

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-9-25-33>

УСТАНОВЛЕНИЕ ПОРЧИ МОРЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

© **Василий Григорьевич Амелин^{1,2*}, Зин Алабдин Чалави Шаока¹,
Дмитрий Сергеевич Большаков³, Алексей Викторович Третьяков²,
Ирина Сергеевна Нестеренко², Леонид Карольевич Киш²**

¹ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Россия, 123022, Москва, Звенигородское шоссе, д. 5.

³ АО «Генериум», Россия, 601125, Владимирская обл., Петушинский район, пос. Вольгинский, ул. Владимирская, д. 14.

*Статья поступила 18 апреля 2023 г. Поступила после доработки 24 мая 2023 г.
Принята к публикации 22 июня 2023 г.*

Рассмотрен простой и доступный способ установления порчи морепродуктов (на примере креветок, кальмаров, зубатки и салаки) цветометрическим методом с использованием смартфона и хемометрического анализа. Предложенный колориметрический датчик состоит из 12 зон, представляющих собой диски из целлюлозной бумаги диаметром 4 мм, пропитанные кислотно-основными индикаторами с изменением цвета в интервале pH 3 – 8,8. При порче морепродуктов выделяются летучие биогенные амины, изменяющие цвет индикаторных зон. Описаны устройство и способ измерения цветометрических параметров тест-системы с помощью смартфона в качестве регистрирующего устройства, оснащенного специализированным продуктом RGBer. Обработку массива данных (сумма значений каналов R, G и B для каждого индикатора или значения R, G и B для отдельных индикаторов) проводили с использованием программного обеспечения XLSTAT. Выявленные в работе закономерности деградации пищевой продукции позволили предложить способ оценки качества морепродуктов в режиме реального времени. Установлен оптимальный временной режим тепловой обработки пробы, необходимый для выделения биогенных аминов и формирования аналитического сигнала. Параметрами для идентификации порчи морепродуктов выступали значения главной компоненты F1 (или положения образов на графике проекции канонических функций) после оценки цветометрических данных методом главных компонент. Полученные результаты при использовании колориметрического датчика коррелировали с данными определения общего микробного числа анализируемой продукции. Рассмотренный способ оценки порчи морепродуктов отличают экспрессность, простота аппаратного оформления, доступность используемых материалов и программных ресурсов, а также мобильность средств регистрации аналитического сигнала.

Ключевые слова: порча морепродуктов; колориметрический датчик; цифровая цветометрия; смартфон; хемометрический анализ.

DETERMINATION OF SEAFOOD SPOILAGE BY DIGITAL COLORIMETRY OF INDICATOR TEST SYSTEMS

© **Vasily G. Amelin^{1,2*} Zen Alabden Ch. Shogah,¹ Dmitry S. Bolshakov,³
Alexey V. Tretyakov,² Irina S. Nesterenko,² Leonid K. Kish²**

¹ Alexander and Nikolay Stoletov Vladimir State University, 87, ul. Gor'kogo, Vladimir, 600000, Russia; *e-mail: amelinvg@mail.ru

² Russian State Center for Animal Feed and Drug Standardization and Quality, 5, Zvenigorodskoye shosse, Moscow, 123022, Russia.

³ Generium JSC, 14, Vladimirskaia ul., Volginsky, Petushki rayon, Vladimir oblast', 601125, Russia.

Received April 18, 2023. Revised May 24, 2023. Accepted June 22, 2023.

A simple and affordable colorimetric procedure for determination of the seafood spoilage (e.g., shrimp, squid, catfish and herring) using a smartphone and chemometric analysis is considered. The proposed colorimetric sensor consists of 12 zones, i.e., disks of cellulose paper 4 mm in diameter impregnated with acid-base indicators with a color change in the pH range of 3 – 8.8. Spoiling of the seafood is accompanied with a release of volatile biogenic amines that change the color of the indicator zones. A device and a method for measuring the colorimetric parameters of a test system using a smartphone as a recording

device equipped with a specialized RGBer product are described. Processing of the data array (the sum of the R, G, and B channel values for each indicator, or the R, G, and B values for individual indicators) was performed using the XLSTAT software. Patterns of the degradation of food products identified in the study made it possible to propose a method for assessing the quality of seafood in real time. The optimal time regime of heat treatment of the sample was determined, which is necessary for the isolation of biogenic amines and the formation of an analytical signal. The parameters for identification of the seafood spoilage are the values of the main component F1 (or the position of the images on the canonical function projection graph) after evaluating the colorimetric data using the principal component method. The results obtained with a colorimetric sensor match the data for determination of the total microbial number of the analyzed products. The considered method for assessing spoilage of the seafood is distinguished by the simplicity of hardware design, the availability of the materials and software resources used, the rapidity of the procedure, and the mobility of the means for recording the analytical signal.

Keywords: spoilage of seafood; colorimetric sensor; digital colorimetry; smartphone; chemometric analysis.

