

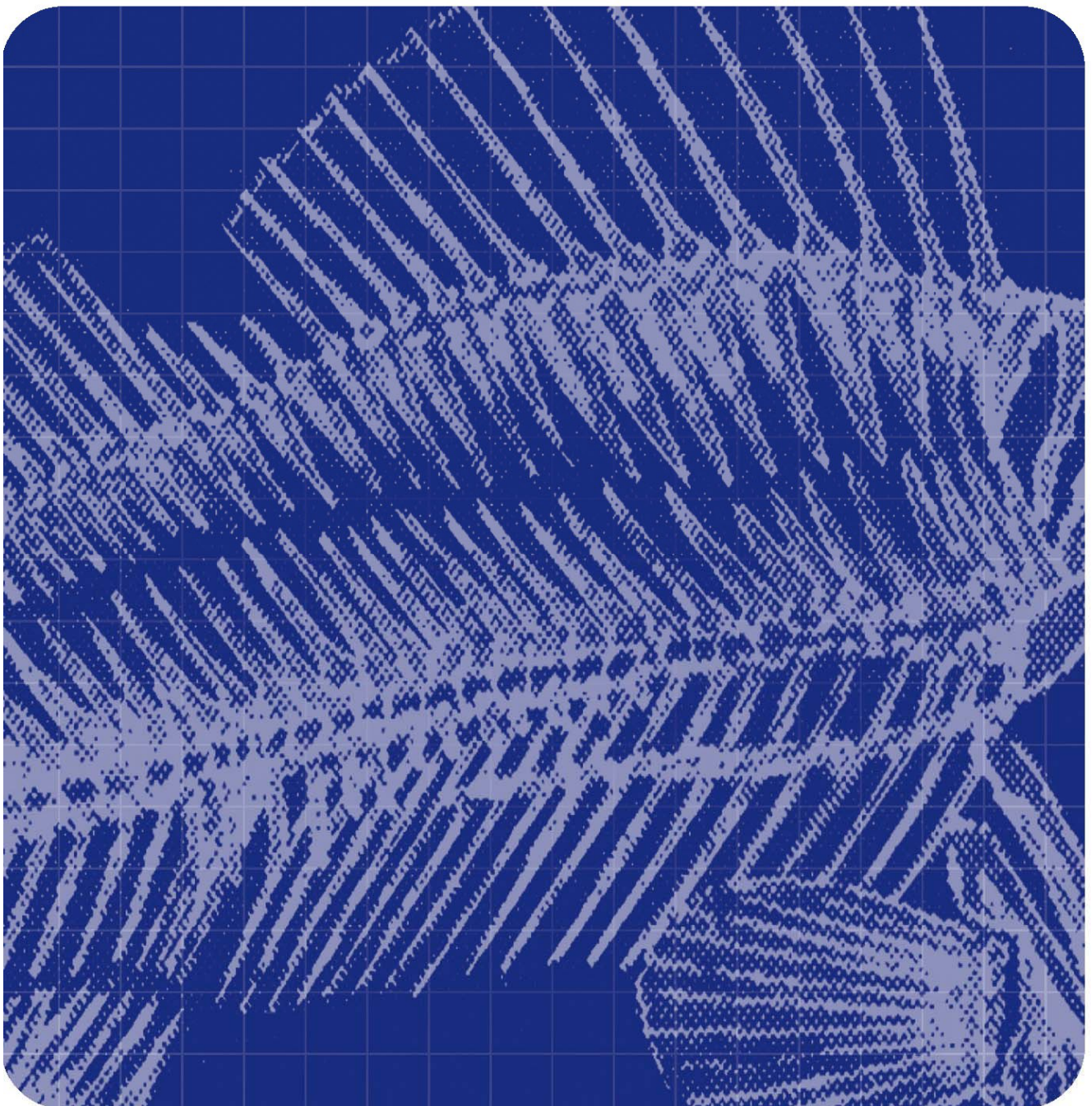


Fiskeriforskning

RAPPORT 9/2004 • Utgitt april 2004

SPEKTEK - Utvikling av spektroskopiske teknikker for hurtig kvalitetsbestemmelse av fersk fisk

Heidi Nilsen og Margrethe Esaiassen





Norut Gruppen er et konsern for anvendt forskning og utvikling og består av morselskap og seks datterselskaper. Konsernet ble etablert i 1992 – fundamentert på daværende FORUTs fire avdelinger og Fiskeriforskning.

Konsernet består i dag av følgende selskaper:

Fiskeriforskning, Tromsø

Norut IT, Tromsø

Norut Samfunnsforskning, Tromsø

Norut Medisin og Helse, Tromsø

Norut Teknologi, Narvik

Norut NIBR Finnmark, Alta

Konsernet har til sammen vel 240 ansatte.



Fiskeriforskning (Norsk institutt for fiskeri- og havbruksforskning AS) utfører forskning og utvikling for fiskeri- og havbruksnæringen.

Gjennom strategisk næringsrettet forskning og utviklingsarbeid, i samarbeid med næringsaktører og det offentlige, skal Fiskeriforskningens arbeid bidra til utvikling av

- etterspurt sjømat
- aktuelle oppdrettsarter
- bioteknologiske produkter
- teknologiske løsninger
- konkurransedyktige foretak

Fiskeriforskning har ca. 170 ansatte fordelt på Tromsø (120) og Bergen (50). Fiskeriforskning har velutstyrte laboratorier og forsøksanlegg i Tromsø og Bergen. Norconserv i Stavanger med 30 ansatte er et datterselskap av Fiskeriforskning.

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9-13

Postboks 6122

N-9291 Tromsø

Telefon: 77 62 90 00

Telefaks: 77 62 91 00

E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:

Kjerreidviken 16

N-5141 Fyllingsdalen

Telefon: 55 50 12 00

Telefaks: 55 50 12 99

E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

RAPPORT

<i>Tilgjengelighet:</i> Åpen	<i>Rapportnr.:</i> 9/2004	<i>ISBN:</i> 82-7251-540-7
<i>Tittel:</i> SPEKTEK - Utvikling av spektroskopiske teknikker for hurtig kvalitetsbestemmelse av fersk fisk	<i>Dato:</i> 14. april 2004	
	<i>Antall sider og bilag:</i> 18	
	<i>Forskningsjef:</i> Even Stenberg	
<i>Forfatter(e):</i> Heidi Nilsen og Margrethe Esaiassen	<i>Prosjektnr.:</i> 3488	
<i>Oppdragsgiver:</i> Norges forskningsråd	<i>Oppdragsgivers ref.:</i> 140721/130	
<i>3 stikkord:</i> synlig/nær infrarød spektroskopi, VIS/NIR, ferskhetsbestemmelse		
<i>Sammendrag: (maks 200 ord)</i> Fiskeindustrien i Norge opplever reduksjon i tilgangen på råstoff samtidig som det stilles høyere krav til kvalitetsprodukter av næringsmidler. Dette medfører økende behov for kunnskap om – og karakterisering av – fiskeråstoffet for best mulig utnyttelse og styring av prosess og produksjon. Per i dag finnes det ingen anvendte instrumentelle metoder for hurtig og objektiv beskrivelse av råstoffet i produksjon. Eksisterende teknologi er til dels tidkrevende og lite egnet til å beskrive råstoffvariasjoner i en tidlig fase av lagring. Arbeid utført ved Fiskeriforskning har vist at nær infrarød / synlig lys spektroskopi er en lovende teknikk som kan utvikles for å dokumentere lagringsendringer i fiskeråstoff både hurtig og ikke-destruktivt. Målet med dette prosjektet er å utvikle slik spektroskopi mot kommersielt anvendbart måleverktøy (on-/at- line) i fiskeindustrien med tanke på ferskhetsbestemmelse både av fileten og hel fisk gjennom å: <ul style="list-style-type: none">• Etablere database som gir oversikt over tidsavhengige spektrale endringer for ulike typer råstoff.• Bestemme bølgelengder / bølgelengdeområder av særlig relevans med tanke på forenkling / kommersialisering av instrumentering, og studere hvilke kjemiske og fysiske parametere som avspeiles i de spektrale endringer. Utvikle teknologi som muliggjør anvendelse av nær infrarød / synlig lys spektroskopi for ferskhetsbestemmelse av hel fisk.		
<i>English summary: (maks 100 ord)</i> Fresh fish is a perishable food; easily reduced in quality due to reckless handling and poor storage. With increasing consumer awareness of quality attributes and preferences, it is important to objectively document the freshness state of fish. By performing storage experiments of fresh cod it was evaluated how visible/near-infrared (VIS/NIR) spectroscopy can be used to determine fish freshness. The VIS/NIR spectra from cod correlate with storage time and the visible part of the spectrum contributes the most to modelling storage time. It is also found correlation between spectral recordings and the sensory score (QIM) of cod. The spectroscopic technique can be applied both on fish fillets and on whole fish.		

