

以手提式近紅外線分光光度計非破壞性偵測梨果酸度

李汪盛、蕭介宗¹⁾

摘要

以往利用化學分析方法分析梨化學組成，常用來評估梨品質，但是費時且容易造成環境污染。本研究研發之手提式近紅外線分光光度計包括光纖探針、二極體陣列式光譜儀(範圍 950-1650 nm)及手提電腦等設備，可應用於快速偵測梨酸度含量。經由一階差分轉換處理後之光譜，再利用部分最小平方法分析，分析結果顯示，利用 8 個因子之部分最小平方法所建立之梨酸度校正線，交叉驗證之判定係數 (r^2_{cv}) 為 0.801，交叉驗證標準偏差 (SECV) 為 0.015 (g/100g)。

關鍵詞：梨，果實酸度，手提式近紅外線分光光度計。

前言

新鮮水果是我們日常生活上不可缺少的食品，近年來每人水果平均消費量顯著增加。依據行政院農業委員會統計室之統計，1998 年台灣地區主要水果之產量與產值，梨的產量為 114,920 公噸，佔水果第九位；產值達 3,769,376 千元，名列第四位。由此可知，梨為本省之高經濟價值水果。

梨在傳統市場及超級市場皆經過品質分級，包裝為特、優、良等級出售。其價格比未經分級的散裝梨高出許多。但是傳統之水果分級方式，僅以人工檢視其果皮色澤、果實形狀及外表有無瑕疵。此種分級方式完全是以果農與果商的經驗來判斷，而無客觀的統一標準，至於水果的內部品質更無法判斷，如此僅能以良好的外觀，來吸引消費者的購買慾望。

一般而言，口感甜度是消費者對梨品質好壞的主要判斷標準之一，而梨的甜度在於其含糖量之高低，若是梨夠甜消費者自然願意以較高的價格來購買。由此可知糖份含量，是決定品質的重要因素之一。另外，含酸量對於品質關係也很大，因為梨的糖酸比往往是決定其食味的重要因素。水果當中含糖量高達 20°Brix 者，一般在口中感覺很甜，含酸量多寡對甜味感覺的影響不大。但梨的含糖量一般皆不到 20°Brix，所以其糖酸比特別重要。糖酸比太低，則只有感到酸而不覺其甜。糖酸比適中，則風味好。但若酸味太低或完全無酸，則此果實又缺少風味，甜而無香。所以糖度與酸度皆是梨品質分析之重要指標⁽⁹⁾。

目前國內外對於糖度之近紅外線分析研究甚多且性能佳^(2-7,10,11,17,20)；但對於酸度之分析研究則相對缺乏且性能有待提昇^(3,5,7,17)。故發展一套快速、無污染、即時的非破壞性檢測梨酸度之技術，做為分級及標價的指標是相當重要的課題。此一品質檢測技術之重點，在於利用近紅外線分光光度

¹⁾台灣大學生物產業機電工程學系教授

計取得梨之反射光譜，配合水果內部之酸度化學分析，利用數學模式分析及統計迴歸方法，建立梨內部品質與近紅外線反射式光譜之關係及模式，以達到檢測梨酸度，進而提供其分級標準的目的。此一分級標準建立後，配合低價手提式之近紅外線分光光度計，可提供給產銷班果農做快速及非破壞性在產地立即偵測梨之品質，以做為分級及標價之指標，並減少梨搬運到集貨場之運費及運輸過程之損傷。

材料與方法

一、材料

1999 年 10 月苗栗縣三灣地區生產之新興梨，樣品置於 5℃ 冷藏庫冷藏備用，實驗前取出置於室溫下 8 小時以上與室溫達到平衡，然後進行試驗。

二、手提式近紅外線分光光度計反射光譜之取得

(一) 以白色鐵氟龍為白板，取得反射光譜之參考值。

(二) 將光纖探針置於小型光罩內並予以固定，光纖探針端部與光罩底部距離為 1.5 cm。掃描時以左手固定梨體，右手持小型光罩輕觸梨表面，以避免因外在光線的雜訊和探頭與果皮距離的不同，而造成光譜資料取得的誤差，掃描位置為梨中間部分，掃描波長範圍為 925.115 nm~1716.03 nm，使用所有吸光二極體(256 個)，波長間隔約為 3.19 nm，於掃描時同時進行 9 點 Savitsky-Golay 平滑化處理。每一點掃描 16 次，積分時間(integration time) 為 0.1 秒，取 16 次之平均光譜為此樣本之光譜。由於兩端點附近波長雜訊較大。為減少雜訊干擾，原始光譜經預處理後之光譜截取波長範圍 950-1650 nm 為使用波長。

