

以近紅外線分光光度計偵測影響稻米食味之主要成分

Detecting Major Constituents Affecting Rice Taste by a Near-Infrared Spectrophotometer

新光合纖公司機械工程師

彭智平
Jyh-Pyng Pang

國立臺灣大學農機所博士候選人

李汪盛
Wang-Sheng Li

國立臺灣大學農機系教授

蕭介宗
Jai-Tsung Shaw

摘要

本研究以本省最主要之糧食作物水稻為基本試驗材料，針對在中部地區生產之二十九種秈、梗及糯稻品種利用近紅外線分析法及傳統化學分析法對整粒及粉碎稻米的水分、蛋白質、直鏈澱粉含量及脂肪酸度進行分析，希望能建立其多變數線性關係，作為利用近紅外線快速及直接偵測稻米品質及未來開發本土化食味計之基礎資料。

實驗結果顯示近紅外線光譜分析法可合理量測稻穀的含水率介於 16.32 % 到 26.46 % (濕基)，粉碎稻穀含水率介於 14.62 % 到 21.41 % (濕基)，整粒稻穀及粉碎稻穀蛋白質含量介於 6.56 % 到 9.70 % (乾基)，整粒白米及粉碎白米的蛋白質含量介於 6.30 % 到 10.36 % (乾基)。整粒稻穀含水率校正曲線所選定之波長為 2036、2120 及 2284nm，粉碎稻穀則為 1672、1968 及 2472nm，整粒稻穀蛋白質校正曲線所選定之波長為 1180、1220、2092、2460 及 2484nm，粉碎稻穀則為 2124、2148、2220、2228 及 2460，整粒白米蛋白質含量之校正曲線所選定的波長為 1160、1184、1200、1216 及 1528nm，粉碎白米則為 2116、2164、2340 及 2460 nm。

在直鏈澱粉及脂肪酸度的校正上，因樣品頻率分佈不均、品種間的變異加上化學分析之差異等影響，尚未能達到理想的預測結果，仍待繼續研究。

關鍵詞：近紅外線，校正線，稻米。

ABSTRACT

Rice, the most important cereal grain in Taiwan, is used as a basic experimental material in this study. Twenty-nine different varieties of rice in Taichung area were detected for the moisture, protein, amylose content, and fat acidity by near-infrared reflection (NIR) method and traditional chemical analysis methods to find out their multiple linear regression relationship for the detecting rice quality rapidly and directly and to establish the database for

future developing domestic rice taste analyzer.

Experimental results showed that the moisture and protein content of rough rice and milled rice can be measured by NIR for the moisture content of whole rough rice kernels ranged from 16.32 % to 26.46 % (w.b.), the moisture content of powdered rough rice kernels ranged from 14.62 % to 21.41 % (w.b.), the protein content of whole and rough rich kernels ranged from 6.56 % to 9.70 % (d.b.) and for the protein content of whole and powdered rough rice kernels ranged from 6.3 % to 10.36 % (d.b.). The calibration curves for the moisture content fo rough rice kernels and powered rough rice were chosen respectively three wavelengths 2036, 2120 and 2284nm and 1672, 1968, 2472nm. The chosen wavelengths of protein content calibration were 1180, 1220, 2092,2460 and 2484nm for whole rough rice kernels and 2124, 2148, 2220, 2228, and 2460nm for powdered rough rice. For milled rice kernels, the calibration curve of protein content was with five chosen wavelengths 1160, 1184, 1200, 1216 and 1528m and with five chosen wavelengths 2116, 2164, 2300, 2340 and 2460nm for powdered milled rice.

For the calibration of amylose content and fat acidity, a few factors may affect the correlation coefficient and standard errors of performance, such as non-uniform samples in NIR testing, variation in sample species, and poor duplication in chemical analysis. Further study may be required for better prediction.

Keywords : Near-infrared, Calibration curve, Rice.

一、前 言

早期在物質缺乏且日常生活水準較低的時代，人民只求溫飽，對稻米品質的要求也不高。近年來由於經濟的快速發展，國民所得不斷的提高，消費者對稻米品質的要求也就愈來愈高。因此，省農林廳於七十五年度起開始推動輔導良質米產銷計畫，而農委會亦於七十九年度起推動稻米加工自動化計畫，期望能降低稻米生產成本，並確保稻米的品質。稻米品質為一極複雜之物理化學綜合性質，尤其在食用品質 (eating quality) 方面與其化學成份的關係密切。目前國內關於米粒中各化學成份之定量分析，多採用傳統化學分析方式，不僅費時而且化學藥品容易造成環境的污染；由於分析時間的限制，化學分析法也無法應用在稻米的加工作業上進行及時的品質管制。日本人為了掌握市場白米的食味，已利用近紅外線能快速分析稻米內化學成份的優點，結合官能試驗，發展出快速評定稻米食味的食味計。由於消費者口味及稻米品質之差異，日本之食味計並不

能完全適用於台灣，因此有關本土化之食味計，尚待研發。除此之外，如何利用近紅外線偵測稻米之化學成份，作為未來選拔優良品種、收購濕穀、加工混和作業及檢驗進口稻米之快速技術亦急待研發。故本研究以本省水稻為基本試驗材料，利用近紅外線分光光度計及傳統化學分析法，建立台中地區稻米之水份、蛋白質、直鏈澱粉、脂肪酸度之校正曲線，做為快速偵測台中地區稻米品質，以縮短檢驗時間，避免化學藥品對環境的污染並建立本土化食味計的基礎資料。

二、文獻探討

陳(1994)，利用 Bran + Luebbe 450 固定波長之近紅外線分光光度計分析 150 個粉碎水稻樣本在含水率 14 % 時之直鏈性澱粉、蛋白質、灰份等成份含量進行化學及近紅外線分析，其複相關係數在特定波長下分別為 0.779、0.940 和 0.902。選定之波長直鏈性澱粉為 1445，2139，2270 和 2348nm，蛋白質為 1722，1734，1759 和 1940，灰份為 1445，2139，2270，和 2348。

劉和蕭(1995)針對台農 67 號之稻穀及白米進行粉碎後之含水率與蛋白質之近紅外線光譜分析，其中稻穀之含水率及蛋白質測定之相關係數(r)分別為 0.9433、0.8199，預測標準偏差(SEP)分別為 0.7078、0.1255，白米的相關係數分別為 0.9938、0.9534，SEP則分別為 0.7087、0.0395。選用的波長在稻穀為 1900、2008、2188 和 2252 nm 及白米為 1904、2024、2192。蛋白質選用的波長稻穀為 1360、1848、1856、2388，白米為 1220、1964、2060 及 2176nm。

夏賀等(1992)利用近紅外線分析日本北部十三種品種的糙米、白米之含水率、蛋白質及脂肪酸度含量，探討 NIR 光譜分析法之測定精度。針對粉碎糙米而言，水份、蛋白質、脂肪酸度之決定係數(r^2)分別為 0.930、0.935、0.159，校正標準偏差(SEC)分別為 0.135、0.194、5.86。粉碎白米之決定係數分別為 0.700、0.939、0.292，校正標準偏差分別為 0.109、0.168、6.74。夏賀等(1992)指出脂肪酸度測定不易是因為其含量少且在樣本處理的過程中有較大的變異。另外，夏賀(1994)亦利用其於 1992 年所建立之三種成分之校正曲線於台灣地區 1992 年所生產之第一、第二期、秈稻及第二期再生稻，除第一期再生稻外，其他品種稻米可用日本稻米所建立之校正曲線預測之。

Williams 及 Norris(1990)提出蛋白質、澱粉、油脂、水份、纖維及糖等成分在近紅外線區域內可確認的波長如表 1，可做為使用者在波長選擇時之參考。

Webb(1985)指出，評定稻米品質的優劣主要是依據米粒外貌(Grain Characteristics)、碾米品質(Milling Quality)、烹調及食用品質(Cooking and Eating Quality)等因子。

Yamashita(1993)提出 Satake(1990)日本稻米之食味值之預測方程式，以直鏈性澱粉、蛋白質含量、脂肪酸度及含水率為指標，並且以近紅外線光譜來測量上述成份含量。各成分與化學分析值的相關係數(r)分別為 0.965、0.958、0.956、0.916。

宋(1991)及 Yamashita(1993)指出，影響稻米烹調及食用品質的主要化學成份包括下列四種：

1. 含水率：稻米的含水率不僅影響其儲存期限及

碾米率(Milling Yield)，對於米飯的烹調及食味亦有一定的影響，在特定的含水率下能增進稻米之烹調及食用品質(Webb, 1991)。Yamashita(1993)更指出，若其它成份含量相同時，含水率為 15% (濕基)的白米煮成飯後之食用品質較好。