INNHold

1	INNLEDNING.....	1
2	PERSONELL.....	3
3	MÅL.....	3
4	GJENNOMFØRING OG RESULTATER.....	4
	4.1 Prinsipp for VIS/NIR spektroskopi.....	4
	4.2 Råstoffdatabase.....	5
	4.3 Spektrale områder med relevans for ferskhetsbestemmelse.....	7
	4.4 Ferskhetsbestemmelse av hel fisk.....	8
	4.5 Fangstmetode og råstoffkvalitet.....	10
5	POPULÆRVITENSKAPELIG SAMMENDRAG AV PROSJEKTET.....	12
6	SAMLET VURDERING AV PROSJEKTET.....	13
7	FORMIDLING OG PUBLISERING.....	14
	7.1 Vitenskapelige utgivelser og annen publisering.....	14
	7.2 Annen forskningsformidling.....	15
8	REFERANSELISTE.....	16

1 INNLEDNING

I ei tid hvor både små og store aktører i norsk fiskeindustri sliter for å nå økonomisk overskudd, er det stadig flere som ser nødvendigheten av å fokusere på de fortrinn norsk fiskeindustri har framfor produksjon hos konkurrenter i lavkostland. I denne sammenheng har det vært økende fokus på omsetning og produksjon av **fersk** fisk: utnytte tilgangen på råstoff av ypperste kvalitet bedre.

Ferskhetsgrad er imidlertid en sentral kvalitetsparameter til all fisk og alle fiskeprodukter. Uansett type produksjon, vil råstoffets ferskhetsgrad være avgjørende både for anvendelsesmulighetene, utbyttet og kvaliteten til sluttproduktet. Dersom en ønsker å fokusere på ferskhetsgrad som et kvalitetsfortrinn, er det behov for måleverktøy både i forbindelse med kontroll og styring av produksjonen.

Behovet for et analyseverktøy som sier noe om ferskhetsgraden kan således dokumenteres fra en rekke hold. For ferskfiskomsetning er det behov for å fastslå kvalitet og restholdbarhet, og for foredlingsindustrien er det behov for å kvalitetsbestemme råstoffet slik at det kan styres til beste anvendelse med optimale prosessbetingelser. Per i dag finnes det ingen objektiv instrumentell målemetode for ferskhetsbestemmelse med kommersiell utbredelse. Det benyttes både kjemiske (TVN) og mikrobiologiske metoder (TVC) for å fastslå kvalitetsforringelse. Problemet med disse metodene er imidlertid at de både er tidkrevende, og påviser tilstand først når produktet er uegnet for konsum. Sensorisk analyse er den metoden som i dag gir en mest dekkende beskrivelse av ferskhetsgrad og forringelse av ferskhetsgrad. Ved bruk av verktøy som Kvalitetsindeksmetoden, QIM (Luten og Martinsdóttir, 1997; Martinsdóttir, *et al.*, 2003) er det mulig både å bestemme ferskhetsgrad og predikere restholdbarhet. Sensorisk analyse krever imidlertid opplæring og trening av dommere, og dette i tillegg til tidsaspektet ved analysen, gjør at metoden kan virke upraktisk i kommersiell sammenheng.

Nær InfraRød (NIR) spektroskopi er en optisk teknikk som i løpet av de siste tretti år har vist seg egnet til analyse innen flere områder knyttet til næringsmidler (Pasquini, 2003). I løpet av det siste tiåret har metoden vært utprøvd til en rekke ulike analyser knyttet til kvalitetsparametere på fisk. Det er vist at NIR spektroskopi kan brukes for å måle fett-, vann-, og proteininnhold i ulike fiskearter (Downey, 1996; Wold *et al.*, 1996; Nortvedt *et al.*, 1998), og NIR spektroskopi er brukt for å måle frie fettsyrer i makrell (Zang & Lee, 1997). Isaksson *et al.* (2001) har vist at det er mulig å vurdere tekstur ved bruk av NIR, og metoden har også vært benyttet for å bestemme vannbindingsevne (Bechmann & Jørgensen, 1998). Det er også funnet forskjeller i NIR-spektra som kan brukes til klassifisering av fersk og tint fisk (Bøknæs *et al.*, 2002), og i 2002 ble det rapportert at denne type spektroskopiske målinger kan korreleres med sensorisk evaluering av kokt fisk (Warm *et al.*, 2002).

Fiskeriforskning har i de seinere år vært med på å videreutvikle anvendelsesområdet av NIR og synlig lys (VIS) spektroskopi for kvalitetsbestemmelse av fisk (Wold *et al.*, 1996; Sigernes *et al.*, 1997), etter hvert med hovedfokus på ferskhetsbestemmelse (Nilsen *et al.*, 2002). I prosjekt 115120/112, "Kvalitetsbestemmelse av fersk fisk ved bruk av NIR, mikrostruktur og biokjemiske parametere" ble det vist at målinger med NIR spektroskopi gir informasjon om kvalitetsforandring i fersk fisk fra slaktetidspunkt til fisken er uegnet for konsum.

Teknologien har et stort potensiale fordi den er både hurtig og ikke-destruktiv. Den kan derfor tenkes benyttet både *on-line* og *at-line* for råstoffvurderinger. I tillegg gir en spektermåling informasjon om flere parametere samtidig. Dette er verdifullt sett i sammenheng med at forringelse av ferskfisk kvalitet er en prosess sammensatt av både kjemiske-, biokjemiske-, og fysiske parametre.

I SPEKTEK prosjektet er VIS/NIR teknologien undersøkt med tanke på anvendelsesområde og gyldighet. I det følgende er arbeid og resultater beskrevet i henhold til mål og delmål angitt i prosjektplanen.

2 PERSONELL

Prosjektledelse: Heidi Nilsen, dr. ing.
Margrethe Esaiassen, dr. scient.

Medarbeidere: Sjúrdur Joensen, fiskerikandidat
Mats Carlehög, ingeniør
Karsten Heia, dr. scient.
Fred Sigernes, dr. scient.
Taran Skjerdal, dr. ing.
Agnar Sivertsen, siv. ing.
Bjørn Gundersen, ingeniør
Guro Eilertsen, laborant
Reidun Dahl, ingeniør

3 MÅL

Hovedmålet med prosjektet har vært å utvikle nær infrarødt / synlig lys spektroskopi som metode til hurtig kvalitetsbestemmelse av ulikt fiskeråstoff. Erfaringene fra dette prosjektet kan bidra til å utvikle spektroskopi til kommersielt anvendbart måleverktøy for ferskhetsbestemmelse både av filet og hel fisk. Prosjektet hadde følgende delmål:

- Etablere database som gir oversikt over tidsavhengige spektrale endringer for flere ulike typer råstoff.
- Bestemme bølgelengder / bølgelengdeområder av særlig relevans med tanke på forenkling / kommersialisering av instrumentering, og studere hvilke kjemiske og fysiske parametre som avspeiles i de spektrale endringer som er observert ved lagring av torsk og laks.
- Utvikle teknologi som muliggjør anvendelse av nær infrarød / synlig lys spektroskopi for ferskhetsbestemmelse av **hel** fisk.