(三) 將果實沿赤道轉約 180° 進行第二次掃描，即將一個樣品之赤道部取 2 處進行光譜之取得

(四) 近紅外線分光光度計所取得之光譜，透過 RS232 埠與電腦連線，原始光譜立即傳入電腦顯示並儲存，儲存格式為 CDI Spectrograph (Control Development Inc., USA) 軟體之 Save Trace 格式。

(五) 利用近紅外線分光光度計專用之光譜分析軟體 Grams 386 進行光譜資料的格式轉換為 SPC 檔案格式，再利用 Grams 386 軟體之 mfutils.ab 程式將各個單一光譜合成為一複合檔案(multifile)，將此複合檔案直接轉成 JDX 檔或將此複合檔案經過 SNV 轉換後，再將複合檔案轉成 JDX 檔輸入 Usrambler 軟體進行處理及分析，分析前先將每個樣本所取得之兩處光譜資料，分別先經過一階差分、二階差分或其他處理後再予以平均，以減小因基線飄移所造成之誤差，然後再進行迴歸分析。

三、化學分析方法

酸度之測定：取 10 g 樣本果汁，加上 40 ml 之蒸餾水待用。以已知 pH 之緩衝液校正電位計，樣品以電磁攪拌器攪拌之，然後以 0.1N 之 NaOH 滴度，記錄 pH 值為 8.1 時所需之 NaOH

體積，採二重複試驗。若兩次之誤差值超過 5%，則再進行一次分析。分析值取較接近值的平均值為酸度含量。依國家標準 CNS (12570)⁽¹²⁾ 計算法如下：

$$\text{酸度(g/100 g)} = (0.1\text{N NaOH ml 數}) * f * k / \text{樣品(g)} * 100$$

式中 f 為力價 ($f = N \text{ NaOH} / 0.1\text{N NaOH}$)，上式若以檸檬酸(citric acid)表示 k 為 0.0064，如以蘋果酸表示 k 為 0.0067。梨所含之酸主要為蘋果酸(malic acid)，蘋果酸為白色結晶或粉末，微帶刺激性，酸味度為檸檬酸之 1.2 倍。其分子量 134，比重 1.601，融點 131~132，試驗果汁的取樣量，習慣上取重量而非容積數，酸度表示法為 g/100 g，其中分子為蘋果酸的重量(g)，分母為果汁重量(g)⁽⁸⁾。

四、有關建立校正線之相關理論

有關建立校正線之基本相關理論，如部分最小平方迴歸分析(Partial least-squares regression; PLSR)及 PLSR 模式選擇最佳因子的方法，係參考 Marten 及 Naes⁽¹⁸⁾ 研究, Haaland 及 Thomas⁽¹⁶⁾ 研究，至於相乘性散射校正及標準化轉換等光譜預處理方法，簡單說明如下：

(一)相乘性散射校正

Geladi 等⁽¹⁵⁾ 提出相乘性散射校正方法(Multiplicative scatter correction; MSC) 消除待測物粒徑差異所造成之光散射。MSC 方法的基本原理為光散射與化學成分造成之吸收光譜明顯不同，因此利用很多波長，觀察其吸收光譜之變化，即可區別真正之吸收值與光散射雜訊之區別。各個樣本吸收光譜散射雜訊之估計是相對於一個理想樣本之吸收光譜，此理想樣本一般以所有樣本之平均光譜表示。本研究使用之 MSC 版本為最簡單之 MSC 方法。任何樣本吸收光譜，各個波長之散射係數相同。

若 x 代表某樣本 NIR 吸收光譜且 \bar{x} 代表所有樣本之平均 NIR 吸收光譜，e 代表 NIR 殘差光譜(residual spectrum)，則每個樣本之吸收光譜與平均 NIR 吸收光譜之關係，表示如下：

$$x = a + b\bar{x} + e \quad (1)$$

其中 a、b 與 e 之估計值可利用最小平方法求出 \hat{a} 、 \hat{b} 、 \hat{e} ； \hat{b} 稱為簡單迴歸之斜率 (slope)， \hat{a} 稱為截距(intercept)或偏差(bias)。MSC 處理後之光譜 x_{MSC} 可表示如下：

$$x_{\text{MSC}} = (x - \hat{a}) / \hat{b} = \bar{x} + \hat{e} / \hat{b} \quad (2)$$