Введение

Морепродукты — основной источник полиненасыщенных жирных кислот, витаминов и минералов для организма человека. Однако эти продукты чрезвычайно подвержены порче даже при кратковременном хранении в условиях замораживания. Большинство компонентов, образующихся в результате микробной активности при порче морепродуктов, являются летучими соединениями. К ним относятся аммиак, метиламин, диметиламин, триметиламин, органические кислоты, сероводород, спирты, альдегиды, кетоны и другие соединения [1]. В связи с этим для исследования порчи морепродуктов используют газочувствительные датчики. Так, в работе [2] предложен колориметрический датчик для регистрации летучих биогенных аминов, выделяющихся при порче форели (триметиламин, диметиламин, кадаверин, путресцин). Датчик представлял собой силикагелевую пластину для тонкослойной хроматографии (ТСХ), на которую было нанесено по 2 мкл растворов кислотно-основных индикаторов (ализарин, бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, бромтимоловый синий, бромфеноловый синий, ксиленоловый синий, хлорфеноловый красный, крезоловый красный, лейкокристаллический фиолетовый, Reichardt's краситель, 2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридин)фенолят, феноловый красный, розоловая кислота, метиловый красный, куркумин и карминовая кислота). Датчик приклеивали на внутреннюю часть крышки стеклянной банки двухсторонним скотчем. В банку помещали 50 г форели, закрывали крышкой и использовали для отслеживания порчи рыбы в течение 24 ч при комнатной температуре и в течение 9 дней при 4 °C. Цветометрические параметры датчика оценивали путем его сканирования и определения параметров RGB с использованием программного обеспечения. Обнаружена линейная корреляция между изменением pH, содержанием тиобарбитуровой кислоты, значением микробного числа и интенсивностью сигнала, записан-

ного с помощью колориметрического датчика в зависимости от времени хранения.

Срок годности кальмаров устанавливали с использованием колориметрического датчика, состоящего из 6 нанесенных на пластину ТСХ индикаторов (бромкрезоловый пурпурный, бромфеноловый синий, бромтимоловый синий, тимоловый синий и двухъядерные комплексы родия (*cis*-[Rh₂(C₆H₄PPh₂)₂(O₂CCH₃)₂](HO₂CCH₃)₂) [3]. Образцы, упакованные с датчиком, хранили в холодильнике 12 дней. Порчу кальмаров контролировали также физико-химическими и микробиологическими методами при хранении. Допустимые пределы микробного числа в образцах были превышены на третий день. Анализ методом главных компонент, проведенный с помощью цветометрической системы CIELab, показал, что колориметрический датчик способен отличить свежего кальмара от испорченного.

Для оценки порчи рыбы по содержанию летучих биогенных аминов использовали кислотно-основные красители бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпурный, крезоловый красный и 6 металлопорфиринов [4]. Обнаружение аналитов в головле проводили каждые 24 ч в течение семи дней. Профиль изменения цвета для каждого образца был получен путем дифференциации изображений массива датчиков до и после воздействия летучих аминов. Цифровые данные, представляющие профили изменения цвета рыбы, были проанализированы с использованием метода главных компонент. Образцы головля были разделены на три группы свежести с использованием нейронной сети радиальной базисной функции с общей точностью классификации 87,5 %.

Свежесть радужной форели и филе сазана при хранении (4 °C) контролировали с использованием pH-антоцианового красителя, выделенного из черной моркови [5]. Изготовленный на наноцеллюлозе pH-чувствительный индикатор показал заметные изменения цвета рыбы: темно-карминовый (свежая), розовый (пригодная

для употребления в пищу) и синий (испорченная). Наблюдали корреляцию между суммарными значениями цветовых различий индикатора, бактериальной обсемененностью ($R^2 = 0,952$ и $0,991$) и содержанием общего летучего азота ($R^2 = 0,815$ и $0,92$) для радужной форели и сазана соответственно.

Шиконин, извлеченный из корней камыша *Lithospermum erythrorhizon*, использовали как pH-индикатор при исследовании порчи рыбы [6]. С помощью индикаторной бумаги на основе шиконина, которая меняла цвет с красного на темно-синий в зависимости от pH, контролировали качество упакованных пищевых продуктов в режиме реального времени.

В работе [7] индикаторы, полученные регулированием pH-перехода бромфенолового синего путем добавления к нему кислоты или щелочи, использованы для оценки свежести рыбы. Оценку проводили по цветометрическим параметрам HSV. Показана более высокая чувствительность при определении свежести рыбы по сравнению с индикаторами без регулирования pH-переходов.

Индикатор (устройство), изготовленный путем включения экстракта цветков *Echium amoenum* в пленку из бактериальной целлюлозы, применяли для контроля свежести упакованных креветок [8]. Индикатор четко реагировал на значение pH в диапазоне 2 – 12 изменением цвета от красного до желтого. Визуально различимые изменения цвета наблюдали при порче креветок: фиолетовый (свежие), серый (креветки, которые необходимо употребить в ближайшее время) и желтый (испорченные).

Изменение окраски красителя на основе калликс[4]арена, иммобилизованного на дисках из целлюлозной бумаги, при контакте с летучими биогенными аминами образцов трески и путассу определяли по увеличению оптической плотности при 500 нм [9]. Установлено, что скорость высвобождения летучих оснований из путассу выше, чем из трески. Чувствительность отклика красителя регулировали за счет образования более кислого комплекса с Li^+ , изменяя соотношение LiClO_4 и красителя.