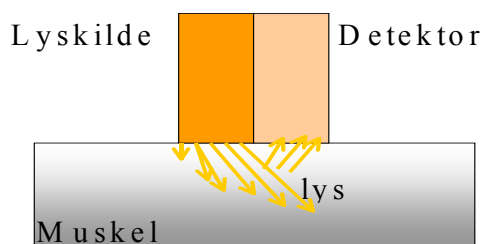
4 GJENNOMFØRING OG RESULTATER

4.1 Prinsipp for VIS/NIR spektroskopi

NIR spektroskopi, spesielt transmisjonsmålinger, har i løpet av de siste 10-15 år fått fotfeste som kvantitativ analysemetode for næringsmidler. Metoden har vist seg å være spesielt godt egnet til å bestemme mengden av protein, vann, fett og karbohydrat. Når et materiale blir utsatt for lys, vil en del av lyset bli absorbert. I NIR-området (700-2500nm) er det i hovedsak C-H, O-H, N-H og C=O bindinger som vekselvirker med lyset, og man kan derfor finne absorpsjonstopper for bl.a. fett, vann, protein og karbohydrat. Metoden er imidlertid en indirekte metode som må kalibreres mot etablerte referansemeterer (for eksempel kvalitetsindeks som mål på ferskhet). Etersom absorpsjonen av én enkelt bølgelengde alene ikke kan forklare variasjonen i kjemisk sammensetning, benyttes multivariat dataanalyse for å finne eventuell korrelasjon mellom absorpsjonsspektra og den kvantitative sammensetningen av prøvematerialet. Dersom det er korrelasjon mellom den spektrale målingen og referansemeteren(e), kan korrelasjonen beskrives ved en matematisk modell. Ved framtidige målinger er det da mulig å bruke spektroskopiske målinger og modellen for å predikere den gjeldende parameteren (for eksempel ferskhet).

Årsaken til at NIR teknologien har vunnet innpass som analyseverktøy, er at den optiske målingen er hurtig og enkel å gjennomføre sammenlignet med de etablerte (fysikalske, kjemiske og mikrobiologiske) målemetodene. I tillegg gir en NIR-måling på biologisk materiale samtidig informasjon om flere parametere fordi man registrerer et helt spekter og ikke bare absorpsjon ved en bølgelengde. NIR spektroskopi er per definisjon avgrenset til bølgelengdeområdet 700 nm til 2500 nm. Instrumentet som er benyttet i dette arbeidet (*NIRSystem 6500*) dekker imidlertid også området for synlig lys (VIS; 400nm til 700nm). Med tanke på videre utvikling av mer rimelig instrumentering, har det derfor vært av stor interesse å undersøke om absorpsjon i dette bølgelengdeområdet inneholder informasjon som kan benyttes i ferskhetsbestemmelser.

En metode som skal benyttes til ferskhetsbestemmelser i industrien bør, i tillegg til å være hurtig, også være ikke-destruktiv. Det er derfor valgt å benytte **transfleksjonsmålinger**, hvor en probe som inneholder både lyskilde og sensor kan plasseres direkte på prøven uten at denne verken skades eller krever noen form for opparbeiding. Ved bruk av transfleksjonsproben til *NIRSystem 6500* dekkes bølgelengdeområdet fra 400 nm til 1100 nm. Prinsippet for transfleksjonsmålinger er vist i Figur 1. Lyset som sendes inn i fiskemuskelen spres i alle retninger i vevet, og en del spres også tilbake til overflaten av muskelen. Intensiteten til det reflekterte lyset ved de ulike bølgelengdene detekteres.



Figur 1. Prinsipp for NIR transfleksjonsmålinger. Lyskilde og sensor er plassert på samme side av prøven. Lyset som sendes inn i fisken spres inn i vevet, og en del spres også tilbake til overflaten hvor det detekteres.

4.2 Råstoffdatabase

Det er vel dokumentert at hastigheten for dannelse/nedbryting av kjente ferskhetsindikatorer som for eksempel TMA og nukleotider er influert av faktorer som sesong, lokalitet, fangstmetode og håndtering (Love, 1988; Proctor *et al.*, 1992; Botta, 1995; Hattula *et al.*, 1995). Videre vil også pH og vanninnhold i fisken variere både som funksjon av årstid og fiskens størrelse (Huss, 1983). Ettersom endringer i NIR-spektra i utgangspunktet avspeiler endringer i materialets kjemiske sammensetning, er det derfor sannsynlig at slike sesong- og fangstrelaterte variasjoner i kjemiske parametre har innvirkning på dette optiske fingeravtrykket.

Metodeutvikling basert på VIS/NIR spektroskopi bygger på matematisk modellering av sammenhenger mellom spektra og en eller flere gitte referansemetoder. Dette er en empirisk metode, og resultatene har gyldighet for den type råstoff som er brukt som grunnlag for modelleringen. Det er derfor viktig å avklare om en modell som er utviklet for et råstoff i en gitt årstid også er anvendelig på råstoff på en annen tid av året, samt om en modell som er utviklet for råstoff som er fanget med et gitt redskap også er gyldig dersom det er benyttet et annet fangstredskap. For å evaluere metoden var det nødvendig å opparbeide et større datamateriale, gjennomføre lagringsforsøk med spektroskopiske målinger og referansemålinger på supplerende råstoffklasser.

Hoveddelen av data er samlet innen SPEKTEK prosjektet, men også supplert med resultater fra det Forskningsrådsfinansierte prosjektet "Kvalitetsbestemmelse av fersk fisk ved bruk av NIR, mikrostruktur og biokjemiske parametre", og "MUSTEC-prosjektet" finansiert av EU. Råstoffdatabasen inneholder nå følgende datasett:

Tabell 1. Oversikt over datasett benyttet i vurdering av VIS/NIR spektroskopi som instrumentell målemetode for ferskhetsbestemmelse.

art	fangstmetode	sesong	lagring	antall fisk
torsk	line	høst	islagring	50 +40
torsk	line	høst	slurry is	40
torsk	line	vår	islagring	45
torsk	garn	vår	islagring	50 +45
torsk	garn	vår	kjølerom, 2-4°C	50
torsk	teinefanget	høst	islagring	50
torsk	teinefanget	vår	islagring	50
torsk	"merdstått"	høst	islagring	50
laks	merd	vår	islagring	15

I alle forsøksseriene er lagringstid og VIS/NIR spektra registrert, og QIM er brukt i alle datasett unntatt lakseforsøket og ett av teinefangstforsøkene. For ulike datasett er det i tillegg gjort en rekke andre kvalitetsmålinger:

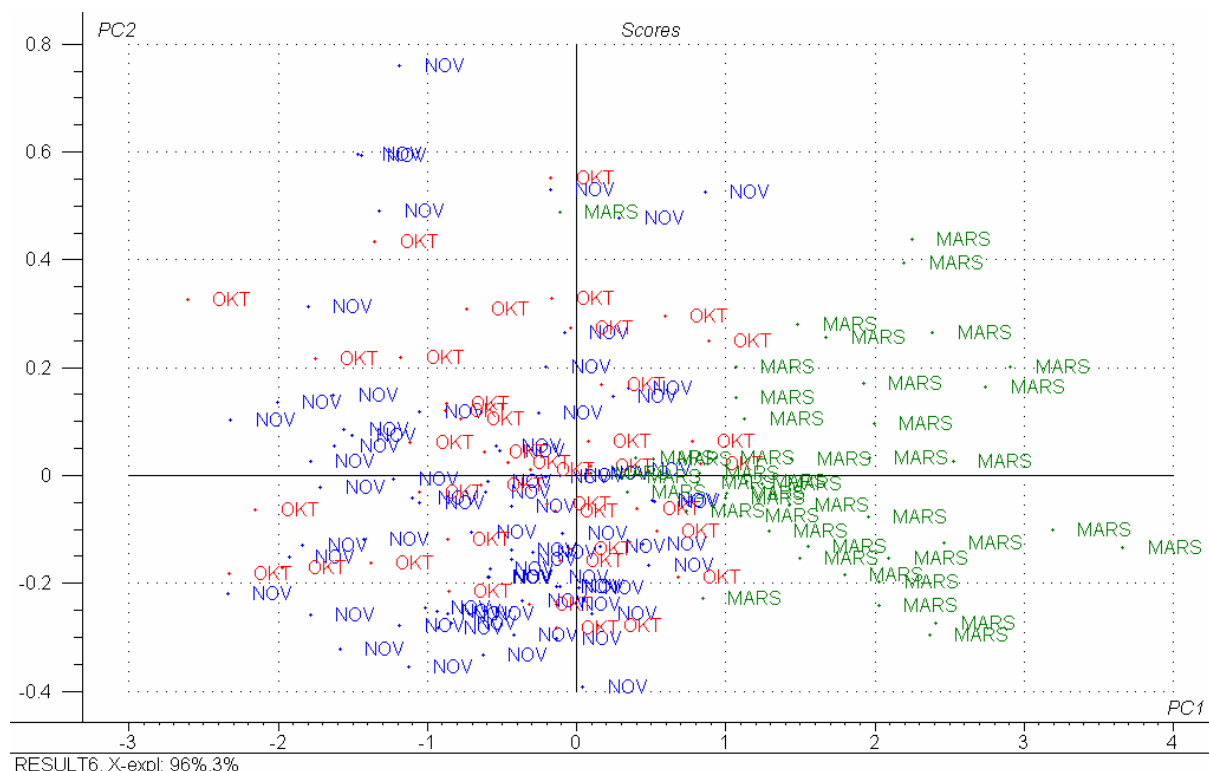
Kjemisk: vann, protein, pH, tørrstoff, DMA, TMA, TMAO og TVN.

Mikrobiologi: totalkim, *Photobacterium phosphoreum* og sulfidproduserende bakterier.

Sensorisk: kvalitetsindeksmetoden (QIM).

Fysisk: lengde, vekt, Freshmeter, farge og tekstur.

Kvaliteten på torskemuskelen endres som funksjon av årstid, og det var viktig å analysere effekten av sesongvariasjon. Figur 2 viser et scoreplot fra Principal Component Analysis (PCA) av et datasett som inneholder spektra målt på torsk i vinter- og vårsesongen. Det kommer her tydelig fram at VIS/NIR målingene identifiserer en forskjell i spektra som funksjon av sesong. Videre analyse av målingene viste at vi fikk bedre prediksjon av ferskhet fra VIS/NIR data dersom modellene ble bygget på respektive sesong enn om det ble laget en enkeltstående modell basert på alle måledata. Solberg (1992) har tidligere vist resultater vedrørende sesongavhengighet relatert til arbeid med metodeutvikling for bestemmelse av protein- og vanninnhold.



Figur 2. Resultat av PCA analyse av VIS/NIR spektra. Score plot av spekterdata fra torsk fanget i vår- og høstsesongen, her vist for prinsippkomponent en og to. De ulike målingene er merket med fangstmåned.

Valg av fangstredskap, garn eller line, viste seg å ha liten innvirkning på måleresultat og modellering. Selv om de brukte fangstredskap selekterer ulikt råstoff med hensyn til kondisjonsfaktor (Esaiassen et al, 2004; Huse *et al.*, 2000), er det mulig å lage en god modell for ferskfiskprediksjon basert på råstoff fra både garn- og linefangst. Resultat og diskusjon om dette er nærmere beskrevet i Nilsen & Esaiassen (2004).

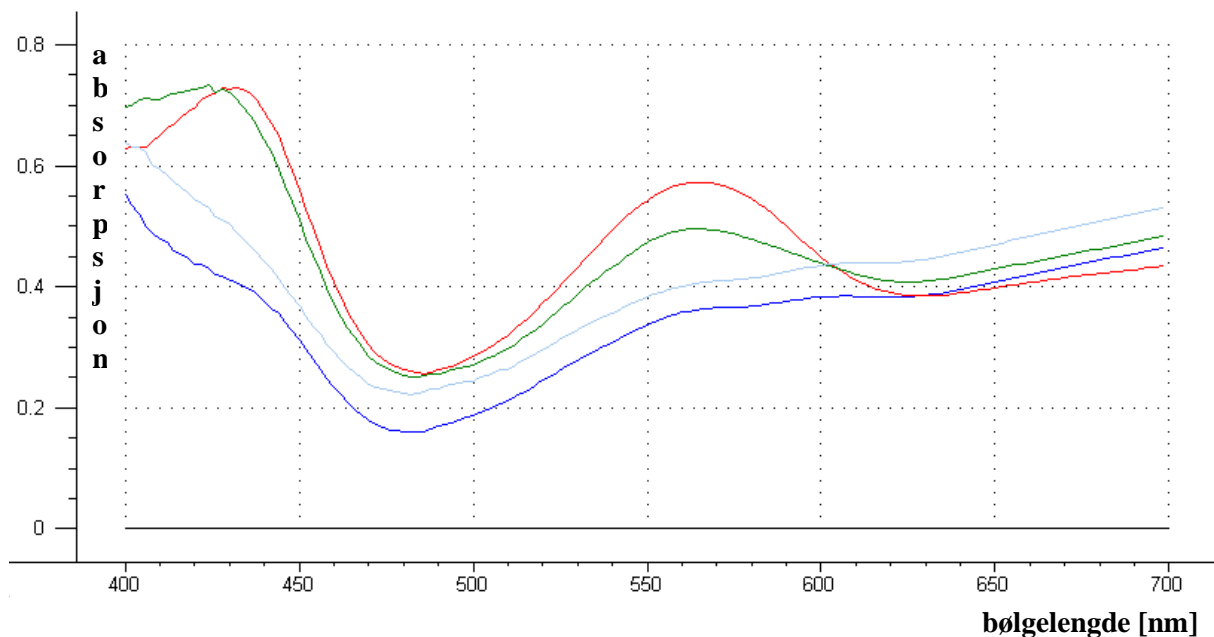
Et annet viktig resultat som er framkommet i dette prosjektet, er at VIS/NIR målinger kan benyttes til å predikere sensorisk kvalitet som beskrevet ved QIM (kvalitetsindeksmetoden). Sensorisk bedømmelse av kvalitet er vesentlig mer beskrivende og informativ enn å anslå kvalitet ut fra angitt lagringstid. Den påviste korrelasjonen mellom VIS/NIR spektroskopi og QIM øker derfor relevansen for VIS/NIR spektroskopi for ferskhetsbestemmelse (Nilsen & Esaiassen, 2004).