(二)標準化轉換

Barnes 等⁽¹³⁾ 提出標準化轉換(Standard normal variate transformation; SNV) 針對各個光譜(spectrum)做正規化處理(即每條光譜之平均值為 0，標準偏差為 1)，如此可以克服不同樣本之吸收光譜因粒徑差異造成光程(pathlength)改變而產生之基線偏移(baseline shift)現象，標準化轉換過程如式 3 所示，其中 k 為波長指標，k 的範圍為 (1~n)，n 為使用波長數。 λ_k 表示第 k 個波長， λ_1 表示起始波長， λ_n 表示最後波長， $(\lambda_1 \sim \lambda_n)$ 表示光譜之波長範圍， $\bar{x}_{(\lambda_1 \sim \lambda_n)}$ 為波長範圍 $\lambda_1 \sim \lambda_n$ 吸收光譜之平均值。

$$SNV_{\hat{e}_k} = (x_{\hat{e}_k} - \bar{x}_{(\hat{e}_1 \sim \hat{e}_n)}) / \sqrt{\frac{\sum (x_{\hat{e}_k} - \bar{x}_{(\hat{e}_1 \sim \hat{e}_n)})^2}{n-1}} \quad (3)$$

四、試驗設備與分析軟體

本研究使用之分光光度計為美國 Optical Solution 公司 PS-1 型手提式近紅外線分光光度計，如圖 1。用於測定梨之反射光譜，解析度為 3.125 nm，訊號雜訊比為 16000 : 1。

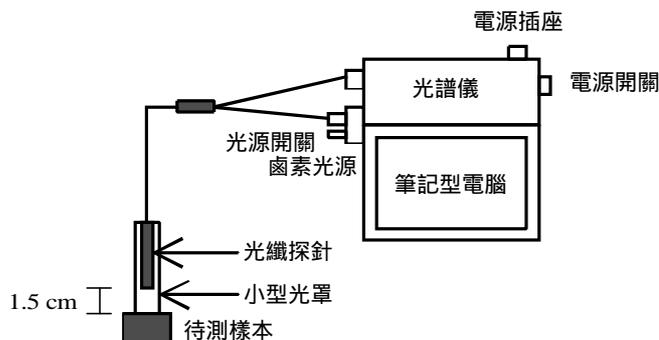


圖 1. 手提式近紅外線分光光度計

Fig. 1. Schematic diagrams of the portable near-infrared reflectance spectroscopy

五、分析軟體

本研究之分析軟體為 Spectrograph Application Software Version 2.3、GRAMS/386 及 Usrambler 6.1 版光譜分析軟體，分述如下：

- (一) Spectrograph Application Software Version 2.3 軟體：由美國 Control Development 公司提供，可對樣本做光譜之收集及 Savitsky-Golay 平滑化處理。
- (二) GRAMS/386 軟體：由美國 Galactic 公司提供之分析軟體，主要用作不同光譜資料格式之轉換及 SNV 前處理。
- (三) Usrambler 6.1 軟體：挪威 CAMO 公司提供之統計軟體，用於光譜資料之處理與迴歸分析。

六、有關性能評估的相關統計定義

有關性能評估的相關統計符號說明如下：Y 為校正組之實驗室化學成分分析值， \hat{Y} 為校正線預測值， \bar{Y}_c 為校正組之實驗室化學成分分析值之平均值， \bar{Y}_p 為校正線預測值之平均值， n_{cal} 為校正樣本數目，A 為 PLSR 校正線使用之因子數目。

$$(一) \text{校正標準偏差 (SEC)} : SEC = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_{cal}} (Y - \hat{Y})^2}{(n_{cal} - A - 1)} \right]^{1/2}$$

$$(二) \text{交叉證標準偏差 (SECV)} : \text{SECV} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (Y - \hat{Y})^2}{(n_{\text{cal}} - A - 1)} \right]^{1/2}$$

$$(三) \text{相關係數 (r)} : r = \left[\frac{\sum (\hat{Y} - \bar{Y}_p)^2}{\sum (Y - \bar{Y}_c)^2} \right]^{1/2}$$

(四) 判定係數為 r^2

(五) 可被解釋變異 (Explained variance) : (%) = 判定係數 (r^2) \times 100 %

(六) 校正之均方根誤差 (Root mean square error of calibration ; RMSEC) :

$$\text{RMSEC} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (Y - \hat{Y})^2}{n_{\text{cal}}} \right)^{0.5}$$

(七) 驗證之均方根誤差 (Root mean square error of cross validation ; RMSEV)

$$\text{RMSEV} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{cal}}} (Y - \hat{Y})^2}{n_{\text{cal}}} \right)^{0.5}$$

$$(八) \text{界外值之剔除} : (Y - \hat{Y}) > \left(3 \times \text{RMSEC} \times \sqrt{\frac{n_{\text{cal}} - 1 - A}{n_{\text{cal}}}} \right)$$

(九) RPD : Williams 及 Sobering⁽²²⁾ 提出利用驗證樣本之標準偏差 (SD) 與驗證標準偏差 (SECV 或 SEP) 之比值 (SD/SECV 或 SD/SEP = RPD) 作為不同模式間性能之比較。根據 Williams 及 Sobering 之研究結果, 模式之實用等級分類如下 : RPD \geq 10 (優) ; 10 > RPD \geq 7 (非常好) ; 7 > RPD \geq 5 (好) ; 5 > RPD \geq 3 (普通) ; RPD < 3 (劣)。

