

利用近紅外光分析儀檢測白米粉末之黏度特性(二)¹

洪梅珠²、郭寶錚³、楊珮雅⁴

摘 要

本試驗主要選用在台灣生產的粳稻、秈稻及糯稻為材料，以Bran+Luebbe公司製造之InfraAlyzer 500連續波長型的近紅外光分析儀(Near infrared reflectance spectrophotometer, NIRS)進行掃描，期建立白米粉末糊化溫度、破裂比值、回升比值、膠質比值及相對破裂比值等5個黏度特性之檢量線，作為水稻育種上進行選拔及稻米加工業者控制產品品質參考之用。結果發現利用複線性迴歸分析(Multiple linear regression, MLR)所建立的糊化溫度檢量線，其相關係數為0.945、RPD ratio值為3.00，破裂比值檢量線之相關係數為0.783、RPD ratio 值為1.54，回升比值檢量線之相關係數為0.801、RPD ratio值為1.74，膠質比值檢量線之相關係數為0.956、RPD ratio值為3.12，相對破裂比值檢量線之相關係數為0.961、RPD ratio值為3.68。上述所製作的檢量線中，有糊化溫度、膠質比值及相對破裂比值的RPD ratio值大於2.5，表可供育種上作初步篩選之用，但尚未達到可作為品質控制的程度。

關鍵字：水稻、近紅外光分析儀、黏度特性。

前 言

白米粉末在水中加熱後，會產生具有黏性的米糊，國內外均有報告指出，其間之黏度變化與米飯食味有密切關連^(2,3,7,8,10,11,18,19,21,23)。未來我國勢必開放稻米進口，為減輕對國內稻農的衝擊，及增強國產稻米在國際間的競爭能力，育成優良食味的品種，已是國內水稻育種主要目標之一。但因傳統白米粉末黏度特性之分析法費時費工，故目前國內水稻育種並未針對黏度特性加以選拔，洪及郭⁽⁸⁾雖已提出改善傳統黏度特性分析速度之方法，但檢測每樣品仍需花費17分鐘，而近紅外光分析儀(NIRS)檢測一個樣品僅需花費約1分鐘。由於NIRS的分析速度快，已被應用在多種作物及食品之成分分析^(1,4-6,9,12-17,19,20,22,24,25)，國外雖已有利用NIRS進行白米黏度特性測定之研究⁽¹⁹⁾，但因有些結果未達實用階段，且因機型及所使用的材料不同，故其所建立的檢量線不能直接在國內應用，而國內僅楊⁽¹³⁾等利用NIRS針對白米黏度特性中之尖峰黏度、熱糊黏度、冷糊黏度、破裂黏度、膠質黏度及回升黏度進行研究，尚未針對糊化溫度、破裂比值、回升比值、膠質比值及相對破裂比值等特性進行分析，故本文擬以在台灣生產的糯稻、粳稻及秈稻為材料，使用連續波長型的近紅外光分析儀進行掃描，期建立上述白米粉末黏度特性之檢量線，作為水稻選拔及稻米加工業者控制產品品質參考之用。

¹ 台中區農業改良場研究報告第 0510 號。

² 台中區農業改良場副研究員兼課長。

³ 國立中興大學農藝系副教授。

⁴ 國立中興大學農藝系研究生。

材料與方法

以台中區農業改良場所蒐集之465個水稻樣品為材料，其中204個為粳稻、199個為秈稻、62個為糯稻。碾成白米後，利用Udy cyclone磨粉機研磨成粉末，樣品分別利用波長範圍1,100 nm~2,500 nm之近紅外光分析儀(Bran+Luebbe InfraAlyzer 500)進行掃描，每次掃描間隔4 nm，測定光譜後，以IDAS分析軟體中之PICKs功能挑選光譜上有差異的樣品，然後依洪及郭⁽⁸⁾所採用修飾Blakeney *et al.*⁽¹⁷⁾之方法，利用快速黏度測定儀分析白米粉末之糊化溫度(Pasting temperature)、破裂比值(Breakdown ratio)、回升比值(Setback ratio)、膠質比值(Consistency ratio)及相對破裂比值(Relative breakdown ratio)等5個數值。然後利用IDAS分析軟體，將上述白米粉末之黏度特性值輸入光譜檔案中，再參考Delwiche *et al.*⁽²⁰⁾法將樣品分成校正組(calibration)及驗證組(validation)。即依黏度特性值之高低，由小排到大，再以每5個為一組，第1、3、5個樣品納入校正組，第2、4個樣品列為驗證組。再利用IDAS分析軟體以校正組之資料進行複線性迴歸分析(Multiple linear regression, MLR)，建立檢量線，接著以驗證組之資料驗證所建立之檢量線。同時求算傳統化學分析值與NIR預測值間之複相關係數(Multiple correlation coefficient, r)、校正標準機差(Standard error of calibration, SEC)及預測標準機差(Standard error of prediction, SEP)，另以RPD ratio作為判斷檢量線好壞之參考。RPD ratio為全部樣品化學分析值之標準機差與NIRS預測值標準機差之比值^(19,20)。

