

การทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์ด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี

อาทิตยา สุขสะเกษ^{1/} ปฎิมา บุตรชา^{2/} อุดร ศรีแสง^{3/}

บทคัดย่อ

กากเบียร์เป็นผลพลอยได้จากโรงงานผลิตเบียร์ ซึ่งเป็นแหล่งโปรตีนที่มีคุณภาพสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งโปรตีนในสูตรอาหารผสมครบส่วน (Total Mixed Ration, TMR) เพื่อลดต้นทุนค่าอาหารสัตว์ของเกษตรกรได้ ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างสมการเทียบมาตรฐานสำหรับเครื่องเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Near Infrared Spectrometer) ในการทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์แบบรวดเร็วและไม่ทำลายตัวอย่าง ศึกษาโดยนำตัวอย่างกากเบียร์มาวัดการดูดกลืนแสง NIR ที่ความยาวคลื่น 800 – 2,500 นาโนเมตร ด้วยโหมดสะท้อนกลับ จากนั้นนำตัวอย่างกากเบียร์มาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีเพื่อหาปริมาณวัตถุแห้ง (Dry matter; DM) โปรตีน (Crude protein; CP) ไขมัน (Ether extract; EE) เถ้า (Ash) ผนังเซลล์ (Neutral detergent fiber; NDF) ลิกโนเซลลูโลส (Acid detergent fiber; ADF) และลิกนิน (Acid detergent lignin; ADL) แล้วทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อสร้างสมการเทียบมาตรฐานด้วยวิธี Partial least squares regression (PLS) และ Modified partial least squares regression (MPLS) มีการปรับแต่งสเปกตรัมทั้งแบบใช้และไม่ใช้ SNV (Standard normal variate) and detrend ร่วมกับ Derivative, Gap, Smoothing, Second smoothing และ Math treatment 10 รูปแบบ จากการศึกษาพบว่าสมการเทียบมาตรฐาน DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL มีค่า ratio of standard error of validation to standard deviation (RPD) มากกว่า 4.1 อยู่ในระดับคุณภาพยอดเยี่ยม ADF มีค่า RPD เท่ากับ 2.81 อยู่ในระดับปานกลาง และ ADL มีค่า RPD เท่ากับ 2.16 อยู่ในระดับไม่ดี และเมื่อประเมินศักยภาพของสมการเทียบมาตรฐานตามมาตรฐาน ISO12099:2017 พบว่า ค่า Bias ของ DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL เท่ากับ -0.03 -0.01 0.00 0.00 -0.33 -0.02 และ 0.01 ตามลำดับ ค่า SEP เท่ากับ 0.31 0.55 0.15 0.13 1.11 1.21 และ 1.28 ตามลำดับ และ ค่า slope เท่ากับ 0.99 1.00 1.00 0.99 1.00 1.00 และ 1.00 ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์ดังกล่าว แสดงว่า สมการเทียบมาตรฐานที่สร้างขึ้นมีความแม่นยำสูงสามารถทำนายค่าด้วยเทคนิค Near Infrared Spectroscopy (NIRS) ไม่แตกต่างจากค่าวิเคราะห์ทางเคมีอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ ($P>0.05$) ดังนั้นเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปีสามารถใช้หาองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์แบบรวดเร็วและไม่ทำลายตัวอย่าง

คำสำคัญ : เนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี, กากเบียร์

เลขทะเบียนวิชาการ : 67(2)-0214-018

^{1/} ศูนย์วิจัยและพัฒนาอาหารสัตว์มหาสารคาม ต.เชียงยืน อ.เชียงยืน จ.มหาสารคาม

^{2/} ศูนย์วิจัยและพัฒนามาตรฐานอาหารสัตว์เคี้ยวเอื้อง ต.ท่าพระ อ.เมือง จ.ขอนแก่น

^{3/} กลุ่มวิจัยและพัฒนาการวิเคราะห์อาหารสัตว์ สำนักพัฒนาอาหารสัตว์ ต.บางกะดี อ.เมือง จ.ปทุมธานี

Prediction of Chemical Composition Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy in Beer's residue

Atitiya Suksaket^{1/} Patima Butcha² Udorn Srisaeng^{3/}

Abstract

Beer's residue is a byproduct of the brewing process. Which is a high-quality protein source, can be used as a protein source in Total Mixed Ration (TMR) feed to reduce farmers' feed costs. The purpose of this research is to establish a calibration equation for a near infrared spectrometer to predict the chemical composition of beer's residue rapid and non-destructively. Beer's residue was measured for NIR absorbance at wavelength 800 – 2,500 nm with reflected mode. Then analyzed the chemical compositions, which were dry matter (DM), crude protein (CP), lipids (Ether extract (EE), ash (Ash), cell wall (Neutral detergent fiber (NDF), lignocellulose (Acid detergent fiber; ADF) and lignin (Acid detergent lignin; ADL). The data analysis was performed using the partial least squares regression (PLS) and modified partial least squares regression (MPLS) methods with SNV and non-SNV (Standard Normal Variable) and detrend with derivative, gap, smoothing, second smoothing and using math treatment 10 patterns to generate calibration. The results were obtained from the calibration models of DM CP EE ASH and NDF showed ratio of standard error of validation to standard deviation (RPD) more than 4.1 is classified as excellent to applied any application, RPD of ADF was 2.81 is classified as fair to applied screening and RPD of ADL was 2.16 is classified as poor to applied rough screening. Statistical testing for performance measurement based on 12099:2017 of the model for beer's residue, the NIRS prediction values using NIRS were not different form the actual values at the 95% confident interval. Thus, NIRS had a possibility to be applied as a rapid and non-destructive method for the determination of chemical composition in beer's residue.

Keywords : Near Infrared Spectroscopy, NIRS, Beer's residue

Registered No. : 67(2)-0214-018

^{1/}Maha Sarakham Animal Nutrition Research and Development Center, Chiang Yuen, Maha Sarakham.

^{2/}Ruminant Feed Standard Research and Development Center, Muang, Khonkaen.

^{3/}Feed and Forage Analysis Section, Bureau of Animal Nutrition Development, Department of Livestock Development, Tiwanon road, Bang-Kadi, Mueang Pathum Thani District, Pathumthani Province.

คำนำ

อาหารเป็นปัจจัยสำคัญปัจจัยหนึ่งในการเลี้ยงสัตว์ ประมาณ 60% ของต้นทุนการผลิตทั้งหมดเป็นต้นทุนค่าอาหารสัตว์ โดยเฉพาะสัตว์เคี้ยวเอื้องจะใช้อาหารหยาบเป็นหลัก แต่มีข้อจำกัดเนื่องจากพืชอาหารสัตว์เขตร้อนมีค่าการย่อยได้และองค์ประกอบทางเคมีต่ำ (ณัฐพร, 2560 และ Wannapat, 1995) เมื่อนำมาใช้เลี้ยงสัตว์ ทำให้สัตว์ได้รับโภชนาไม่เพียงพอต่อความต้องการ จึงต้องเสริมอาหารข้นเพื่อเพิ่มโภชนาให้กับสัตว์ โดยเกษตรกรส่วนมากจะซื้ออาหารข้นจากบริษัทผู้ผลิตอาหารสัตว์ แต่มีบางส่วนที่ผสมอาหารข้นใช้เองในฟาร์ม ซึ่งเกษตรกรในส่วนนี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ การผสมอาหารข้นใช้เองในฟาร์มก็เป็นทางเลือกหนึ่งในการลดต้นทุนและเพิ่มประสิทธิภาพการผลิต นอกจากนี้การใช้แหล่งโปรตีนราคาถูก เสริมหรือทดแทนอาหารข้นก็เป็นการลดต้นทุนอีกทางหนึ่งได้เช่นกัน