(十) 兩獨立樣本相關係數相等檢定

若由兩組資料求得兩個相關係數, 以 r_1 , r_2 代表之欲測驗其原族群資料之相關性是否相同, 其假設檢定為 :

$$H_0 : r_1 = r_2$$

$$H_1 : r_1 \neq r_2$$

其中 r_1 , r_2 代表兩族群之相關係數, 今由樣品資料求得相關係數 r_1 及 r_2 轉換為 z_1 及 z_2 , 轉化公式如下 :

$$z_1 = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r_1}{1-r_1} \right)$$

$$z_2 = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r_2}{1-r_2} \right)$$

由於兩組資料為獨立樣品，其 $z_1 - z_2$ 之標準偏差為

$$SE(z_1 - z_2) = \sqrt{\frac{1}{m_1 - 3} + \frac{1}{m_2 - 3}}$$

m_1, m_2 為計算相關係數 r_1 及 r_2 之樣本數目， $z_1 - z_2$ 之標準常態化值為

$$Z = \frac{z_1 - z_2}{SE(z_1 - z_2)}$$

當實測 $|Z|$ 值小於理論 $Z_{\alpha/2}$ 時 (取 $\alpha = 0.5$ 時，查表 $Z_{0.005/2} = 1.96$)，即 $|Z| < 1.96$ ，則接受 H_0 虛無假設，反之則接受 H_1 對立假設⁽¹⁾。

七、符號說明

(一) $D_w(\text{left}, \text{right}, \text{polynomial})$:

D 表示差分法， w 表示差分法之階次，小刮號內之 left 代表欲進行差分處理之點左邊使用之點數， right 代表欲進行差分處理之點右邊使用之點數， polynomial 代表使用之迴歸曲線次數，迴歸區間內參與迴歸之點數為 $(\text{left} + \text{right} + 1)$ 點，如 $D_1(2, 2, 2)$ 表示為 5 點 Savitsky-Golay 一階差分，使用之迴歸多項式為 2 次曲線。

(二) $D_w(\text{left}, \text{right}, \text{polynomial}) + \text{MSC}$:

$D_w(\text{left}, \text{right}, \text{polynomial})$ 符號意義同上述說明， $+$ 號表示經過 $+$ 號以前之處理後再配合 $+$ 號以後之處理， MSC 表示進行相乘性散射校正 (Multiplicative scatter correction ; MSC)，如 $D_2(2, 2, 2) + \text{MSC}$ 代表經過 5 點 Savitsky-Golay 二階差分，使用之迴歸多項式為 2 次曲線後之光譜再配合進行相乘性散射校正。

結果與討論

一、梨之酸度化學分析結果

梨校正樣本酸度化學分析之相關統計資料，如表 1。酸度分佈範圍在 0.0536 ~ 0.1742 (g/100 g) 之間，平均值為 0.1015 (g/100 g)，標準偏差為 0.0342 (g/100 g)。酸度之頻率分佈圖，如圖 2。依據 BRAN+LUEBBE (1989) 之建議⁽¹⁴⁾，理想的校正組樣本應平均分佈於範圍內，如此求出的校正曲線會最佳。但取得之樣本無法事先知道其化學成分，因此在自然狀態下，不易達到均勻分佈的情形。

表 1. 梨之校正樣本酸度化學分析之相關統計資料

Table 1. Results from calibration set for acid content in pear juice by reference analyses.

	Acid content (g/100g)
Mean	0.1015
Standard deviation	0.0342

Minimum	0.0536
Maximum	0.1742
Sample size	80

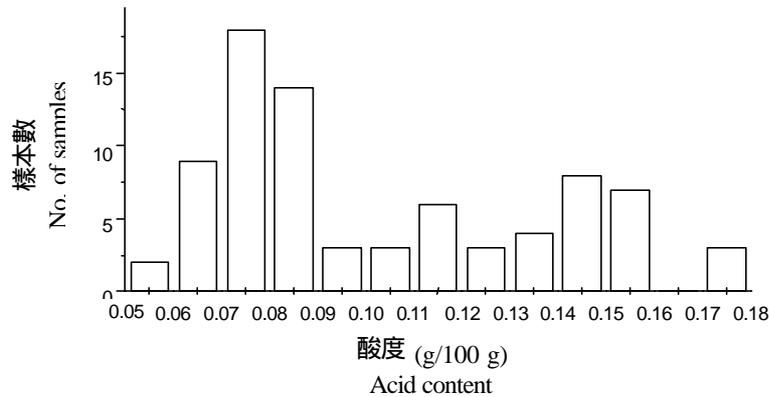


圖 2. 梨之酸度校正樣本化學分析之頻率分佈圖

Fig. 2. Distribution of calibration set for acid content of pear juice by reference analyses.