結果與討論

白米粉末糊化溫度之檢量線製作及驗證

近紅外光分析技術因具有不需稱量、分析時間短、可同時測定多種成分、因操作人員所引起之誤差小、不須使用化學藥劑及可減少對環境污染等優點，故廣為利用在作物之成分分析。稻米是國人的主食，消費亦趨向於多樣化及注重品質，故本研究針對與米飯食味有密切關係之白米粉末黏度特性中之糊化溫度、破裂比值、回升比值、膠質比值及相對破裂比值，進行檢量線製作。樣品在經近紅外光分析儀掃描後，利用快速黏度測定儀分析白米粉末之黏度特性，再將分析值輸入電腦，在1,100 nm~2,500 nm之間，每間隔4 nm波長取一個光譜吸收值，並換算成 $\log(1/R)$ 值，然後對化學值進行複線性迴歸分析，表一即為參試水稻樣品各黏度特性值之基本資料。由表一可知校正組樣品的糊化溫度變異範圍在66.35~85.40 之間，平均值為74.40，標準偏差為4.70。驗證組樣品之糊化溫度變異範圍在66.45~85.40 之間，平均值為74.36，標準偏差為4.75，由兩組樣品的分佈圖(圖一)，得知校正組與驗證組的分佈情形相似。以校正組進行MLR分析中，發現以選擇1156, 1704, 1728, 2284, 2304 nm等5個波長的檢量線表現較佳(表二)，其糊化溫度值與NIR預測值間之相關係數為0.945，SEC為1.558

(表三)，校正組之預測殘差圖如圖二所示，大多數樣品之殘差值皆介於 ± 4 之間。進一步利用驗證組樣品對檢量線進行驗證的結果，發現驗證組之糊化溫度值與NIR預測值間之迴歸方程式為 $y=3.538+0.954x$ (圖三)，相關係數為0.946，SEP為1.57 (表三)。大部分的樣品分佈

於所建立的迴歸線附近，唯糊化溫度值在81~85 之間的樣品數相對較少，推測如能增加此區段之樣品數，當能提高對糊化溫度的預測能力。Delwiche *et al.*^(19,20) 指出當RPD ratio小於2.5時，表預測能力差，大於2.5時，建議可作為育種上篩選之用，若大於5時，則建議可作為品質控制。而本試驗中糊化溫度之RPD ratio值為3.00 (表三)，依Delwiche *et al.*之理論其預測能力屬普通，但可供育種上作初步篩選之用。

白米粉末破裂比值之檢量線製作及驗證

由表一可知校正組樣品的破裂比值變異範圍在0.39~0.76之間，平均值為0.48，標準偏差為0.07。驗證組樣品之破裂比值變異範圍在0.39~0.63之間，平均值為0.48，標準偏差為0.05，由兩組樣品的分佈圖(圖四)，得知校正組與驗證組的分佈情形相似，但皆有左偏之傾向。以校正組進行MLR分析中，發現以選擇1184, 1200, 1312, 2088, 2120 nm等5個波長的檢量線表現較佳(表二)，其破裂比值與NIR預測值間之相關係數為0.783，SEC為0.04(表三)，校正組之預測殘差圖如圖五所示，大多數樣品之殘差值皆介於±0.1之間，此殘差值較大。進一步利用驗證組樣品對檢量線進行驗證的結果，發現驗證組之破裂比值與NIR預測值間之迴歸方程式為 $y=0.180+0.632x$ (圖六)，相關係數為0.699，SEP為0.04 (表三)。部分的樣品明顯偏離所建立的迴歸線，顯示此迴歸線對驗證組樣品的預測效果不佳，本試驗中破裂比值之RPD ratio值為1.54 (表三)，依Delwiche *et al.*^(19,20)之理論其預測能力屬差，尚無法供育種上作篩選之用。