กากเปียร์เป็นผลพลอยได้จากโรงงานผลิตเปียร์ ซึ่งเป็นแหล่งโปรตีนที่มีคุณภาพ โดยเฉพาะโปรตีนไหลผ่านระดับสูงเช่นเดียวกับกากเมล็ดฝ้าย (พันทิพา, 2539) Rounds and Klopfenstein (1975) พบว่า กากเปียร์แห้งมีโปรตีนที่ไหลผ่านได้ 48-61% ซึ่งสูงกว่ากากถั่วเหลืองที่มีค่า 24-31% ปัจจุบันประเทศไทยมีโรงงานผลิตเปียร์อยู่ทั้งหมด 8 โรงงานใหญ่ (กรมสรรพสามิต กระทรวงการคลัง, 2557) ซึ่งในกระบวนการผลิตจะมีของเสียส่วนใหญ่เป็นกากข้าวมอลต์หรือกากเปียร์ ปริมาณประมาณพันตันต่อปี และในกระบวนการผลิตเปียร์ของแต่ละยี่ห้อจะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่นำมาใช้และกรรมวิธีในการผลิต ส่งผลให้กากเปียร์ของแต่ละยี่ห้อ มีลักษณะและองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันด้วย ปัจจุบันเกษตรกรผู้เลี้ยงโคนม โดยเฉพาะในพื้นที่ปศุสัตว์เขต 1 เขต 3 และ เขต 4 นำกากเปียร์ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีตลอดทั้งปี มาใช้เป็นแหล่งโปรตีนในสูตรอาหารผสมครบส่วน (Total Mixed Ration, TMR) (จันทกานต์, 2563) โดยกากเปียร์ที่นำมาใช้นั้นเป็นกากเปียร์ที่ได้จากการผลิตเปียร์ในประเทศไทย และนำเข้าจากประเทศสาธารณรัฐประชาชนลาว โดยมีผู้แทนจำหน่ายในพื้นที่

การที่เกษตรกรนำกากเปียร์มาใช้ผสมในสูตรอาหาร TMR จะต้องมีการคำนวณสูตรเพื่อให้ได้โภชนาตามความต้องการของสัตว์ซึ่งการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีต่างๆ เช่น ค่าวัตถุแห้ง (Dry matter, DM) โปรตีนหยาบ(Crude Protein, CP) ผนังเซลล์ (Neutral detergent fiber; NDF) กรดโนเซลลูโลส (Acid detergent fiber; ADF) กรดโนลิน (Acid detergent lignin; ADL) แร่ธาตุ และค่าการย่อยได้ต่างๆ จะทำในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีมาตรฐานหรือสากลยอมรับ ซึ่งมีขั้นตอนและการเตรียมตัวอย่างที่ยุ่งยาก ใช้เวลานาน และใช้สารเคมีที่ส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพของผู้ทำหน้าที่วิเคราะห์ด้วย ทำให้สำนักพัฒนาอาหารสัตว์จัดซื้อเครื่อง NIR Spectrometer ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Near Infrared Reflectance Spectroscopy; NIRS) ซึ่งสามารถทำนายคุณค่าโภชนาในอาหารสัตว์ได้อย่างรวดเร็ว แม่นยำ ไม่ทำลายตัวอย่าง ไม่ใช้สารเคมี ไม่ทำลายสภาพแวดล้อม และลดค่าใช้จ่ายในระยะยาวได้ หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NIRS คือการใช้คลื่นแสงในช่วง NIR ส่องเข้าไปในตัวอย่าง ทำให้โมเลกุลของตัวอย่างดูดกลืน (Absorb) พลังงาน เกิดการสั่นสะเทือน (Vibration) แล้วสะท้อนพลังงาน (Reflect) ออกมา ซึ่งตรวจวัดได้ในรูปของสเปกตรัม สเปกตรัมในช่วงคลื่น NIR ที่ได้จะถูกนำมาประมวลผลด้วยวิธีการทางคณิตศาสตร์ คือ เคมีเมทริก (Chemometrics) เพื่อหาความสัมพันธ์ทางสถิติกับข้อมูลของตัวอย่างที่ตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมี หรือวิธีอื่นๆ ที่ได้ค่ามาตรฐานได้สมการเทียบมาตรฐาน (Calibration equation) เพื่อใช้ทำนายคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์อาหารได้ทั้ง

ในเชิงปริมาณ (Quantitative) และเชิงคุณภาพ (Qualitative) ซึ่งสมการที่ได้นี้จะต้องผ่านขั้นตอนการตรวจสอบความถูกต้องของสมการ (Validation) ว่ามีความเหมาะสมหรือแม่นยำเพียงใด จึงจะนำไปใช้ทำนายค่าองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างในอนาคตได้

ปัจจุบันมีการสร้างสมการทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียก สำหรับเครื่อง NIRS ในโรงงานอุตสาหกรรมการผลิตอาหารสัตว์ซึ่งเป็นของภาคเอกชน สมการนี้โดยปกติจะใช้ภายในโรงงานเท่านั้น ไม่มีการเผยแพร่สู่สาธารณะเพื่อการใช้ประโยชน์เนื่องจากมีการลงทุนสูงและมีลิขสิทธิ์ ดังนั้น ในการวิจัยครั้งนี้เพื่อสร้างสมการเทียบมาตรฐานสำหรับเครื่อง NIRS เพื่อทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียกที่มีความถูกต้องและแม่นยำ ซึ่งจะสามารถให้บริการแก่เกษตรกร นักวิจัยและนักอาหารสัตว์ได้รวดเร็วขึ้น ทันต่อความต้องการใช้ในการประกอบสูตรอาหารสัตว์ ตอบสนองต่อการพัฒนาการผลิตสัตว์ ได้เป็นอย่างดีรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

ตัวอย่างและการเตรียมตัวอย่าง

เก็บและรวบรวมตัวอย่างกากเปียก จำนวน 143 ตัวอย่างจาก ฟาร์มเกษตรกร ร้านค้าและตัวแทนจำหน่ายวัตถุดิบอาหารสัตว์ ในพื้นที่ปศุสัตว์ เขต3 เขต4 และ เขต7 ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นกากเปียกสดจะชั่งน้ำหนักสดก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมงจนน้ำหนักแห้งคงที่ แล้วบดให้มีขนาด 1 มิลลิเมตร สำหรับตัวอย่างที่เป็นกากเปียกแห้งจะนำไปบดให้มีขนาด 1 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องบดตัวอย่างชนิดตัด และเก็บตัวอย่างในถุงพลาสติกปิดสนิท และนำไปใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และเข้าเครื่องสแกนต่อไป

การวัดสเปกตรัมและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

- นำตัวอย่างที่เตรียมเสร็จแล้ววัดสเปกตรัมโดยใช้เครื่อง NIRS ยี่ห้อ FOSS รุ่น DS 2500 (Foss Analytical A/S, Denmark) ความยาวคลื่นที่ใช้วัดสเปกตรัมอยู่ในช่วง 800-2,500 นาโนเมตร โดยใช้โปรแกรม ISIScan NOVA กำหนดให้สเปกตรัมแต่ละจุดห่างกัน 0.5 นาโนเมตร โดยบรรจุตัวอย่างที่บดแล้วในเซลล์ใส่ตัวอย่าง (sample cell) ทรงกลม โดยใส่ตัวอย่างให้กระจายสม่ำเสมอ สแกน 2 ซ้ำต่อตัวอย่าง (duplicates) การสแกนแต่ละครั้งจะแสดงรายการองค์ประกอบทางเคมี จำนวน 7 รายการได้แก่ DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL นำค่าแต่ละรายการที่ได้จากการวัดมาเฉลี่ยเพื่อแสดงผลออกมาเป็นเส้นสเปกตรัม 1 เส้นต่อรอบ ซึ่งค่าที่ได้เรียกว่า ค่าการดูดกลืน (Absorbance)

- นำตัวอย่างกากเปียกที่ผ่านการวัดสเปกตรัมไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีต่างๆ โดยวิธีทางเคมี (Wet Chemical Analysis) ได้แก่ ความชื้นเพื่อคำนวณหาเปอร์เซ็นต์วัตถุแห้ง โดยอบตัวอย่างด้วยตู้อบชนิด Force-air Oven ที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ตามวิธีที่ 930.15 (AOAC, 2016) และคิดเป็นเปอร์เซ็นต์วัตถุแห้ง (Dry Matter, DM) โปรตีน โดยหาเปอร์เซ็นต์ไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl แล้วคูณด้วยแฟกเตอร์ 6.25 ตามวิธีที่ 984.13 (AOAC, 2016) ไขมัน ตามวิธี ISO11085:2015 และเถ้า ตามวิธี ISO5982:2002 NDF ตามวิธีที่ 2002.04 (AOAC, 2016) ADF และ ADL ตามวิธีที่ 973.18 (AOAC, 2016) โดยวิเคราะห์ 2 ซ้ำต่อตัวอย่าง ค่าที่ได้เรียกว่า ค่าจริง (Actual value)