二、梨酸度校正線之取得

將近紅外線分光光度計所取得之光譜資料與化學分析資料，以部分最小平方迴歸法(PLSR)建立酸度校正線。同時為了節省化學分析所需時間與經費及增加校正樣本數目，驗證部分捨棄一般認為較佳之不同樣本之驗證方式而採用原校正樣本進行驗證，驗證方法為交叉驗證，將所有校正樣本以隨機方式分為 20 個群組，然後進行驗證。

因為利用 Optical Solutions 公司 PS-1 型式之手提式近紅外線分光光度計，在測量梨之反射光譜時基線偏移現象相當明顯，故原始光譜資料之分析不列入考慮。酸度校正線不同分析方法性能之相關統計資料，列於表 2。原始光譜資料利用一階差分或二階差分或 SNV 處理可以有效克服儀器因為光程差異及表面粗糙度不同引起之基線偏移現象。MSC 處理主要作用為去除雜訊，但對於消除基線飄移效果不佳。全距正規化處理(每一樣本各個波長之吸收值/每一樣本吸收值之最大值與最小值之差值)對於消除基線飄移效果亦不佳。利用 $D_1(2, 2, 2)$ 與 SNV 及 MSC 處理所建立之酸度校正線之相關係數差異，經過相關係數相等檢定結果顯示(0.05 顯著水準)雖然並未達顯著水準，但由表 2 可發現， $D_1(2, 2, 2)$ 處理對於酸度校正線性能分別高於 $D_2(3, 3, 2)$ 、SNV、MSC、 $MSC + D_1(2, 2, 2)$ 、 $MSC + D_2(3, 3, 2)$ 及全距正規化處理 12%、2.5%、4.8%、9.9%、10.7%、12.7%。

表 2. 手提式近紅外線分光光度計之梨酸度校正線性能之相關統計資料

Table 2. PLSR model performances for acid content in pears by a portable near-infrared spectrophotometer.

Treatment	Size	PCs	Mean	STD	r_{cal}	r_{cal}^2	SEC	r_{cv}	r_{cv}^2	SECV
D ₁ (2,2,2)	80	8			0.94	0.89	0.01	0.89	0.80	0.015
					8	9	1	5	1	
D ₂ (3,3,2)	80	5			0.90	0.81	0.01	0.82	0.68	0.019
					2	4	4	5	1	
SNV	78	13			0.95	0.90	0.01	0.88	0.77	0.017
					3	8	1	1	6	
MSC	79	9			0.92	0.85	0.01	0.86	0.75	0.018
					5	6	4	8	3	
MSC+ D ₁ (2,2,2)	79	7			0.91	0.83	0.01	0.83	0.70	0.018
					4	5	3	8	2	
MSC+ D ₂ (3,3,2)	79	6			0.90	0.81	0.01	0.83	0.69	0.019
					0	0	5	3	4	
Normalize ^z	80	12			0.92	0.84	0.01	0.82	0.67	0.021
					0	6	5	1	4	

^z Normalize = $x(l,k)/[\text{Max}(x(l,k))-\text{Min}(x(l,k))]$, $x(l,k)$: absorbance of original spectrum, l : indx of samples, k : index of wavelength, $\text{Max}(x(l,k))$: Maximum value of original spectrum, $\text{Min}(x(l,k))$: Minimum value of original spectrum.

圖 3 為梨原始光譜經過 D₁(2,2,2) 處理後以 PLSR 模式建立之酸度含量校正線分析中可被解釋變異百分比和校正與驗證之均方根誤差與主成分間之關係圖，由圖中可知，隨著因子數的增加校正樣本之可被解釋變異百分比與均方根誤差(Root mean square error ; RMSE)增加但增加趨勢逐漸變小，但驗證樣本之可被解釋變異百分比及 RMSEV 則不然，當因子數超過 8 個以上時，由於雜訊之加入使得交叉驗證性能反而降低，由圖中驗證之 RMSE 曲線第 8 個因子數以後之曲線有反轉趨勢，即選取超過 8 個因子數以後之校正線 RMSE 反而增加。另外，根據 Unscrambler 分析軟體亦建議取 8 個因子數之校正線有較佳之預測能力，8 個因子數之酸度校正線校正之判定係數 (r_{cal}^2) 為 0.899，校正標準偏差(SEC)為 0.011 g/100g，驗證之判定係數 (r_{cv}^2) 為 0.801，交叉驗證標準偏差(SECV)為 0.015 g/100g，圖 4 為原始光譜經過 D₁(2,2,2) 處理後以 8 個因子 PLSR 模式建立之酸度含量校正線預測值與化學分析值之關係圖。

