

Инфракрасная спектроскопия как метод экспресс-оценки сроков хранения и свежести охлажденной радужной форели

¹ Череповецкий государственный университет, Череповец, Российская Федерация

² Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, Астрахань, Российская Федерация

³ Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Российская Федерация

Д. Д. Вилкова¹, О. В. Новиченко², М. А. Белова¹,
М. Н. Кутузов¹, И. А. Никитин³

КОРРЕСПОНДЕНЦИЯ:

Вилкова Дарья Дмитриевна,

E-mail: dariavilkova333@gmail.com

ЗАЯВЛЕНИЕ О ДОСТУПНОСТИ ДАННЫХ:

данные текущего исследования доступны по запросу у корреспондирующего автора.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Вилкова, Д.Д., Новиченко, О.В., Белова, М.А., Кутузов, М.Н., & Никитин, И.А. (2024). Инфракрасная спектроскопия как метод экспресс-оценки сроков хранения и свежести охлажденной радужной форели. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 32(1), 85-94. <https://doi.org/10.36107/spfp.2024.1.558>

ПОСТУПИЛА: 11.11.2023

ПРИНЯТА: 15.03.2024

ОПУБЛИКОВАНА: 30.03.2024

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ:

Материалы подготовлены в рамках выполнения проекта «Разработка экспресс-аналитических методов на основе больших данных спектрального анализа для определения сроков хранения и безопасности пищевого рыбного сырья», <https://rscf.ru/project/23-76-10038/> за счет средства гранта Российского научного фонда № 23-76-10038

АННОТАЦИЯ

Введение: Во всех отраслях агропромышленного комплекса, в том числе и в рыбном хозяйстве, интенсивно развиваются исследования состава и качества продукции экспресс-методами. Традиционные химические методы не отвечают требованиям проводить исследования продуктов, поступающих на потоке в кратчайшие сроки. Среди методов экспресс-анализа набирают популярность спектральные методы. В настоящее время недостаточно изучен спектральный диапазон для определения срока хранения рыбного сырья.

Цель: Разработка экспресс метода оценки сроков хранения и свежести охлажденной радужной форели методом инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне и исследование возможностей современных методов математического анализа данных для создания точных и надежных аналитических методик.

Материалы и методы: Объектами представленных исследований явилась охлажденная радужная форель, а именно стейки, хранившиеся при +4 °С. Для определения срока хранения, свежести и качества использовался спектрометр ИК-Фурье в среднем диапазоне «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 4000–700 см⁻¹ в течение 16 дней хранения.

Результаты: Инфракрасная спектроскопия в среднем диапазоне позволила дифференцировать образцы радужной форели в зависимости от дня хранения. Каждому дню хранения соответствовал свой уникальный спектр. Диапазон 1700–1500 см⁻¹ позволяет четко разделить образцы первого и последнего дня хранения стейков, а интенсивность поглощения увеличивается со временем хранения при длинах волн, соответствующих амидам и аминокетонам. Эти различия могут быть обусловлены биохимическими изменениями в образце вследствие порчи рыбы.

Выводы: Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки нового быстрого и неразрушающего метода оценки свежести рыбы, который будет иметь практическое значение для органов контроля безопасности пищевой продукции, для потребителей, которым важно знать качество употребляемой продукции. Разработанные методы имеют большой потенциал для предприятий пищевой промышленности как средство оптимизации процессов контроля качества продукции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

радужная форель; спектроскопия в среднем инфракрасном диапазоне; свежесть рыбы; оценка срока годности; качество пищевых продуктов; неразрушающий контроль; мониторинг безопасности пищевых продуктов



Infrared spectroscopy as a rapid method the assessment of the shelf-life and freshness of refrigerated rainbow trout

¹ Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

² Astrakhan State University name of V.N. Tatishchev, Astrakhan, Russia
Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

³ Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia
Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

Daria D. Vilkova¹, Olga V. Novichenko², Maria A. Belova¹, Mikhail N. Kutuzov¹, Igor A. Nikitin³

CORRESPONDENCE:

Daria D. Vilkova

E-mail: dariavilkova333@gmail.com

DATA AVAILABILITY:

Data from the current study are available upon request from the corresponding author.

FOR CITATIONS:

Vilkova, D., Novichenko, O., Belova, M., Kutuzov, M., & Nikitin, I. (2024). Infrared Spectroscopy as a Rapid Method the Assessment of the Shelf-Life and Freshness of Refrigerated Rainbow Trout. *Storage and Processing of Farm Products*, 32(1), 85-94. <https://doi.org/10.36107/spfp.2024.1.558>

RECEIVED: 11.11.2023

ACCEPTED: 15.03.2024

PUBLISHED: 30.03.2024

DECLARATION OF COMPETING

INTEREST: none declared.

FUNDING

The materials were prepared as part of the project «Development of express analytical methods based on big data of spectral analysis for determining the storage periods and safety of food fish raw materials», <https://rscf.ru/project/23-76-10038/>, funded by the grant from the Russian Science Foundation No. 23-76-10038.

ABSTRACT

Background: In the agro-industrial sectors, including fisheries, there is a growing focus on rapidly determining the composition and quality of food products. Traditional chemical methods are too slow for quick quality assessments. Spectral methods have become preferred for rapid analysis, although the spectral range suitable for determining the storage days of fish samples has not been thoroughly explored.