3. หาค่าความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ หรือ SEL (Standard error of laboratory) ด้วยวิธี duplicate blind test เพื่อจะนำค่าไปประเมินสมการเทียบมาตรฐานที่สร้างได้ โดยสองเท่าของ SEL ต้องมากกว่าค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนาย (Standard error of prediction, SEP) (Sithiporn Associates Company, 2017) ทำการวิเคราะห์โดยใช้ตัวอย่างแต่ละชนิด จำนวน 10 ตัวอย่าง แต่ละตัวอย่างจะถูกแบ่งออกเป็นตัวอย่างย่อยที่ 1 และตัวอย่างย่อยที่ 2 กำหนดหมายเลขตัวอย่างไม่ให้ซ้ำกัน เพื่อไม่ให้ผู้วิเคราะห์ทราบรายละเอียดของตัวอย่าง แล้วส่งวิเคราะห์เป็น 2 ชุด คือ ชุดที่ 1 ประกอบด้วยตัวอย่างย่อยที่ 1 ของตัวอย่างที่ 1 ถึง 10 และชุดที่ 2 ประกอบด้วยตัวอย่างย่อยที่ 2 ของตัวอย่างที่ 1 ถึง 10 แต่ละชุดวิเคราะห์ตัวอย่างละ 1 ซ้ำ จากนั้นนำผลวิเคราะห์ของแต่ละรายการคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์ของวัตถุแห้ง และคำนวณหาค่า SEL โดยใช้สมการ

$$SEL = \sqrt{\frac{\sum (D)^2}{n}}$$

D = ผลต่างผลวิเคราะห์ชุดที่ 1 และชุดที่ 2 ของแต่ละตัวอย่าง

n = จำนวนตัวอย่าง (10)

การสร้างสมการเทียบมาตรฐานและการทดสอบความใช้ได้ของสมการ

1. การสร้างสมการเทียบมาตรฐาน

นำข้อมูลสเปกตรัมและค่าองค์ประกอบทางเคมี มาหาความสัมพันธ์ด้วยวิธี Partial least square regression (PLSR) โดยใช้โปรแกรม WIN ISI IV แบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่มที่เป็นอิสระต่อกัน คือกลุ่มที่ใช้สร้างสมการเทียบมาตรฐาน (Calibration set) ทำนายค่า DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL และกลุ่มทดสอบความใช้ได้ของสมการ (Validation set) ในสัดส่วนกลุ่มสมการเทียบมาตรฐานต่อกลุ่มทดสอบความใช้ได้ของสมการ เท่ากับ 80 ต่อ 20 เปอร์เซ็นต์ การสร้างสมการเป็นการสร้างแบบเต็มช่วงความยาวคลื่น (Full Spectrum Method) ด้วยวิธี Partial Least Squares (PLS) และ Modified Partial Least Squares (MPLS) ร่วมกับการไม่มีการปรับแต่งสเปกตรัม และปรับแต่งสเปกตรัมแบบ SNV-Detrend เพื่อลดความแปรปรวนและสิ่งรบกวนอื่นๆ ที่อาจทำให้ข้อมูลสเปกตรัมมีการเปลี่ยนแปลงไป และใช้ Derivative mathematics หรือ Math treatment ที่ใช้ค่า Derivative number, Gap, Smoothing and Second smoothing จำนวน 10 แบบ ดังนี้ (1,4,4,1) (2,4,4,1) (1,8,4,1) (2,8,4,1) (1,8,8,1) (2,8,8,1) (1,5,5,1) (2,5,5,1) (1,10,10,1) (2,10,10,1) โดยใช้ตามคำแนะนำในคู่มือการใช้เครื่อง NIRS (Infrasoft International, 2005) จะได้สมการเทียบมาตรฐานของแต่ละรายการจำนวน 40 สมการ

หาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ระหว่างค่าจริงกับค่าทำนาย (Coefficient of determination, r^2) ซึ่งควรมีค่าเข้าใกล้ 1 ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการสร้างสมการ (Standard error of calibration, SEC) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการพิสูจน์แบบไขว้ (Standard error of cross validation, SECV) ซึ่งควรมีค่าต่ำ (Infrasoft International, 2005)

ในการพิจารณาการเลือกสมการเทียบมาตรฐานที่ดีที่สุด จะพิจารณาจากค่า r^2 ที่มีค่าสูง และค่าผลต่างของ SEC และ SECV ที่มีค่าต่ำ จากสมการเทียบมาตรฐาน 40 สมการ แล้วเลือกสมการที่ดีที่สุดมา 3 สมการ เพื่อนำมาทวนสอบความใช้ได้ของสมการต่อไป

2. การทวนสอบความใช้ได้ของสมการ

นำสมการที่คัดเลือกมาจำนวน 3 สมการมาทวนสอบความใช้ได้ของสมการเพื่อวัดประสิทธิภาพของสมการว่าสามารถใช้ในการประเมินค่าได้แม่นยำมากน้อยเพียงใด โดยนำสเปกตรัมของตัวอย่างกลุ่มทวนสอบประเมินความถูกต้องแม่นยำโดยใช้ค่าสถิติต่างๆ ได้แก่ ค่า SEP ควรมีค่าน้อยกว่า 2 เท่าของ SEL ($SEP < 2 SEL$) ค่าความผิดพลาดเฉลี่ยระหว่างค่าที่ได้จากวิธีทางเคมีและค่าที่ได้จากวิธี NIRS (Bias) ควรมีค่าน้อยกว่า 0.55 เท่าของ SEC ($Bias < 0.55 SEC$) ค่า Standard Error of Prediction correction (SEP(C)) น้อยกว่า 1.29 เท่าของ SEC ($SEP(C) < 1.29 SEC$) ค่าความชันเข้าใกล้ 1 (Slope ~ 1) ตามวิธีการของ Sithiporn Associates Company (2017) นอกจากนี้ ได้พิจารณาระดับชั้นคุณภาพของสมการด้วยค่า RPD (ratio of standard error of validation to standard deviation) ตามวิธีการของ Williams (2019) ดังแสดงใน Table 1 เกณฑ์ที่ใช้ในการคัดเลือกสมการตามที่ได้กล่าวถึงจะเลือกสมการเทียบมาตรฐานที่ดีที่สุดเพียง 1 สมการ สำหรับนำไปใช้ในการทำนายองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง NIRS ต่อไป

Table 1 Criteria of prediction efficiency : Williams (2019)

RPD Value	Classification	Application
0.0 - 1.9	Very poor	Not recommended
2.0 - 2.4	Poor	Rough screening
2.5 - 2.9	Fair	Screening
3.0 - 3.4	Good	Quality control
3.5 - 4.0	Very good	Process control
> 4.1	Excellent	Any application

RPD = ratio of standard error of validation to standard deviation

3. สมการเทียบมาตรฐานที่คัดเลือกมา 1 สมการ (ข้อที่ 2) นำมาประเมินประสิทธิภาพตามมาตรฐาน ISO 12099:2017 (ISO, 2017) ดังนี้

3.1 การตรวจสอบค่า Bias โดยการคำนวณค่า Bias confidence limit (T_b) ตามสมการ ถ้าค่า Bias มีค่าน้อยกว่า T_b แสดงว่า ค่า Bias ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ ซึ่งค่า T_b คำนวณได้ ดังนี้

$$T_b = \pm \frac{t_{(1-\alpha/2)*SEP}}{\sqrt{n}}$$

T_b	คือ	ค่า bias confidence limit
$t_{(1-\alpha/2)}$	คือ	ค่า t value ของการทดสอบ 2 ทาง ด้วย degree of freedom ที่สอดคล้องกับ SEP ที่มีค่าเท่ากับ n-1
SEP	คือ	Standard error of prediction (ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการทำนายของกลุ่มทดสอบ)
n	คือ	จำนวนตัวอย่างในกลุ่มทดสอบ