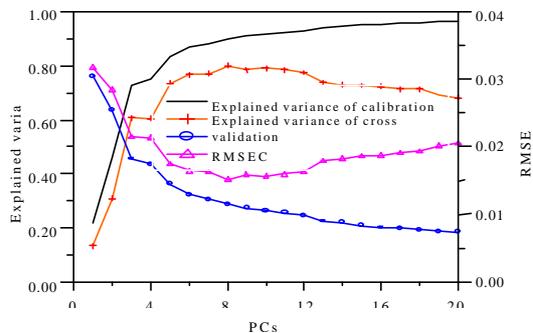


圖 3. 梨原始光譜經過 D₁(2,2,2) 處理後以 PLSR 模式建立之酸度含量校正線分析中可被解釋變異百分比和校正與驗證之均方根誤差與主成分間之關係圖

Fig 3. Relationship between explained variance, RMSE of calibration and validation and the number of PCs in the calibration models employing a PLSR model of $D_1(2,2,2)$ spectra for acid content in pear.

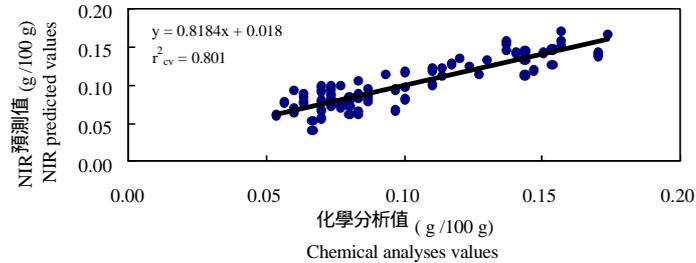


圖 4. 梨原始光譜經過 $D_1(2,2,2)$ 處理後以 8 個因子 PLSR 模式建立之酸度含量校正線預測值與化學分析值之關係圖

Fig. 4. Relationship between acid content measured by chemical analysis and by NIRS employing an 8-PC PLSR model of $D_1(2,2,2)$ spectra for acid content in pear.

圖 5 為酸度近紅外線校正線預測值與化學分析值之誤差圖，酸度之誤差分佈情形相當均勻，表示處理方法及校正模式選取適當，若散佈情形呈線性或曲線趨勢則表示處理方法及校正模式選取有待商榷。

圖 6 為梨原始光譜經過一階差分處理後以 8 個因子之 PLSR 模式建立之酸度校正線迴歸係數與使用波長之關係圖，截距為 0.1555。由圖 6，波長 1000 nm 接近糖 1005 nm 之吸收峰，選取 1235 nm、1372 nm 可能與克服果皮及果肉纖維素吸收波長 1220 nm、1363 nm 有關⁽²¹⁾。波長 956 nm 及 1409 nm 接近水的吸收波長 970 及 1450 nm，1409 nm 接近蘋果酸之 CH_2 官能基之吸收峰 1395 nm⁽¹⁹⁾。

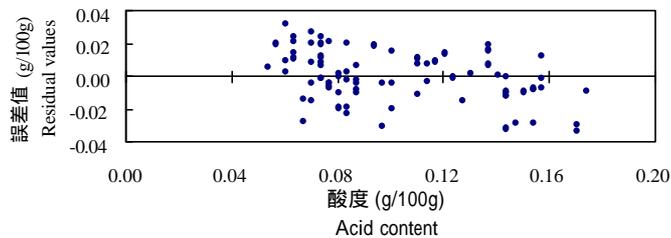


圖 5. 梨原始光譜經過 $D_1(2,2,2)$ 處理後以 8 個因子 PLSR 模式建立之酸度含量校正線分析中可被解釋變異百分比和校正與驗證之均方根誤差與主成分間之關係圖

Fig. 5. Relationship between explained variance, RMSE of calibration and validation and the number of PCs in the calibration models employing a PLSR model of $D_1(2,2,2)$ spectra for acid content in pear.

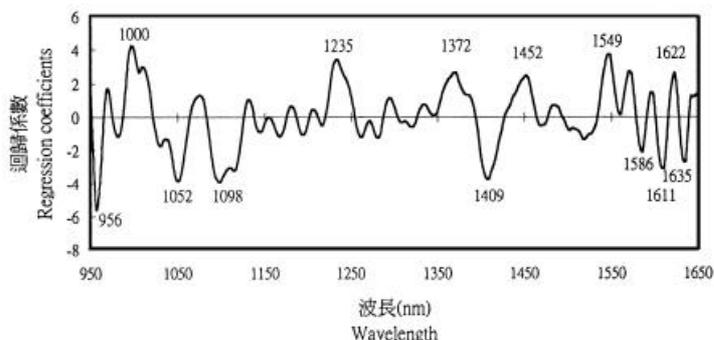


圖 6. 梨原始光譜經過 $D_1(2, 2, 2)$ 處理後，以 8 個因子 PLSR 模式建立之酸度含量校正線迴歸係數與使用波長之關係圖

Fig 6. Regression coefficients in calibration model on all wavelengths employing an 8-PC PLSR model of $D_1(2, 2, 2)$ spectra for acid content analysis in pear.