Purpose: To evaluate the shelf-life and freshness of refrigerated rainbow trout using mid-infrared spectroscopy.

Materials and Methods: Refrigerated rainbow trout steaks stored at +4 °C were examined. The fish were raised in an open tank at Lake Motkozero in the Vologda region. A mid-infrared FT-801 FTIR spectrometer with an attenuated total internal reflection (ATR) attachment was employed to determine the fish's shelf-life, freshness, and quality. The spectrum range spanned from 4000 to 700 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹, conducting 16 scans. Spectral data were analyzed using ZAIR 3.5 software, with measurements taken daily over a 16-day storage period.

Results: Mid-infrared spectroscopy effectively differentiated rainbow trout samples by storage day, with each day displaying a unique spectral signature. The spectral range of 1700–1500 cm⁻¹ clearly distinguished between samples from the first and last days of storage (day 16), showing an increase in absorption intensity at wavelengths corresponding to amides and amino groups, indicative of biochemical changes due to spoilage.

Conclusion: This study's findings contribute to developing a new, rapid, and non-destructive method for assessing fish freshness, which is crucial for food safety control authorities and consumers. The methods developed hold significant potential for optimizing quality control processes in the food industry.

KEYWORDS

rainbow trout, mid-infrared spectroscopy, fish freshness, shelf-life assessment, food quality, non-destructive testing, food safety monitoring



ВВЕДЕНИЕ

Рыболовство и рыбоводство играют важную роль в удовлетворении потребностей мирового населения в животном белке (Maulu et al., 2021). В настоящее время рыба и рыбопродукты являются важными компонентами сбалансированного питания человека и одними из наиболее продаваемых продовольственных товаров в мире¹. В первую очередь это связано с богатым содержанием в рыбе питательных веществ, включая высокоэффективный белок, длинноцепочечные полиненасыщенные жирные кислоты омега-3, такие как эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты, а также витамины и минералы (Maulu et al., 2021).

Среди прочих промысловых видов, радужная форель (*Oncorhynchus mykiss*) является второй по величине производства пресноводной рыбой, в аквакультуре из семейства лососевых, что делает ее важным объектом для изучения, особенно с учетом текущих прогнозов увеличения объемов выращивания рыбы в рыбоводческих хозяйствах². Свежая форель пользуется большим спросом у населения, однако соответствие ее высокому качеству, т.е. уровню свежести, является серьезной проблемой, как для промышленности, так и для потребителей, поскольку рыба является чрезвычайно скоропортящимся пищевым продуктом и подвержена быстрой контаминации и окислению (Lougovois & Kyra, 2005). Свежесть является одним из основных факторов, свидетельствующий о качестве рыбной продукции, а также является важным атрибутом, влияющим на рыночную стоимость и готовность потребителей приобрести товар (Freitas et al., 2021). Однако уровень свежести напрямую зависит от сроков хранения рыбного сырья.

Отслеживание сроков хранения, как показатель уровня свежести, является очень актуальным для достоверности высокого качества потребляемого покупателем продукта. Особенно это относится к рыбной продукции, хранившейся в охлажденных условиях. Холодильное хранение, наряду с заморозкой, является одним из самых распространенных способов хранения рыбы. Охлаждение позволяет хранить рыбу непродолжительное количество времени и подходит для быстрого ее употребления,

в то время как заморозка позволяет продлить сроки годности и транспортировать на дальние расстояния рыбное сырье. Однако при охлажденном хранении рыба не меняет вкусовые качества и сохраняет свой товарный вид (ElMasry et al., 2016).

Традиционно свежесть и сроки годности рыбного сырья определяются с помощью ряда деструктивных и трудоемких методов с ограниченными аналитическими характеристиками (Ceylan et al., 2018; Franceschelli et al., 2021; Guizani et al., 2014; Khodanazary, 2019). Однако в настоящее время все больше набирают популярность методы неразрушающего контроля качества, свежести и сроков хранения. К ним можно отнести спектральные методы исследования, которые считаются быстрыми, относительно дешевыми и экологически безопасными. Они дают значительный объем информации на основе одного измерения. Более того, спектральные методы не требуют трудоемкой пробоподготовки, а в некоторых случаях даже могут проводиться без какой-либо подготовки (Karoui, 2018a; Vilkova et al., 2021; Yu et al., 2020). Например, флуоресцентная спектроскопия применялась для контроля свежести рыбы: мерланг (*Merlangius merlangus*) (Hassoun & Karoui, 2016), атлантическая скумбрия (*Scomber scombrus*), морской окунь (*Dicentrarchus labrax*) (Karoui et al., 2017; Karoui & Hassoun, 2017).

Одним из часто используемых учеными методов для контроля качества продукции является инфракрасная спектроскопия, основанная на способности веществ взаимодействовать с электромагнитным излучением в инфракрасной области спектра. В частности, метод инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне активно используется в научных исследованиях для аутентификации свежего и замороженного рыбного сырья севрюги (*Acipenser stellatus*) (Vilkova et al., 2023), а также для качественного анализа консервированного тунца (Boughattas et al., 2020). Несмотря на имеющиеся иностранные литературные данные, потенциал инфракрасной спектроскопии как метод оценки качества и сроков хранения рыбного сырья, в частности на радужной форели недостаточно раскрыт. Не хватает данных о наиболее информативных спектральных диапазонах для определения дня хранения рыбного сырья.