3.2 การตรวจสอบค่า SEP เป็นการคำนวณค่า The unexplained error confidence limit (T_{UE}) หากค่า SEP น้อยกว่า T_{UE} แสดงว่า ค่า SEP ค่า SEP ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งค่า T_{UE} คำนวณได้ ดังนี้

$$T_{UE} = SEC \sqrt{F_{(\alpha, v, M)}}$$

T_{UE}	คือ	The unexplained error confidence limit
$F_{(\alpha, v, M)}$	คือ	ค่า F value
SEC	คือ	Standard error of calibration (ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในการสร้างสมการของกลุ่มสร้างสมการ)
α	คือ	ระดับความน่าจะเป็นของการเกิดความผิดพลาดชนิดที่ 1 (type I error) โดยทั่วไป คือ 5%
v	คือ	$n_{\text{validation set}} - 1$ (degree of freedom ที่สอดคล้องกับ SEP)
M	คือ	$n_{\text{validation set}} - p - 1$ (degree of freedom ที่สอดคล้องกับ SEC) โดย p คือ number of terms หรือ PLS factors of the model)

3.3 การตรวจสอบ slope เป็นความชันของกราฟการกระจาย (scatter plots) ระหว่างค่าองค์ประกอบทางเคมีที่วิเคราะห์ได้จริงเป็นค่าอ้างอิง (แกน y) กับค่าที่ทำนายที่ได้จากสมการเทียบมาตรฐาน ด้วยเครื่อง NIRS (แกน x) ซึ่งจะสอดคล้องกับสมการเส้นตรง โดยมีค่า Slope b และ Intercept a คำนวณได้ตามสมการ

$$y = a + b\hat{y}$$

$$b = \frac{S_{\bar{y}y}}{S_{\bar{y}}^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{\bar{y}}$$

$S_{\bar{y}y}$	คือ	ความแปรปรวนร่วมระหว่างค่าทำนายกับค่าจริง (covariance)
$S_{\bar{y}}^2$	คือ	ความแปรปรวนของค่าทำนายในกลุ่มทดสอบ
$\bar{y}$	คือ	ค่าเฉลี่ยของค่าที่ทำนายจากสมการเทียบมาตรฐาน
$\bar{\bar{y}}$	คือ	ค่าเฉลี่ยของค่าอ้างอิงที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน

จากนั้นทดสอบค่า slope ที่คำนวณได้โดยใช้ t-test ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ ดังสมการ

$$S_{res} = \sqrt{\frac{\sum [y_i - (a + by_i)]^2}{n-1}}$$

$$t_{obs} = |b-1| \sqrt{\frac{S_y^2(n-1)}{S_{res}^2}}$$

S_{res}	คือ	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของ Residual
T_{obs}	คือ	The observed value
N	คือ	จำนวนตัวอย่างในกลุ่มทดสอบ
y_i	คือ	ค่าอ้างอิงที่วิเคราะห์ด้วยวิธีมาตรฐาน
$\hat{y}_i$	คือ	ค่าที่ทำนายได้จากสมการเทียบมาตรฐาน

หากค่า t_{obs} น้อยกว่า $t_{(1-\alpha/2)}$ แสดงว่า ความชันของกราฟการกระจายระหว่างค่าทางเคมีกับค่าที่ทำนายได้จากสมการเทียบมาตรฐานไม่แตกต่างจาก 1 แสดงว่าค่า Slope ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์

ผลการทดลองและวิจารณ์

องค์ประกอบทางเคมีของกากเปียร์

จากการสุ่มเก็บตัวอย่างกากเปียร์ ในพื้นที่ปศุสัตว์เขต 3 เขต 4 และ เขต 7 พบว่า มีกากเปียร์จากโรงงานผลิตเปียร์ในประเทศไทย จำนวน 4 ยี่ห้อ ได้แก่ เปียร์สิงห์ เปียร์ลิโอ เปียร์ช้าง และเปียร์ซานมิเกล รวมทั้งในช่วงที่โรงงานในประเทศไทยมีการชลอการผลิต จะมีการนำเข้ากากเปียร์จากประเทศสาธารณรัฐประชาชนลาว มาจำหน่ายให้กับเกษตรกรผู้เลี้ยงสัตว์โดยเฉพาะเกษตรกรผู้เลี้ยงโคนมทั้งในรูปสดและแห้ง ตัวอย่างที่สุ่มเก็บเพื่อสร้างสมการเทียบมาตรฐานทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียร์ ได้แก่ DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL มีจำนวน 143 ตัวอย่าง ซึ่งจะแสดงจำนวนตัวอย่าง ค่าต่ำสุด ค่าสูงสุด ค่าเฉลี่ย ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน และค่า SEL ดังแสดงใน Table 2

Table 2 Total sample, nutritive value and standard error of Beer's residue.

Parameter	N	Minimum	Maximum	Average	±SD	SEL
DM, %	135	87.90	94.77	92.65	1.70	0.40
CP, %	133	22.17	40.22	31.31	4.12	0.94
EE, %	143	2.87	11.57	7.71	1.60	0.34
Ash, %	129	2.51	5.06	3.59	0.67	0.13
NDF, %	125	46.04	67.94	55.43	4.76	1.53
ADF, %	123	21.32	36.85	26.88	3.33	1.69
ADL, %	127	4.39	18.96	9.73	2.32	0.78

N, Number of samples; SD, Standard deviation; SEL, Standard error of laboratory; DM, Dry matter; CP, Crude protein; EE, Ether extract; NDF, Neutral detergent fiber; ADF, Acid detergent fiber; ADL, Acid detergent lignin.

ซึ่งค่าองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์ในงานวิจัยครั้งนี้สอดคล้องกับรายงานของคณะทำงานจัดทำมาตรฐานอาหารสัตว์เคี้ยวเอื้องของประเทศไทย (2551) และ วลัยกานต์ และคณะ (2559) ที่รายงานว่า องค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์แห้ง DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL มีค่าดังนี้ 91.3 25.0 5.7 7.8 50.7 22.8 และ 3.3 ตามลำดับ และยังสอดคล้องกับรายงานของ คณะกรรมการความต้องการโภชนาโคณในประเทศไทย (2563) พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์แห้ง DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL มีค่าดังนี้ 91.76 26.29 5.82 6.76 52.76 23.17 และ 2.27 ตามลำดับ และ องค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์สด CP EE Ash NDF ADF และ ADL มีค่าดังนี้ 33.31 6.25 3.90 55.28 25.31 และ 6.41 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าค่าองค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากการเทียบมาตรฐานมีค่าสอดคล้องและครอบคลุมองค์ประกอบทางเคมีทั้งกากเบียร์สดและกากเบียร์แห้ง และเมื่อพิจารณาค่า SEL ใน Table 2 จะเห็นว่าค่า SEL มีค่าต่ำ แสดงให้เห็นว่ามีความคลาดเคลื่อนของการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการมีความคลาดเคลื่อนน้อย

การสร้างและทวนสอบความใช้ได้ของสมการเทียบมาตรฐาน

การสร้างสมการเทียบมาตรฐานของกากเบียร์ใช้สเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1,100-2,500 นาโนเมตร โดยการวัดแบบสะท้อนกลับ (reflectance) จะแบ่งตัวอย่างออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่ม Calibration set และ Validation set ใช้สัดส่วนการเลือกตัวอย่างแบบเว้นช่วงตัวอย่างตามที่กำหนดคือกำหนดตำแหน่งเริ่มต้นและจำนวนตัวอย่างที่ต้องการเว้นช่วงเพื่อแบ่งกลุ่ม ซึ่งใช้แบบเว้นช่วง 1,5 สำหรับสร้างสมการเทียบมาตรฐานค่าองค์ประกอบทางเคมีของกากเบียร์ DM CP EE Ash NDF ADF และ ADL เมื่อนำกลุ่ม Calibration set มาสร้างสมการเทียบมาตรฐานโดยใช้หลักการ Principal Component Analysis (PCA) และใช้หลักการคำนวณค่ามหาโนบิส (Mahalanobis distance) เพื่อตัดตัวอย่างที่มีค่าอยู่นอกกลุ่มออก ซึ่งค่าที่ผิดปกตินี้อาจเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น การสแกนที่ผิดพลาดหรือความผิดปกติของสเปกโตรมิเตอร์ เช่น สีของตัวอย่าง มีความชื้นสูง หรืออุณหภูมิสูง (ปานมนัส, 2564) ดังนั้น ทำให้เหลือตัวอย่างสำหรับกลุ่ม Calibration set ค่า DM CP EE Ash NDF