Det totale datasettet gir et godt grunnlag for å vurdere potensialet for VIS/NIR spektroskopi som instrumentell målemetode for ferskhetsbestemmelse. I tillegg har det vært mulig å vurdere sammenhenger med hensyn til sesong, fangstmetode, lagringsmedium og informasjonen i ulike typer kvalitetsmålinger. Med bakgrunn i databasen fra SPEKTEK prosjektet; kan følgende hovedkonklusjoner trekkes:

- VIS/NIR spektroskopi korrelerer med lagringstid i is.
- VIS/NIR spektroskopi korrelerer med kvalitetsbedømmelse utført med QIM.
- Det er mulig å lage gode modeller basert på VIS/NIR spektroskopi uavhengig av fangstmetode.
- Det bør utvikles ulike modeller for ferskhetsbestemmelse av torsk fra ulike sesonger.
- Modellene for ferskhetsbestemmelse må utvikles på bakgrunn av spesifikk lagringsmetode/medium.
- VIS/NIR spektroskopi kan utvikles til en kommersiell metode for ferskhetsbestemmelse. Metoden må utvikles/kalibreres for ulike fiskearter. Dette skyldes at ulike arter forringes på ulike måter avhengig av kjemisk sammensetning og artsspesifikk bakterieflora.

4.3 Spektrale områder med relevans for ferskhetsbestemmelse

Allerede i en tidlig fase av dette arbeidet viste det seg at prediksjon av ferskhet for torsk og laks gir best resultat dersom en avgrensner bølgelengdeområdet som benyttes i analysen. For torsk er det synlige bølgelengdeområdet (400 – 700 nm) mest egnet for ferskhetsbestemmelse, mens for laks gir det nær infrarøde området (700 – 1100 nm) mest informasjon om ferskhet (Nilsen *et al.*, 2002). Denne type avgrensning av bølgelengdeområdet er nyttig med hensyn til forenkling av optisk utstyr for kommersialisering av instrumentering. Årsaken til at det er ulike bølgelengdeområder som avspeiler kvalitetsforringelse for torsk og laks skyldes trolig i hovedsak at det er henholdsvis en mager og en fet art. Kvalitetsforringelse av fet fisk vil forløpe på en annen måte enn for mager fisk, og dette forløpet registreres ved bruk av VIS/NIR spektroskopi.



Figur 3. Fire spektra av synlig lys fra fersk torsk. De to øvre spektra er fra filet med bloduttredelse, mens de to nedre spektra er fra filet uten blodflekker i fileten.

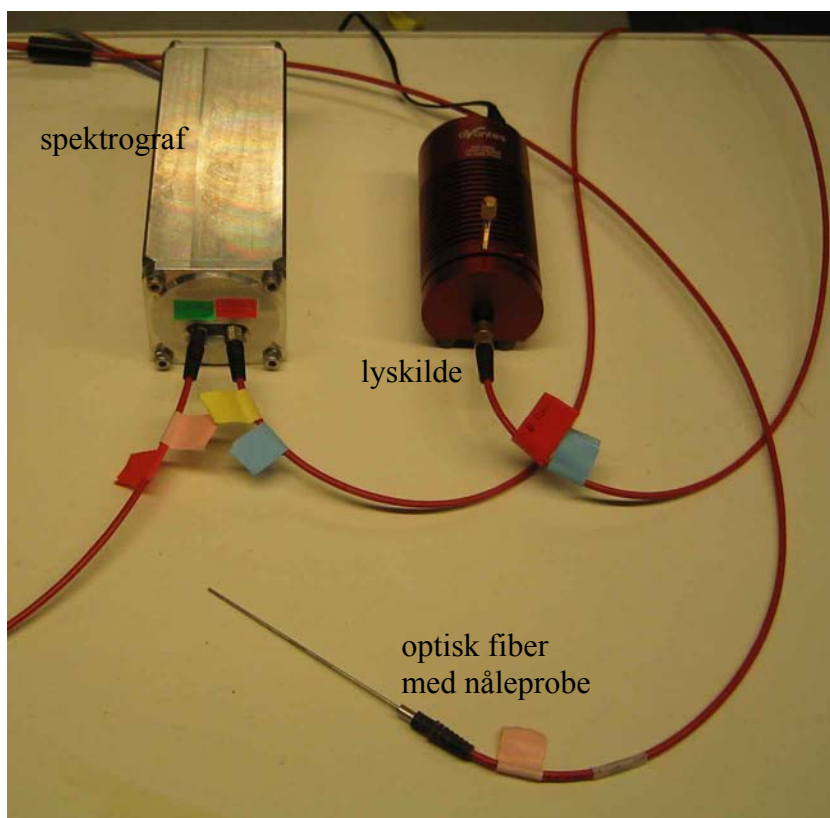
En annen problemstilling som er tatt opp i dette prosjektet, er at filetene kan ha varierende grad av rødfarge på grunn av bloduttredelser. Blodflekker i muskelen forårsaker spektrale toppe i bølglengdeområdet 400 til 450 nm og 525 til 630 nm, se Figur 3. Modellering av datasett med prøver som vist i Figur 3, ga dårligere korrelasjon mellom spektra og referansem metode enn modellering uten disse prøvene. I kommersielt råstoff vil det imidlertid alltid være eksemplarer med blod i muskelen. Dersom VIS/NIR metoden skal fungere i praktisk bruk, må det være mulig å inkludere fisk med blodflekker også. Det ble derfor utført analyse av data hvor den delen av spekteret som påvirkes av blod (400 til 450 nm og 525 til 630 nm) ble utelatt. Analysen av dette datasettet ga god sammenheng mellom spektra og QIM-score, med korrelasjon på 0,93 og en feilverdi på 3 poeng (Nilsen & Esaiassen, 2004). Dette resultatet må ansees som tilfredsstillende for kommersiell bruk av metoden.

4.4 Ferskhetsbestemmelse av hel fisk

Resultatene som er presentert så langt har vært basert på transfleksjonsmålinger fra filet. Måling på filet er et relevant bruksområde for metoden, men det var også ønskelig å undersøke om det er mulig å bruke VIS/NIR spektroskopi for å ferskhetsbestemme **hel** fisk. Det er tidligere vist at bruk av transfleksjonsproben på hel fisk – plassert på skinnen – ikke gir tilsvarende god sammenheng mellom spektral informasjon og kvalitet (Nilsen *et al.*, 2002; Nilsen, 1996) som transfleksjonsmålinger. Kraftig lysabsorpsjon og stor variasjon i farge på fiskeskinn, i tillegg til fiskeskjell, gjør at det er vanskelig å lage gode prediksjonsmodeller med transfleksjonsspektra på hel fisk.

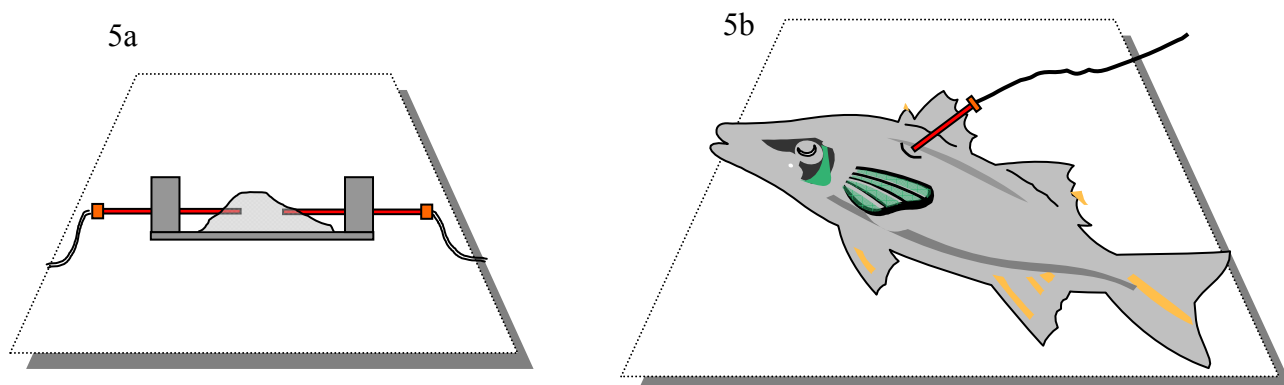
Som en delaktivitet i prosjektet ble det undersøkt om det ved bruk av nåleteknologi (kanyle med optisk fiber) var mulig å måle ferskhet på hel fisk. Til dette formål ble det anskaffet fiberoptiske prober og en spektrograf med fiberinngang. Fiberprobene består av en bunt med syv fibre og måleenden er omsluttet av en stålkanyle med diameter på 1,5 mm. I dette måleoppsettet benyttes også en Xenon-lampe med fiberutgang. Bølglengdeområdet for

målesystemet 580 – 1100 nm. Figur 4 viser et foto av instrumenteringen for måling på hel fisk.



