

Определение волновых чисел, характеризующих липидный профиль молока с применением Фурье-ИК-спектроскопии

Т. В. Вобликова^{1,2✉}, И. А. Лиханова¹, Я. Н. Мануриков¹

¹Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия

²Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

✉E-mail: tppshp@mail.ru

Аннотация. Фальсификация пищевых продуктов является одной из основных проблем в настоящее время во всем мире, особенно в развивающихся или слаборазвитых странах. Для увеличения количества продукта для фальсификации добавляют менее дорогие ингредиенты (ради получения высокой прибыли), которые могут быть вредны для здоровья потребителя или не содержат питательных веществ. Ценнейшие пищевые продукты и ингредиенты наиболее подвержены фальсификации. Таким образом, определение подлинности пищевых продуктов и обнаружение примесей стали важными для эффективного контроля качества и безопасности пищевых продуктов. Добавление растительных масел и удаление натурального молочного жира из молока и молочных продуктов приводят к ухудшению качества и потере питательных веществ. **Целью** данного исследования была оценка возможности применения инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье в качестве инструмента для получения липидного профиля коровьего молока и сливок, а также применения новых данных для их аутентификации. **Методы.** В работе были исследованы образцы коровьего молока и сливок из различных экогеографических районов Российской Федерации при помощи стандартных аналитических методов и Фурье-ИК-спектроскопии на предмет выявления областей волновых чисел характеризующих жировую фазу молока и сливок. **В результате** проведенных исследований выполнена оценка изменения структуры ИК-спектров коровьего молока и сливок в зависимости от массовой доли жира, температурной обработки исходного сырья и сезона изготовления. Выявлены области волновых чисел, характеризующих специфичность образцов. Установлены различия в спектрах коровьего молока и сливок, а также определена общность волновых чисел свойственных для рассматриваемых образцов. При оценке полученных спектров было выделено три основных информативных области волновых чисел. Методы инфракрасной спектроскопии могут обеспечить альтернативу традиционным аналитическим стратегиям, которые обычно основаны на химии во влажном состоянии для определения количества маркерного соединения. **Научная новизна.** Данные, полученные в ходе исследований, станут информационной основой для разработки нового малозатратного подхода в оценке безопасности молочного сырья и молочных продуктов с использованием ИК-Фурье-спектроскопии.

Ключевые слова: фальсификация; молочные продукты; качество пищевых продуктов; спектроскопические методы

Благодарности. Работа выполнена за счет гранта Российского научного Фонда № 24-26-00160, <https://rscf.ru/project/24-26-00160/>

Для цитирования: Вобликова Т. В., Лиханова И. А., Мануриков Я. Н. Определение волновых чисел, характеризующих липидный профиль молока с применением Фурье-ИК-спектроскопии // Аграрный вестник Урала. 2024. Т. 24, № 12. С. 1673–1683. DOI: <https://doi.org/10.32417/1997-4868-2024-24-12-1673-1683>.

Дата поступления статьи: 05.09.2024, **дата рецензирования:** 11.11.2024, **дата принятия:** 20.11.2024.

Determination of wave numbers characterizing the lipid profile of milk using Fourier transform infrared spectroscopy title

T. V. Voblikova^{1,2✉}, I. A. Likhanova¹, Ya. N. Manurikov¹

¹ Yaroslav the Wise Novgorod State University, Veliky Novgorod, Russia

² Kuban State Technical University, Krasnodar, Russia

✉ E-mail: tppshp@mail.ru

Abstract. Food adulteration is one of the major problems worldwide nowadays, especially in developing or underdeveloped countries. In order to increase the quantity of the product for adulteration, less expensive ingredients are added (for the sake of high profit), which may be harmful to consumer health or do not contain nutrients. The most valuable food products and ingredients are most susceptible to adulteration. Therefore, the determination of food authenticity and detection of adulteration have become important for effective quality control and food safety. Addition of vegetable oils and removal of natural milk fat from milk and dairy products lead to deterioration of quality and loss of nutrients. **The purpose** of this study was to evaluate the possibility of using Fourier transform infrared spectroscopy as a tool for obtaining the lipid profile of cow's milk and cream, as well as the application of new data for their authentication. **Methods.** In this work, cow's milk and cream samples from different ecogeographical regions of the Russian Federation were investigated using standard analytical methods and Fourier transform infrared spectroscopy to identify the wavenumber regions characterizing the fat phase of milk and cream. The conducted studies **resulted** in an assessment of changes in the structure of IR spectra of cow's milk and cream depending on the mass fraction of fat, temperature treatment of the raw material and the season of manufacture. The areas of wave numbers characterizing the specificity of the samples were identified. Differences in the spectra of cow's milk and cream were established, and the commonality of wave numbers characteristic of the considered samples was determined. When evaluating the obtained spectra, three main informative areas of wave numbers were identified. Infrared spectroscopy methods can provide an alternative to traditional analytical strategies, which are usually based on wet chemistry to determine the amount of marker compound. **The scientific novelty.** The data obtained during the studies will become an information basis for the development of a new low-cost approach to assessing the safety of dairy raw materials and dairy products using IR Fourier spectroscopy.