¹ FAO. (2020). The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. <https://doi.org/https://doi.org/10.4060/ca9229en>

² Ibid.

Четвертая промышленная революция (Индустрия 4.0) предполагает новый подход к оценке качества пищевой продукции, основанный на массовом внедрении информационных технологий. Сочетание определённой области спектра с хеометрическими методами обработки данных позволит создать математические модели для автоматизации оценки качества и определения дней хранения рыбного сырья в будущем.

Целью настоящего исследования явилось исследование уровня свежести и срока хранения охлажденной радужной форели экспресс-методом инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне для выявления наиболее информативных областей спектра. Изучению подвергались стейки радужной форели, хранившиеся в течение 16 дней в условиях холодильного хранения при температуре $+4^{\circ}\text{C}$. Полученные спектры, содержащие в себе информацию о биохимических изменениях рыбного сырья, позволяют по-новому рассматривать контроль качества, свежести и сроков хранения рыбной продукции. Впервые были продемонстрированы корреляционные нагрузки для инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне при определении дня хранения радужной форели.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования были взяты образцы стейков форели радужной. Рыба выращена в открытом водоеме в садках на озере Моткозеро в Белозерском районе Вологодской области. Форель вылавливали сачком, после чего рыбу умерщвляли методом обескровливания путем перерезания артерии. Спускание крови проводили в течение 20–30 минут, затем рыбу упаковывали в пенополистирольные ящики со льдом. Радужная форель в возрасте 2 лет (самки) была доставлена в лабораторию в течение 2 ч после вылова (во время транспортировки рыба засыпалась льдом). В процессе подготовки к анализу свежесвыловленную рыбу освобождали от внутренностей, обезглавливали и разрезали на стейки, а затем упаковывали в отдельные пакеты ZIP-LOCK для заморозки. Все образцы хранились в холодильнике при температуре $+4^{\circ}\text{C}$. Анализ проводили ежедневно в течение 16 дней.

Методы и инструменты

На первом этапе была проведена оценка внешнего вида неразделанной рыбы. Проводили измерение ее массы и длины, оценивали состояние внешних покровов рыбы и ее плавников, внешний вид слизи. Запах тестировали посредством обоняния спинной мышцы рыбы. Текстуру анализировали методом нажатия пальцем на спинную мышцу и наблюдения восстановления плоти согласно Кодексу Алиментариус и ГОСТ 814–2019 «Рыба охлажденная. Технические условия».

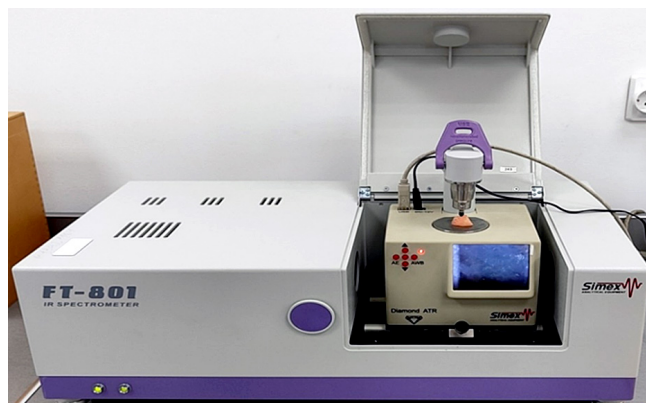
Оценка внешнего вида при поступлении в лабораторию для исследований проводилась для выявления признаков порчи и заболеваний до начала эксперимента. Измерения проводили при температуре в пределах $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха — $50 \pm 10\%$. Общее освещение рабочих мест для испытаний образцов было однородным и бестеневым.

Для проведения спектрального анализа был выбран метод инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне. Регистрацию инфракрасных спектров образцов стейков форели фиксировали на ИК-Фурье-спектрометре «ФТ-801» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (Рисунок 1).

Сканирование спектров проводили при комнатной температуре (23°C) в диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} при 16 сканированиях. Приставка НПВО изготовлена из кристалла ZnSe, имеющего угол падения 45° и полное отражение $n = 10$.

Рисунок 1

ИК-Фурье спектрометр «ФТ-801» с приставкой НПВО



При измерении прилагалось легкое давление, обеспечивающее хороший контакт между кристаллом и образцом. Для каждого образца спектр определяли трижды. Перед каждым измерением спектр кристалла ZnSe записывался и использовался в качестве опорного спектра. Между измерениями образцов форели кристалл тщательно очищался с помощью этанола и дистиллированной воды.