白米粉末回升比值之檢量線製作及驗證

由表一可知校正組樣品的回升比值變異範圍在0.44~1.61之間，平均值為0.80，標準偏差為0.15。驗證組樣品之回升比值變異範圍在0.50~1.21之間，平均值為0.79，標準偏差為0.12，由兩組樣品的分佈圖(圖七)，得知校正組與驗證組的分佈情形相似，但大部份的樣品集中在0.60~1.20之間，其餘則零星分佈在兩側。以校正組進行MLR分析中，發現以選擇2256, 2280, 2296, 2324, 2356, 2424 nm等6個波長的檢量線表現較佳(表二)，其回升比值與NIR預測值間之相關係數為0.801，SEC為0.07 (表三)，校正組之預測殘差圖如圖八所示，大多數樣品之殘差值皆介於±0.2之間，此殘差值較大。進一步利用驗證組樣品對檢量線進行驗證的結果，發現驗證組之回升比值與NIR預測值間之迴歸方程式為 $y=0.200+0.753x$ (圖九)，相關係數為0.777，SEP為0.08 (表三)。兩端的樣品明顯偏離所建立的迴歸線，顯示此迴歸線對驗證組樣品的預測效果不佳，本試驗中回升比值之RPD ratio值為1.74 (表三)，依Delwiche *et al.*^(19,20)之理論其預測能力屬差，尚無法供育種上作篩選之用。

白米粉末膠質比值之檢量線製作及驗證

由表一可知校正組樣品的膠質比值變異範圍在1.18~2.27之間，平均值為1.74，標準偏差為0.20。驗證組樣品之膠質比值變異範圍在1.20~2.25之間，平均值為1.72，標準偏差為0.21，由兩組樣品的分佈圖(圖十)，得知校正組與驗證組的分佈情形相似。以校正組進行MLR分析中，發現以選擇2168, 2292, 2320, 2424, 2460 nm等5個波長的檢量線表現較佳(表二)，其膠質比值與NIR預測值間之相關係數為0.956，SEC為0.06 (表三)，校正組之預測殘差圖如圖十一所示，大多數樣品之殘差值皆介於±0.2之間。進一步利用驗證組樣品對檢量線進行驗證的結果，

發現驗證組之膠質比值與NIR預測值間之迴歸方程式為 $y=0.130+0.925x$ (圖十二), 相關係數為0.949, SEP為0.07 (表三)。大部分的樣品分佈於所建立的迴歸線附近, 本試驗中膠質比值之RPD ratio值為3.12 (表三), 依Delwiche *et al.*^(19,20)之理論其預測能力屬普通, 但可供育種上作初步篩選之用。

白米粉末相對破裂比之檢量線製作及驗證

由表一可知校正組樣品的相對破裂比值變異範圍在0.11~3.33之間, 平均值為1.42, 標準偏差為0.64。驗證組樣品之相對破裂比值變異範圍在0.15~3.30之間, 平均值為1.49, 標準偏差為0.65, 由兩組樣品的分佈圖(圖十三), 得知校正組與驗證組的分佈情形相似。以校正組進行MLR分析中, 發現以選擇2056, 2112, 2188, 2288, 2316, 2472 nm等6個波長的檢量線表現較佳(表二), 其相對破裂比值與NIR預測值間之相關係數為0.96, SEC為0.18 (表三), 校正組之預測殘差圖如圖十四所示, 大多數樣品之殘差值皆介於 ± 0.5 之間。進一步利用驗證組樣品對檢量線進行驗證的結果, 發現驗證組之相對破裂比值與NIR預測值間之迴歸方程式為 $y=0.097+0.944x$ (圖十五), 相關係數為0.943, SEP為0.1 (表三)。大部分的樣品分佈於所建立的迴歸線附近, 本試驗中相對破裂比之RPD ratio值為3.68 (表三), 依Delwiche *et al.*^(19,20)之理論其預測能力屬普通, 但可供育種上作初步篩選之用。上述所製作的檢量線中, 有糊化溫度、膠質比值及相對破裂比值的RPD ratio值大於2.5, 表可供育種上作初步篩選之用, 但尚未達到可作為品質控制的程度。