Колориметрическая пленка из поливинилового спирта/полисахарида с включением антоцианов розы предложена для контроля свежести креветок в режиме реального времени по изменению цвета пленки [10].

Разработана биологически активная и чувствительная к изменению pH пленка на основе хитозана/метилцеллюлозы с иммобилизованным антоцианином созревающих плодов *Phyllanthus reticulatus* [11]. В работе показана возможность использования данной пленки для контроля свежести рыбного филе при комнатной температуре. Изменение цвета пленки (розовая — свежая

рыба, желтая — испорченная) позволяет судить о качестве анализируемой продукции.

Исследование порчи рыбы махи-махи и тунца проведено при использовании индикаторных полосок с иммобилизованными бромфеноловым синим и бенгальским розовым [12, 13]. Установлена корреляция между концентрацией летучих биогенных аминов, образующихся при порче рыбы, и изменением окраски индикаторных полосок.

Установлено, что повысить достоверность идентификации порчи морепродуктов можно созданием колориметрического датчика на основе целлюлозной бумаги с доступными кислотно-основными индикаторами и обработкой массива полученных откликов хемометрическими алгоритмами [14]. Цель данной работы состояла в разработке способа оценки порчи морепродуктов с помощью созданного колориметрического датчика путем цветометрического анализа окрашенных зон в системе RGB с использованием смартфона и последующей хемометрической обработки массива экспериментальных данных.

Экспериментальная часть

Аппаратура и материалы. В качестве цветорегистрирующего устройства при оценке цветометрических характеристик отдельных зон колориметрического датчика применяли смартфон iPhone XIII (Apple, США), оснащенный специализированным программным продуктом RGBer. Использовали бытовую микроволновую печь ME81KRW-3/BW мощностью 800 Вт (Samsung, Республика Корея).

Реактивы. Применяемые при изготовлении тест-устройств реактивы указаны в табл. 1 (Sigma-Aldrich, США, и ООО «Химреактив», Россия). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды, соответствующей требованиям ГОСТ Р 58144–2018 «Вода дистиллированная. Технические условия», и этилового спирта (95 %, АО «РФК», Россия).

Изготовление тест-устройства и проведение анализа. Применяли целлюлозную бумагу для хроматографии Whatman 17 Chr (Cytiva, США). Для изготовления тест-устройства бумагу замачивали в 0,1 %-ных водно-этанольных растворах реагентов (см. таблицу) с последующим высушиванием. Из полученных индикаторных бумаг изготавливали тест-устройство (рис. 1) и приклеивали на внутреннюю часть прозрачной крышки пластиковой или стеклянной емкости объемом 100 – 200 мл, оставляя зазор между крышкой и индикаторной зоной тест-системы. В герметичную емкость из матового пластика для пищевой продукции (10 × 15 × 5 см) помещали 50 г морепродуктов, закрывали крышками и ис-



Рис. 1. Схема изготовления тест-устройства и измерения цветометрических характеристик индикаторных зон смартфоном: 1 — изготовление индикаторных зон с помощью дырокола; 2 — приклеивание индикаторных дисков на двухсторонний скотч; 3 — расположение индикаторов (номер индикаторной зоны соответствует номеру индикатора из таблицы); 4 — фотографии, полученные с помощью смартфона при исследовании порчи зубатки (верхняя — свежая, нижняя — испорченная).

Fig. 1. Scheme of manufacturing a test device and measuring the colorimetric characteristics of indicator zones with a smartphone: 1 — manufacturing of indicator zones using a hole punch; 2 — gluing of indicator disks on double-sided adhesive tape; 3 — indicator layout (the indicator zone number corresponds to the indicator number from the table); 4 — photographs taken using a smartphone when examining damage to catfish (upper — fresh, lower — spoiled)

пользовали для отслеживания порчи с течением времени при комнатной температуре. Тест-устройство фотографировали, не снимая крышку, через каждые 10 ч и определяли с помощью смартфона цветометрические параметры индикаторных зон. В случае идентификации порчи морепродуктов в режиме реального времени емкость с образцом и прикрепленной к крышке тест-системой нагревали в микроволновой печи в течение 20 – 30 с и фотографировали колориметрический датчик. Регистрацию цветометрических параметров тест-устройства проводили при контролируемом и воспроизводимом положении

камеры смартфона и источника монохроматического УФ-излучения, которое обеспечивали наличие штатива и система крепежей. Все измерения (по три параллельных) проводили в условиях искусственного освещения. Освещенность контролировали с использованием люксметра Testo 540, она составляла 950 ± 10 Лк. Аналитический сигнал рассчитывали как сумму значений каналов R, G и B для каждой индикаторной зоны и проводили обработку массива данных хеометрическими алгоритмами. Микробиологические исследования проводили в соответствии с методикой [15].

Хеометрические алгоритмы. Для исследования порчи морепродуктов применяли метод главных компонент (МГК) (principal component analysis) и иерархический кластерный анализ (ИКА) (hierarchical clustering analysis) с использованием программного обеспечения XLSTAT (v. 2021.3.1).

