

Predicción del pH en filetes de caballa salazonada usando imágenes hiperespectrales y quimiometría

Prediction of pH in salted mackerel fillets using hyperspectral imaging and chemometrics

Diana Arévalo, Wilson Castro

Facultad de Ingeniería de Industrias Alimentarias y Biotecnología de la Universidad Nacional de Frontera

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue predecir el pH de la caballa salazonada, como indicador de calidad, mediante la tecnología de las imágenes hiperespectrales acopladas a técnicas quimiométricas. Se adquirieron 35 caballas frescas en un mercado local de Sullana, Perú, estas fueron lavadas, evisceradas y fileteadas para obtener dos filetes sin piel por cada ejemplar, los mismos se sometieron a un proceso de salazón por inmersión en salmuera al 28% y se almacenaron en refrigeración por 6 días. Las evaluaciones de pH y adquisición de espectros se realizaron con potenciómetro y sistema de imágenes hiperespectrales NIR, respectivamente en los días 0, 1, 2, 3, y 6. Las imágenes fueron corregidas, luego se extrajeron los perfiles de la muestra por umbralizado y estos fueron pretratados con el filtro Savitzky-Golay, seguidamente, se implementó el modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) con las longitudes de onda completas y optimizadas. Para validar el modelo se aplicaron 30 repeticiones con validación cruzada (K-fold = 5). El mejor rendimiento se obtuvo con PLSR optimizado con 9 variables latentes, logrando un R² superior a 0.85 y un RMSE de 0.904. Por tanto, es viable el uso de HSI NIR con PLSR para monitoreo del pH en pescado salazonado.

Palabras clave: calidad del pescado, conservación por salazón, perfiles espectrales, aprendizaje automático.

ABSTRACT

The objective of this study was to predict the pH of salted mackerel, as a quality indicator, using hyperspectral imaging technology coupled to chemometric techniques. Thirty-five fresh mackerel were acquired in a local market in Sullana, Peru, washed, gutted and filleted to obtain two skinless fillets for each specimen, which were subjected to a salting process by immersion in 28% brine and stored under refrigeration for 6 days. The pH evaluations and spectra acquisition were carried out with potentiometer and NIR hyperspectral imaging system, respectively on days 0, 1, 2, 3, and 6. The images were corrected, then the sample profiles were extracted by thresholding and pretreated with the Savitzky-Golay filter, followed by implementation of the partial least squares regression (PLSR) model with the full and optimized wavelengths. To validate the model, 30 replicates with cross-validation (K-fold = 5) were applied. The best performance was obtained with PLSR optimized with 9 latent variables, achieving an R² greater than 0.85 and an RMSE of 0.904. Therefore, the use of HSI NIR with PLSR for pH monitoring in salted fish is feasible.

Keywords: fish quality, salting preservation, spectral profiles, machine learning.

1. INTRODUCCIÓN

La caballa (*Scomber japonicus peruanus*) constituye uno de los recursos pesqueros más abundantes e importantes del Pacífico (Shengnan et al., 2019). Su carne resalta por el contenido de proteínas y ácidos grasos insaturados (Bae & Lim, 2012), siendo uno de los pescados de mayor consumo en el Perú con una demanda per cápita superior a los 19 Kg anuales (INFOPECA, 2021). Por otro lado, la caballa es un alimento altamente perecedero (Zheng et al., 2020) y uno de los métodos para su conservación es la salazón (Park et al., 2009), asimismo, durante este proceso ocurren cambios que afectan su calidad (Goulas & Kontominas, 2005), y es necesario encontrar técnicas rápidas para el monitoreo in situ.

El pH es un indicador importante en la determinación de la calidad del pescado y se relaciona con el contenido de ácido láctico en el músculo (Nakazawa et al., 2022), el cual se genera a partir del metabolismo anaeróbico del glucógeno. Cuando se produce la hidrólisis de la molécula adenosina trifosfato (ATP, por sus siglas en inglés) el ácido láctico aumenta y el pH disminuye, esta variación en la etapa postmortem afecta directamente la capacidad de retención de agua, textura del músculo, color, solubilidad de proteínas y pérdida por goteo (Watabe et al., 1989). Existen estudios que evidencian que el pH elevado en pescado es determinante en la liberación de proteínas durante el proceso de inmersión en salmuera (Martínez-Alvarez & Gómez-Guillén, 2005).