Figur 4. Instrumentering for måling på hel fisk.

Det ble gjennomført både transmisjonsmåling og transfleksjonsmåling i fiskemuskelene som skissert i Figur 5. Transmisjonsmålingene ble utført på fileten for å unngå å måle gjennom bein, mens transfleksjonsmålingene ble utført ved å stikke fibre inn i tykkfiskene fra ryggsiden av fisken.



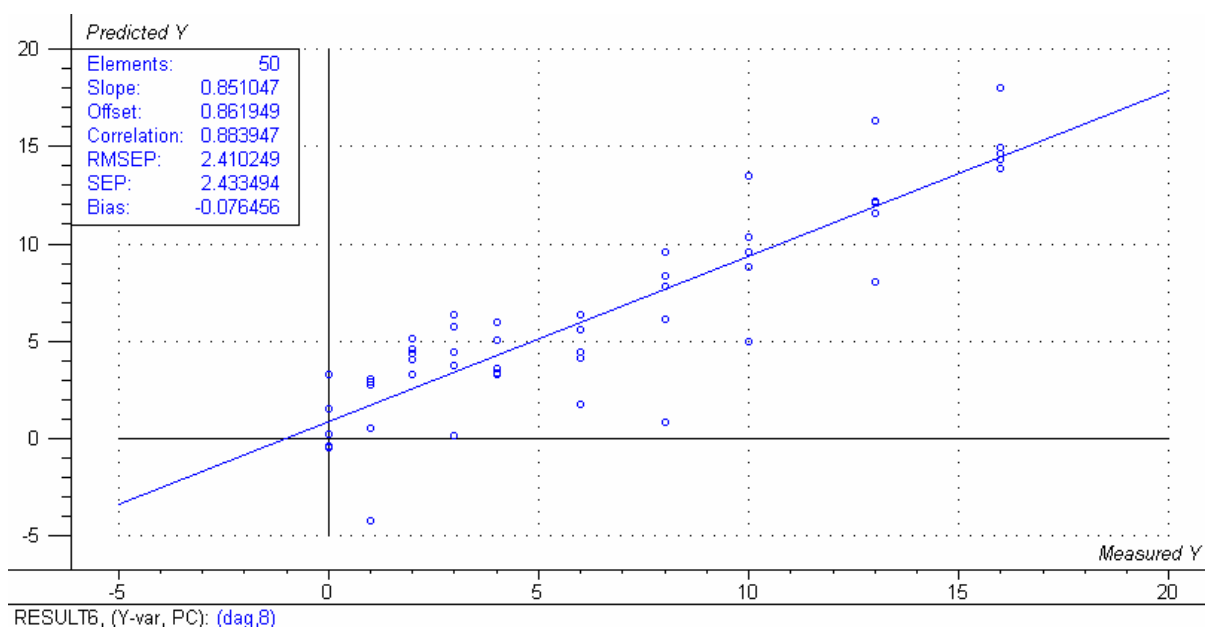
Figur 5a og 5b. Måleoppsett for bruk av nålprober.

5a: transmisjonsmåling. Disse målingene ble utført på fileten for å unngå innvirkning av bein.

5b: transfleksjonsmåling på hel fisk. Nålproben ble stukket inn i tykkfiskene fra ryggsiden.

Det som ble ansett som det største problemet med å utføre målinger med nåleprober, var at denne typen sensor registrerer lysabsorpsjon fra et lite avgrenset område av fiskemuskel. Sammenlignet med transfleksjonsmålinger med *NIRS6500* instrumentet, er det et mye mindre volum av fisken som blir belyst. Det var derfor viktig å undersøke om spektra registrert med fiberprober inneholder tilstrekkelig informasjon til å predikere ferskhet.

Det ble gjennomført et lagringsforsøk med 50 torsk hvor fiberprobe teknologien ble testet ut. I tillegg ble transfleksjon med *NIRS6500* registrert, og QIM og lagringstid ble brukt som referansemeter. Analysen av data fra dette forsøket gir lovende resultater. Som for måling med *NIRS6500* oppnås best modeller dersom det synlige bølglengdeområdet anvendes for å predikere ferskhet. I Figur 6 er det vist et eksempel på sammenhengen mellom registrert lagringstid og lagringstid predikert fra nålemålinger. Korrelasjonen i dette tilfellet er 0,88 med en feilverdi på 2,4. Modellering basert på spekterdata fra *NIRS6500* gir bedre modeller. Resultatene fra nåleproben bør imidlertid vurderes på bakgrunn av at det er et vesentlig mindre volum som gjennomlyses (enn ved måling med *NIRS6500*), og at spektrografen for fiberprobene ikke registrerer bølglengdeområdet fra 400 til 590 nm. Kommersialisering av denne metoden må baseres på et større datasett og forbedring av instrumenteringen.



Figur 6. Multivariat analyse av spekterdata; her vist ved korrelasjon mellom predikert lagringstid (y-aksen) mot registrert lagringstid (x-aksen). Målingene er utført som skissert i Figur 5b.

4.5 Fangstmetode og råstoffkvalitet

Som nevnt i kapittel 4.2 inneholder databasen som er bygget opp i løpet av dette prosjektet informasjon og måling fra en lang rekke parametere. Målingene er i første rekke analysert med tanke på ferskhet og utvikling av VIS/NIR spektroskopi som verktøy, men det har også vært naturlig å se på andre kvalitetssammenhenger i råstoff og råstoffbehandling. I ei tid hvor industrien søker konkurransefortrinn er det viktig å se på hvilke muligheter en har for å øke verdien på råstoff og produkter.

Det har lenge vært kjent at fangstmetode påvirker råstoffkvalitet og holdbarhet. Det er imidlertid ikke enighet om hvordan kvaliteten påvirkes av fangstmetoden. I en studie av Botta *et al.* (1987) ble det konkludert med at fisk tatt på line har bedre kvalitet med hensyn til

misfarging og skader enn fisk tatt med garn. Det har også vært vist at ulike fangstredskaper selekterer fisk med ulik kondisjonsfaktor (Huse, Løkkeborg & Soldal, 2000).

Gjennom datainnsamling i SPEKTEK prosjektet har vi hatt muligheten til å studere sammenhenger mellom fangstmetode, kondisjonsfaktor og kvalitet. Ved sammenligning av garn- og linefangst fant vi at for like driftsbetingelser (med hensyn til driftstid og behandling), så er det kun pH som signifikant påvirkes av fangstmetoden. For de andre målte kvalitetsparametrene; sensorisk evaluering, Freshmeter målinger, vanninnhold, total kim (TVC), TMAO og total flyktig nitrogen (TVN) ble det ikke påvist signifikante forskjeller mellom garn- og linefangst. Dette arbeidet rokker ved den alminnelige oppfatningen om at fisk fra garnfangst er av dårligere kvalitet enn linefangst. Resultatene er interessante med hensyn til hvordan råstoffet kvalitetssorteres for videre produksjon. Disse resultatene er nærmere beskrevet i Esaiassen *et al.*, 2004.