表一、參試水稻樣品各黏度特性值之基本資料

Table 1. Summary of reference values of constituents in rice samples

Constituents	Minimum	Maximum	Mean	Standard deviation
Pasting temperature ($^{\circ}$ C)				
Calibration	66.35	85.40	74.40	4.70
Validation	66.45	85.40	74.36	4.75
Breakdown ratio				
Calibration	0.39	0.76	0.48	0.07
Validation	0.39	0.63	0.48	0.05
Setback ratio				
Calibration	0.44	1.61	0.80	0.15
Validation	0.50	1.21	0.79	0.12
Consistency ratio				
Calibration	1.18	2.27	1.74	0.20
Validation	1.20	2.25	1.72	0.21
Relative breakdown ratio				
Calibration	0.11	3.33	1.42	0.64
Validation	0.15	3.30	1.49	0.65

表二、MLR 分析模式中各黏度特性檢量線之波長資料

Table 2. The summary of wavelength for viscosity properties of milled rice powder in various calibrations by multiple linear regression analysis

Constituents	Wavelength (nm)					
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
Pasting temperature	1156	1704	1728	2284	2304	
Breakdown ratio	1184	1200	1312	2088	2120	
Setback ratio	2256	2280	2296	2324	2356	2424
Consistency ratio	2168	2292	2320	2424	2460	
Relative breakdown ratio	2056	2112	2188	2288	2316	2472

表三、MLR 分析模式中白米粉末黏度特性之各項統計值

Table 3. The statistics for viscosity properties of milled rice powder by multiple linear regression analysis

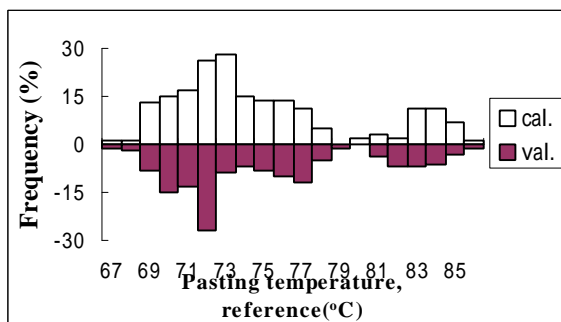
Constituents	No. of Wavelength	r_{cal}^a	SEC	r_{val}	SEP	RPD ratio
Pasting temperature ()	5	0.945	1.56	0.946	1.58	3.00
Breakdown ratio	5	0.783	0.04	0.699	0.04	1.54
Setback ratio	6	0.801	0.07	0.777	0.08	1.74
Consistency ratio	5	0.956	0.06	0.949	0.07	3.12
Relative breakdown ratio	6	0.961	0.18	0.943	0.18	3.68

^a r_{cal} = correlation coefficient of calibration;

SEC = standard error of calibration ;

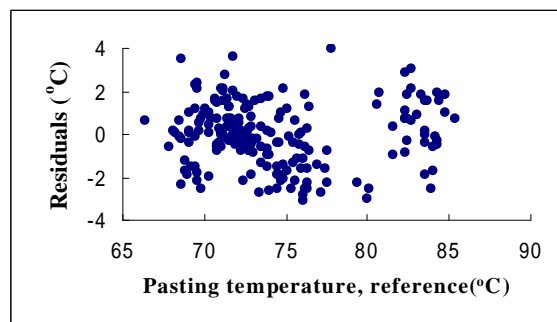
 r_{val} = correlation coefficient of validation;

SEP = standard error of prediction ;

RPD ratio = ratio of standard deviation (SD) of the total reference values to SEP = SD_{tot}/SEP 

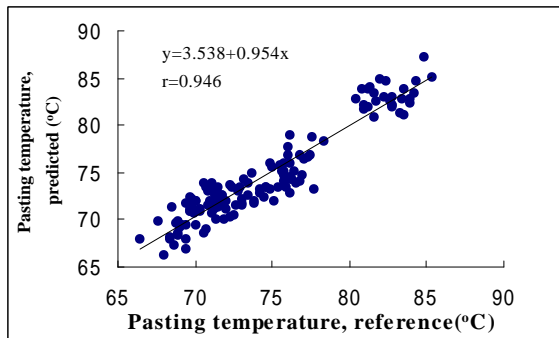
圖一、校正組與驗證組白米粉末糊化溫度之分佈圖。

Fig. 1. Distribution for pasting temperature of milled rice powder in calibration (Cal.) and validation (Val.) samples.