Tradicionalmente la medición del pH se realiza con un potenciómetro (Chun et al., 2014), este método es preciso, sin embargo, destruye la muestra, requiere uso de reactivos con potencial efecto negativo al ambiente y demanda mucho tiempo. Asimismo, es frecuente el uso de tiras indicadoras de pH a base de papel tornasol, que al entrar en contacto con el alimento reaccionan cambiando de color según la acidez o alcalinidad de la muestra (Choi et al., 2018), dicho método carece de precisión y es invasivo, por lo que, los métodos tradicionales son inapropiados para su aplicación en línea. Por tanto, es de gran interés en la industria alimentaria implementar métodos analíticos efectivos, rápidos, no destructivos y no invasivos para la predicción del pH en pescados.

Las imágenes hiperespectrales (HSI) han demostrado ser una técnica precisa, rápida, no destructiva y no invasiva para monitorear parámetros de calidad en el pescado (Wu et al., 2019). Además, teniendo en cuenta que las variaciones de pH pueden tener efecto en la intensidad de la reflectancia y los perfiles espectrales (Rahman et al., 2022), se realizó este estudio para predecir el nivel de pH como indicador de calidad de los filetes de caballa sometidos al proceso de salazón en salmuera.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras

Se adquirieron 35 ejemplares frescos de caballa (*Scomber japonicus peruanus*) con una longitud promedio de 22 cm en un mercado local en Sullana, Perú. Por cada ejemplar se obtuvieron 2 filetes sin piel, lo que constituyó la unidad muestral.

2.2. Tratamiento de salazón

Los filetes fueron salazonados por inmersión en salmuera al 28%, y se almacenaron en condiciones de refrigeración (4 °C aprox.) durante 6 días, siendo evaluados a los 0,1, 2, 3 y 6 días.

2.3. Medición de pH

El pH se determinó usando un potenciómetro portátil (Hanna HI 98107, Italia), de acuerdo a los descrito por Negara et al., (2021), brevemente; se pesó 10 g de filete el cual se homogeneizó con 90 ml de agua destilada y el pH se midió sumergiendo el potenciómetro en la solución, este procedimiento se realizó por triplicado y se registró el valor promedio con la desviación estándar.

2.4. Adquisición de espectros

Se utilizó un sistema HSI (Resonon Pika NIR-640-505, Estados Unidos) que opera en el rango del infrarrojo cercano (900 nm – 1700 nm) en modo reflectancia y escaneo lineal. El sistema contaba con una fuente de iluminación halógena de alta intensidad regulada por una fuente de luz, una plataforma portamuestra configurada a una velocidad de 9 mm/s y un computador portátil desde donde se controló el proceso de adquisición de imágenes usando el software Spectronon PRO suministrado por el mismo proveedor del sistema.

2.5. Corrección de imágenes

Para tal efecto, se tomó una imagen de referencia oscura (O) y una blanca (B); “ O ” se obtuvo bloqueando el lente de la cámara con su propia cubierta (~0% de reflectancia), mientras que “ B ” se adquirió escaneando una barra de teflón (~99% de reflectancia). La imagen corregida (IC) se obtuvo aplicando la Ecuación 1.

$$IC = \frac{I - O}{B - O} \quad (E 1)$$

Donde; “ I ” corresponde a la imagen original.

2.6. Extracción de perfiles

Se aplicó la técnica de segmentación por umbralizado, la cual permite extraer los píxeles que corresponden a la muestra, eliminando los píxeles del fondo. Esta operación se realizó a los 1332 nm debido al mayor contraste entre la muestra y el fondo.

2.7. Pretratamiento espectral

Los perfiles fueron pretratados para mejorar la relación señal/ruido; primero se aplicó el filtro savitzky-Golay (Ecuación 2) y luego la variable normal estándar (Ecuación 3).

$$Y_j = \frac{\sum_{i=-m}^m C_i Y_{j+i}}{N} \quad \text{Ec (2)}$$

Donde; Y_j es el perfil suavizado; C_i es el coeficiente del i^{th} término del perfil Y ; Y_{j+i} es el perfil original y N es el número de convoluciones.

$$SNV_Y = \frac{Y_\lambda - \bar{Y}}{\sqrt{\frac{\sum_1^n (Y_\lambda - \bar{Y})^2}{n-1}}} \quad \text{Ec (3)}$$

Donde; SNV_Y corresponde a la variable normal estándar por cada longitud de onda, Y_λ son los valores de reflectancia, \bar{Y} corresponde a los espectros medios.

2.8. Modelamiento

Los datos espectrales se correlacionaron con los valores de pH y se modelaron usando regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR, por sus siglas en inglés), con treinta repeticiones y validación cruzada (K-fold = 5). PLSR se implementó con la data completa, luego se optimizó en base a los beta coeficientes. El rendimiento de los modelos completos y optimizados se evaluó en función del coeficiente de determinación (R^2) y la raíz del error cuadrático medio ($RECM$).