2. 直鏈澱粉(Amylose)含量：在白米中直鏈澱粉含量因品種之不同而有很大之差異，除糯米外，一般品種(nonwaxy rice)其含量在 7%~34%之間。甚至同一品種稻米，因不同的生長環境可達 6%之差異，一般而言，稻米的烹調和食用品質主要是由其澱粉之性質來決定。而澱粉中直鏈澱粉含量又是食用品質的主要決定因素，它與支鏈澱粉(Amylopectin)組成澱粉粒。在剛煮好或已放冷的米飯之食用品質上，直鏈澱粉的含量與柔軟性(tenderness)及黏度(stickness)呈負相關性，而與硬度(hardness)呈正相關性。通常含高量直鏈澱粉之米，煮成飯時較粗糙，乾而不具黏性。一般亞洲地區，如台灣、日本及韓國的消費者，喜好含低直鏈澱粉之黏性米。

3. 蛋白質(Protein)含量：蛋白質為決定稻米營養價值最主要的因素，尤其是氨基酸(amino acid)中的離氨酸(lysine)之含量，蛋白質含量因品種之不同，在白米中的含量由 5%至 14%(12%之含水率)，同一品種亦受栽培環境之影響可達 6%之差距。蛋白質含量之高低可影響米之色澤，一般高蛋白質之品種，其米粒較硬而透明且呈黃褐色，煮飯時需較多的水及較長的時間。

4. 脂肪酸含量(Fatty Acid)：稻穀完整無損傷時，所含脂肪大部分是分佈在糊粉層(aleurone)及胚(germ)內，而脂肪分解酵素(lipase)是在種皮橫層之間，兩者接觸機會小，一旦稻穀去殼進行研磨時，兩者即易接觸，使得脂肪被分解為游離脂肪酸，結果使稻米的酸度增加，經氧化後產生不良風味；另外，游離脂肪酸可與直鏈澱粉結合，使澱粉粒在烹煮時不易糊化，嚴重影響稻米的品質。

三、近紅外線的理論基礎

(一) Beer-Lambert 定律

Beer-Lambert 定律(Ingle 及 Crouch, 1988)主要

表1 近紅外線內吸收物質波長確認表(Williams及Norris, 1990)

蛋白質	澱粉	油	水	纖維素	糖
874	878*	891*	834*	860	838
909**	901*	913	938	905*	883
979	918**	931*	958**	920*	918
1018**	979***	965	978	978**	978*
1051*	1030	979	986	1058	1005
1143**	1053	998	994	1160	1380*
1171*	1068	1018*	1010	1190*	1437*
1187***	1088	1054*	1030	1220*	1687
1240*	1160	1161**	1099	1275*	2080***
1276*	1198	1188*	1153*	1363**	2202
1357*	1254	1212**	1409**	1425**?	2275*
1365*	1360*	1360	1460**	1460**	2320*
1385*	1430***?	1387***	1780*	1520	
1422*	1580*	1410*	1910**	1585*	
1458*	1700**	1433	2305	1702**	
1485***	1745*	1703**	2345	1825**	
1570*	1780*	1722***	2510*	2050	
1690***	1825*	1760**		2079**	
1735*	1928***?	1820		2103**	
1757	2100***	1900		2145*	
1928	2180	1930		2172	
1972***	2200	2005		2268***	
2055***	2282***	2120*		2335**	
2140	2320**	2142**		2355**	
2162**	2370	2179*		2370	
2182*	2445*	2265*		2390	
2203*	2485**	2306***		2410	
2265**	2540*	2342***		2445	
2300**		2380*		2480***	
2345**		2460*		2530	
2390		2480		2560	
2420*		2515		2582*	
2462**		2535			
2520					
2545					
2560					

附註：

1. " ? " 可能是水的鍵。所有的波長單位均為 nm，星號代表相對強度而 *** 代表最強的鍵。油、水及糖其波長的決定是使用 $\log(1/T)$ 光譜的二次差分，而蛋白質、澱粉及纖維素則為 $\log(1/R)$ 光譜。資料的記錄是以 7nm 帶寬的光譜，差分的計算是每點 10nm 的光譜。糖之光譜的獲得利用 50% 的糖水溶液。

2. T：透過率(transmittance)，R：擴散反射量(diffuse reflectance)

探討一均質的物質受到特定波長的光束照射時，光束被吸收的量與該物質內吸光成份含量的關係如下：

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-acd} \dots\dots\dots (3-1)$$

其中：

- T：透過率 (transmittance)
- I_0 ：入射光強度
- I：穿過吸收物質後光的強度
- d：物質的厚度
- c：吸光物質的成份含量
- a：吸收係數

並定義吸收度 A(absorbance) = -logT，則

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = -adc \dots\dots\dots (3-2)$$

Birth 及 Hecht(1990) 指出，反射率 R (Reflectance) 與透過率 T 在近紅外線分光光度計的應用中扮演同樣的角色，另外 Murray 及 Williams (1990) 亦指出，在近紅外線光譜之領域內，反射是類似於穿透的，因此式 (3-2) 可以反射的型式來表示，如式 (3-3)。

$$\log \frac{1}{R} \propto c \dots\dots\dots (3-3)$$

依據上式，Hruschka(1990) 曾加以說明，即高的 $\log(1/R)$ 的值代表的意義為在某一波長的光線照設下，該入射光有較多的光子被吸收。現今市售之近紅外線光譜分析軟體是以 $\log(1/R)$ 來做光譜資料與化學成份線性化之預處理過程，故本研究之資料擷取及處理均是以 $\log(1/R)$ 為主。亦是以各波長的 $\log(1/R)$ 值與化學分析值作多重線性迴歸 (Multiple Linear Regression)，得到稻米各成份的校正方程式。

(二) 校正線之建立

根據 Hruschka(1990) 所示，近紅外線反射光譜分析法大致可分成校正 (Calibration)、測量 (Measurement) 及驗證 (Validation) 三個步驟：

其中校正步驟須從二方面著手，一方面是利用傳統化學分析法獲得樣本之化學成分。另一方面則是將樣本放入近紅外線光譜分析儀中，得到光線照射後各波長之擴散反射值，再將化學成分含量與各波長的擴散反射值 (或是已進行資料處理後之數值) 進行多重線性迴歸之計算，可得到所測成分含量之校正曲線如下：

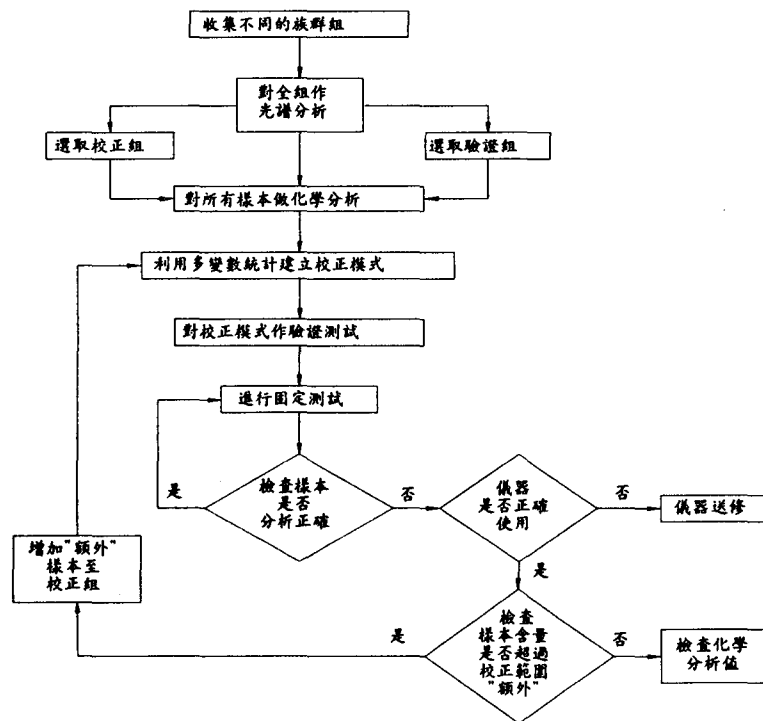


圖1 校正流程圖 (Workman, 1992)

$$\text{成分含量 (\%)} = K_A + K_1 * X_1 + K_2 * X_2 + \dots + K_n * X_n$$

其中：

K_A ：常數項

K_n ：第 n 個波長之迴歸係數

X_n ：第 n 個波長之吸光值 ($\log(1/R)$)