本研究結果與其他文獻酸度校正線性能之比較，如表 3。Irawan 等⁽¹⁷⁾富士蘋果酸度校正線， r^2_{val} 為 0.55，SEP 為 0.09 (g/100g)。陳等⁽⁶⁾整粒樣本葡萄酸度校正線， r^2_{val} 為 0.80，SEP 為 0.05 (g/100g)，使用儀器為 On-Line NIRS 6500 型近紅外線分光光度計。邱等⁽²⁾芒果汁酸度校正線， r^2_{val} 為 0.88，SEP 為 0.08 (g/100g)，惟屬破壞性。陳等⁽⁵⁾整粒樣本芒果酸度校正線， r^2_{val} 為 0.56，SEP 為 0.03 (g/100g)，Tanabe 等⁽²⁰⁾鳳梨汁酸度校正線， r^2_{val} 為 0.76，SEP 為 0.01 (g/100g)，芒果汁酸度校正線， r^2_{val} 為 0.86，SEP 為 0.08 (g/100g)。陳等⁽⁷⁾整粒樣本梨酸度校正線， r^2_{val} 為 0.19，SEP 為 0.04 (g/100g)，無實用性。區等⁽³⁾椪柑酸度校正線， r^2_{val} 為 0.53，SEP 為 0.27 (g/100g)。上述相關研究有關破壞性酸度檢測(果汁)判定係數約為 0.76-0.88，整粒樣本非破壞性酸度檢測模式判定係數約為 0.19-0.80，本研究針對新興梨以非破壞性 PLSR 模式建立酸度校正線， r^2_{cv} 為 0.80，SEP 為 0.015 (g/100g)。本研究結果與其他文獻相較並不遜於其他文獻之研究結果，惟本研究使用之近紅外線設備具有質輕及價廉等優點，具有推廣潛力。

表 3. 手提式近紅外線分光光度計與其他文獻偵測酸度含量校正線性能之比較

Table 3. Comparison of different calibration performance of acid content of portable near-infrared reflectance spectroscopy with those of other's calibration results.

Fruits	Status	Maths	r^2_{val}	r^2_{cv}	SEP	SECV	Authors
Fuji Apple	Intact	MLR	0.55		0.09		Irawan etc ⁽¹⁷⁾
Grape	Intact	PLSR	0.80		0.05		Chen etc ⁽⁶⁾
Mangoes	Juice	PLSR	0.88		0.08		Chou etc ⁽²⁾
Mangoes	Intact	PLSR	0.56		0.03		Chen etc ⁽⁵⁾
Mangoes	Juice	MLR	0.86		0.08		Tanabe etc ⁽²⁰⁾
Pineapple	Juice	MLR	0.76		0.01		Tanabe etc ⁽²⁰⁾
Pear	Intact	PLSR	0.19		0.04		Chen etc ⁽⁷⁾
Pear	Intact	PLSR		0.80		0.015	This study
Ponkan Mandarin	Intact	PLSR	0.53		0.27		Ou etc ⁽³⁾

MLR: Multiple linear regression, PLSR: Partial least squares regression, r^2_{val} : Determination Coefficient of validation, r^2_{cv} : Determination Coefficient of cross validation, SEP: Standard error of prediction.

結 論

利用近紅外線分光光度計偵測 1999 年苗栗三灣地區所產之新興梨，利用化學方法分析樣本的酸度，並進行 PLSR 模式分析，實驗結果顯示，以 PLSR 模式對一次差分光譜建立之新興梨酸度校正線之 r^2_{cv} 達 0.8，SECV 為 0.015 (g/100g)。此校正線之酸度預測範圍在 0.0536~0.1742 (g/100g) 之間。RPD 為 2.28 小於 3。可知在此波長範圍內，近紅外線光譜對梨的酸度 r^2_{cv} 雖達 0.8，但 RPD 小於 3，未達實用水準，原因可能為梨所含蘋果酸不穩定所致，可考慮增加使用波長以提高預測能力。