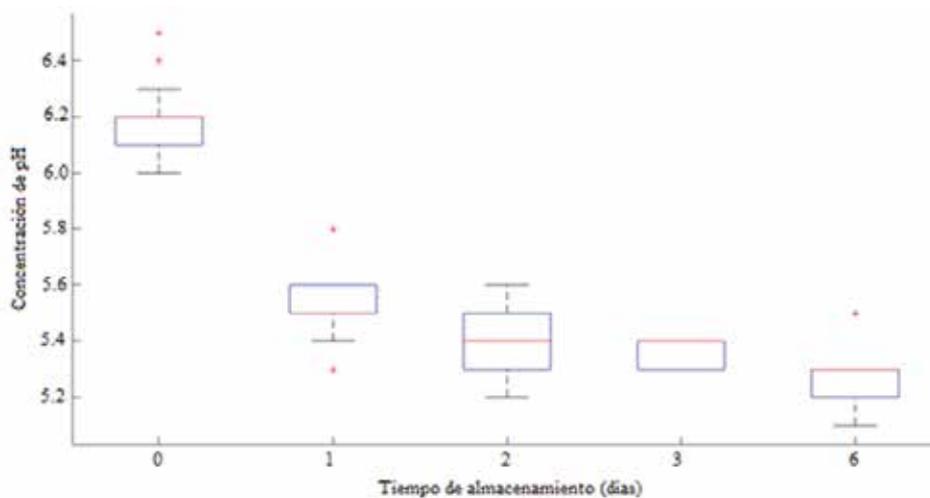
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Concentración de pH

En la Figura 1, se muestra la distribución de pH para los filetes de caballa salazonados y almacenados en refrigeración. El valor más alto de pH se obtuvo en los filetes recientemente salazonados ($\text{pH} = 6.2$), evidenciándose una caída pronunciada al primer día de almacenamiento ($\text{pH} = 5.5$), mientras que, del día 2 al día 6 se aprecian cambios menores en pH, manteniendo la tendencia al descenso, el valor medio más bajo fue registrado en el día 6 ($\text{pH} = 5.3$). El comportamiento del pH es similar al reportado por Aursand et al., (2008).

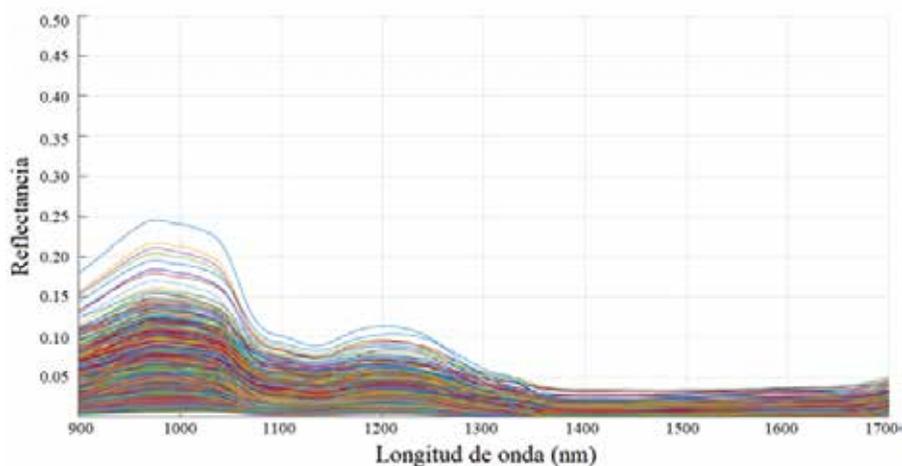
Figura 1

Distribución de pH para los filetes de caballa salazonados y almacenados en refrigeración



3.2. Perfiles espectrales

En la Figura 2, se muestran los espectros HSI-NIR de los filetes de caballa salazonados durante los seis días de almacenamiento en refrigeración. Se las principales variaciones espectrales se observaron alrededor de los 980 nm y 1130 nm relacionado a la vibración de los enlaces O-H por el contenido de agua de los filetes (He et al., 2014). Asimismo, presentó un pico a los 1220 nm, relacionado al segundo sobretono C-H, debido a la presencia de ácidos grasos (Fernández-Cabanás et al., 2011). Las señales posteriores a los 1400 nm no evidenciaron cambios.

