osborne, B. G. and T. Fearn. 1986. *Near infrared spectroscopy in food analysis*. 1st . ed. John Wiley & Sn, Inc., New York. pp. 1~40.
- Robert, P., D. Bertrand., M. F. Devaux. and R. Grappin. 1987. Multivariate analysis applied to near-infrared spectra of milk. *Analytical Chemistry* 59(17) : 2187~2191.
- Sato, T., S. Kawano. and M. Iwamoto. 1990. Detection of foreign fat adulteration of milk fat by near infrared spectroscopic method. *J. Dairy Sci.* 73 : 3408~3413.
- Schmilovitch, Z., E. Maltz and M. Austerweil. 1992. Fresh raw milk composition analysis by NIR spectroscopy. In “Prospect for automatic milking”. Edit by A. H. Ipema, A. C. Lippus, J. H. M. Metz and W. Rossing, pp. 193-198. Wageningen, Netherland, 1992. Pudoc Scientific Publishers.
- Williams, P. and K. Norris. 1990. Qualitative application of near-infrared spectroscopy. In “Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries”, Edit by P. C. Williams and K. H. Norris, pp. 241~246. St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
- Williams, P. C. and D. C. Sobering. 1993. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *J. Near Infrared Spectroscopy* 1 : 25~32.

Detecting the Content of Fat in Raw Milk Using Near Infrared Spectroscopy

Chen-Chang Lien⁽¹⁾ Ye-Nu Wan⁽²⁾ Huan-Nan Chen⁽³⁾

Received : Mar. 15, 2002 ; Accepted : May. 16, 2002

Abstract

A near-infrared spectral calibration equation developed from various spectral corrections, mathematical processing, and statistical regression has been proposed as a guideline for rapidly and accurately detecting the content of fat in raw milk. Near infrared of a wavelength ranging from 400 to 2500 nm was used to measure the content of fat in quarter foremilk collected from dairy cows. A calibration equation derived with multiple-linear regression resulted in a standard error calibration of 0.0529 (SEC), a decision coefficient of 0.9982 (R^2) and a standard error prediction of 0.049 (SEP). A calibration equation derived with modified partial least squares regression resulted in a standard error calibration of 0.0496 (SEC), a decision coefficient of 0.09984 (R^2) and a standard error prediction of 0.060 (SEP). Application of appropriate spectral corrections and mathematical methods can reduce standard error calibration SEC and promote the decision coefficient R^2 significantly. Thus, a promising calibration equation was developed and its performance was validated using expertise inspection results.

Key words: Near infrared, Raw milk, Fat content.

-
- (1) Department of Biomechatronic Engineering , National Chia-Yi University. Chia-Yi, Taiwan, R.O.C.
(2) Department of Agricultural Machinery Engineering , National Chung-Hsing University. Taichung, Taiwan, R.O.C.
(3) Hsin-Chu Branch Institute, Taiwan Livestock Research Institute, Council of Agriculture, Hsin-Chu, Taiwan, R.O.C.