Обсуждение результатов

Микробная порча морепродуктов приводит к образованию летучего основного азота и биогенных аминов, что в свою очередь постепенно увеличивает pH в области контейнера. Это позволяет легко фиксировать и анализировать изменение цвета чувствительных к уровню pH индикаторов. Для идентификации порчи морепродуктов нами изготовлено тест-устройство, состоящее из 12 индикаторных зон с различными интервалами перехода окраски индикаторов (см. рис. 1).

Методом цифровой цветометрии проанализирована порча морепродуктов. Полученные цветометрические данные колориметрического датчика (сумма значений R, G, B каждой индикаторной зоны) обрабатывали МГК. Установлено, что из семи главных компонент четкое различие по вре-

Реагенты, используемые для изготовления тест-устройства
Reagents used to manufacture the test device

Номер	Индикатор	Интервал перехода pH и окраска индикатора	pK_a
1	Конго красный	3,0 – 5,2, красная — фиолетовая	4,0
2	Бромфеноловый синий	3,0 – 4,6, желтая — синяя	4,1
3	Ализариновый красный С	3,7 – 5,2, желтая — фиолетовая	5,5
4	Бромкрезоловый зеленый	3,8 – 5,4, желтая — синяя	4,9
5	Метилловый красный	4,2 – 6,2, красная — желтая	5,0
6	Бромфеноловый красный	5,0 – 6,8, желтая — красная	6,3
7	Бромкрезоловый пурпурный	5,2 – 6,8, желтая — пурпурная	6,4
8	Ализарин	5,8 – 7,2, желтая — розовая	6,9
9	Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6, желтая — синяя	7,3
10	Феноловый красный	6,8 – 8,4, желтая — красная	8,0
11	Нейтральный красный	6,8 – 8,4, красная — желтая	7,4
12	Крезоловый красный	7,0 – 8,8, желтая — пурпурная	8,5

мени порчи получено для первых двух (F1, F2) (в скобках указана объединенная дисперсия): креветки (71,92 %), кальмары (76,86 %), зубатка (77,51 %), салака (87,90 %). Выявлено, что основной вклад в установление порчи морепродуктов вносит компонента F1. Так, при времени хранения образцов до 30 (креветки, зубатка) и 40 (кальмары, салака) часов F1 принимает положительные значения (II и IV квадранты), при времени хранения более 50 часов — отрицательные значения (I и III квадранты) для всех исследуемых образцов. В этом случае следует полагать,

что цветиметрические параметры испорченных морепродуктов находятся в I и III квадрантах. При этом не все продукты подвержены порче в одинаковой степени (приближение к отрицательным квадрантам): значительные изменения в составе креветок и зубатки наступают после 30 ч, кальмара и салаки — после 40 ч (рис. 2). Различия на графиках МГК между значениями компоненты F1 при 0 и 5 ч хранения обусловлены, вероятно, тем, что значения RGB определены вначале для сухих индикаторных матриц, а затем

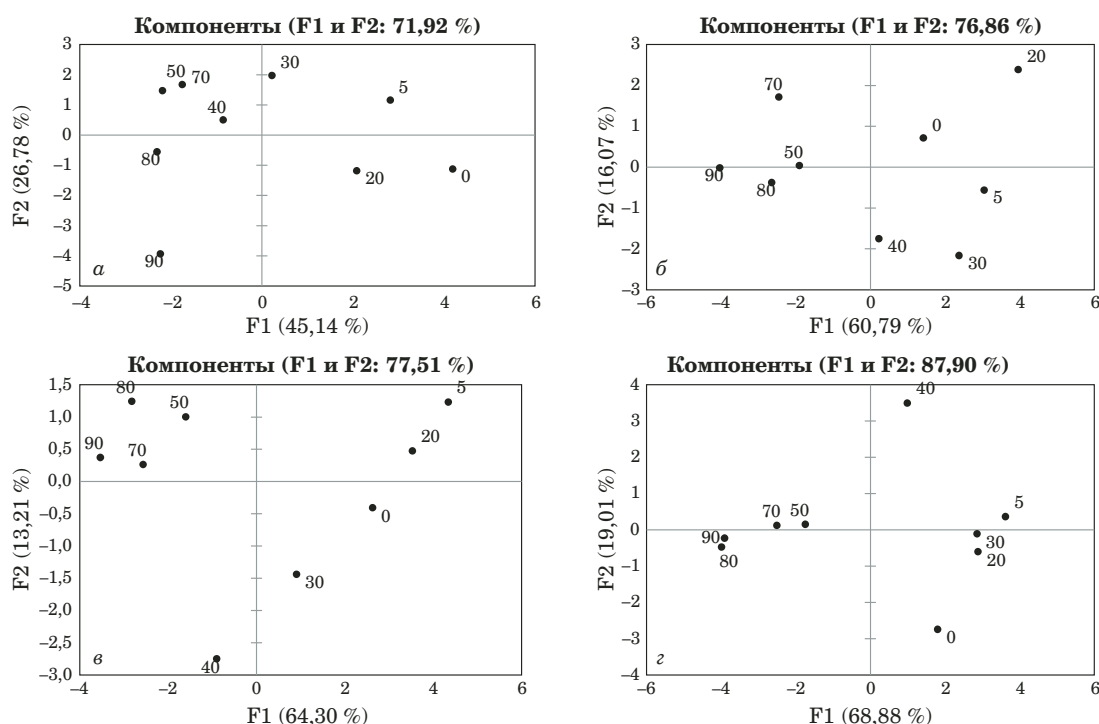


Рис. 2. Проекция канонических функций, отражающие распределение цветиметрических параметров для креветок (а), кальмара (б), зубатки (в), салаки (г) в зависимости от времени хранения морепродукта (цифры на графике соответствуют времени хранения в часах)