Анализ данных

Для получения и обработки инфракрасных спектров использовали программу ZaIR 3.5. Нормализация была применена ко всем спектрам путем уменьшения площади под каждым спектром до значения 1 для уменьшения эффектов рассеяния. Полученные спектральные данные обработаны с применением стандартной программы Microsoft Office Excel, в то время как PLSR анализ выполнялся с использованием программного обеспечения The Unscramble X (V.10.4, Camo Software AS, Осло, Норвегия). Перед проведением анализа методом частичной регрессии наименьших квадратов в диапазоне спектров $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$ к исходным данным применялась предобработка — фильтр Савицкого-Голея для повышения точности данных без искажения тенденции сигнала. Затем полученный массив обрабатывался методом стандартной нормальной переменной (SNV) для нормализации данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая форель имела длину в среднем 46,8 см, при варьировании показателя от 42,0 до 53,0 см. Средняя масса исследуемых экземпляров составила 1718,62 г (от 1158,5 до 2196,0 г, $n = 5$).

Результаты проведенной оценки внешнего вида форели радужной показали, что все анализируемые особи не имели механических повреждений, признаков заболеваний и наружных паразитов. Для рыбы были характерны жабры красного цвета, прозрачные глаза без повреждений, запах, свойственный живой рыбе. Хорошо выраженная окоченелость мышц. Чешуя блестящая, плотно прилегает к телу; слизь прозрачная, без примесей крови и постороннего запаха. Кожа упругая, без посторонних

Рисунок 2

Внешний вид поступившей в лабораторию рыбы



пятен, имела естественную окраску, плотно прилегала к тушке. Плавники цельные естественной окраски. Жаберные крышки плотно закрывали жаберную полость. Глаза выпуклые, роговая оболочка прозрачная. Брюшко не вздутое, анальное отверстие плотно закрыто, не выпячено, без истечения слизи (Рисунок 2).

На разрезе мышечная ткань упругая, плотно прилегает к костям, на поперечном разрезе спинные мышцы имели характерный цвет для радужной форели. Внутренние органы хорошо выражены, естественной окраски и структуры, без наличия опухолей, кишечник не вздут, без гнилостного запаха. Таким образом, исследуемые особи были здоровые, без признаков заболеваний или механических повреждений, что позволило нам в дальнейшем их использовать для исследований.

Спектроскопия средней инфракрасной области представлена четырьмя наиболее информативными областями: область растяжения ($4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$), тройных связей ($2500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$), двойных связей ($2000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и «отпечатков пальцев» ($1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Пики поглощения в MIR-спектре являются исключительными для определенного типа органической связи (Abbas et al., 2020; Karoui, 2018b).

Полосы поглощения, наблюдаемые в среднем ИК диапазоне ($4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$), связаны с фундаментальными валентными колебаниями функциональных групп молекул, и каждое химическое соединение в рыбе может влиять на спектр поглощения, как отмечается в работе Karoui et al. (2007). Наиболее информативные области спектра находились

в приблизительных диапазонах волновых чисел от 3300 до 2700 и от 1800 до 900 см^{-1} , областях, которые дают полезные «отпечатки пальцев» в отношении свежести рыбы, что согласуется с исследованиями французский и португальских ученых (Karoui et al., 2007; Saraiva et al., 2017). В этих областях содержится наибольшее количество пиков, которые рассмотрим более подробно далее.

На Рисунке 3 показаны полосы поглощения ~ 1088 , 1547, 1635 и 3287 см^{-1} образцов форели на 1, 3, 7, 12, 14 и 16-й дни хранения.

В спектрах наблюдаются типичные полосы поглощения белков. Это полосы, связанные с растяжением связи $\text{C}=\text{O}$ (1640 см^{-1} , полоса амид I) и деформацией связи $\text{N}-\text{H}$ (1520–1550 см^{-1} полоса амид II). Область с более высокими волновыми числами (2550–3500 см^{-1}) связана с колебаниями растяжения, такими как $\text{S}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ и $\text{O}-\text{H}$, тогда как области с более низкими волновыми числами обычно соответствуют колебаниям изгиба и углеродного скелета.

В целом, интенсивность полос поглощения зависела от срока хранения форели, при этом минимальные значения поглощения наблюдались для свежих образцов (1 день хранения). Эти различия могут быть обусловлены биохимическими изменениями в рыбе вследствие сочетания аутолитического

и микробиологического протеолиза мышечных белков форели. К таким же выводам пришла группа ученых при оценке качества атлантического лосося (Sone et al., 2011; Tito et al., 2012).

Область спектра 1500–900 см^{-1} характеризовалась полосами поглощения ~ 1088 , 1238, 1396, 1458 см^{-1} (Рисунок 4).

Пики при 1238 см^{-1} (деформационные колебания $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$) связаны с амидом III. Полосы, приписываемые липидам, имеют пики при 1458 и 1160 см^{-1} (деформационные колебания CH_2 ; валентные колебания $\text{C}-\text{O}$). Полосы поглощения амидов отмечаются при 1396 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$) (Ammor et al., 2009). Интенсивность пиков при 1088 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{N}$) возрастает с увеличением дней хранения до 7 дня, а затем начинает снижаться. Интересно, что в исследовании Ellis и др. (2004) наиболее значимой областью спектров для различия свежего ($\text{TVC} < 10^7$ КОЕ/г) и испорченного ($\text{TVC} \geq 10^7$ КОЕ/г) мяса являлась область от 1088 до 1096 см^{-1} . При этом отмечалось, что пики при 1088 см^{-1} начинали значительно увеличиваться уже через 16 часов, а начало порчи, характеризующееся $\text{TVC} > 10^8$ КОЕ/г, произошло через 17 часов, и это был момент, когда поглощение, обусловленное свободными аминами, начало увеличиваться (Ellis et al., 2004). Очевидно, что при микробиологической порче рыбного сырья во время