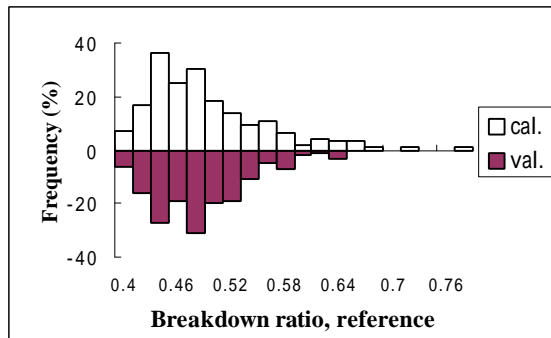
圖二、校正組之糊化溫度與 NIR 預測值之殘差圖。

Fig. 2. Residuals of modeled and reference values for pasting temperature of calibration samples.



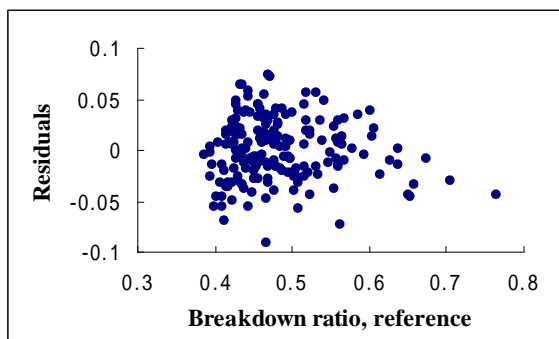
圖三、驗證組之糊化溫度與 NIR 預測值之關係圖。

Fig. 3. Comparison of modeled and reference values for pasting temperature of validation samples.



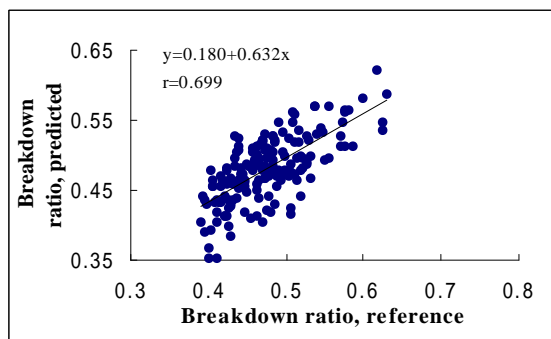
圖四、校正組與驗證組白米粉末破裂比值之分佈圖。

Fig. 4. Distribution for breakdown ratio of milled rice powder in calibration (Cal.) and validation (Val.) samples.



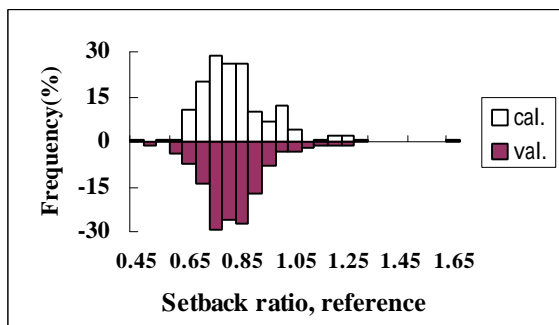
圖五、校正組之破裂比值與 NIR 預測值之殘差圖。

Fig. 5. Residuals of modeled and reference values for breakdown ratio of calibration samples.



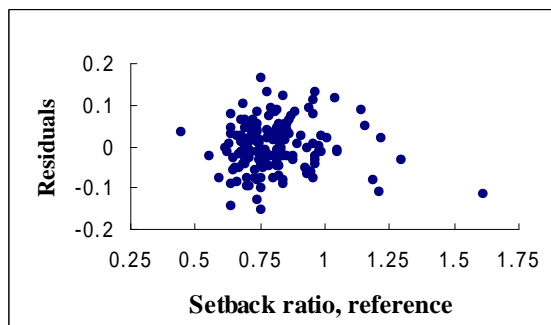
圖六、驗證組之破裂比值與 NIR 預測值之關係圖。

Fig. 6. Comparison of modeled and reference values for breakdown ratio of validation samples.