Fig. 2. Projections of canonical functions corresponding to the distribution of colorimetric parameters for shrimp (a), squid (b), catfish (c), herring (d) depending on the storage time of the seafood (the numbers on the graph correspond to the storage time in hours)

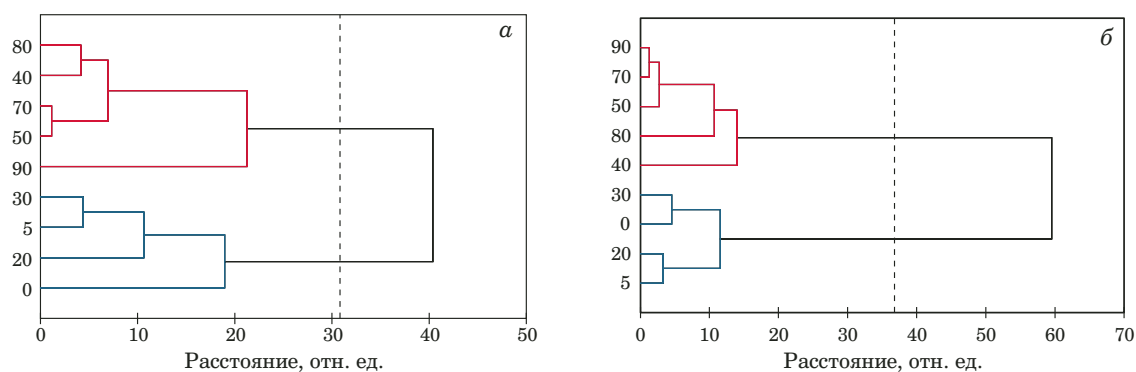


Рис. 3. Дендрограмма хранения/порчи креветок (а) и зубатки (б) (метод ИКА)

Fig. 3. Dendrogram of storage/spoilage of shrimp (a) and catfish (b) (ICA method)