R_n ：第 n 個波長之擴散反射

當一近紅外線光譜儀已經校正完成，則可利用已知的校正曲線來預測驗證組樣本之成分含量。將驗證組樣本的預測值與化學分析值比較後，可了解此校正曲線對未知樣本的預測準確度，並可對校正曲線作適當的修正。一般而言，當驗證組樣本數愈多時，由近紅外線光譜分析儀求得的預測標準偏差 (Standard Error of Prediction; SEP) 應接近於校正標準誤差 (Standard Error of Calibration; SEC)。實際上，NIR 的測量誤差會略大於 SEC。對於利用近紅外線光譜分析法之流程，Workman(1992) 提出了圖 1 的校正流程圖。

四、實驗設備與方法

(一) 試驗材料

由臺中區農業改良場提供二十九種稻米品種 (八十三年二期稻)，每一品種取自一到四個不同產區，共計六十六個樣品材料，品種包括台稈 1 號、台稈 2 號、台稈 3 號、台稈 4 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 7 號、台稈 8 號、台稈 9 號、台稈 10 號、台稈 11 號、台中 65 號、台中 178 號、台中 189 號、台中 190 號、台中秈 1 號、台中秈 3 號、台中秈 10 號、台中秈 17 號、台中糯 70 號、台中糯 1 號、台中糯 2 號、台農 67 號、台農 70 號、台農 72 號、台農秈 20 號、台南 9 號、高雄 141 號及高雄 142 號，分為校正組及驗證組，校正組有五十個樣本，品種包括台稈 2 號、台稈 3 號、台稈 4 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 7 號、台稈 9 號、台稈 10 號、台稈 11 號、台中 65 號、台中 178 號、台中 189 號、台中秈 3 號、台中秈 10 號、台中糯 70 號、台農 67 號、台農 72 號、台農秈 20 號、高雄 141 號及高雄 142 號，主要用來求校正曲線；驗證組十六個樣本，品種包括台稈 1 號、台稈 3 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 8 號、台中 178 號、台中

189 號、台中 190 號、台中秈 1 號、台中秈 10 號、台中秈 17 號、台中糯 1 號、台中糯 2 號、台農 67 號、台農 70 號及台南 9 號，每一樣品約重 3 公斤。

(二) 試驗設備

本研究中所用到之主要設備包括近紅外線分光光度計、粉碎機、烤箱、磨穀機、精米機等，詳見彭(1995)。

(三) 分析軟體

由 Bran-Luebbe(1989) 公司所提供之 InfraAlyzer Data Analysis Software(IDAS) 分析軟體，可對所有樣本做反射光譜之收集及統計上之迴歸分析。IDAS 提供之分析方法有多重直線迴歸 (Multiple Linear Regression; MLR) 與主要成分分析 (Principal Component Analysis; PCA) 兩種，本實驗使用 MLR 模式，可直接求得迴歸曲線及相關統計資料。

(四) 取樣方法：

1. 將三公升的稻穀樣品用粗選機風選兩次以去除稻稈、雜草、空稻穀等雜物。
2. 每一樣本秤取約 800g，利用均分器將其均分為四大袋後，取其中兩大袋各 200g 作為稻穀及白米的樣本，依照試驗的需求，對樣本做不同的處理。

(五) 樣本之前處理：

1. 稻穀試驗：將 200g 之稻穀繼續均分為四小袋，取其中兩袋，作為整粒的驗材料，另一袋則用 Udy 粉碎機粉碎，經過 1 mm 篩網網目之粉粒做為試驗材料 (Bran + Luebbe, 1989)。
2. 白米試驗：將 200g 的稻穀白米樣本利用平衡含水率之方法將其乾燥到 13%~15% 的含水率後 (濕基) (陳等, 1990)，將其磨穀兩次、精米四次成白米，再用粒選機選出整粒米 (約 100g)，將此 100g 整粒米均分為兩小袋分別作為整粒白米及粉碎白米 (同 5(1) 之處理) 的試驗材料。

(六) 試驗方法及步驟

將台中區農業改良場提供之六十六個樣本，品種包括台稈 1 號、台稈 2 號、台稈 3 號、台稈 4 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 7 號、台稈 8 號、台稈 9 號、台稈 10 號、台稈 11 號、台中 65 號、台中 178 號、台中 189 號、台中 190 號、台中

秈 1 號、台中秈 3 號、台中秈 10 號、台中秈 17 號、台中糯 70 號、台中秈糯 1 號、台中秈糯 2 號、台農 67 號、台農 70 號、台農 72 號、台農利 20 號、台南 9 號、高雄 141 號及高雄 142 號，分為校正組及驗證組，校正組有五十個樣本，品種包括台稈 2、台稈 3 號、台稈 4 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 7 號、台稈 9 號、台稈 10 號、台稈 11 號、台中 65 號、台中 178 號、台中 189 號、台中秈 3 號、台中秈 10 號、台中糯 70 號、台農 67 號、台農 72 號、台農利 20 號、高雄 141 號及高雄 142 號，主要用來求校正曲線；驗證組十六個樣本，品種包括台稈 1 號、台稈 3 號、台稈 5 號、台稈 6 號、台稈 8 號、台中 178 號、台中 189 號、台中 190 號、台中秈 1 號、台中秈 10 號、台中秈 17 號、台中秈糯 1 號、台中秈糯 2 號、台農 67 號、台農 70 號及台南 9 號，用來試驗所求出之校正曲線是否合於所求。

本試驗主要的測定方法有兩種，先將樣本以近紅外線分光光度計照射以求取其反射光譜，然後再將同一樣本以傳統的化學分析求出含水率、蛋白質、直鏈澱粉及脂肪酸度的含量，以多重線性迴歸 (MLR) 之方法求出各成份的校正曲線。

1. 近紅外線反射光譜資料之取得

將各樣本以近紅外線分光光度計照射以求其反射光譜資料。由於無法一次將一個樣本 (50g) 全不送入分光光度計，並且為了減少由於整粒樣本的排列方式及粉碎樣本粒徑不均勻所產生的影響，因此在試驗時，將一個樣本分五次照射，並將五次照射所得到的反射光譜資料平均。

(1) 粉碎的樣本：

- ① 將樣本倒在承盤上並用湯匙攪動以求樣本充分的混和，避免樣本不均勻而產生誤差。
- ② 用湯匙將均勻混和的樣本放入承物杯，沿著承物杯杯口將多餘的樣本輕輕撥除，以免加大樣本間容積密度的差距而增加試驗誤差。
- ③ 將承物杯蓋蓋上並旋緊，用柔軟的小毛刷將承物杯底的石英玻璃面輕刷乾淨，避免照射時因粉粒粘在上面或玻璃表面刮傷而產生誤差。

④ 將承物杯放在承物架上送入近紅外線分光光度計照射，掃瞄光線之波長從 1100 nm ~ 2500nm，每一次掃瞄的波長間隔為是 4nm，約一分鐘後可得到各的反射光譜 ($\log(1/R)$ 值)，透過 RS-232 與電腦連線，此光譜資料可立即傳入電腦儲存。

(2) 整粒的樣本：

- ① 用湯匙將待測樣本倒入分姑光度計所附的整粒用承杯，超出杯面的樣本沿著杯面掃除。
- ② 進行如同粉碎形式樣本之步驟 (1)(D)。

2. 化學分析方法

委託台灣大學農業化學系蔡錫舜教授之實驗室以標準化學分析方法來測定各樣本之含水率 (% 濕基)、粗蛋白質含量 (% 乾基)、直鏈澱粉含量 (% 乾基) 及脂肪酸度 (乾基)，測定方法如下：

(1) 含水率測定：

① 整粒樣本：依據修正之 AOAC(1984)14.003 之真空烤箱乾燥法測定，全粒稻米在壓力小於 25mmHg 之真空烤箱內，先以 60 °C 乾燥 24 小時 (避免澱粉糊化) 後，再將溫度提升到 98 ~ 100 °C 乾燥至恆重 (約 72 小時) 以測定含水率。

② 粉碎樣本：依 AOAC(1984)14.004 之熱風烤箱法在 130 °C 之熱風烤箱內乾燥 1 小時。

(2) 蛋白質含量測定：是採用 AOAC(1984)14.068 之 Kjeldahl method 求出氮的含量，再乘以係數 6.25，以求蛋白質含量。

(3) 直鏈澱粉含量測定：依 Juliano 等 (1981) 之比色方法，先以純再來米直鏈澱粉及支鏈澱粉制定吸光值標準曲線後，然後在 620nm 測樣本之吸光值以定樣本直鏈澱粉含量。