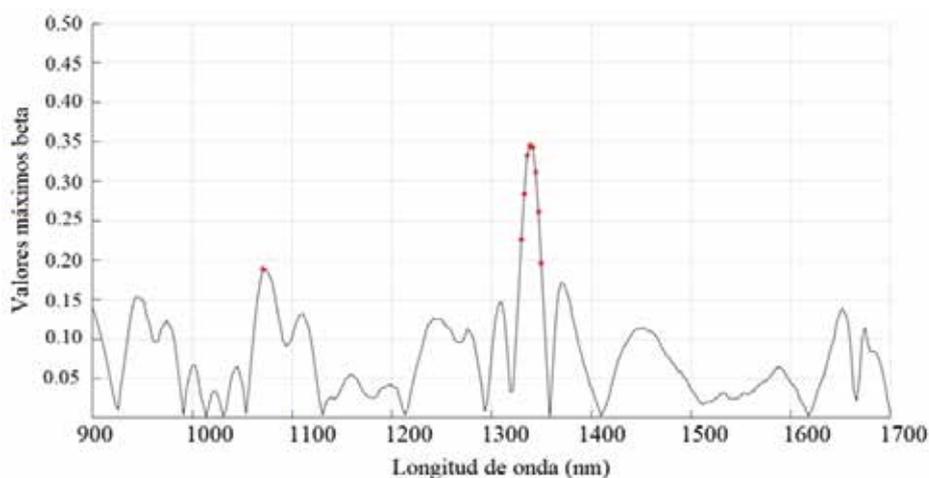


3.3. Variables relevantes

En la Figura 3 se muestran las longitudes de onda más relevantes, seleccionadas en base a los beta coeficientes, se seleccionaron entre 7 y 12 longitudes de onda, en su mayoría ubicadas entre los 1320 nm y 1350 nm, región espectral que se relaciona con el contenido de grasa (Zhu et al., 2014).

Figura 3

Valores máximos de beta coeficientes



3.4. Rendimiento del modelo

En la Tabla 1, se muestran los resultados de predicción del modelo PLSR para el pH de los filetes de caballa salazonados y almacenados en refrigeración durante 6 días, utilizando los espectros completos y óptimos en función a los beta coeficientes. El modelo PLSR simplificado (9 variables), usando los espectros pretratados con SG+SNV, mostró el mejor rendimiento $R^2_v = 0.875$ y $RMSE_v = 0.904$, lo que indica una buena capacidad para predicción de los valores de pH (Ziegel, 2004).

Tabla 1

Métricas de predicción para el nivel de pH de los filetes de caballa salazonados, usando PLSR full y optimizado.

<i>Pre-tratamiento</i>	<i>Variables</i>	R^2_v	$RMSE_v$
SG	282 (full)	0.739	0.730
	7	0.646	0.640
	9	0.714	0.710
	12	0.717	0.710
SG + SNV	282 (full)	0.836	0.912
	7	0.851	0.903
	9	0.875	0.904
	12	0.829	0.936

4- CONCLUSIONES

Los resultados evidencian que es factible aplicar la tecnología de imágenes hiperespectrales en el rango del infrarrojo cercano acopladas al modelo PLSR, para la predicción del pH, como indicador de la calidad de los filetes de caballa salazonados por inmersión en salmuera, con enfoque rápido, no destructivo y no invasivo.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue respaldado por la Universidad Nacional de Frontera (UNF), Perú, a través del proyecto “Predicción de la calidad de filetes de caballa (*Scomber japonicus peruannus*) usando espectroscopia dieléctrica e imágenes hiperespectrales acopladas a herramientas quimiométricas” y el proyecto “Creación del laboratorio de investigación de Inocuidad Alimentaria de la UNF”.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aursand, I. G., Gallart-Jornet, L., Erikson, U., Axelson, D. E., & Rustad, T. (2008). Water Distribution in Brine Salted Cod (*Gadus morhua*) and Salmon (*Salmo salar*): A Low-Field ¹H NMR Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(15), 6252-6260. <https://doi.org/10.1021/jf800369n>.
- Bae, J. H., & Lim, S. Y. (2012). Chemical composition, antiproliferative and antioxidant properties of lipid classes in ordinary and dark muscles from chub mackerel (*Scomber japonicus*). *Food and Chemical Toxicology*, *50*(3), 823-828. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.12.038>.
- Choi, J.-W., Lee, M.-K., Choi, J.-H., Jang, M.-K., Ahn, D.-H., & Nam, T.-J. (2018). Development of a Time-temperature Indicator for Managing the Distribution Temperature of Frozen Mackerel *Scomber japonicus*. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *51*(5), 590-594. <https://doi.org/10.5657/KFAS.2018.0590>.
- Chun, H.-N., Kim, B., & Shin, H.-S. (2014). Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage. *Food Science and Biotechnology*, *23*(5), 1719-1725. <https://doi.org/10.1007/s10068-014-0235-9>.
- Fernández-Cabanás, V. M., Polvillo, O., Rodríguez-Acuña, R., Botella, B., & Horcada, A. (2011). Rapid determination of the fatty acid profile in pork dry-cured sausages by NIR spectroscopy. *Food Chemistry*, *124*(1), 373-378. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.031>.
- Goulas, A. E., & Kontominas, M. G. (2005). Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): Biochemical and sensory attributes. *Food Chemistry*, *93*(3), 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.040>.
- He, H.-J., Wu, D., & Sun, D.-W. (2014). Rapid and non-destructive determination of drip loss and pH distribution in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets using visible and near-infrared (Vis-NIR) hyperspectral imaging. *Food Chemistry*, *156*, 394-401. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.118>.
- INFOPESCA. (2021). *Economía mundial del sector pesquero; enero 2021*. <https://www.infopesca.org/content/econom%C3%ADa-mundial-del-sector-pesquero-%E2%80%93enero-2021>.
- Martínez-Alvarez, O., & Gómez-Guillén, M. C. (2005). The effect of brine composition and pH on the yield and nature of water-soluble proteins extractable from brined muscle of cod (*Gadus morhua*). *Food Chemistry*, *92*(1), 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.04.049>.