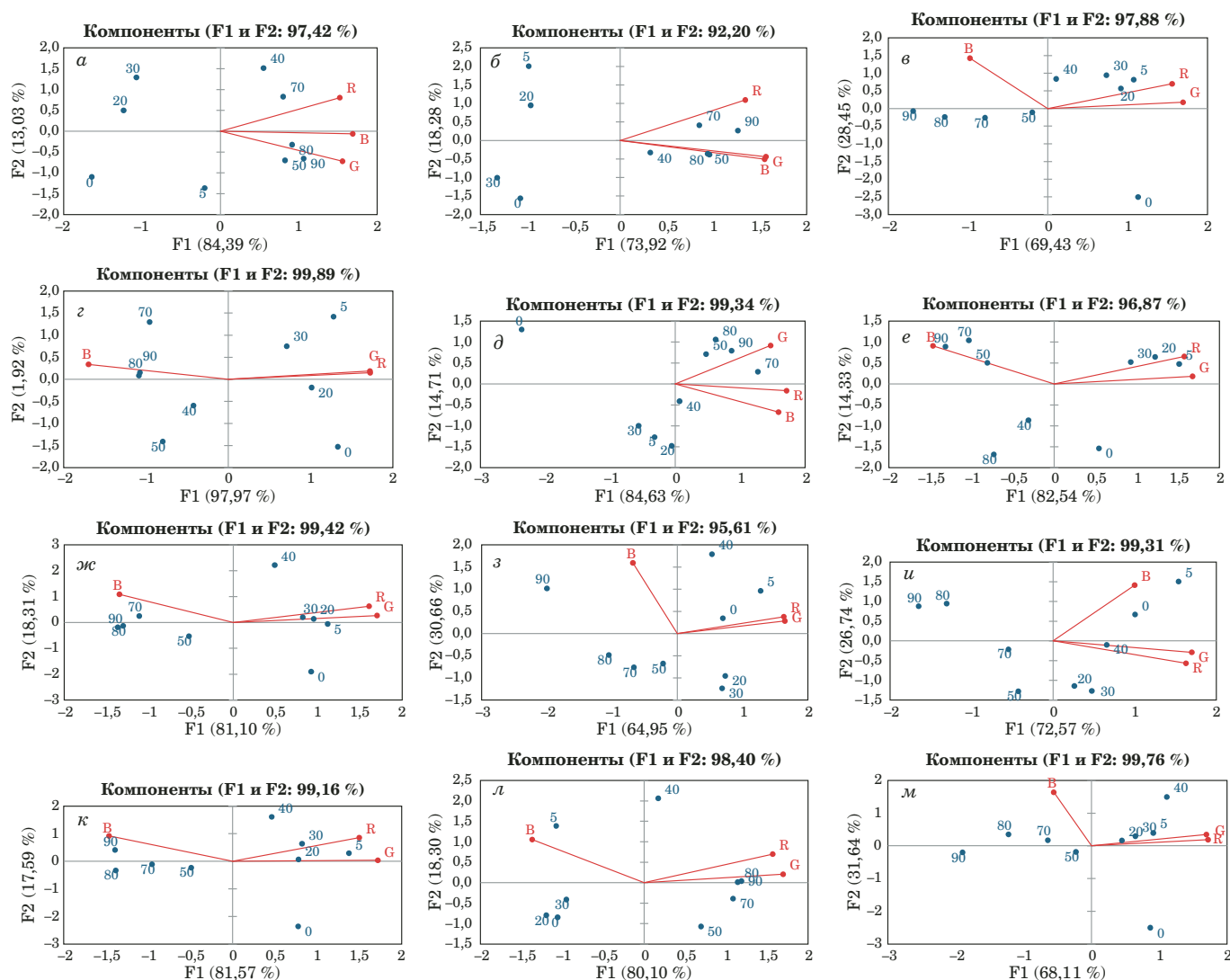


Рис. 4. Совместные графики счетов и нагрузок отдельных индикаторов для салаки: *a* — конго красный; *б* — бромфеноловый синий; *в* — ализариновый красный С; *г* — бромкрезоловый зеленый; *д* — метиловый красный; *е* — бромфеноловый красный; *ж* — бромкрезоловый пурпурный; *з* — бромтимоловый синий; *и* — ализарин; *к* — феноловый красный; *л* — нейтральный красный; *м* — крезоловый красный

Fig. 4. Joint graphs of scores and loads of individual indicators for herring: *a* — congo red; *b* — bromophenol blue; *c* — alizarin red C; *d* — bromocresol green; *e* — methyl red; *f* — bromophenol red; *g* — bromocresol purple; *h* — bromthymol blue; *i* — alizarin; *j* — phenol red; *k* — neutral red; *l* — cresol red

при насыщении тест-системы влагой в течение 5 ч.

Иерархический кластерный анализ позволил более наглядно представить кластеры свежего и испорченного продуктов. В качестве примера на рис. 3 представлены дендрограммы для образцов креветок и зубатки. На дендрограммах видны две большие ветви (кластеры): нижняя, охватывающая сроки хранения продукции от 0 до 30 ч, и верхняя, характеризующая более существенные изменения в составе продукции при сроках хранения от 40 до 90 ч. Установленная закономерность коррелирует с данными метода главных компонент в части разделения сроков хранения продукции на два интервала с пограничной областью 30 – 40 ч.

При исследовании хранения/порчи морепродуктов среди всех индикаторных зон значительные изменения окраски наблюдали для бромкрезолового зеленого, а наименьшие — для конго красного. МГК обработали цветометрические данные отдельных индикаторов, используя три переменные (значения R, G и B) (рис. 4). При рассмотрении графиков счетов индивидуальных индикаторных зон монотонной зависимости между главной компонентой F1 и временем хранения образца выявить не удалось. Только для ализаринового красного С можно наблюдать близкую к линейной зависимость изменения параметров порчи морепродукта (компонента F1) от времени выдержки образца (см. рис. 4, в). Тем не менее сохраняется общая ранее установленная тенден-

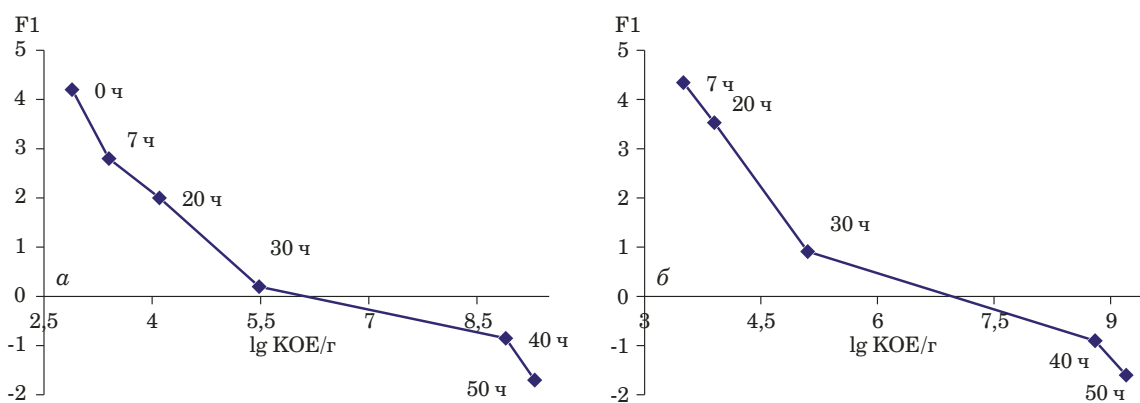


Рис. 5. Зависимость количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (в lg КОЕ/г) от F1 при различном времени хранения образцов креветок (а) и зубатки (б)

Fig. 5. Dependence of the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (in log CFU/g) on F1 at different storage times of shrimp (a) and catfish (b) samples