(4) 脂肪酸度 (Fat acidity) 測定：依 AOAC(1984) 14.070, 14.073 測定，以 0.0178N 之 KOH 滴定，中和 100g 稻米 (乾物重) 之遊離脂肪酸所需之 KOH 之 mg 數，視為其脂肪酸度。

以上各成份含量的測定皆以二重複試驗的方式進行，取其平均值；若重複分析值差異相差 5 % 以上時，則再進行分析一次，分析值以較接近二者的平均為成份含量值。另外，由於整粒與粉碎

的樣本是由同一個基本樣品均分而來，對於粉碎的樣本而言，除了含水率在粉碎的過程中因溫度的升高而散失外，其餘成份含量的變化甚微。因此，除含水率外，其他成份不重複進行化學分析，而直接用整粒稻米分析的結果做為參考值。

3. 校正線之求取與驗證

利用 BRAN + LUEBBE 近紅外線分光光度計專用之資料分析軟體 IDAS 進行資料的收集、處理、及分析。有關資料處理及校正曲線之取得及驗證之過程說明如下：

- (1) 將化學分析所得之各成分含量值(參考值)輸入電腦後，配合已獲得的各波長反射量 $\log(1/R)$ 值，利用 IDAS 軟體內波長自動蒐尋之多重線性回歸之模式，選定要迴歸的成份及波長個數後，可得到該成份不同波長個數的初步校正曲線及各校正曲線之相關係數(r)、校正標準偏差(SEC)、系統變異指標(ISV)、隨機變異指標(IRV)等統計資料。
- (2) 將驗證組樣本分別進行近紅外線光譜分析及化學分析，將近紅外線分析所得之量測代入已建立的校正曲線，可得到該成份的預測值。比較此預測值與化學分析值分析值間之誤差可得到該成份的預測標準偏差(SEP)。將 SEP 與 r 、SEC、ISV、IRV 等資料及校正組樣本個數(N)等列為校正曲線選定之考慮因子，如此便可選出較合理的波長個數的校正曲線，選取的標準以 r 愈接近 1，SEP、SEC、ISV 之值小及 IRV 之絕對值愈小為主。
- (3) 若有驗證樣本之成份量測值落在校正範圍以外之額外(Outlier)時，則將該樣本之量測值加入校正組，重覆以上步驟重新建立校正曲線。

五、結果與討論

由 Bran + Luebbe(1989) 使用手冊之建議，欲測量一種成分最少需 25 個校正樣本、欲測量二種成分最少需 40 個樣本，而欲測量三種或三種以上成分最少需 50 個樣本；另外，Hruschka(1990) 指出，在校正時，欲決定一個迴歸係數至少需 10 個樣

本，因此本實驗在校正曲線的選時以五個波長為上限。

Shenk 及 Workman(1992) 指出，在校正曲線的選取上，以相關係數(r)、校正標準偏差(SEC)及預測標準偏差(SEP)為主要考慮因子，而系統變異指標(ISV)及隨機變異指標(IRV)為輔，理想的校正曲線為 r 接近 1 且 ISV 之絕對值、SEC、SEP 及 IRV 愈小愈佳。其中 IRV 為校正曲線之係數平方和開根號(常數項除外)，另外各係數應在 ± 10000 以內，以免影響校正曲線在類似的近紅外線分光光度計間之轉換，係數太大時可能因雜訊的加入而影響預測精度。

(一) 含水率分析結果

1. 整粒稻穀含水率分析結果

本次實驗所用之整粒稻穀樣本其含水率其分佈範圍在 16.32% ~ 26.46% (濕基) 之間。依據 Bran + Luebbe(1989) 之建議，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。由於樣本取自田間之自然狀態並未做特定的處理，因此在自然的狀態下不易達到均勻分佈的情形，有關整粒稻穀含水率不同波長個數校正曲線之統計資料如表 2。

表 2. 整粒稻穀含水率各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.854	31.98	31.98	1.194	1.584
2	0.941	8.62	143.15	0.787	0.870
3	0.949	-6.40	557.81	0.739	0.642
4	0.957	1.71	1875.42	0.687	0.730
5	0.959	2.98	2193.67	0.680	0.660

由表 2 可明顯的看出， r 值隨波長個數增加而增大，SEC 值則愈來愈小，SEP 值則呈先減小後增大的趨勢，當校正曲線為三個波長時其 SEP 值最小，在應用上 SEP 值小表示此校正曲線在預測上有較好的效果(Shenk 及 Workman(1992))，因此決定整粒稻穀含水率的分析使用三個波長的校正曲線，整粒稻穀含水率(16.32% ~ 26.46%，濕基)預測方程式(5-1)如下：

$$\text{NIR 整粒稻穀含水率 (\% w.b.)} = 20.35 + 254.93 \log(1/R_{2036}) - 456.26 \log(1/R_{2120}) + 19.492 \log(1/R_{2284}) \dots (5-1)$$

此三個波長 2036、2120、2284nm 皆非純水之主要吸收波長，而是位於較弱的吸收區(劉與蕭，1995)，由於稻穀未粉碎且稻穀中纖維素佔大部份，而纖維素在 2000~2300nm 間有 2079、2103、2145 及 2268nm 之吸收峰，可能因此使得整粒稻穀含水率選擇到呈現水分與纖維素綜合性質之波長 2036、2120 及 2284nm。將校正組 50 個樣本在波長 2036、2120 及 2284nm 之 $\log(1/R)$ 值代入式(5-1)之校正曲線，可得到 NIR 測量值與化學分析值之關係圖，如圖 2，其相關係數及校正標準偏差分別為 0.949 及 0.73 % w.b.，誤差在 + 1.89 到 - 1.52 (% w.b.) 之間。

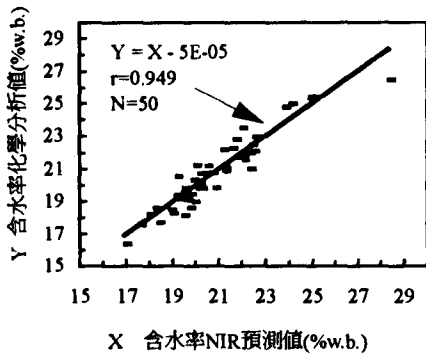


圖 2. 整粒稻穀校正組含水率化學分析值與 NIR 預測值

2. 粉碎稻穀含水率分析結果

粉碎稻穀校正組樣本的含水率分佈範圍為 14.62% ~ 21.41% (濕基)，表 3 為粉碎稻穀含水率不同波長數校正曲線之統計資料。

表 3. 粉碎稻穀含水率各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.716	40.05	40.05	1.142	1.100
2	0.967	14.64	194.52	0.419	0.360
3	0.974	0.42	192.31	0.376	0.324
4	0.978	-10.34	853.84	0.350	0.305
5	0.982	-23.71	2140.82	0.325	0.295

由表 3 顯示三到五個波長數時之 SEP 值很接近，在考慮 r 值的增加有限及 ISV，IRV 值較小的情形下，選擇三個波長的校正曲線。在選定的波長中，1968 及 2472nm 接近於純水之強吸收波長 1910 及 2510nm，而 1672nm 則是位於純水的低吸收區，另外，純蛋白質在 1690, 1972nm、澱粉在 2445nm、纖維素在 2480nm 有強的吸收峰，可能因為這些成份的干擾，使得選定的波長有別於與純水之吸收光譜。粉碎稻穀含水率之校正曲線可以式(5-2)表示：

$$\begin{aligned} \text{NIR 粉碎稻穀含水率 (\% w.b.)} \\ = 28.80 - 39.02 \log(1/R_{1672}) \\ + 151.41 \log(1/R_{1968}) - 111.97 \log(1/R_{2472}) \end{aligned} (5-2)$$

將校正組 50 個樣本在波長 1672、1968 及 2472nm 之 $\log(1/R)$ 值代入式(5-2)之校正曲線，可得到 NIR 測量值與化學分析值之關係圖，如圖 3，其相關係數及校正標準偏差分別為 0.973 及 0.337 % w.b.，誤差在 + 0.85 % w.b. 到 - 0.81 % w.b. 之間。明顯的看出粉碎稻穀所得到的相關係數較整粒稻穀(0.949)為高，校正誤差則較整粒稻穀(+ 1.89 % w.b. 到 - 1.52 % w.b.) 為小，其原因可能是粉碎後，水分及粒子分佈比整粒時較均勻。