5 POPULÆRVITENSKAPELIG SAMMENDRAG AV PROSJEKTET

Fiskeriforskning har de seinere år arbeidet med å utvikle en ny ikke-destruktiv og rask metode for å fastslå ferskhetsgraden på fisk. Metoden baserer seg på bruk av synlig (VIS) og nær infrarødt (NIR) lys, og resultatene er lovende.

Fiskeråstoff vil endre karakter under lagring. Dette gjelder både kjemiske og mikrobiologiske komponenter. Etter noen dagers lagring er det mulig å anslå ferskhetsgrad ved å måle endring i slike enkeltkomponenter direkte, men metodene er ikke egnet til å skille råstoff i løpet av den første lagringsuken. Fiskeriforsknings resultater med spektroskopi viser derimot at lagringstiden kan bestemmes med god sikkerhet helt fra første dag. Teknikken er basert på at fiskemuskel vil absorbere og reflektere lys på forskjellig måte utover i lagringsforløpet. Ved å gjennomføre spektroskopiske målinger av råstoff med kjente karakteristikk, som for eksempel sesong og lagringstid, kan det utvikles modeller som igjen benyttes for å anslå lagringstiden for en ukjent prøve. Når man først har modellene, kan en fisk ferskhetsbestemmes i løpet av sekunder. Usikkerheten i målingene ligger på om lag et døgn. Dette er et stort framskritt sammenlignet med kjemiske og mikrobiologiske målinger.

Forskning så langt viser at VIS/NIR spektroskopi kan brukes for å anslå lagringstid i is og sensorisk kvalitet av fersk fisk. Målemetoden må utvikles spesifikt for art, sesong og lagringsmedium. Det er også påvist at ulike bølgelengdeområder gir informasjon om kvalitetsforringelse for ulike arter.

Lysmålinger er hurtige, objektive, og billige. Teknikken har potensiale for å kunne anvendes på en produksjonslinje, og det er mulig å anvende måleprinsippet både på filet og på hel fisk.

6 SAMLET VURDERING AV PROSJEKTET

I dette prosjektet er en stor del av ressursene gått til å planlegge og gjennomføre en rekke store lagringsforsøk. Ulike måleteknikker og observasjoner er benyttet for å karakterisere og dokumentere endringer i kvalitet. Den sentrale målemetoden har vært VIS/NIR spektroskopi, men i tillegg er ferskfiskkvalitet målt ved flere mikrobiologiske- og kjemiske- målinger, samt sensorisk analyse. Resultatene fra prosjektet viser at **VIS/NIR spektroskopi kan benyttes til kvalitetsvurdering av fersk fisk; både filet og hel fisk**. Oppsummering og analyse viser at VIS spektroskopi og sensorisk analyse (QIM) gir best karakteristikk av kvalitetsendring over tid. Undersøkelser på torsk viser at ved bruk av VIS spektroskopi kan tidsrelasjonen spores gjennom hele lagringsforløpet, fra avliving og fram til fisken ikke lenger kan benyttes til menneskeføde. Dette er en betydelig forbedring i forhold til de eksisterende metoder. I tillegg er det vist god korrelasjon mellom VIS spektroskopi og kvalitetsindeksmetoden. Denne korrelasjonen styrker relevans og motivasjon for å kommersialisere VIS/NIR spektroskopi for kvalitetsmålinger.

Prosjektet har muliggjort en grundig studie av ny teknologi for ferskhetsbestemmelse. Resultatene fra prosjektet viser både mulighetene og begrensningene for VIS/NIR spektroskopi som metode for ferskhetsbestemmelse av fisk. Metoden har potensiale til å utvikles til et objektivt, hurtig og ikke-destruktivt måleverktøy, men dette betinger metodekalibrering med hensyn på art, sesong, og lagringsmedium. Denne type metodekalibrering er både ressurs- og tidkrevende, og kan med fordel gjennomføres som et samarbeid mellom forskningsinstitutt, utstyrsleverandør og fiskeindustri.

SPEKTEK prosjektet har gitt Fiskeriforskning anledning til å videreutvikle sin kompetanse innen måleteknikk, spektroskopi og analyseteknikker. Det har også gitt anledning til fordypning på området råstoffkvalitet. Dette er fagfelt som har vært og vil være satsingsområder for instituttet, og som har økende relevans med tanke på framtida for norsk fiskeindustri. Med dette prosjektet som basis har vi også fått anledning til å videreutvikle vårt samarbeid med flere europeiske forskningsinstitutt. Kunnskap og erfaringer fra SPEKTEK har gitt nyttige bidrag til det europeiske prosjektet MUSTEC ("Development of Multi-Sensor Techniques for Monitoring the Quality of Fish", FAIR CT98-4076) og vice versa.

Kommunikasjon og samarbeid med Norges forskningsråd i prosjektperioden har fungert utmerket. I de tilfeller hvor vi har trengt informasjon eller hatt behov for å justere prosjektplanen, har Forskningsrådet vært imøtekommende og velvillig. På grunn av råstoffmangel i det første året måtte vi utsette et større forsøk. Dette førte til behov for å overføre prosjektmidler fra år 2001 til 2002. Vår forespørsel om dette ble møtt med forståelse, og vi fikk anledning til å tilpasse prosjektplaner og finansiering til aktuell situasjon.

7 FORMIDLING OG PUBLISERING

Prosjektet er formidlet både i nasjonale og internasjonale fora, og både i vitenskapelig og mer populærvitenskapelig form. I det følgende er de ulike formidlingsaktiviteter angitt.

7.1 Vitenskapelige utgivelser og annen publisering

Nilsen, H. A. (2001). Freshness measured by near-infrared technology. *Food Technology International*. An official publication of the European Federation of Food Science and Technology, EFFoST, p 107-109.

Nilsen, H., Esaiassen, M., Heia, K., & Sigernes, F. (2002). Visible / Near-Infrared spectroscopy - a new tool for the evaluation of fish freshness? *Journal of Food Science*, 67 (5), 1821-1826.

Heia, K., Esaiassen, M., Nilsen, H., & Sigernes, F. (2003). Visible spectroscopy – Evaluation of storage time of ice stored cod and frozen stored hake. In *Quality of Fish from Catch to Consumer. Labelling, Monitoring and Traceability*. Editors: JB Luten, J Oehlenschläger and G Ólafsdóttir, Wageningen Academic Publishers, p 201-209, ISBN 9076998140.

Nilsen, H., & Esaiassen, M. (2003) How Fresh is the Fish ?- Evaluation of Freshness by Means of VIS/NIR Spectroscopy, Proceedings of the First Joint Trans-Atlantic Fisheries Technology Conference (TAFT), 33rd WEFTA Meeting And 48th Atlantic Fisheries Technology Conference, 11th-14th June 2003, Reykjavik – Iceland, p 138-140.

Esaiassen, M., Nilsen, H., Joensen, S., Skjerdal, T., Carlehög, M., Eilertsen, G., Gundersen, B., & Elvevoll, E. (2004). Effects of Catching Method on Quality Changes during Storage of Cod (*Gadhus morhua*). Accepted for publication in *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*.

Nilsen, H., & Esaiassen, M. (2004). Predicting sensory score of cod (*Gadus morhua*) from visible spectroscopy. Submitted to *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*.