誌 謝

本研究進行期間承蒙本場葉助理研究員俊巖提供相關化學分析設備，林金隆先生、陳國元先生及呂宛儒小姐協助進行化學分析試驗，謹此致謝。

參考文獻

1. 沈明來。1993。試驗設計學。眾光文化事業有限公司 台北。p. 421-423。
2. 邱鶴園、陳世銘、林宗賢。1999。近紅外光應用於芒果內部品質分析之研究。八十八年農業機械論文發表會論文摘要集。國立嘉義技術學院。p. 71-72。
3. 區少梅、林聖敦、林添立、吳松杰、田美純。1997。近紅外線光譜技術分析極柑品質相關成分之研究。中國農業化學會誌 35(4): 462-474。
4. 陳文誠、謝俊夫、謝欽城。以近紅外光線光譜分析蓮霧之糖度。八十八年農業機械論文發表會論文摘要集。國立嘉義技術學院。p. 105-106。
5. 陳加增、陳世銘、黃峻吉、楊宜璋。2000。近紅外光應用於芒果內部品質分析之研究。八十九年農業機械論文發表會論文摘要集。國立屏東科技大學。p. 111-112。
6. 陳加增、陳世銘、楊宜璋、黃峻吉。2000。以近紅外光技術檢測葡萄糖酸度之研究。八十九年農業機械論文發表會論文摘要集。國立屏東科技大學。p. 113-114。
7. 陳致平、蕭介宗。1999。以手提式近紅外線分光光度計偵測梨的糖度及酸度。農業機械學刊 8(1): 49-57。
8. 葉正茂。1993。果蔬汁加工學。瑩園 台北。p. 281-284, 325-330。
9. 劉富文。1994。園產品採後處理及貯藏技術。臺灣省青果運銷合作社 果農合作。1(6): 168-169。
10. 蔡兆胤、謝俊夫、謝欽城。以近紅外光線光譜分析預測小蕃茄之糖度。八十八年農業機械論文發

表會論文摘要集。國立嘉義技術學院。p. 107-108。

11. 鍾允睿。1998。以可攜式近紅外線分光光度計偵測鳳梨果實糖度。國立台灣大學農業機械工程學研究所 論文 96pp.。
12. 經濟部中央標準局。1989。CNS (12570) 中國國家標準酸度測定。
13. Barnes, R. J., M. S. Dhanoa, and J. L. Susan. 1989. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Appl. Spectrosc.* 43: 772-780.
14. Bran+Luebbe User's Reference Manual for InfraLyzor Data Analysis Software. 1989. 4th ed. New York: Bran-Luebbe Analyzing Tech. Inc.
15. Geladi, P., D. MacDougall, and H. Martens. 1985. Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat. *Appl. Spectrosc.* 39: 491-500.
16. Haaland, D. M. and E. V. Thomas. 1988. Partial least-squares methods for spectral analyses. *Anal. Chem.* 60: 1193-1202.
17. Irawan, R.S., Y. Ikeda, and T. Nishizu. 1995. Determination of individual sugars and acid content in apple by NIRS. In "Proceedings of ARBIP95", Kobe. Japan. p. 103-108.
18. Marten, H. and T. Naes. 1989. Methods for calibration. In: *Multivariate calibration*. New York: John Wiley & Sons. P.116-165.
19. Osborne, B.G. and T. Fearn. 1986. *Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis*. New York: Longman Scientific & Technical. 131-136.
20. Tanabe, T., Y. Kohda, and T. Akinaga. 1995. Fundamental studies on NIR technique for measurement of internal quality of pineapple and mangoes grown on Okinawa. In: *Proceedings of ARBIP 95*, p.109-115. Kobe. Japan.
21. Williams, P. C. and K. H. Norris. 1990. Qualitative application of near-infrared reflectance spectroscopy. In: P. C. Williams and K. H. Norris (eds.) *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul. American Association of Cereal Chemists. p.246.
22. 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 Spectrosc.* 1: 25-32.

Nondestructive Determination of Acid Content in Pear by Portable Near-Infrared Reflectance Spectrophotometer

Wang-Sheng Li and Jai-Tsung Shaw

Summary

Measuring the chemical compositions of pear by wet chemical methods was commonly used for evaluating the eating quality of pear, but they are time-consuming, and polluting. A portable near-infrared reflectance spectroscopy system, which includes an optical fiber probe, a diode array spectrophotometer, ranging from 950 nm to 1650 nm, together with a portable computer, were developed to calibrate acid content in pear for a quick evaluation of pear quality. With first derivative pretreatment of each original absorbance spectrum and then analyses by partial least-squares regression, the calibration curve of acid contents can be obtained by employing 8 principal-component PLSR model had r -squared of cross validation and standard error of cross validation (SECV) 0.801, 0.015 (g/100g), respectively.

Key words: Pears, Acid content in pear, Portable near-infrared reflectance spectrophotometer.