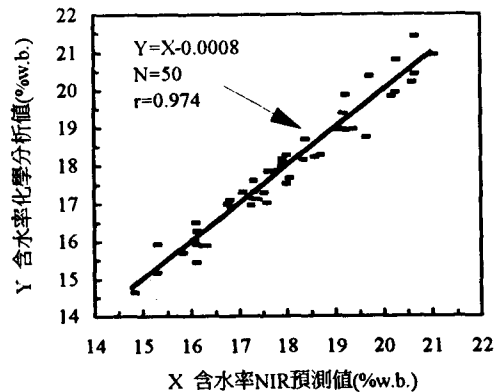


圖 3. 粉碎稻穀校正組含水率化學分析值與 NIR 預測值

(二) 蛋白質含量分析

由於化學分析是以粉末狀態進行分析，而本實驗中近紅外線所分析的粉碎樣本是由整粒樣本均分而得，因此，兩種形式之樣本使用同一化學分析值。

1. 整粒稻穀蛋白質含量分析結果

整粒稻穀及粉碎稻穀校正組 50 個樣本的蛋白質含量為 6.56 % ~ 9.70 % (乾基)，表 4 為整粒稻穀蛋白質含量不同波長個數校正曲線的統計資料，當波長數由四個到五個時，相關係數由 0.637 躍升到 0.833，且此時 SEP 值最小，因此選定五個波長之校正曲線應用於整粒稻穀蛋白質的測量。

表 4. 整粒稻穀蛋白質含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.338	14.18	14.18	0.666	0.647
2	0.575	5.90	90.99	0.585	0.756
3	0.609	8.28	398.54	0.573	0.694
4	0.637	-2.16	459.18	0.564	0.677
5	0.833	5.72	1631.80	0.408	0.658

在波長 1180、1220、2092、2460nm 與 Williams 及 Norris(1990) 提出純蛋白質在 1187、2055、2462nm 處之高峰相當接近，而 2484nm 接近澱粉之吸收峰 2485nm，1220nm 接近纖維及油脂的吸收峰 1210nm 及 1212nm。由於無法避免其它成份的干擾，在近紅外線光譜的應用上，校正曲線通常是由高的吸收峰與低的吸收區之波長組合而成 (Williams and Norris, 1990)。整粒稻穀蛋白質含量之校正曲線可以式 (5-3) 表示：

$$\begin{aligned} \text{NIR 整粒稻穀蛋白質 (\% d.b.)} \\ = 21.63 + 818.02\log(1/R_{1180}) \\ - 855.25\log(1/R_{1220}) + 309.81\log(1/R_{2092}) \\ - 885.28\log(1/R_{2460}) + 618.42\log(1/R_{2484}) \quad (5-3) \end{aligned}$$

將校正組 50 個樣本在波長 1180、1220、2092、2460、2484nm 之 $\log(1/R)$ 值代入式 (5-3) 之校正曲線，可得到整粒稻穀蛋白質的 NIR 測量值與化學分析值之關係圖，如圖 4，其相關係數及校正標準偏差分別為 0.833 及 0.408 % w.b.，誤差在 + 0.80 % w.b. 到 - 0.79 % w.b. 之間。

表 5. 粉碎稻穀蛋白質含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.223	9.22	9.22	0.690	0.668
2	0.618	12.83	615.77	0.562	0.629
3	0.869	12.56	1656.99	0.357	0.477
4	0.893	4.93	2140.11	0.329	0.502
5	0.909	8.08	2034.08	0.307	0.468

2. 粉碎稻穀蛋白質含量分析結果

粉碎稻穀蛋白質含量不同波長個數校正曲線的統計資料如表 5，SEP 值以五個波長時最小，顯示在預測未知樣本的誤差較小，且為了與整粒稻穀做比較，因此選擇五個波長的校正曲線。

表 5 所選之波長均接近於 Williams 及 Norris (1990) 提出純蛋白質之可確認之強吸收波長，粉碎稻穀蛋白質含量之校正曲線可以式 (5-4) 表示：

$$\begin{aligned} \text{NIR 粉碎稻穀蛋白質 (\% d.b.)} \\ = 6.32 - 1121.44\log(1/R_{2124}) \\ - 1209.72\log(1/R_{2148}) + 773.09\log(1/R_{2220}) \\ - 903.44\log(1/R_{2228}) - 50.15\log(1/R_{2460}) \quad (5-4) \end{aligned}$$

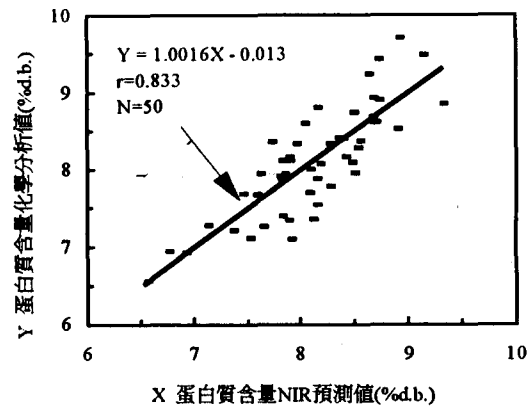


圖 4. 整粒稻穀校正組蛋白質含量化學分析值與 NIR 預測值

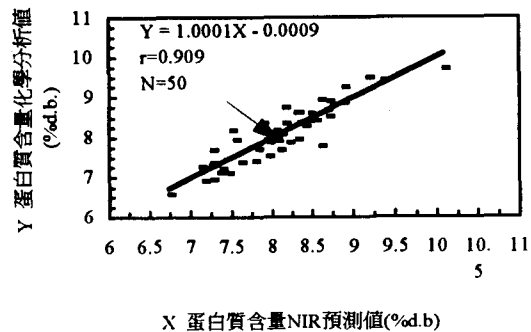


圖 5. 粉碎稻穀校正組蛋白質含量化學分析值與 NIR 預測值

將校正組樣本在 2124、2148、2220、2228 及 2460nm 之 $\log(1/R)$ 值代入式 (5-4)，可得到粉碎稻穀蛋白質含量的 NIR 測量值與化學分析值之關係圖，如圖 5，其相關係數及校正標準偏差分別為 0.909 及 0.307 % d.b.，誤差在 0.82 % d.b. 到 0.67 % d.b. 之間。

比較近紅外線分析在粉碎稻穀及整粒稻穀蛋白質含量的校正結果，顯示粉碎稻穀之相關係數 (0.909) 較整粒稻穀 (0.833) 大而校正標準偏差 (0.307 % d.b.) 較整粒稻穀 (0.408 % d.b.) 為小，此結果與含水率的校正相似，此乃由於稻穀粉碎後經充分混合，使得蛋白質的分佈較整粒稻穀均勻而有較好的照射結果。

3. 整粒白米蛋白質分析結果

宋 (1991) 指出，白米蛋白質含量由 5 % 至 14 % (12 % 之含水率)，若將其轉換為乾基則約 5.68 ~ 15.91 (% d.b.)，由於樣本本身的限制，本實驗白米校正組樣本的蛋白質範圍僅限於 6.3 ~ 10.36 (% d.b.) 之間；有關整粒白米蛋白質含量各波長數之校正曲線統計資料如表 6。

表 6. 整粒白米蛋白質含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.332	5.76	5.76	0.861	1.103
2	0.524	8.25	404.68	0.786	1.342
3	0.553	6.62	424.99	0.777	1.311
4	0.884	-18.43	5124.06	0.440	0.816
5	0.943	13.02	3417.87	0.317	0.300

由表 6 可知，三個波長數內的校正曲數之相關係數低 ($r < 0.6$) 且預測標準偏差大 ($SEP > 1.1$ % d.b.)，選四個波長時相關係數雖有大幅度的提升，但是其 IRV 值最大且 SEP 值 0.816 % d.b. 仍大於五個波長的 0.3 % d.b.，因此以五個波長的校正曲線作為整粒白米蛋白質含量的測定。

白米主要由澱粉、蛋白質及水分所組成，而澱粉在 1430、1580nm，蛋白質在 1187、1485 nm，而水在 1409、1460nm 有吸收峰，選出之波長 1160、1184、1200、1216、1528nm，呈現各

成份組成後之結果。整粒白米蛋白質含量的校正曲線可以式 (5-5) 表示：

$$\begin{aligned} \text{NIR 整粒白米蛋白質 (\% d.b.)} \\ = -0.86 - 623.72 \log(1/R_{1160}) \\ + 2002.08 \log(1/R_{1184}) - 2469.01 \log(1/R_{1200}) \\ + 1090.07 \log(1/R_{1216}) + 13.59 \log(1/R_{1528}) \dots \quad (5-5) \end{aligned}$$

將校正組樣本之光譜分析值代入式 (5-5)，可得到整粒白米蛋白質含量之 NIR 測量值與化學分析值的關係圖，如圖 6，其相關係數及校正標準偏差分別為 0.943 及 0.317 % d.b.，誤差在 + 0.65 % d.b. 到 - 0.91 % d.b. 之間。