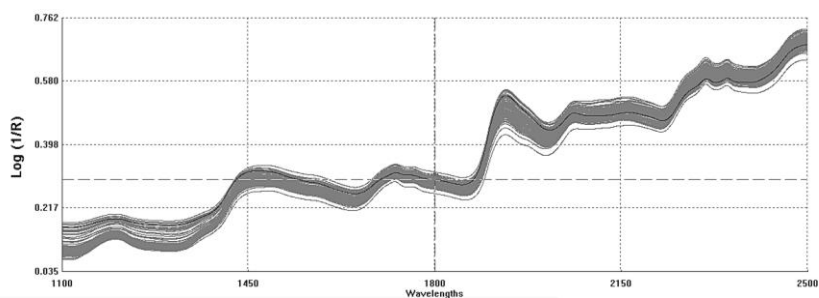
ADF และ ADL จำนวน 109 104 109 103 100 97 และ 101 ตัวอย่าง ตามลำดับ มีค่าองค์ประกอบทางเคมีต่ำสุด-ค่าสูงสุดของกลุ่ม Calibration set และ Validation set ดังแสดงใน Table 3 จะเห็นว่าข้อมูลขององค์ประกอบทางเคมีแต่ละค่าในตัวอย่างกลุ่ม Calibration set ครอบคลุมค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดของตัวอย่างกลุ่ม Validation set

Table 3 Number of sample and nutritive value of calibration set and validation set of Beer's residue.

Parameter	Calibration set					Validation set				
	N	Min.	Max.	Mean	SD	N	Min.	Max.	Mean	SD
DM, %	109	87.90	94.77	92.64	1.71	21	89.22	94.33	93.06	0.91
CP, %	104	22.17	40.09	31.31	4.09	21	22.28	35.87	31.38	3.78
EE, %	109	3.25	9.72	7.65	1.61	23	3.33	9.44	7.55	1.53
Ash, %	103	2.53	5.06	3.60	0.67	20	2.51	4.80	3.49	0.67
NDF, %	100	46.45	67.94	55.53	4.79	20	46.04	65.02	55.18	5.04
ADF, %	97	21.88	36.85	26.93	3.32	20	22.72	35.62	27.13	3.40
ADL, %	101	4.39	18.96	9.73	2.24	22	6.20	18.54	10.10	2.53

N, Number of sample; Min, Minimum; Max, Maximum; SD, Standard deviation; DM, Dry matter; CP, Crude protein; EE, Ether extract; NDF, Neutral detergent fiber; ADF, Acid detergent fiber; ADL, Acid detergent lignin.

จากนั้นนำตัวอย่างกลุ่ม Calibration set มาสร้างสมการเทียบมาตรฐานโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป WINISI IV ร่วมกับการใช้หลักสถิติ PLS regression แบบ Full Cross validation และ MPLS แบบปรับแต่งและไม่ปรับแต่งสเปกตรัม เพื่อให้ได้สมการที่ดีที่สุดในการทำนายองค์ประกอบทางเคมีแต่ละค่า โดยจะพิจารณาจากสมการที่มีค่า SEC และ SECV ต่ำ ค่า r^2 และ 1-VR มีค่าเข้าใกล้ 1 (Guo *et al*, 2021) พบว่า สเปกตรัมของตัวอย่างกากเบียร์ที่ไม่มีการปรับแต่ง มีลักษณะสเปกตรัมเป็นพีกกว้าง (Broad peak) และมีการเลื่อนตัวของสเปกตรัม แสดงดัง Figure 1A เพราะความแตกต่างของขนาดอนุภาคตัวอย่างซึ่งเกิดจากอัตราส่วนของวัตถุดิบในการผลิตเบียร์ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้การกระเจิงแสงแตกต่างกัน และเมื่อทำการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยเทคนิคทางคณิตศาสตร์ สามารถช่วยลดสัญญาณรบกวน ลดการกระเจิงของแสงและลดความโค้งของแต่ละสเปกตรัมได้ ดังแสดง Figure 1B และ 1C โดยการใช้วิธี SNV และ Detrend ร่วมกับการใช้ 1st derivative และ 2nd derivative ที่อยู่ในรูปของ derivative, gap, smoothing, second smoothing



(A) Original spectrum

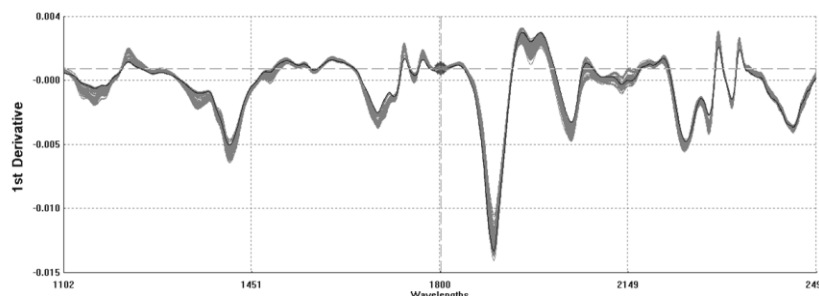
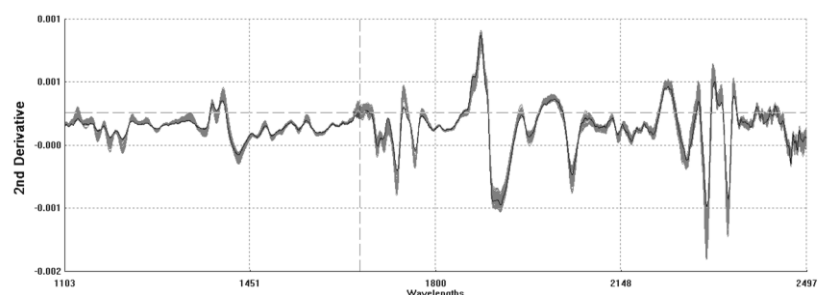
(B) 1st derivative spectrum(C) 2nd derivative spectrum

Figure 1 The spectra of Beer's residue from Near Infrared spectrometer at wavelength region of 1,100-2,500 nm (A) Original spectrum (B) 1st derivative spectrum and (C) 2nd derivative spectrum.

โดย 1st derivative จะช่วยแก้ปัญหาที่สเปกตรัมมีค่าเพิ่มขึ้นคงที่ตลอดช่วงความยาวคลื่น หรือมีการเลื่อนตัวของสเปกตรัมตามแนวแกน Y ผลกระทบแบบคูณ (Multiplicative effect) อันเกิดจากขนาดอนุภาคของตัวอย่างที่แตกต่างกัน อนุภาคขนาดใหญ่จะเปลี่ยนทิศทางการเดินทางของแสงลงไปในตัวอย่งได้น้อยกว่าอนุภาคขนาดเล็ก ทำให้แสงเดินทางเข้าไปในตัวอย่างได้ระยะทางมากกว่าก่อนที่จะสะท้อนกลับออกมา ทำให้ถูกดูดกลืนมากกว่า ขณะที่ 2nd derivative จะทำให้เกิดการแยกของจุดยอดที่เหลื่อมซ้อนกันอยู่ ส่วน Gap และ Smoothing จะช่วยปรับสเปกตรัมที่มีลักษณะเป็นยอดแหลมเล็กกระจายให้เรียบขึ้น (อนุพันธ์, 2548) ซึ่งจะเห็นว่าจากการปรับแต่งสเปกตรัมด้วยเทคนิคข้างต้นจะช่วยขยายสัญญาณให้มีความชัดเจนมากขึ้นและลดความแปรปรวนที่อาจเกิดขึ้นจากการกระเจิงแสงของตัวอย่าง (Kasemsumran *et al*, 2004) จากเส้นสเปกตรัมพบว่า โมเลกุลของสารที่มีไฮโดรเจน (H) เป็นองค์ประกอบอยู่ในพันธะ จะดูดกลืนแสงในช่วง NIR ได้ดี ซึ่งพันธะ O-H