Рисунок 3

ИК-спектры в среднем диапазоне радужной форели 16 дней хранения

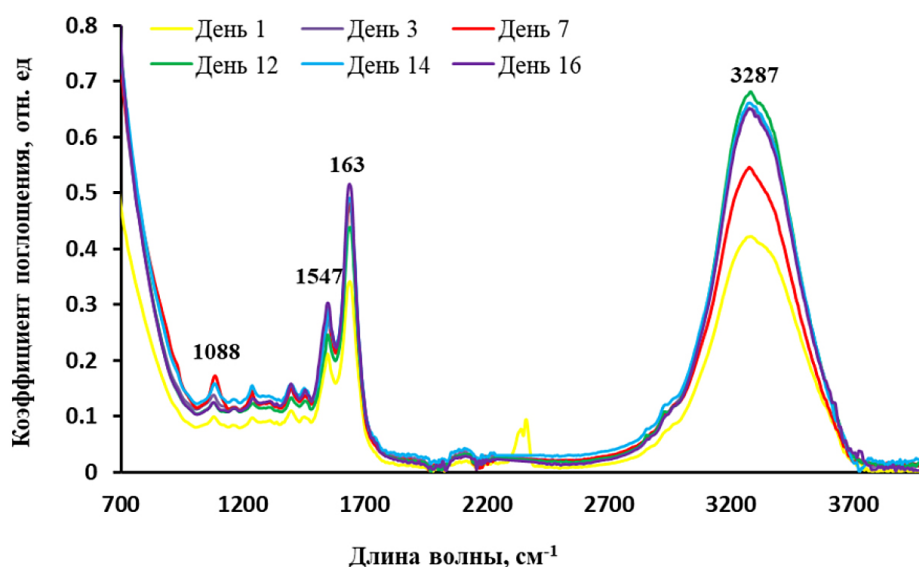
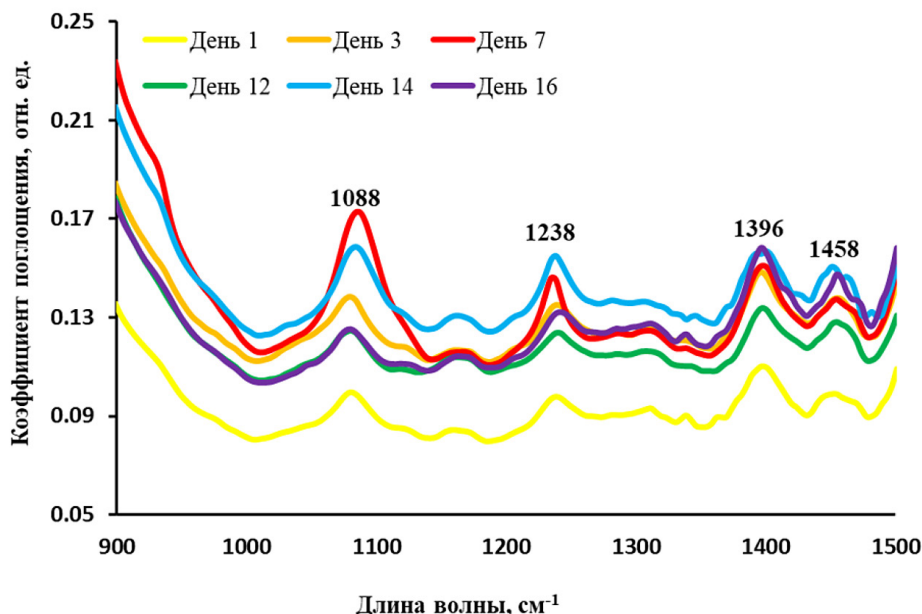


Рисунок 4

ИК-спектры в среднем диапазоне радужной форели сканированные в спектральной области 1500–900 см^{-1}



хранения, возможно, что спектральный диапазон от 1088 до 1096 см^{-1} можно использовать для оценки свежести продукции с последующей корреляцией между пиками и общим микробным числом. Более того, полоса поглощения $\sim 1088 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена колебаниями C–C и C–O липидов и белков, что в свою очередь указывает на окислительные процессы, происходящие в сырье.

Область спектра 1700–1500 см^{-1} характеризовалась полосами поглощения ~ 1547 и 1635 см^{-1} (см. Рисунок 5). Фактически, анализ области амида I между 1600 и 1700 см^{-1} дает информацию об α - и β -структуре белков (Haris & Severcan, 1999). Во время хранения белки подвержены окислению и деградации, что вызывает некоторые изменения вторичной структуры белка — α -спирали, β -листа, β -поворота и случайной катушки, которые характеризуются поглощением в области 1659–1660 см^{-1} , 1600–1640 см^{-1} , 1660–1690 см^{-1} и 1640–1650 см^{-1} соответственно (Pinilla et al., 2020). В частности, колебания в области 1620–1640 см^{-1} указывают на структуру β -листа (Yang et al., 2015). Из рисунка 5 видно, что пик при 1635 см^{-1} показывает увеличение интенсивности на 3, 7, 14 и 16 день и снижение на 12 день хранения.