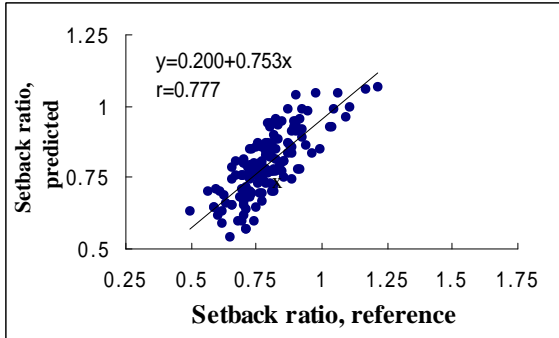
圖七、校正組與驗證組白米粉末回升比值之分佈圖。

Fig. 7. Distribution for setback ratio of milled rice powder in calibration (Cal.) and validation (Val.) samples.



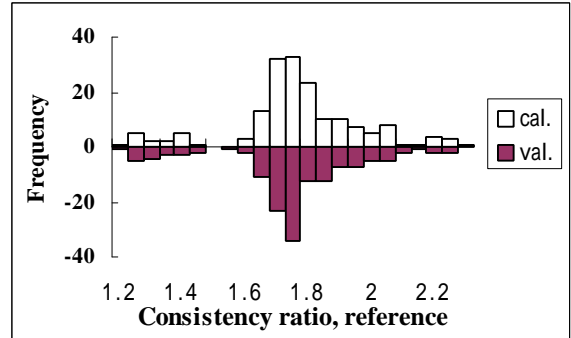
圖八、校正組之回升比值與 NIR 預測值之殘差圖。

Fig. 8. Residuals of modeled and reference values for setback ratio of calibration samples.



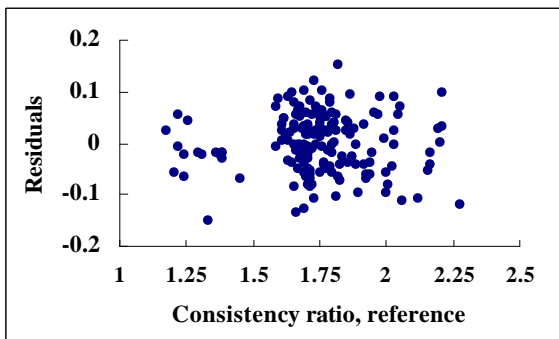
圖九、驗證組之回升比值與 NIR 預測值之關係圖。

Fig. 9. Comparison of modeled and reference values for setback ratio of validation samples.



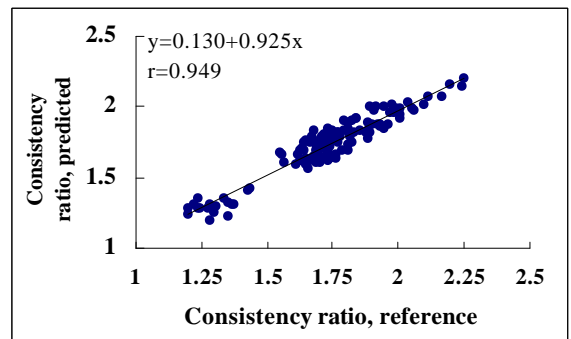
圖十、校正組與驗證組白米粉末膠質比值之分佈圖。

Fig. 10. Distribution for consistency ratio of milled rice powder in calibration (Cal.) and validation (Val.) samples.



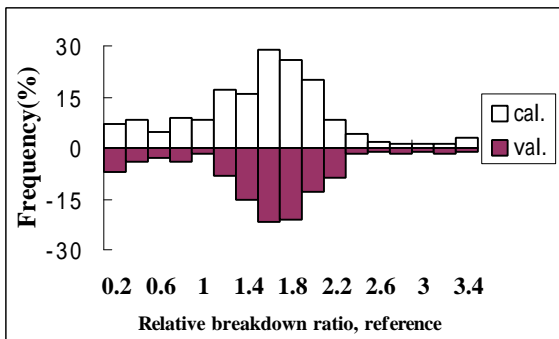
圖十一、校正組之膠質比值與 NIR 預測值之殘差圖。

Fig. 11. Residuals of modeled and reference values for consistency ratio of calibration samples.