จะพบในโครงสร้างโมเลกุลของน้ำ ส่วนพันธะ N-H จะพบในโครงสร้างโมเลกุลของโปรตีนและพันธะ C-H จะพบในโครงสร้างโมเลกุลของไขมัน (Osborne *et al.*, 1993) ในหมู่ฟังก์ชัน O-H ของน้ำจะเห็นพีกที่ชัดเจนที่สุด เพราะน้ำเกิด weak band ในช่วงคลื่นแสง NIR Shenk *et al.* (2001) รายงานว่าผลผลิตทางการเกษตรส่วนใหญ่พบสเปกตรัม NIR ที่เด่นชัดขององค์ประกอบน้ำ ที่ความยาวคลื่น 1940 นาโนเมตร โปรตีน ที่ความยาวคลื่น 2180 นาโนเมตร และไขมัน ที่ความยาวคลื่น 2310 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Iwamoto *et al.* (1995) รายงานว่าน้ำที่ภาวะปกติจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1150 1350 1440 1790 และ 1930 นาโนเมตร ในขณะที่ William and Norris (2001) รายงานว่าพีกน้ำชัดเจนที่สุดที่ความยาวคลื่น 1450 และ 1940 นาโนเมตร สำหรับหมู่ฟังก์ชัน C-H ในไขมัน พบพีกที่ความยาวคลื่น 1410 2070 2140 2310 และ 2380 นาโนเมตร (Shenk *et al.*, 2001) ในหมู่ฟังก์ชัน N-H ที่เป็นโครงสร้างของโปรตีนจะพบพีกสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 910 1020 1510 1980 2050 2180 2310 2242 และ 2290 นาโนเมตร (Osborne *et al.*, 1993; Williams and Norris, 2001)

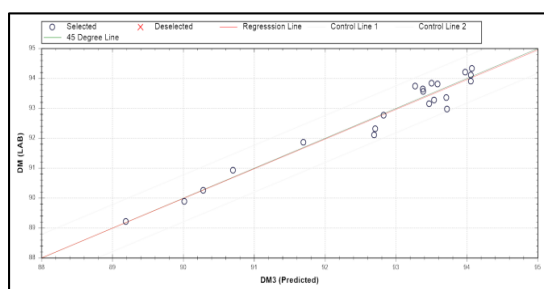
การสร้างสมการเทียบมาตรฐานสำหรับกากเปียร์มีการใช้ MPLS จำนวน 6 รายการ ได้แก่ DM CP EE Ash NDF และ ADF และใช้ PLS จำนวน 1 รายการ ได้แก่ ADL ข้อมูลของการสร้างสมการทำนายองค์ประกอบทางเคมีต่างๆ ของกากเปียร์ แสดงใน Table 4 พบว่า สมการเทียบมาตรฐานที่ดีที่สุดของ DM CP EE Ash NDF และ ADF ในตัวอย่างกากเปียร์มีค่าความแม่นยำค่อนข้างสูงที่ค่า r^2 มากกว่า 0.90 ในขณะที่สมการเทียบมาตรฐานของ ADL ไม่มีประสิทธิภาพการทำนายด้อยกว่าการทำนายองค์ประกอบทางเคมีชนิดอื่นๆ โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.69 อาจมีสาเหตุเนื่องจากเทคนิค NIRS จะสามารถตรวจสอบองค์ประกอบของตัวอย่างที่มีโมเลกุลจับกันด้วยพันธะไฮโดรเจนได้ดี ในขณะที่ลิกนินคือวง aromatic polymer ของ p-coumaryl alcohol และ coniferyl alcohol ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะอีเทอร์ C-O-C และ -C-C นอกจากนี้ลิกนินยังจับกับคาร์โบไฮเดรตชนิดอื่นเกิดเป็นสารประกอบที่ซับซ้อนจึงดูดกลืน NIR ได้น้อย และเมื่อพิจารณาความใช้ได้ของสมการจากค่า RPD จากเกณฑ์การพิจารณาความใช้ได้ของสมการด้วยค่า RPD ของ Williams (2019) พบว่า สมการเทียบมาตรฐานทำนาย DM CP EE Ash และ NDF มีค่า RPD มากกว่า 4.1 ขึ้นไป จัดเป็นสมการที่ยอดเยี่ยมสามารถนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพ ควบคุมกระบวนการได้ในทุกงาน สมการเทียบมาตรฐานทำนายค่า ADF มีค่า RPD อยู่ในช่วง 2.5- 2.9 เป็นสมการที่อยู่ในระดับปานกลางสามารถใช้ในการคัดเลือกหรือแบ่งระดับปริมาณ และ สมการทำนายค่า ADL มีค่า RPD อยู่ในช่วง 2.0-2.4 เป็นสมการที่อยู่ในระดับไม่ดีสามารถนำไปใช้ทำนายค่าองค์ประกอบทางเคมีได้เบื้องต้นเท่านั้น

Table 4 Statistical analysis of Calibration set and Validation set

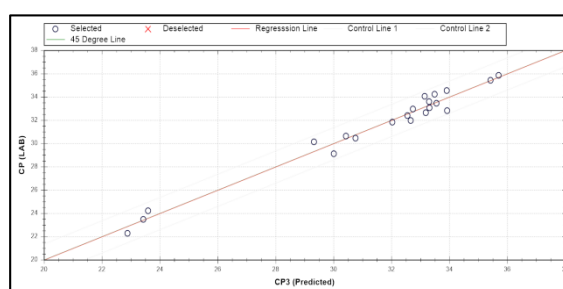
Parameter	Treatment			PLS factors	Calibration set				Validation set				
					N	r ²	SEC	SECV	N	r ²	SEP	Bias	RPD
DM, %	MPLS	SNV-detrend	2,55,1	8	106	0.96	0.34	0.58	21	0.96	0.31	-0.03	4.79
CP, %	MPLS	None	2,5,5,1	7	97	0.99	0.49	0.83	21	0.98	0.55	-0.01	6.85
EE, %	MPLS	SNV-detrend	2,8,8,1	9	109	0.99	0.15	0.30	23	0.99	0.15	0.00	10.08
Ash, %	MPLS	SNV-detrend	1,10,10,1	9	102	0.91	0.20	0.27	20	0.96	0.13	0.00	5.34
NDF, %	MPLS	SNV-detrend	1,5,5,1	7	95	0.95	1.08	1.28	20	0.96	1.11	-0.33	4.67
ADF, %	MPLS	None	2,10,10,1	6	96	0.89	1.11	1.37	20	0.87	1.21	-0.02	2.81
ADL, %	PLS	None	1,8,8,1	8	99	0.69	1.26	1.46	22	0.78	1.28	0.01	2.16

N, Number of sample; r², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross validation; SEP, Standard Error Prediction; RPD, ratio of performance to deviation ; DM, Dry matter; CP, Crude protein; EE, Ether extract; NDF, Neutral detergent fiber, ADF; Acid detergent fiber, ADL; Acid detergent lignin.