Изменения частоты и интенсивности колебательных компонентов может указывать на изменения в структуре β -листа в ходе окисления белков во время хранения. Полоса амида II представляет в основном (60%) изгиб N–H с некоторым растяжением C–N (40%) и приводит к пику при 1547 см^{-1} , а дополнительное колебание амида можно наблюдать при 1396 см^{-1} (растяжение C–N) (Ellis et al., 2004; Rostamzad et al., 2011). Таким образом, интенсивность поглощения увеличивается со временем хранения при длинах волн, соответствующих амидам и аминокислотам, что позволяет предположить образование свободных аминокислот и пептидов в рыбном сырье (Alexandrakis et al., 2012). Гидролиз белков указывает на образование метаболитов, связанных с порчей, таких как аммиак и летучие амины, во время хранения радужной форели и высоким пиком на 16 день соответственно (Saraiva et al., 2017).

При анализе данных методом частичной регрессии наименьших квадратов по 7 факторам был построен график корреляционной нагрузки общего диапазона спектральных данных, показанный на рисунке 6. По данному графику было выявлено, что наиболее значимой областью для охлажденной радужной форели является 1470–930 см^{-1} , при дальнейшем исследовании которой была построена модель прогнозирования дня хранения. Эти результаты

Рисунок 5

ИК-спектры в среднем диапазоне радужной форели сканированные в спектральной области 1700–1500 см^{-1}

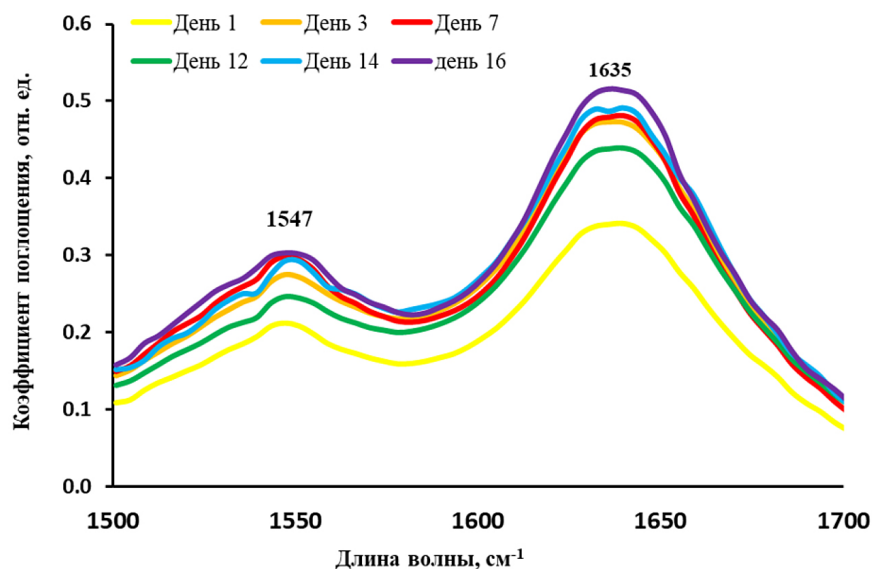
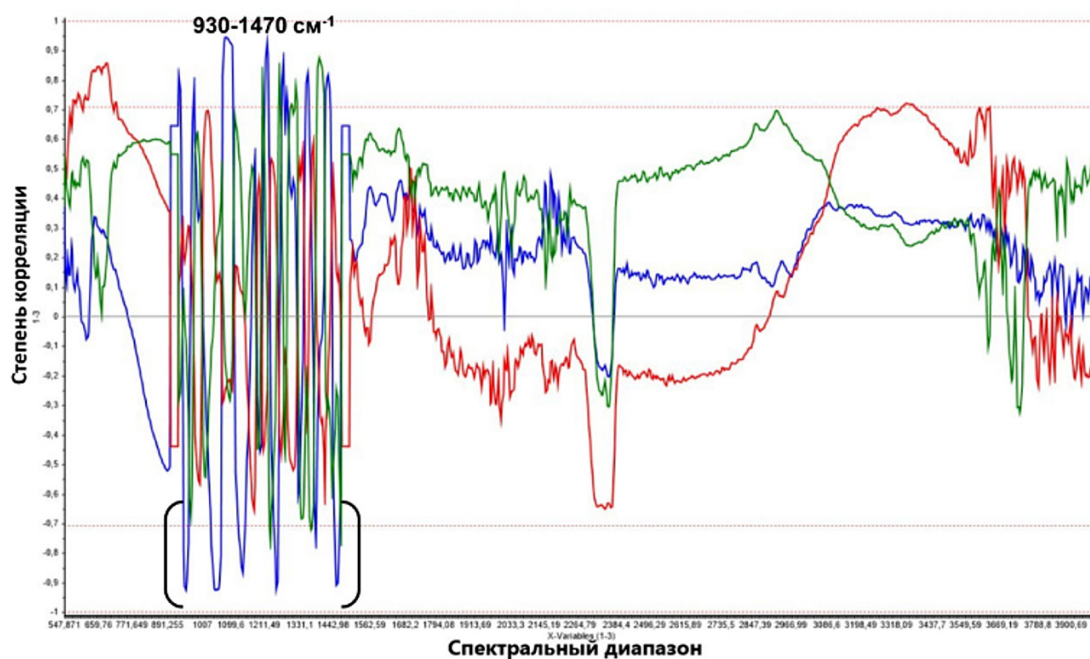


Рисунок 6

График корреляционных нагрузок ИК-спектров в среднем диапазоне радужной форели с отображением трех факторов



подтверждаются с вышеизложенными описанными диапазонами, но с более четкой границей спектральной области.