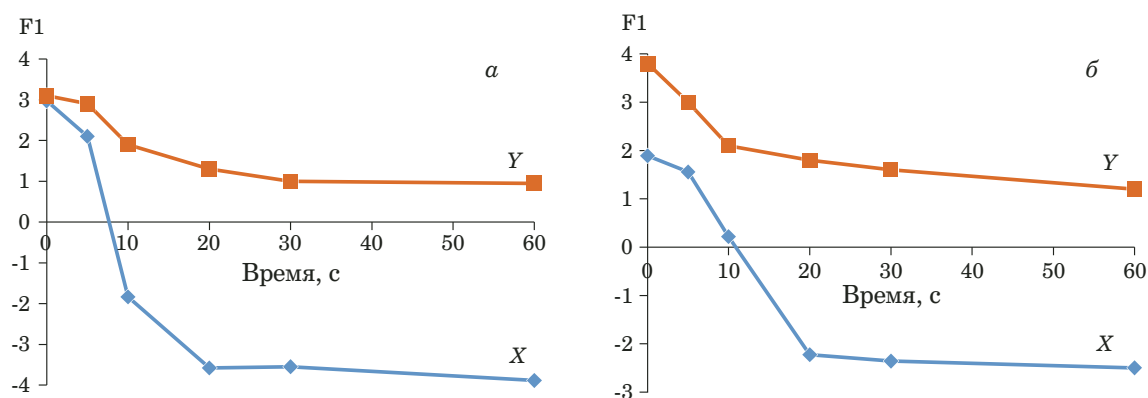


Рис. 6. Зависимость главной компоненты F1 колориметрического датчика от времени термической обработки проб креветок (а) и зубатки (б) при идентификации порчи: X — заведомо испорченный образец (положительный контроль); Y — неиспорченный образец (отрицательный контроль)

Fig. 6. Dependence of the main component F1 of the colorimetric sensor on the time of thermal treatment of samples of shrimp (a) and catfish (b) when spoilage is identified: X — obviously spoiled sample (positive control); Y — unspoiled sample (negative control)

ция кластеризации положения образца по I, III или II, IV квадрантам в зависимости от интервалов хранения продукции. Анализируя графики нагрузок отдельных индикаторов на примере са-лаки, можно сделать заключение о тесной положительной корреляции переменных (значений каналов цвета) R и G между собой, при этом они оказывают значительную нагрузку на компоненты F1.

Для подтверждения полученных результатов классическим (арбитражным) методом проведен микробиологический анализ образцов креветок и зубатки, которые подвергали хранению в течение 0, 7, 20, 30, 40 и 50 ч при комнатной температуре. По истечении заданных интервалов времени образцы исследовали на общее микробное число методом посева в агаризованные питательные среды [15]. Результаты определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ)/ко-

лониеобразующие единицы (КОЕ) (lg КОЕ/г) представлены на рис. 5.

Установлена положительная корреляция показателей микробиологической порчи и значений главной компоненты F1, рассчитанной при цветометрическом исследовании предложенного в работе колориметрического датчика. Значительные изменения КМАФАнМ (lg КОЕ/г) происходят в интервале 30 – 40 ч, в то же время значения F1 переходят из области положительных значений в область отрицательных, что было отмечено выше. Пороговыми показателями для оценки порчи морепродуктов с использованием классического (арбитражного) метода является интервал lg КОЕ/г 4,69 – 5,0, следовательно, более высокие значения lg КОЕ/г характеризуют продукт как непригодный в пищу. Проведенные микробиологические исследования посевов морепродуктов (на примере креветок и зубатки) под-

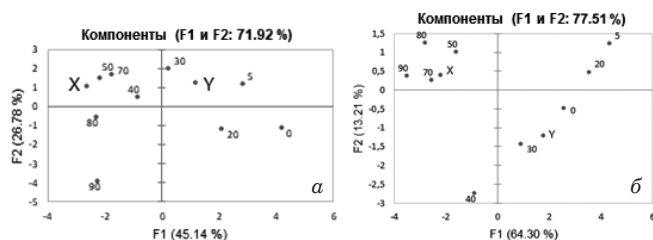


Рис. 7. Проекция канонических функций, отражающие распределение цветиметрических параметров для креветок (а) и зубатки (б) в зависимости от времени термической обработки при идентификации порчи (цифры на графике соответствуют времени хранения в часах)

Fig. 7. Projections of canonical functions reflecting the distribution of colorimetric parameters for (a) shrimp and (b) catfish depending on the heat treatment time for spoilage identification (numbers on the graph correspond to storage time in hours)

тверждают полученные результаты цветиметрического исследования.

Для идентификации порчи морепродуктов в режиме реального времени образец (заведомо испорченный X или неиспорченный Y) массой 50 г помещали в пластиковую емкость, закрывали крышкой с прикрепленным колориметрическим датчиком и нагревали в течение 0, 5, 10, 20, 30 и 60 с в микроволновой печи. Датчик фотографировали через указанные интервалы времени, значения RGB обрабатывали хеометрическим методом. Установлено, что для идентификации порчи продукта достаточно нагревания в течение 20 – 30 с (рис. 6). При этом образец X переходит в область отрицательных значений главной компоненты F1, свидетельствующих об испорченности продукта (рис. 7), а свежие продукты Y находятся в области положительных значений F1.