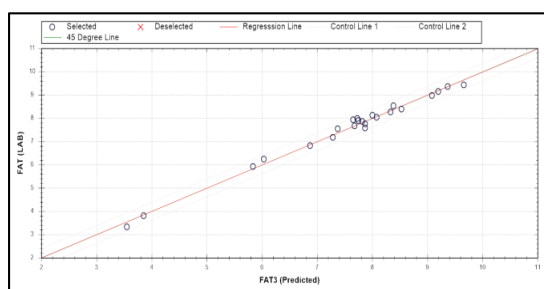
และเมื่อพิจารณาค่า Bias และ SEP จาก Table 5 พบว่า Bias มีค่าไม่แตกต่างจาก 0 อย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ (P>0.05) หมายถึงสมการเทียบมาตรฐานที่มีค่า Bias ต่ำ สามารถทำนายด้วยเทคนิค NIRS ไม่แตกต่างจากค่าจริงที่วิเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี จาก Figure 2 แสดงว่า ค่าที่ทำนายได้จากสมการเทียบมาตรฐานมีค่าใกล้เคียงกับค่าจริง เนื่องจากข้อมูลส่วนใหญ่กระจายอยู่รอบเส้นทแยงมุม ซึ่งเป็นเส้นที่บ่งบอกว่าค่าที่ได้จากการทำนายเทียบกับค่าที่ได้จากวิธีอ้างอิงมาตรฐานมีค่าเท่ากัน และค่า SEP ของทุกองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียรมีค่าต่ำหมายถึงค่าที่ได้จากการทำนายมีค่าใกล้เคียงหรือมีความคลาดเคลื่อนน้อยเมื่อเทียบกับค่าจริงที่วิเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี



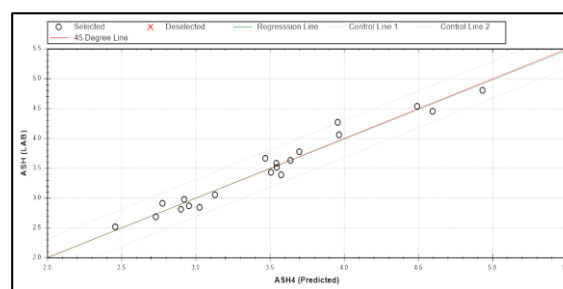
DM



CP



EE



Ash

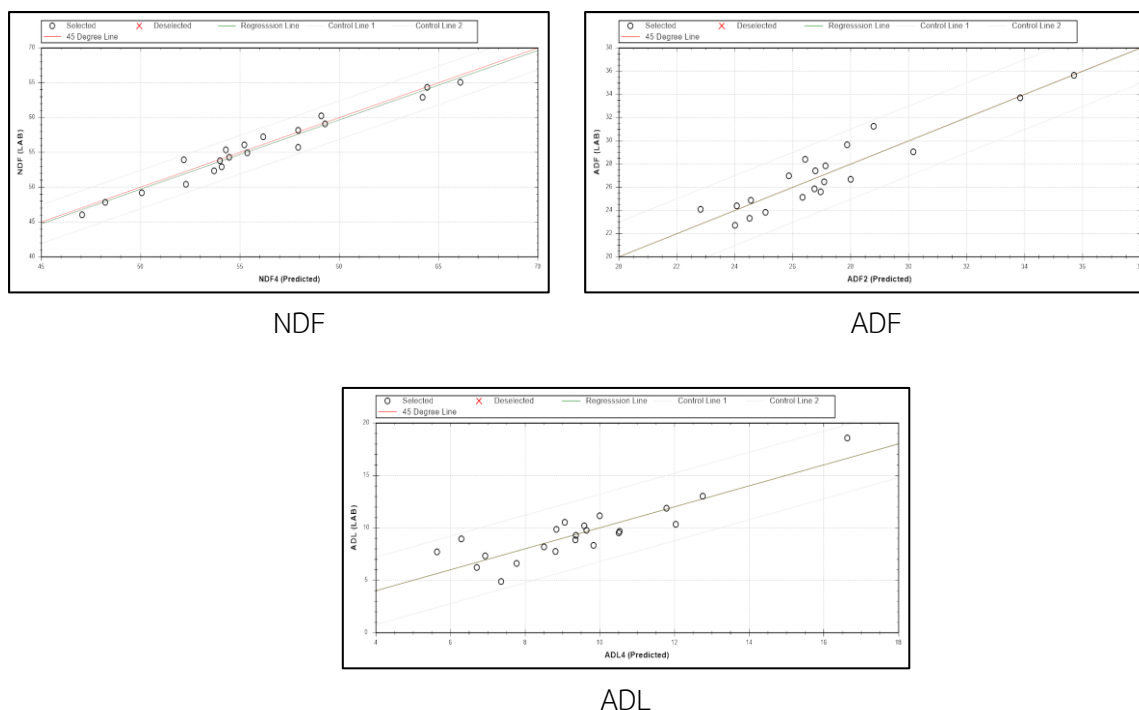


Figure 2 Relationship between actual and predicted of chemical composition of Beer's residue.

Table 5 Statistics performance measurement of developed calibration equation for chemical composition according to ISO 12099:2017

Parameter	Bias			SEP			Slope			
	Calculated value	Criterion (T_b)	Result	Calculated value	Criterion (T_{UE})	Result	Observed value (t_{obs})	Calculated value	Criterion ($t_{(1-\alpha/2)}$)	Result
DM, %	-0.03	0.14	Pass	0.31	0.44	Pass	-0.21	0.99	2.08	Pass
CP, %	-0.01	0.25	Pass	0.55	0.64	Pass	0.00	1.00	2.08	Pass
EE, %	0.00	0.07	Pass	0.15	0.19	Pass	-0.04	1.00	2.07	Pass
Ash, %	0.00	0.06	Pass	0.13	0.26	Pass	-0.05	0.99	2.09	Pass
NDF, %	-0.33	0.53	Pass	1.11	1.41	Pass	0.00	1.00	2.09	Pass
ADF, %	-0.02	0.57	Pass	1.21	1.44	Pass	0.00	1.00	2.09	Pass
ADL, %	0.01	0.57	Pass	1.28	1.63	Pass	-0.05	1.00	2.07	Pass

T_b , The calculation of the bias confidence limits; SEP, standard error of prediction; T_{UE} , The unexplained error confidence limits;

t_{obs} , The observed t value; $t_{(1-\alpha/2)}$, : The t-value obtained from table t-distribution for a probability of $\alpha = 0.05$; DM, Dry matter; CP, Crude protein; EE, Ether extract; NDF, Neutral detergent fiber, ADF; Acid detergent fiber, ADL; Acid detergent lignin.

ประเมินศักยภาพของสมการเทียบมาตรฐานด้วยมาตรฐาน ISO 12099:2017

ประเมินศักยภาพของสมการเทียบมาตรฐานที่ได้และผ่านการตรวจสอบความถูกต้องของสมการ ด้วยมาตรฐาน ISO 12099 : 2017 โดยจะทำการประเมินค่าทางสถิติ คือ ค่า Bias SEP และ Slope แสดงใน Tabel 5 พบว่าทุกองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียร์ มีค่า Bias น้อยกว่าค่า T_b ซึ่งแสดงว่าค่าความผิดพลาดเฉลี่ยในการทำนายไม่มีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ ($P>0.05$) หมายถึง ค่าจากการวิเคราะห์ทางเคมีและค่าที่ได้จากการทำนายด้วยเทคนิค NIRS ไม่แตกต่างกัน ค่า SEP น้อยกว่า T_{UE} หมายถึง ค่าความผิดพลาดมาตรฐานในกลุ่มทดสอบสมการต่ำ หรือสมการที่สร้างขึ้นมีความแม่นยำสูง และจากการตรวจสอบค่า Slope หรือค่าความสัมพันธ์ของค่าจากการวิเคราะห์ทางเคมีกับค่าที่ได้จากการทำนายด้วยเทคนิค NIRS ซึ่งจะใช้ค่า t_{obs} ในการตรวจสอบ Slope พบว่า ค่า t_{obs} มีค่าน้อยกว่าค่า $t_{(1-\alpha/2)}$ หมายถึง Slope มีค่าไม่แตกต่างจาก 1 คือความสัมพันธ์ระหว่างค่าจากการวิเคราะห์ทางเคมีกับค่าที่ได้จากการทำนายด้วยเทคนิค NIRS ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ ($P>0.05$)

สรุปผลการทดลอง

การสร้างสมการเทียบมาตรฐานทำนายองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียร์ ด้วยเทคนิคเนียร์อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่น 1,100-2,500 นาโนเมตร ได้สมการเทียบมาตรฐาน ดังนี้

1. สมการเทียบมาตรฐาน ทำนายค่า DM CP EE Ash และ NDF อยู่ในระดับคุณภาพยอดเยี่ยม (Excellent) สามารถนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพ ควบคุมกระบวนการได้ในทุกงาน
2. สมการเทียบมาตรฐานทำนายค่า ADF อยู่ในระดับปานกลาง (Fair) สามารถใช้ทำนายในการคัดเลือกหรือแบ่งระดับปริมาณ
3. สมการเทียบมาตรฐานทำนายค่า ADL อยู่ในระดับไม่ดี (Poor) สามารถนำไปใช้ทำนายค่าองค์ประกอบทางเคมีได้เบื้องต้นเท่านั้น