- Nakazawa, N., Fuchiyama, Y., Shimamori, S., Shibayama, S., Okumura, K., Maeda, T., & Okazaki, E. (2022). Effects of treatment at a subzero temperature on pH, water retention, and metabolites in spotted mackerel (*Scomber australasicus*) muscle. *LWT*, *154*, 112591. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112591>.
- Negara, B. F. S. P., Lee, M.-J., Tirtawijaya, G., Cho, W.-H., Sohn, J.-H., Kim, J.-S., & Choi, J.-S. (2021). Application of Deep, Vacuum, and Air Frying Methods to Fry Chub Mackerel (*Scomber japonicus*). *Processes*, *9*(7), Art. 7. <https://doi.org/10.3390/pr9071225>.
- Park, J. N., Hwang, K. T., Kim, S. B., & Kim, S. Z. (2009). Partial replacement of NaCl by KCl in salted mackerel (*Scomber japonicus*) fillet products: Effect on sensory acceptance and lipid oxidation. *International Journal of Food Science & Technology*, *44*(8), 1572-1578. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01841.x>.
- Rahman, M. M., Shibata, M., Nakazawa, N., Rithu, M. N. A., Nakauchi, S., Hagiwara, T., Osako, K., & Okazaki, E. (2022). Non-destructive Approach for the Prediction of pH in Frozen Fish Meat Using Fluorescence Fingerprints in Tandem with Chemometrics. *Fishes*, *7*(6), Art. 6. <https://doi.org/10.3390/fishes7060364>.
- Shengnan W., Xinjun C., & Zhu'nan L. (2019). Establishment of forecasting model of the abundance index for chub mackerel (*Scomber japonicus*) in the northwest Pacific Ocean based on GAM. *海洋学报*, *41*(8), 36-42. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-4193.2019.08.004>.
- Watabe, S., Ushio, H., Iwamoto, M., Kamal, M., Ioka, H., & Hashimoto, K. (1989). Rigor-mortis progress of sardine and mackerel in association with ATP degradation and lactate accumulation. *NIPPON SUISAN GAKKASHI*, *55*, 1833-1839. <https://doi.org/10.2331/suisan.55.1833>.
- Wu, L., Pu, H., & Sun, D.-W. (2019). Novel techniques for evaluating freshness quality attributes of fish: A review of recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, *83*, 259-273. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.12.002>.
- Zheng, R., Xu, X., Xing, J., Cheng, H., Zhang, S., Shen, J., & Li, H. (2020). Quality Evaluation and Characterization of Specific Spoilage Organisms of Spanish Mackerel by High-Throughput Sequencing during 0 °C Cold Chain Logistics. *Foods*, *9*(3), Art. 3. <https://doi.org/10.3390/foods9030312>.
- Zhu, F., Peng, J., Gao, J., Zhao, Y., Yu, K., & He, Y. (2014). Determination and visualization of fat contents in salmon fillets based on visible and near-infrared hyperspectral imagery. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, *30*(23), 314-323.
- Ziegel, E. R. (2004). A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. *Technometrics*, *46*(1), 108-110. <https://doi.org/10.1198/004017004000000167>.