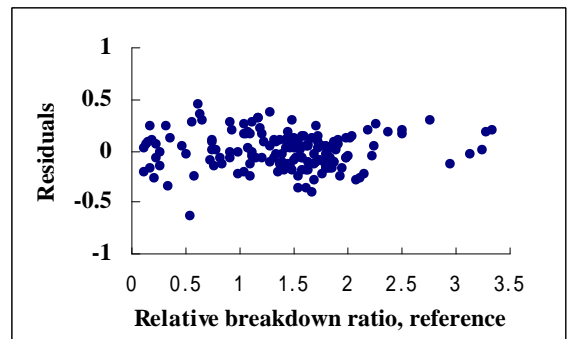
圖十二、驗證組之膠質比值與 NIR 預測值之關係圖。

Fig. 12. Comparison of modeled and reference values for consistency ratio of validation samples.



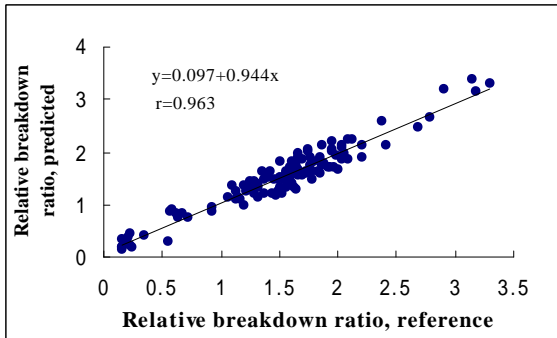
圖十三、校正組與驗證組白米粉末相對破裂比值之分佈圖。

Fig. 13. Distribution for relative breakdown ratio of milled rice powder in calibration (Cal.) and validation (Val.) samples.



圖十四、校正組之相對破裂比值與 NIR 預測值之殘差圖。

Fig. 14. Residuals of modeled and reference values for relative breakdown ratio of calibration samples.



圖十五、驗證組之相對破裂比值與 NIR 預測值之關係圖。

Fig. 15. Comparison of modeled and reference values for relative breakdown ratio of validation samples.

參考文獻

1. 小林明晴、清水恒、大坪研 - 1994 近赤外分光分析法による新形質米アミロ-ス含量の迅速測定 食總研報 58:21-26。
2. 竹生新治郎、渡邊正造、杉本貞三、酒井藤敏、谷口嘉廣 1983 米の食味と理化學的性質の關連 澱粉科學 30(4):333-341。
3. 竹生新治郎、渡邊正造、杉本貞三、真部尚武、酒井藤敏、谷口嘉廣 1985 多重回歸分析による米の食味の判定式の設定 澱粉科學 32(1):51-61。
4. 李汪盛、蕭介宗 1996 資料處理對於稻穀食味主要成分之近紅外線校正線之影響 農業機械學刊 5(4):19-34。
5. 吳永培、謝兆樞、陳一心、黃懿秦 1997 近紅外光分析技術及冷鹼糊化法分析 米粒成份可行性之研究 中華農藝 7:193-201。
6. 岩元睦夫 1980 近赤外分光法による食品成分の非破壞測定 日本食品工業學會誌 27(9):46-54。
7. 洪梅珠 1997 稻米食味品質檢定 稻米品質檢驗技術研討會專刊 p.87-97 中華農藝學會編印。
8. 洪梅珠、郭寶錚 2000 水稻小樣品食用品質檢定法之研究 中華農學會報 1(6):648-658。
9. 夏賀元康、川村周三、伊藤和彥 1993 近赤外分光法對穀物成分測定之精度 農業機械學會誌 55(1):109-115。
10. 許愛娜、朱德民、白鏗、謝順景、吳永培 1997 白米粉末黏度特性與米飯食用品質間關係之探討 中華農學會報 新第180:24-44。
11. 許愛娜、吳永培 1998 水稻品種白米粉末黏度之研究 台中區農業改良場研究彙報 58:43~58。
12. 彭智平、李汪盛、蕭介宗 1997 以近紅外線光度計偵測影響稻米食味之主要成分 農業工程學報 43(2):56-72。