ข้อเสนอแนะ

สมการเทียบมาตรฐานของกากเปียร์ที่สร้างจากเทคนิค NIRS สำหรับทำนายค่า ADF และ ADL ควรมีการพัฒนาต่อให้อยู่ในระดับดีถึงยอดเยี่ยม โดยการเก็บตัวอย่างกากเปียร์ที่มีความหลากหลายทั้งยี่ห้อและลักษณะของกากเปียร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของกากเปียร์แต่ละยี่ห้อมีความแตกต่างกันตามวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเปียร์ ดังนั้นการเพิ่มจำนวนตัวอย่างจะสามารถปรับสมการเทียบมาตรฐานให้ดีขึ้นได้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาการวิจัยการเกษตร (องค์การมหาชน) หรือ สวก. คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาวจันทกานต์ อรณนันทน์ ผู้เชี่ยวชาญด้านวิเคราะห์อาหารสัตว์ ที่กรุณาตรวจสอบและแก้ไขรายงานฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น และเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์อาหารสัตว์ ศูนย์วิจัยและพัฒนามาตรฐานอาหารสัตว์เคี้ยวเอื้องทุกท่านที่ช่วยวิเคราะห์ตัวอย่างในการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอขอบคุณคณะกรรมการวิชาการสำนักพัฒนาอาหารสัตว์ที่ช่วยพิจารณาถ้อยแถลงให้เนื้อหามีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- กรมสรรพสามิต กระทรวงการคลัง. 2557. รายชื่อผู้ได้รับอนุญาตทำสุราตามพระราชบัญญัติสุรา พ.ศ. 2493. แหล่งที่มา : <https://www.excise.go.th/cs/groups/public/documents/document/mjaw/mdc1/~edisp/webportal16200075520.pdf>, 11 พฤษภาคม 2564.
- คณะกรรมการความต้องการโภชนาโคมนในประเทศไทย. 2563. ความต้องการโภชนาของโคมนในประเทศไทย. พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น.
- คณะทำงานจัดทำมาตรฐานอาหารสัตว์เคี้ยวเอื้องของประเทศไทย. 2551. ความต้องการโภชนาของโคเนื้อในประเทศไทย. พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์คลังน่านวิทยา. ขอนแก่น.
- คณะวิศวกรรมศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. แหล่งที่มา <https://nirsresearch.com/sites/6731/files/u/พื้นฐานเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.pdf>. 5 พฤศจิกายน 2565.
- จันทกานต์ อรณนันท วรธนา อ่างทอง ปฐิมา บุตรชา สดุดี พงษ์เพียจันทร์ แพรพพรณ ชูช่วย เยาวลักษณ์ หม่งปิง รัตติกาล ปวงแก้ว ศศิพร ช่อลำไย เฉลา พิทักษ์สินสุข สุวรรณิ เกศกมลასน์ จริยา บุญจรัชชะ และศิริรัตน์ บัวผัน. 2563. การจัดทำฐานข้อมูลคุณค่าทางโภชนาของวัตถุดิบอาหารโคมนในประเทศไทย (ปีที่ 2). รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์. สำนักงานพัฒนาการวิจัยการเกษตร. กรุงเทพฯ.
- ณัฐพร จันทร์ฉาย. 2560. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเบียร์จากเมล็ดข้าวโพดอกและความเป็นไปได้ในการใช้เบียร์และสิ่งที่ได้จากกระบวนการผลิตเบียร์ข้าวโพดเป็นอาหารเสริมในการผลิตโคเนื้อ. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ปีที่ 19(2): 66-76.
- ปานมนัส ศิริสมบูรณ์, 2564. พื้นฐานเนียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี. ภาควิชาวิศวกรรมเกษตร พันทิพา พงษ์เพียจันทร์. 2539. หลักการอาหารสัตว์. เล่ม 1. โอเดียนสโตร์, กรุงเทพมหานคร.
- รณฤทธิ์ ฤทธิ์ธ. 2560. การสร้างระบบสเปกโทรสโกปีอินฟราเรดย่านใกล้ตามมาตรฐานสากล. ภาควิชาวิศวกรรมอาหาร คณะวิศวกรรมศาสตร์ กำแพงแสน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, นครปฐม.
- วลัยกานต์ เจียมเจตจัญญ สุวรรณิ เกศกมลასน์ และสดุดี พงษ์เพียจันทร์. 2559. การรวบรวมและจัดทำข้อมูลด้านคุณค่าทางโภชนาของวัตถุดิบอาหารสัตว์. สำนักพัฒนาอาหารสัตว์ กรมปศุสัตว์. กรุงเทพฯ.
- อนุพันธ์ เทิดวงศ์วรกุล. 2548. การปรับแต่ง NIR Spectrum ก่อนการวิเคราะห์. เอกสารประกอบการฝึกอบรม “การตรวจคุณภาพอาหารสัตว์ด้วยเทคนิค NIR Spectroscopy เพื่อการแข่งขันในเวทีการค้าโลก” ระหว่างวันที่ 19-23 ธันวาคม 2548 จัดโดย หน่วยปฏิบัติการเทคโนโลยีการตรวจสอบสินค้าโดยไม่ทำลาย, สถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตผลทางการเกษตรและอุตสาหกรรม, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. หน้า 62 – 81.
- AOAC. 2016. Official Methods of Analysis of AOAC International 20th ed. Maryland.
- Guo, T.; L. Dai, B. Yan, G. Lan, F. Li, F. Pan, and F. Wang. 2021. Measurements of Chemical Compositions in Corn Stover and Wheat Straw by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. Available source: <https://doi.org/10.3390/ani11113328>. October 10, 2022.

- Infrasoft International, LLC. 2005. WinISI III Manual.FOSSTecator AB. Sweden. 192 p.
- ISO. 2002. International Standard (ISO 5984:2002 (E)). 2nd Edit. Animal feeding stuffs – Determination of crude ash.
- ISO. 2015. International Standard (ISO 11085:2015). 2nd Edit. Cereals, cereals-based products and animal feeding stuffs - Determination of crude fat and total fat content by the Randall extraction method.
- ISO. 2017. International Standard (ISO 12099:2017(E)) 2nd Edit. Animal feeding stuffs, Cereals and milled cereal products-Guidelines for the application of near infrared spectrometry. International Organization for Standardization. All rights reserved. Geneva.
- Iwamoto, M., S. Kawano, and H. Abe. 1995. Analysis of hydrogen bonding related to water in foods. NIR News. 6(3); 10-12.
- Kasemsumran, S., Y.P. Du, K. Maruo, and Y. Ozaki. 2004. Selective removal of interference singles for near-infrared spectra of biomedical by using region orthogonal signal correlation. Analytical Chemical Acta 82;97-103.
- Osborne, B. G., T. Fearn, and P. H. Hindle. 1993. Practical NIR Spectroscopy: with Applications in Food and Beverage Analysis. 2nd ed. Longman Singapore Puublisher ZPte Ltd, Singapore. 227 p.
- Rounds, W. and T. Klopferstein. 1975. Brewers dried grains in ruminant rations. J. Anim. Sci. 41: 415. (Abstr.)
- Shenk, J. S., J. J. Workman, and M. O. Westerhaus. 2001. Application of NIR spectroscopy to agricultural products. P 419-474. In: D. A. Burns, and E. W. Ciurczak, (eds.), Handbook of Near-Infrared Spectroscopy. 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York.
- Sithiporn Associates Company. 2017. WIN ISI 4, Training Manual. 80 p.
- Wanapat, M. 1995. Nutritional strategies to increase swamp buffalo production based on residues. In: Proceedings of International Workshop on Draft Animal Popwer (DAP) to Increase Farming Efficiency and Sustainability (M. Wanapat, S. Uriyapongson and K. Sommart, eds.) Khon Kean University, Khon Kaen, Thailand.
- William, P. C., and K. H. Norris. 2001. Near-Infrared Technology. In the Agricultural and food Industries. 2nd ed. American Association of cereal Chemists, Inc. St. Paul, Minnesota, USA. 296 p.
- Williams, P.C. 2019. Near-infrared technology-getting the best out of light.PDK.Grain. Cannada.