Экспериментально полученные проекции канонических функций для выявления порчи морепродуктов (см. рис. 2) использовали при оценке качества контрольных образцов креветок и зубатки (X и Y) в режиме реального времени. После тепловой обработки проб в течение 30 с приложенный к ним датчик фотографировали и проводили цветиметрическое исследование. Результат контрольной процедуры подвергали хеометрическому анализу методом главных компонент с последующим нанесением на график. Положительные контрольные образцы (X) характеризовались отрицательными значениями главной компоненты F1 и находились в квадрантах I и III, отрицательные контрольные образцы (Y) — положительными значениями F1 (находились в квадрантах II и IV) (см. рис. 7). Апробация представленного в работе подхода показывает возможность применения колориметрического датчика на основе pH-чувствительных индикаторов для идентификации порчи морепродуктов после

цветиметрической и хеометрической обработки данных.

Заключение

В работе представлен способ установления порчи морепродуктов (на примере креветок, кальмаров, зубатки и салаки) цветиметрическим методом с использованием смартфона и хеометрического анализа. Установлено, что значительные деградационные процессы в образцах морепродуктов, которые не позволяют использовать их в пищу, происходят при времени хранения 30 – 40 ч. Цветиметрическая оценка хранящегося с пробой колориметрического датчика в аддитивной системе RGB с использованием хеометрической обработки данных в случае порчи продукции показала, что главная компонента F1 принимает отрицательные значения. Данная зависимость экспериментально подтверждена при определении общего микробного числа морепродуктов (на примере креветок и зубатки) в процессе хранения. Предложен подход для оценки порчи морепродуктов в режиме реального времени после тепловой обработки пробы в течение 20 – 30 с в закрытом контейнере в присутствии колориметрического датчика. С использованием метода главных компонент образец наносят на график проекций канонических функций, полученный для конкретного объекта исследования. Идентификационными параметрами в этом случае выступает значение главной компоненты F1 или положение образца на графике (квадрант).

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Nie X., Zhang R., Cheng L., et al. Mechanisms underlying the deterioration of fish quality after harvest and methods of preservation / Food control. 2022. Vol. 135. 108805. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108805
2. Morsy M. K., Zor K., Kostesha N., et al. Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring / Food Control. 2016. Vol. 60. P 346 – 352. DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.07.038
3. Zaragoza P., Fuentes A., Ruiz-Rico M., et al. Development of a colorimetric sensor array for squid spoilage assessment / Food Chem. 2015. Vol. 175. P 315 – 321. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.11.156
4. Huang X., Xin J., Zhao J. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array / J. Food Eng. 2011. Vol. 105. N 4. P 632 – 637. DOI: 10.1016/j.foodeng.2011.03.034
5. Moradi M., Tajik H., Almasi H., et al. A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness / Carbohydr. Polym. 2019. Vol. 222. 115030. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115030
6. Ezati P., Bang Y., Rhim J. Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork / Food Chem. 2021. Vol. 337. 127995. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127995
7. Sun W., Li H., Wang H., et al. Sensitivity enhancement of pH indicator and its application in the evaluation of fish freshness / Talanta. 2015. Vol. 143. P 127 – 131. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.05.021

8. **Mohammadalinejad S., Almasi H., Moradi M.** Immobilization of *Echium amoenum* anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp / *Food Control*. 2020. Vol. 113. 107169. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107169
9. **Loughran M., Diamond D.** Monitoring of volatile bases in fish sample headspace using an acidochromic dye / *Food Chem.* 2000. Vol. 69. N 1. P. 97 – 103. DOI: 10.1016/S0308-8146(99)00224-1
10. **Kang S., Wang H., Xia L., et al.** Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring / *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 229. 115402. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115402
11. **Gasti T., Dixit S., D'souza O. J., et al.** Smart biodegradable films based on chitosan/methylcellulose containing *Phyllanthus reticulatus* anthocyanin for monitoring the freshness of fish fillet / *Int. J. Biolog. Macromol.* 2021. Vol. 187. P. 451 – 461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.128
12. **Dole T., Koltun S., Baker S. M., et al.** Colorimetric evaluation of mahi-mahi and tuna for biogenic amines / *J. Aquatic Food Prod. Technol.* 2017. Vol. 26. N 7. P. 781 – 789. DOI: 10.1080/10498850.2017.1297879
13. **Bai J., Baker S. M., Goodrich-Schneider R. M., et al.** Development of a rapid colorimetric strip method for determination of volatile bases in mahi-mahi and tuna / *J. Food Sci.* 2021. Vol. 86. N 6. P. 2398 – 2409. DOI: 10.1111/1750-3841.15737
14. **Shogah Z. A. C., Bolshakov D. S., Amelin V. G.** Using Smartphones in Chemical Analysis / *J. Anal. Chem.* 2023. Vol. 78. N 4. P. 403 – 425. DOI: 10.1134/S1061934823030139
15. GOST 10444.15–94. Food products. Methods for determining the number of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms. — Moscow: Standartinform, 2010. — 7 p. [in Russian].