13. 楊珮雅、洪梅珠、郭寶錚 2000 利用近紅外光分析儀檢測白米粉末之黏度特性 台中區農業改良場研究彙報 68:19-29。
14. 劉民卿、蕭介宗 1995 以近紅外線光譜儀感測稻米之含水率及蛋白質含量 農業機械學刊 4(3):1-14。
15. 劉昌群、彭智平、蕭介宗 1997 稻米近紅外線光譜之多變量分析 農業機械學刊 6(2):9-19。
16. Ben-Gera, I. and K. H., Norris. 1968. Determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. *Isr. J. Agr. Res.* 18(3):125-132.
17. Blakendy, A. B., Welsh, L. A. and Bannon, D. R. 1991. Rapid viscometric analysis of rice flour. *Ini Rice Newsl.* 16:11-12.
18. Campbell M. R., T. J. Brumm and D. V. Glover. 1997. Whole grain amylose in maize using near-infrared transmittance spectroscopy. *Cereal Chem.* 74(3):300-303.
19. Chang, S. M. and C. Y. Lii. 1985. The pasting behaviors and the eating qualities of some rices in Taiwan. *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica* 32:57-61.
20. Delwiche S. R., K. S. Mckenzie and B. D. Webb. 1996. Quality characteristics in rice by near-infrared reflectance analysis of whole-grain milled samples. *Cereal Chem.* 73(2):257-263.
21. Delwiche, S. R., M. M. Bean, R. E. Miller, B. Webb and P. C. Williams. 1995. Apparent amylose content of milled rice by near-infrared reflectance spectrophotometry. *Cereal Chem.* 72:182-187.
22. Lii, C. Y., S. M. Chang and H. L. Yang. 1986. Correlation between the physico-chemical properties and the eating quality of milled rice in Taiwan. *Bull. Inst. Chem., Academia Sinica* 33:55-62.
23. Li, W. S. and J. T. Shaw 1997 Determining the fat acidity of rough rice by near-infrared reflectance spectroscopy. *Cereal Chem.* 74(5):556-560
24. Radhika Reddy, K., R. Subramanian, S. Z. Ali and K. R. Bhattacharya. 1994. Viscoelastic properties of rice-flour pastes and their relationship to amylose content and rice quality. *Cereal Chem.* 71:548-552.
25. Villareal, C. P., N. M. Delacruz and B. O. Juliano. 1994. Rice amylose analysis by near-infrared transmittance spectroscopy. *Cereal Chem.* 71:292-296.

Determination of Viscosity Properties of Ground Milled Rice by Near Infrared Reflectance Spectrophotometer (II)¹

Mei Chu Hong², Bo Jein Kuo³ and Pey Yea Yang⁴

ABSTRACT

By employing different rice varieties, including japonica, indica and waxy rice grown in Taiwan, a method was developed to determine pasting temperature, breakdown ratio, setback ratio, consistency ratio and relative breakdown ratio of ground milled rice by the near infrared reflectance spectrophotometer (NIRS, Bran+Luebbe Infra Alyzer 500). The results of multiple correlation coefficient and RPD values determined by multiple linear regression (MLR) modeling are shown in accordance: $r=0.945$ and RPD ratio=3.00 for pasting temperature; $r=0.783$ and RPD ratio=1.54 for breakdown ratio; $r=0.901$ and RPD ratio=1.74 for setback ratio; $r=0.956$ and RPD ratio=3.12 for consistency ratio; $r=0.961$ and RPD ratio=3.68 for relative breakdown ratio. Models for breakdown ratio and setback ratio predicted by MTRS were not sufficiently accurate (RPD ratio<2.5) to warrant replacement of the RVA procedure. However, the optimal calibration curve for pasting temperature, consistency ratio and relative breakdown ratio shows a higher multiple correlation coefficient ($r>0.94$) and RPD ratio (>2.5). Such accuracy is not sufficient for rice quality control during processing, but sufficient for initial screening of high quality rice varieties in breeding program.

Key words: rice, near infrared reflectance spectrophotometer, viscosity properties.

¹ Contribution No. 0510 of Taichung DAIS.

² Associate Agronomist and Head of Crop Improvement Division of Taichung DAIS.

³ Associate professor of Agronomy Department of National Chungshing University.

⁴ Graduate of Agronomy Department of National Chungshing University.