В модели прогнозирования дня хранения R^2 составил 0,85 с фактической точностью 0,65, в то время

как для всего спектрального диапазона R^2 составил 0,82 и 0,52 соответственно. Однако, для получения более высокой точности модели прогнозирования необходим больший набор данных. Для экстраполяции полученных результатов на другие виды рыб требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Текущее исследование подтвердило возможность использования спектрального анализа в среднем инфракрасном диапазоне для оценки дней хранения и как следствие свежести рыбного сырья, на примере радужной форели. Использование хемометрического метода частичной регрессии наименьших квадратов для анализа спектральных данных позволило создать модель для определения дня хранения.

Интенсивность поглощения спектров увеличивается со временем хранения в спектральном диапазоне 4000–700 см⁻¹, соответствующих амидам и аминогруппам. Минимальные значения поглощения наблюдались для свежих образцов в 1 день хранения в сравнении с остальными днями. Инфракрасная спектроскопия в среднем диапазоне с преобразованием Фурье позволяет различать образцы в зависимости от дней хранения, позволяя четко различать каждый из них, так как каждый спектр уникален и присущ конкретному образцу (стейку). Так, область спектра 1700–1500 см⁻¹ позволяет дифференцировать образцы первого и последнего дня хранения (16 день). В то время как для определения дня хранения после частичной регрессии наименьших квадратов наиболее значимой областью можно считать 1470–930 см⁻¹.

Поскольку для увеличения фактической точности математической модели определения дня хранения с последующим корреляционным анализом требу-

ется больший набор данных, то дальнейшая работа с рыбным сырьем будет направлена на создание открытой базы данных спектрального анализа.

Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки нового быстрого и неразрушающего метода оценки свежести рыбы, который будет иметь практическое значение для органов контроля безопасности пищевой продукции, для потребителей, которым важно знать качество употребляемой продукции.

АВТОРСКИЙ ВКЛАД

Вилкова Дарья Дмитриевна: руководство исследованием; концептуализация; проведение исследования; создание рукописи и ее редактирование.

Новиченко Ольга Викторовна: концептуализация; формальный анализ; создание рукописи и ее редактирование.

Белова Мария Алексеевна: методология; проведение исследования; создание черновика рукописи.

Кутузов Михаил Николаевич: формальный анализ; работа с программным обеспечением; визуализация, обработка и верификация данных.

Никитин Игорь Алексеевич: концептуализация; администрирование данных.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Abbas, O., Pissard, A., & Baeten, V. (2020). Near-infrared, mid-infrared, and Raman spectroscopy. In *Chemical Analysis of Food* (pp. 77-134). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1.00003-6>
- Alexandrakis, D., Downey, G., & Scannell, A. G. M. (2012). Rapid non-destructive detection of spoilage of intact chicken breast muscle using near-infrared and fourier transform mid-infrared spectroscopy and multivariate statistics. *Food and Bioprocess Technology*, 5(1), 338-347. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0298-4>
- Ammor, M. S., Argyri, A., & Nychas, G.-J. E. (2009). Rapid monitoring of the spoilage of minced beef stored under conventionally and active packaging conditions using Fourier transform infrared spectroscopy in tandem with chemometrics. *Meat Science*, 81(3), 507-514. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2008.10.015>
- Boughattas, F., Le, B., & Karoui, R. (2020). Mid infrared spectroscopy coupled with chemometric tools for qualitative analysis of canned tuna with sunflower medium. *Journal of Food Composition and Analysis*, 91, 103519. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103519>
- Ceylan, Z., Unal Sengor, G. F., & Yilmaz, M. T. (2018). Nanoencapsulation of liquid smoke/thymol combination in chitosan nanofibers to delay microbiological spoilage of sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets. *Journal of Food Engineering*, 229, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.11.038>
- Ellis, D. I., Broadhurst, D., & Goodacre, R. (2004). Rapid and quantitative detection of the microbial spoilage of beef by Fourier transform infrared spectroscopy and machine learning. *Analytica Chimica Acta*, 514(2), 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.060>