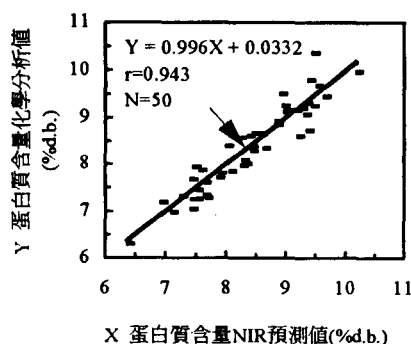


圖 6. 整粒白米校正組蛋白質含量化學分析值與 NIR 預測值

4. 粉碎白米蛋白質分析結果

表 7 為粉碎白米蛋白質含量不同波長數之校正曲線之資料，其中預測標準偏差 (SEP) 之值先減後增，五個波長時的 SEP 值最小，此時 ISV 絕對值及 IRV 值小且相關係數達 0.978，因此選定五個波長的校正曲線應用於粉碎白米蛋白質含量的測定。

表 7. 粉碎白米蛋白質含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.135	-16.06	16.06	0.905	0.911
2	0.641	-53.64	1387.37	0.709	0.795
3	0.700	-86.77	2169.14	0.667	0.914
4	0.972	3.10	1139.44	0.219	0.392
5	0.978	3.92	1135.56	0.199	0.213

表 7 選出之波長 2164、2300、2340、2460

nm 接近純蛋白質之 2162、2300、2345、2462 nm，而 2116nm 則較接近於澱粉在 2100nm 之吸收峰。Williams 及 Norris(1990) 提及波長 2100nm 及 2282nm 為澱粉的強吸收峰，而白米中澱粉佔大部份，澱粉會干擾蛋白質對光的吸收使選出之波長與純蛋白質有差異。粉碎白米蛋白質的校正曲線可以式(5-6)表示：

$$\begin{aligned} \text{NIR 粉碎白米蛋白質 (\% d.b.)} \\ = & 0.52 - 654.97 \log(1/R_{2116}) \\ & + 695.28 \log(1/R_{2164}) + 228.97 \log(1/R_{2300}) \\ & - 513.12 \log(1/R_{2340}) + 247.76 \log(1/R_{2460}) \quad (5-6) \end{aligned}$$

將校正組樣本光譜分析值代入式(5-6)與化學分析值的比較，其關係如圖 7，相關係數為 0.978，校正標準偏差為 0.199 % d.b.，而校正誤差在 + 0.38 % d.b. 與 - 0.32 % d.b. 之間。若與整粒白米比較，粉碎白米所得到的相關係數較整粒白米(0.943)為高，校正誤差則較整粒白米(+ 0.65 % d.b. 到 - 0.91 % d.b.) 為小，其原因可能是粉碎後蛋白質的分佈比整粒時均勻。

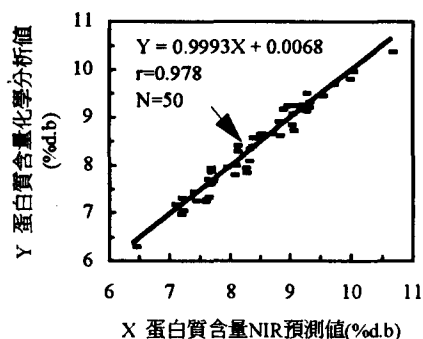


圖 7. 粉碎白米校正組蛋白質含量化學分析值與 NIR 預測值

5. 含水率與蛋白質含量驗證組分析結果

將稻穀(整粒、粉碎)及白米(整粒、粉碎)各類型的驗證組 16 個樣本之近紅外線光譜值，代入已建立之相同樣本型態的校正曲線進行預測，比較各成分之預測值與化學分析值可以得到預測標準偏差(SEP)值，Shenk 及 Workman(1992)指出，SEP 值為評估所建立之校正曲線在預測未知樣本時的效果(performance)是否良好，並建議選取之校正曲線的 SEP 值愈小愈好。

(1) 含水率驗證結果

整粒稻穀與粉碎稻穀含水率校正曲線驗證結果，其預測偏差(SEP)分別為 0.642 % w.b. 及 0.324 % w.b.，預測誤差範圍分別為 + 0.91 % w.b. 到 - 0.98 % w.b. 及 + 0.63 % w.b. 到 - 0.42 % w.b.，可見在含水率的預測上粉碎稻穀較好。

(2) 蛋白質含量驗證結果

稻穀(整粒、粉碎)蛋白質含量校正曲線的驗證結果其預測標準偏差(SEP)分別為 0.658 % d.b.、0.468 % d.b.、0.299 % d.b. 及 0.213 % d.b.。若以預測標準偏差評估蛋白質含量之校正曲線，以粉碎白米最好，整粒稻穀最差，而整粒白米優於粉碎稻穀，可能是因為稻穀含穀殼，除澱粉之外增加了纖維素對蛋白質實在光線吸收(反射)上的影響。

(三) 直鏈澱粉含量分析

1. 稻穀直鏈澱粉含量分析結果

整粒稻穀與粉碎稻穀的校正結果分別如表 8 及表 9，即使選取五個波長的校正曲線，整粒稻穀化學分析值與近紅外線的測定值的相關係數僅為 0.599，粉碎稻穀則為 0.659，而兩者之校正標準偏差(SEC)值皆大於 2，在相關性不佳的情況下，討論影響的原因甚為重要，因此，在這部份的討論中，綜合 Hruschka(1990)，Williams 及 Norris(1990)所提出之有關近紅外線分析方法的主要影響因子，可歸納為下列三點：

(1) 樣本變異的偏差：

由於實驗中校正組樣本的品種達二十幾種，依 Williams 及 Norris(1990)所述，樣本中化學組成成份對光的吸收會相互影響，另外，樣本品種間的差異及同品種樣本間的差異也是重要的影響因子；宋(1991)指出直鏈澱粉含量因品種的不同而有很大的差異，含量可由 7 % 到 34 %。因此可能校正組樣本直鏈澱粉含量分佈不均(7.12 ~ 19.13 % d.b.)，使得實驗結果不甚理想。

(2) 化學分析方法的誤差

由於近紅外線分析法是以化學分析值為標準，因此化學分析結果的準確與否，直接影響校正曲線的準確。為了評估化學分析的誤差程度，在分析樣本過程中，曾將同一稻穀樣本均分為五

份，做盲目試驗 (blind test)，同一樣本五重覆之直鏈澱粉化學分析分爲 15.46、14.96、12.16、14.22、10.82，平均值爲 13.52(% d.b.)，標準偏差爲 1.97(% d.b.)，結果仍存在相當的差異，化學分析仍有改進的空間。

(3)近紅外線光譜分析之誤差：

近紅外線分光光度計在測量樣本時光譜之誤差。

表 8. 整粒稻穀直鏈澱粉含量各波長選擇數之統計資料

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.212	-11.92	11.92	2.57	1.90
2	0.281	-15.45	65.26	2.54	2.04
3	0.556	-3.27	1132.72	2.53	1.90
4	0.582	-32.68	1099.26	2.21	2.08
5	0.599	-17.78	1724.14	2.20	2.09

表 9. 粉碎稻穀直鏈澱粉含量各波長選擇數之統計資料

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.231	-33.66	33.66	2.51	1.91
2	0.437	-6.91	770.21	2.35	1.90
3	0.522	-59.55	1224.15	2.25	2.07
4	0.578	-39.25	5817.17	2.18	2.10
5	0.659	-79.99	28321.4	2.03	2.79

2. 白米直鏈澱粉含量分析結果

整粒白米與粉碎白米直鏈澱粉含量校正之結果與稻穀類似，不同波長個數的校正結果如表 10 及表 11，整粒白米最高的相關係數 (r) 僅達 0.625 (五個波長數校正)，而粉碎白米在五個波長時的相關係數雖達 0.790，但是預測標準偏差 (SEP) 偏高，而一到四波長數校正時，最高的相關係數只有 0.614 (四個波長)，此表示本實驗在五個波長個數內的校正曲線，對於整粒白米及粉碎白米直鏈澱粉含量的測定準確度並不高。究其原因，可能仍是因實驗品種過多而產生有較大的變異，使得直鏈澱粉含量分佈範圍過大 (12.24 ~ 24.46 % d. b.)，且校正組樣本之直鏈澱粉含量頻率分佈並不均勻，也可能影響校正結果。

表 10. 整粒白米直鏈澱粉含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.224	-18.39	18.39	2.17	1.58
2	0.348	-52.62	587.92	2.13	1.90
3	0.466	-3.31	927.62	2.03	2.08
4	0.605	-36.49	2867.49	1.86	2.25
5	0.625	-39.96	4294.19	1.84	2.12