7.2 Annen forskningsformidling

Foredrag i internasjonale fora

Heia, K. Use of visible spectroscopy to predict storage time of cod and hake. Presentation at the 5th MUSTEC meeting, Aberdeen, Scotland, June 24th-26th, 2001.

Heia, K., Esaiassen, M., Nilsen, H., & Sigernes, F. Measurement of quality of fish using visible light. Presentation at the CA-FQLM Conference "Quality of fish in the Supply Chain: Labelling, Monitoring and Traceability", April 15th-17th 2002, Firenze, Italy

Nilsen, H., & Esaiassen, M. How Fresh is the Fish ?- Evaluation of Freshness by Means of VIS/NIR Spectroscopy, Presentation at the First Joint Trans-Atlantic Fisheries Technology Conference (TAFT), 33rd WEFTA Meeting And 48th Atlantic Fisheries Technology Conference, 11th-14th June 2003, Reykjavik – Iceland.

Faktaark

Hurtig, objektiv og billig ferskhetsmåling, Fiskeriforsknings faktaark nr. 12, august 2002

Innslag om prosjektet i massemedia:

Mediets navn	Type innslag	Dato
Fiskeriteknisk Fagblad	Notis	08/02

8 REFERANSELISTE

- Bechmann, I. E. and Jørgensen, B.M. (1998). Rapid assessment of quality parameters for frozen cod using near infrared spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, 31(7&8), 648-652.
- Botta, J.R. (1995) Evaluation of Seafood Freshness Quality. VHC Publishers Inc., New York.
- Botta, J. R., Kennedy, K. and Squires, B. E. (1987 b). Effect of Method of Catching and Time of Season on the Composition of Atlantic Cod (*Gadus morhua*). *Journal of Food Science*, 52 (4): 922-927.
- Bøknæs, N., Jensen, K. N., Andersen, C. M. and Martens, H. (2002) Freshness Assessment of Thawed and Chilled Cod Fillets Packed in Modified Atmosphere Using Near-infrared Spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, 35(7),648-652.
- Downey G. (1996). Non-invasive and non-destructive percutaneous analysis of farmed salmon flesh by near infra-red spectroscopy. *Food Chemistry*. 55(3):305-311.
- Esaiassen, M., Nilsen, H., Joensen, S., Skjerdal, T., Carlehög, M., Eilertsen, G., Gundersen, B. and Elvevoll, E. (2004) Effects of Catching Method on Quality Changes during Storage of Cod (*Gadus Morhua*). Accepted for publication in *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*.
- Hattula, T., Luoma, T., Kostiainen, R., Poutanen, J., Kallio, M. and Suuronen, P. (1995) Effect of catching method on different quality parameters of Baltic Herring (*Clupea harengus* L), *Fish. Res.*, **23**, 209-221
- Huse, I., Løkkeborg, S. and Soldal, A.V. (2000). Relative selectivity in trawl, longline and gillnet fisheries for cod and haddock. *ICES Journal of Marine Science*, 57: 1271-1282.
- Isaksson, T., Swensen, L. P., Taylor, R. G., Fjæra, S. O. and Skjervold, P. O. (2001). Non-destructive texture analysis of farmed Atlantic salmon using visual/near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Science of Food and Agriculture*. 82, 53-60.
- Love, R.M.(1988) *The Food Fishes – their intrinsic variation and practical implications*. Farrand Press, London.
- Luten JB and Marttinsdóttir E. (1997). QIM: a European tool for fish freshness evaluation in the fishery chain. In: Olafsdóttir G, Luten J, Dalgaard P, Careche M, Verrez-Bagnis V, Marttinsdóttir E, Heia K, editors. *Methods to Evaluate Fish Freshness in Research and Industry*. Paris: International Institute of Refrigeration (IIR). p 347-354.
- Marttinsdóttir, E., Luten, J. B., Schelvis-Smit, R. and Hylding, G. (2003). Developments of QIM – past and future. In J. B. Luten, J. Oehlenschläeger and G. Ólavsdóttir. *Quality of Fish from Catch to Consumer* (pp 265-272). The Netherlands: Wageningen Academic Publishers.
- Nilsen, H. (1996) Utvikling og testing av instrument for hurtig og ikke-destruktiv måling av fett- og vanninnhold i oppdrettslaks, og måling av salt- og vanninnhold i saltfisk. Faglig sluttrapport. *Fiskeriforskningsrapport x/1996*.
- Nilsen, H. and Esaiassen, M. (2004) Predicting sensory score of cod (*Gadus morhua*) from visible spectroscopy. Accepted for publication in *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*.

- Nilsen, H., Esaiassen, M., Heia, K. and Sigernes, F. (2002) Visible / Near-Infrared spectroscopy - a new tool for the evaluation of fish freshness? *Journal of Food Science*, 67(5), 1821-1826.
- Nortvedt, R., Torrissen, O. J. and Tuene S. (1998). Application of near-infrared transmittance spectroscopy in the determination of fat, protein and dry matter in Atlantic halibut fillet. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 42:199-207.
- Pasquini, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *Journal of Brazil Chemical Society*, 14(2), 198-219.
- Proctor, M.R.M., Dorgan, M. and McLoughlin, J.V. (1992) The Effects of Anaesthesia and Electrical Stunning on Chemical Changes in the Myotomal Muscle of *Salmo salar* Postmortem, *Proc. R. Ir. Acad.*, 90B, 53-59.
- Sigernes, F., Esaiassen, M., Heia, K., Wold, J.P., Eilertsen, G. and Sørensen, N.K. (1997). Assessment of fish (cod) freshness by VIS/NIR spectroscopy. In: Olafsdóttir G, Luten J, Dalgaard P, Careche M, Verrez-Bagnis V, Martinsdóttir E, Heia K, editors. *Methods to Evaluate Fish Freshness in Research and Industry*. Paris: International Institute of Refrigeration (IIR). p 369-375.
- Solberg, C. (1992) Near infrared spectroscopy of fish samples. In: *Near infra-red spectroscopy*,. Hildrum, Isaksson, Næs og Tandberg (Eds.), Ellis Horwood, ISBN 0-13-617416-7, 223 - 228.
- Warm, K., Martens, H., Nielsen. J. and Martens, M. (2001) Sensory quality criteria for five fish species predicted from Near-Infrared (NIR) reflectance measurement. *Journal of Food Quality*, 24(5), 389-403.
- Wold, J.P., Jakobsen, T. and Krane, L. (1996). Atlantic salmon average fat content estimated by near-infrared transmittance spectroscopy. *Journal of Food Science* 66(1):74-77.
- Zhang, H. Z. and Lee, T. C. (1997). Rapid near-infrared spectroscopic method for the determination of free fatty acid in fish and its application in fish quality assessment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(9), 3515-3521.

Prosjekt "MUSTEC"

Development of Multi-Sensor Techniques for Monitoring the Quality og Fish, FAIR CT98-4076. samarbeidende institusjoner:

- Food Science and Technology Research Centre, The Robert Gordon University, Aberdeen, Skottland
- Icelandic Fisheries Laboratory, Reykjavik, Island,
- CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Cientificas) Instituto del Frio, Madrid, Spania,
- Federal Research Centre for Fisheries, Hamburg, Tyskland
- University of Rome - Tor Vergata, Roma, Italia
- Danish Institute for Fisheries Research, Lyngby, Danmark
- Fiskeriforskning, Tromsø, Norge



Fiskeriforskning

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9-13

Postboks 6122

N-9291 Tromsø

Telefon: 77 62 90 00

Telefaks: 77 62 91 00

E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:

Kjerreidviken 16

N-5141 Fyllingsdalen

Telefon: 55 50 12 00

Telefaks: 55 50 12 99

E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

ISBN 82-7251-540-7

ISSN 0806-6221