- ElMasry, G., Nakazawa, N., Okazaki, E., & Nakauchi, S. (2016). Non-invasive sensing of freshness indices of frozen fish and fillets using pretreated excitation-emission matrices. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 228, 237-250. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.032>
- Franceschelli, L., Berardinelli, A., Dabbou, S., Ragni, L., & Tartagni, M. (2021). Sensing technology for fish freshness and safety: A review. *Sensors (Switzerland)*, 21(4), 1-24. <https://doi.org/10.3390/s21041373>
- Freitas, J., Vaz-Pires, P., & Câmara, J. S. (2021). Quality Index Method for fish quality control: Understanding the applications, the appointed limits and the upcoming trends. *Trends in Food Science & Technology*, 111, 333-345. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.011>
- Guizani, N., Rahman, M. S., Al-Ruzeiqi, M. H., Al-Sabahi, J. N., & Sureshchandran, S. (2014). Effects of brine concentration on lipid oxidation and fatty acids profile of hot smoked tuna (*Thunnus albacares*) stored at refrigerated temperature. *Journal of Food Science and Technology*, 51(3), 577-582. https://doi.org/10.1007/s13197-011_0528-4
- Haris, P. I., & Severcan, F. (1999). FTIR spectroscopic characterization of protein structure in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 7(1-4), 207-221. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(99\)00030-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00030-2)
- Hassoun, A., & Karoui, R. (2016). Monitoring changes in whiting (*Merlangius merlangus*) fillets stored under modified atmosphere packaging by front face fluorescence spectroscopy and instrumental techniques. *Food Chemistry*, 200(200), 343-353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.028>
- Karoui, R. (2018a). Spectroscopic technique: Fluorescence and Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopies. In *Modern techniques for food authentication* (2nd ed., pp. 219-252). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814264-6.00007-4>
- Karoui, R. (2018b). Spectroscopic technique: Mid-Infrared (MIR) and Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) spectroscopies (2nd ed., pp. 23-50). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814264-6.00002-5>
- Karoui, R., & Hassoun, A. (2017). Efficiency of rosemary and basil essential oils on the shelf-life extension of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) fillets stored at 2°C. *Journal of AOAC International*, 100(2), 335-344. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.16-0410>
- Karoui, R., Hassoun, A., & Ethuin, P. (2017). Front face fluorescence spectroscopy enables rapid differentiation of fresh and frozen-thawed sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets. *Journal of Food Engineering*, 202, 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.01.018>
- Karoui, R., Lefur, B., Grondin, C., Thomas, E., Demeulemester, C., De Baerdemaeker, J., & Guillard, A. S. (2007). Mid-infrared spectroscopy as a new tool for the evaluation of fish freshness. *International Journal of Food Science and Technology*, 42(1), 57-64. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01208.x>
- Khodanazary, A. (2019). Freshness assessment of shrimp *Metapenaeus affinis* by quality index method and estimation of its shelf life. *International Journal of Food Properties*, 22(1), 309-319. <https://doi.org/10.1080/10942912.2019.1580719>
- Lougovois, V.P., & Kyrana, V.R. (2005). Freshness quality and spoilage of chill-stored fish. In Riley A.P. (Ed.), *Food policy, control and research* (pp. 35-86). Nova Science Publishers.
- Maulu, S., Nawanzi, K., Abdel-Tawwab, M., & Khalil, H. S. (2021). Fish nutritional value as an approach to children's nutrition. *Frontiers in Nutrition*, 8. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.780844>
- Pinilla, C. M. B., Brandelli, A., López-Caballero, M. E., Montero, P., & Gómez-Guillén, M. del C. (2020). Structural features of myofibrillar fish protein interacting with phosphatidylcholine liposomes. *Food Research International*, 137, 109687. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109687>
- Rostamzad, H., Shabanpour, B., Kashaninejad, M., & Shabani, A. (2011). Antioxidative activity of citric and ascorbic acids and their preventive effect on lipid oxidation in frozen persian sturgeon fillets. *Latin American Applied Research*, 41(2), 135-140.
- Saraiva, C., Vasconcelos, H., & de Almeida, J. M. M. (2017). A chemometrics approach applied to Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for monitoring the spoilage of fresh salmon (*Salmo salar*) stored under modified atmospheres. *International Journal of Food Microbiology*, 241, 331-339. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2016.10.038>
- Sone, I., Olsen, R. L., Dahl, R., & Heia, K. (2011). Visible/Near-Infrared Spectroscopy Detects Autolytic Changes during Storage of Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.). *Journal of Food Science*, 76(3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02062.x>
- Tito, N. B., Rodemann, T., & Powell, S. M. (2012). Use of near infrared spectroscopy to predict microbial numbers on Atlantic salmon. *Food Microbiology*, 32(2), 431-436. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2012.07.009>
- Vilkova, D., Chene, C., Kondratenko, E., & Karoui, R. (2021). A comprehensive review on the assessment of the quality and authenticity of the sturgeon species by different analytical techniques. *Food Control*, 133, 108648. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108648>
- Vilkova, D., Sangaré, M., Egorov, M., & Karoui, R. (2023). Mid-infrared spectroscopy enabled rapid differentiation between fresh and frozen-thawed Sevruga (*Acipenser stellatus*) samples presenting different raw quality. *European Food Research and Technology*, 249(9), 2299-2310. <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04290-1>
- Yang, H., Yang, S., Kong, J., Dong, A., & Yu, S. (2015). Obtaining information about protein secondary structures in aqueous solution using Fourier transform IR spectroscopy. *Nature Protocols*, 10(3), 382-396. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.024>
- Yu, H. D., Zuo, S. M., Xia, G., Liu, X., Yun, Y. H., & Zhang, C. (2020). Rapid and nondestructive freshness determination of tilapia fillets by a portable near-infrared spectrometer combined with chemometrics methods. *Food Analytical Methods*, 13(10), 1918-1928. <https://doi.org/10.1007/s12161-020-01816-1>