表 11. 粉碎白米直鏈澱粉含量各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.105	-11.06	11.06	2.24	1.65
2	0.423	-3.34	1316.41	2.06	1.83
3	0.564	-56.01	2768.23	1.90	1.90
4	0.613	-56.18	6117.34	1.84	2.02
5	0.790	-55.30	15157.25	1.44	3.90

四. 脂肪酸度分析

1. 稻穀脂肪酸度分析結果

稻穀校正組樣本的脂肪酸度分佈範圍從 6.58 到 65.64(mgKOH/100g 乾物重)。整粒稻穀與粉碎稻穀不同波長個數之校正曲線統計資料如表 12 及表 13。由表 12 可看出整粒稻穀由一到五個波長數的校正曲線之校正標準偏差 (SEC) 皆大於 8，且預測標準偏差亦皆在 8 以上，顯然此五條校正曲線之效果皆不好，而由表 13 可看出粉碎稻穀預測偏差 (SEP) 值亦大，在脂肪酸度的預測結果亦不佳。其原因可能如直鏈澱粉部份所述之外，由同一樣本均分爲五所做的化學盲目試驗結果平均值爲 33.91 (mgKOH/100g 乾物重)，標準偏差爲 4.91(mgKOH/100g 乾物重)，顯示化學分析方法尚有改進的空間。

表 12. 整粒稻穀脂肪酸度各波長選擇之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.538	525.07	525.07	12.15	15.50
2	0.686	320.89	6061.66	10.78	11.02
3	0.755	188.35	3548.48	9.82	11.02
4	0.812	8.60	27392.41	8.84	10.90
5	0.837	84.93	47354.71	8.36	8.74

表 13. 粉碎稻穀脂肪酸度各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.389	-325.68	325.68	13.94	8.60
2	0.783	-540.57	5813.29	9.526	18.24
3	0.824	-128.14	12877.76	8.75	18.54
4	0.837	-320.39	10065.79	8.53	19.23
5	0.839	-330.56	11314.17	8.60	19.57

2. 白米脂肪酸度分析結果

白米校正組樣本的脂肪酸度含量在 1.25 與 24.32 之間，整粒白米與粉碎白米不同波長個數的校正結果分為表 14 及表 15，由表 14 可看出整粒白米各波長數的校正曲線的預測標準偏差 (SEP) 值皆不佳，而表 15 顯示粉碎白米的情形亦相同。白米脂肪酸度化學盲目試驗 (blind test) 的結果，其五重覆之平均為 4.35(mgKOH/100g 乾物重)，標準偏差為 1.01(mgKOH/100g 乾物重)。可能因為白米的脂肪酸含量極少且在樣本處理的過程較易改變，使得化學分析的準確度易受影響，另外，樣本經近紅外線照射後需經一段時間才進行化學分析，及滴定比對顏色亦受操作人員主觀判定的影響。

表 14. 整粒白米脂肪酸度各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.683	-104.84	104.84	3.12	2.51
2	0.818	-190.54	261.09	2.48	2.35
3	0.859	-114.92	1799.25	2.23	3.08
4	0.881	-106.34	33693.72	2.09	4.18
5	0.915	-41.57	2246.44	1.79	3.44

表 15. 粉碎白米脂肪酸度各波長選擇數之統計資料表

波長數	r	ISV	IRV	SEC	SEP
1	0.161	-108.83	108.83	4.31	1.54
2	0.627	34.15	5043.05	3.43	4.89
3	7.771	-119.2	4509.30	2.83	5.47
4	0.803	147.33	5465.30	2.68	5.77
5	0.823	115.55	6808.90	2.58	4.90

(b) 本研究與劉與蕭 (1995) 實驗結果比較

本研究與劉與蕭 (1995) 實驗結果比較如表 16 所示，比較結果如下：

1. 實驗材料之品種、產地、測量狀態、測定化學成份及範圍不同：劉與蕭 (1995) 之試驗材料為臺農 67 號，產地為臺北市臺大實驗農場，期別為 82 年 2 期稻作，測量狀態為粉碎稻穀及粉碎白米，測定化學成分為含水率及蛋白質，粉碎稻穀含水率範圍 13 % ~ 24 %，粉碎稻穀蛋白質範圍 5.76 % ~ 6.54 %；粉碎白米含水率範圍 10 % ~ 18 %，粉碎白米蛋白質範圍 5.76 % ~ 6.42 %。本研究之試驗材料包含稉、秈、糯稻品種共計 29 種；測量狀態包括整粒稻穀、粉碎稻穀及整粒白米、粉碎白米，測定之化學成分為含水率、蛋白質、直鏈澱粉及脂肪酸度，整粒稻穀含水率範圍 14.62 % ~ 21.41 %，整粒與粉碎稻穀蛋白質範圍為 6.5 % ~ 9.70 %，整粒白米及粉碎白米的蛋白質含量介於 6.30 % 到 10.36 %，整粒與粉碎稻穀直鏈澱粉為範圍 7.12 % ~ 19.13 %，整粒與粉碎白米直鏈澱粉為範圍 12.24 % ~ 24.46 %，整粒與粉碎稻穀脂肪酸度為範圍 6.58 % ~ 65.64(mgKOH/100g 乾物質)，整粒與粉碎白米脂肪酸度為範圍 1.25 ~ 24.32(mgKOH/100g 乾物質)。

2. 校正線之適用範圍不同：因為劉與蕭 (1995) 之試驗所建立之含水率及蛋白質校正線為單一品種單一產地之粉碎稻穀及粉碎白米，因而此研究僅適用於單一品種、單一產地之化學成份預測，若要推廣至預測其他品種、產區，則因不同品種間不同之化學組成及粒徑差異所產生散光 (scatter light) 等之變異，在粉碎條件下所建立之校正線不可能應用於整粒稻穀化學成分之預測，而且劉與蕭 (1995) 之粉碎稻穀及粉碎白米蛋白質分佈範圍僅 5.76 % ~ 6.54 %，此校正線僅能預測此範圍內之粉碎白米之蛋白質含量，若待測成份大於此範圍則無法適用 (迴歸分析所建立之校正線不可以外差使用，因為校正範圍以外之待測樣本化學含量與近紅外線校正線之關係是否為線性乃不可預知)。

3. 校正線之預測性能提升：本研究與劉與蕭 (1995) 試驗校正線性能比較如表 16 所示。本研究

表 16. 本研究與劉與蕭(1995)實驗結果之統計資料比較表

	劉與蕭(1995)					本研究				
	品種產地	樣本狀態	相關係數	SEC	SEP	品種產地	樣本狀態	相關係數	SEC	SEP
含水率	臺農 67 號	粉碎稻穀	0.944	0.93%	0.71%	a	粉碎稻穀	0.974	0.38%	0.32%
	台大農場	粉碎白米	0.994	0.21%	0.17%		粉碎白米	-	-	-
蛋白質	臺農 67 號	粉碎稻穀	0.820	0.11%	0.13%	a	粉碎稻穀	0.909	0.31%	0.47%
	台大農場	粉碎白米	0.953	0.05%	0.06%		粉碎白米	0.978	0.20%	0.21%

a: 請參考(六)試驗方法及步驟所述。

- : 本研究粉碎白米含水率控制在13% - 15%之間，因此無粉碎白米之校正線。

在粉碎稻穀含水率近紅外線校正線預測值與化學分析值之相關係數由0.944提昇至0.974，而SEC則由0.93%、0.71%降至0.38%、0.32%；粉碎稻穀與粉碎白米蛋白質近紅外線校正線預測值與化學分析值之相關係數由0.820、0.953提昇至0.909、0.978。本研究所涵蓋之品種、產地均遠大於劉與蕭(1995)試驗而且包含整粒樣本之試驗及其他成分之預測如表17所示，本研究在整粒稻穀含水率近紅外線預測值與化學分析值之相關係數為0.949，SEP為0.64%；在整粒稻穀與整粒白米蛋白質近紅外線校正線預測值與化學分析值之相關係數亦達0.909、0.943，SEP分別為0.66%、0.30%，本研究之結果可以證明利用整粒樣本取代粉碎樣本進行預測含水率及蛋白質含量之可行性。因此本研究與劉與蕭(1995)相較，不論在量測速度(整粒稻穀量測)量測範圍、性能與樣本保存方面均有相當大的提昇。

表 17. 本研究其他部分之統計資料表

	樣本狀態	相關係數	SEC(%)	SEP(%)
含水率	整粒稻穀	0.949	0.739	0.64
蛋白質	整粒稻穀	0.909	0.307	0.66
	整粒白米	0.943	0.317	0.30
直鏈澱粉	整粒稻穀	0.599	2.20	2.09
	粉碎稻穀	0.659	2.03	2.79
	整粒白米	0.625	1.84	2.12
	粉碎白米	0.790	1.44	3.90
脂肪酸度	整粒稻穀	0.837	8.36	8.74
	粉碎稻穀	0.839	8.60	19.57
	整粒白米	0.915	1.79	3.44
	粉碎白米	0.826	2.58	4.90

六、結 論

由台中區農業改良場提供83年第2期66種樣本，利用近紅外線分光光度計及傳統化學分析稻米之含水率含量、蛋白質含量、直鏈澱粉含量及脂肪酸度含量之校正曲線可以得到下列之結論：

1. 針對中部地區所生產稻米的含水率及蛋白值含量可以利用近紅外線分析法進行準確的預測，預測方程式如下：

(1) 整粒稻穀含水率(16.32%~26.46%，濕基)預測方程式如下：

$$20.35 + 254.93 \log(1/R_{2036}) - 456.26 \log(1/R_{2120}) + 194.92 \log(1/R_{2284})$$

SEP: 0.64%

(2) 粉碎稻穀含水率(14.62%~21.41%，濕基)預測方程式如下：

$$28.80 - 39.02 \log(1/R_{1672}) + 151.41 \log(1/R_{1968}) - 111.97 \log(1/R_{2472})$$

SEP: 0.32%

(3) 整粒稻穀蛋白質含量(6.56%~9.70%，乾基)預測方程式如下：

$$21.63 + 818.02 \log(1/R_{1180}) - 855.25 \log(1/R_{1200}) + 309.81 \log(1/R_{2092}) - 885.28 \log(1/R_{2460}) + 618.42 \log(1/R_{2484})$$

SEP: 0.64%

(4) 粉碎稻穀蛋白質(6.56%~9.70%，乾基)預測方程式如下：

$$6.32 - 1121.44 \log(1/R_{2124}) - 1209.72 \log(1/R_{2148}) + 773.09 \log(1/R_{2220}) - 903.44 \log(1/R_{2228}) - 50.15 \log(1/R_{2460})$$

SEP: 0.47%

(5)整粒白米蛋白質含量(6.30%~10.36%，乾基)預測方程式如下：

$$-0.86 - 623.72 \log(1/R_{1160}) + 2002.08 \log(1/R_{1184}) - 2469.01 \log(1/R_{1200}) + 1090.07 \log(1/R_{1216}) + 13.59 \log(1/R_{1528}), \text{ SEP} : 0.30 \%$$

(6)粉碎白米蛋白質含量(6.30%~10.36%，乾基)預測方程式如下：

$$0.52 - 654.97 \log(1/R_{2116}) + 695.28 \log(1/R_{2164}) + 228.97 \log(1/R_{2300}) - 513.12 \log(1/R_{2340}) + 247.76 \log(1/R_{2460}), \text{ SEP} : 0.21 \%$$

2. 因為水分與蛋白質在稻米內並非均勻的分佈，將稻米粉碎再充分混和，可以使各成分分佈的情形較均勻，使得以近紅外線法測定稻穀含水率及蛋白質含量時，粉碎稻穀較整粒稻穀的結果好，粉碎稻穀含水率及蛋白質之 SEP 分別為 0.32% 及 0.47%，小於整粒稻穀之 0.73% 及 0.66%；在白米蛋白質含量的測定上，粉碎白米之 SEP 為 0.21%，亦較整粒白米之 0.30% 為佳。
3. 推測直鏈澱粉含量校正線不佳的原因，除了直鏈澱粉的含量因稻米品種不同造成的差異外，而同一稻米品種均勻分後之化學分析結果亦有不小的差異，另外，校正樣本頻率分佈不均勻亦可能有影響。
4. 由於脂肪酸度在化學分析時，除了易產生變化外，亦難避免人為滴定的誤差，而校正樣本脂肪酸度分佈過大及頻率不均皆影響到校正線的準確度。
5. 本實驗原擬嘗試以近紅外線偵測整粒稻米內含水率、蛋白質含量、直鏈澱粉含量及脂肪酸度，以快速偵測台中地區稻米的品質，但是實驗結果顯示整粒稻米含水率與蛋白質含量的測定結果較粉碎者為差，因此建議視應用時所需的測定準確度，採取整粒或粉碎的測定方式。

七、感謝

本研究承蒙台大農化系蔡錫舜教授研究室做化學分析，台中農業改良場洪梅珠博士提供試驗樣本及國科會 NSC84-2321-B-002-007 專題計畫之經費資助，特謝忱。

八、參考文獻

1. 宋勳。1991。台灣稻米品質之研究。台中。臺灣省臺中區農業改良場特刊第 24 號。
2. 陳一心。1994。近紅外線光譜技術用在省產水稻成份分析之現況。穀物非破壞性檢驗研討會論文集。P.127 ~ 132。台北：台灣大學農業機械工程學系。
3. 夏賀元康、川村周三、伊藤和彥。1992。近赤外分光法對穀物成分測定之精度(第一報)。農業機械學會誌 54(6)：89 ~ 94。
4. 夏賀元康。1994。利用近紅外線光譜技術評估台灣稻米之品質。穀物非破壞性檢驗研討會論文集，P.59 ~ 62。台北：台灣大學農業機械工程系。
5. 彭智平。1995。以近紅外線分光光度計測定影響稻米食味之主要成分。碩士論文。台北：台灣大學農業機械工程學研究所。
6. 劉民卿、蕭介宗。1995。以近紅外線光譜偵測稻米之含水率及蛋白質含量。農業機械學刊 4(3):1-14。
7. Association of Official Analytical Chemists. 1984. Official methods of analysis. 13 edition. Washington, D. C.: Association of Official Analytical Chemists.
8. Birth, G. S. and Hecht, H. G. 1990. The physics of near-infrared reflectance. In "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries", ed. by P. C. Williams and K. H. Norris, p.8 ~ 10. St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
9. Bran+Luebbe User's Reference Manual for InfrAlyzer Data Analysis Software. 1989. 4th ed. New York: Bran-Luebbe Analyzing Tech. Inc.
10. Hruschka, W. R. 1990. Data analysis: wavelength selection methods. In "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries", ed. by P. C. Williams and K. H. Norris, p.35 ~ 40. St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
11. Ingle, J. D. and Grouch, S. R. 1988. Spectrochemical analysis. P.323 ~ 351. Englewood Cliffs: Prentice-Hall.

12. Juliano, B.O., Perez, C. M., Blakeney, A. B., Castillo, T. Kongseeree, N., Laignelet, B., Lapis, E. T., Murty, V. V. S., Paule, C. M. and Webb, B.D. 1981. International cooperative testing on the amylose content of milled rice. *Starch* 33:157 ~ 162.
13. Murray, I. and Williams, P. C. 1990. Chemical principle of near-infrared technology. In "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries", ed. by P. C. Williams and K. H. Norris, P.17 ~ 24. St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
14. Satake, T. 1990. Studies on modern rice milling technology (in Japanese) p.59 ~ 185. Tokyo University Shuppankai.
15. Shenk, J. S., Workman, J. J. and Westerhaus, M. O. 1992. Application of NIR Spectroscopy to Agriculture Products. In "Handbok of Near-Infrared Analysis", ed. by D. A. Burns and E. W. Ciurczak, p.383 ~ 427. New York: Marcel Dekker.
16. Webb, B. D. 1985. Criteria of rice quality in the United States. In "Rice Chemistry and Technology", ed. by B. O. Juliano, p.403 ~ 442. ST. Paul: American Association of Cereal Chemists.
17. Webb, B. O. 1991. Rice quality and grades. In "Rice Utilization", ed. by B.S. Luh, p.89 ~ 116. New York: Van Nostrand Reinhold.
18. Williams, P. C. and Norris, K. H. 1990. Qualitative application of near-infrared reflectance spectroscopy. In "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries". ed., by P. C. Williams and K. H. Norris. St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
19. Workman, Jr. J.J., 1992. NIR spectroscopy calibration basics. In "Handbook of Near-Infrared Analysis", ed. D. A. Burns and E. W. Ciurczak, p.247 ~ 279. New York: Marcel Dekker.
20. Yamashita, R. 1993. New technology in grain postharvesting. Farm Machinery Industrial Research Corp., Tokyo 101, Japan.

收稿日期：民國 85 年 1 月 30 日

修正日期：民國 85 年 5 月 7 日

接受日期：民國 85 年 5 月 15 日