Keywords: adulteration; dairy products; food quality; spectroscopic methods

Acknowledgements. The work was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 24-26-00160, <https://rscf.ru/project/24-26-00160/>

For citation: Voblikova T. V., Likhanova I. A., Manurikov Ya. N. Selection of the most informative wave numbers for assessing the profile of fatty acids in milk and milk fat based on near and mid-infrared spectra. *Agrarian Bulletin of the Urals*. 2024; 24 (12): 1673–1683. DOI: <https://doi.org/10.32417/1997-4868-2024-24-12-1673-1683>. (In Russ.)

Date of paper submission: 05.09.2024, **date of review:** 11.11.2024, **date of acceptance:** 20.11.2024.

Постановка проблемы (Introduction)

Верификация и тестирование компонентов пищевых продуктов включают проверку их безопасности, качества и соответствия спецификациям на этикетке, законам о защите прав потребителей и соответствующим стандартам [1; 2].

Фальсификация пищевых продуктов, часто продиктованная экономическими мотивами, предполагает снижение качества пищевых продуктов путем включения веществ или их замены неизвестными альтернативами. Этот вопрос вызывает все большую озабоченность из-за сложного и глобально взаимосвязанного характера цепочек поставок

продуктов питания [1; 2]. Наличие фальсификатов или посторонних веществ, которые отличаются от заявленных в маркированных продуктах, является серьезным вопросом для всех заинтересованных сторон, включая потребителей, производителей и регулирующие органы. Анализ подлинности пищевых продуктов необходим для обеспечения их качества [3–7].

Новой темой в пищевой промышленности аутентичность пищевых продуктов – это процесс, посредством которого пищевые продукты регулярно проверяются на качество, безопасность и правильность их описания на маркированных продуктах с использованием стандартизированных методов.

Аутентификация молочных продуктов включает в себя некоторые аналитические методы, способные подтвердить, что молочный продукт соответствует заявленным данным на этикетке, которые соответствуют действующим законам и нормативным актам. Молочный жир и состав жирных кислот важны для производства молочных продуктов и здоровья человека. Структура липидного профиля молочного жира может иметь существенные различия [8; 9; 11; 12]. Поэтому особое внимание уделяется методам аутентификации молочного сырья, компонентов и продуктов на их основе.

В настоящее время применяется несколько методов обнаружения фальсификатов в молоке и продуктах на его основе. Однако основным недостатком классических методов является то, что они отнимают много времени и не дают немедленных результатов. Для решения этой проблемы необходимы быстрые и эффективные методы или системы определения качества молока и молочных продуктов [13; 14].

Установленные методы определения профиля жирных кислот в молоке основаны на газовой хроматографии с различными детекторами, такими как пламенно-ионизационные детекторы или масс-спектрометрия. Эти методы обеспечивают превосходную чувствительность и точность, но имеют серьезные недостатки, такие как дорогостоящее оборудование, длительные хроматографические циклы и трудоемкий этап дериватизации перед анализом, обычно включающий опасные химические вещества.

Состав жирных кислот молочного жира, определенный методом газовой хроматографии с капиллярными колонками, изучался в течение многих десятилетий и по-прежнему имеет большое значение для исследований молочной промышленности и исследований по аутентификации. Анализ жирных кислот молока представляет некоторую сложность из-за широкого диапазона размеров молекул и наличия относительно большого количества короткоцепочечных жирных кислот. Хотя проблема преобразования жирных кислот молока в метиловые эфиры для анализа методом газовой хроматографии была решена с помощью эталонной процедуры быстрого метилирования, проблема разделения молочного жира остается для анализа большого количества образцов.

Таким образом, существует потребность в быстром, надежном и простом методе, который можно было бы использовать для анализа большого количества образцов в лаборатории контроля качества или в исследовательской области.

В настоящее время отсутствуют надежный верифицированный метод аутентификации видовой принадлежности молока при помощи оценки жировой фазы молока на основании данных, полученных

при помощи методов Фурье-ИК-спектроскопии.

Результаты, полученные в ходе исследований, станут информационной основой для нового подхода в оценке экологической безопасности сырья и готовых продуктов, а также видовой аутентификации молока.

В этом контексте спектроскопические методы могут эффективно решать проблемы фальсификации пищевых продуктов, предоставляя правдивую информацию. Данные о содержании жирных кислот (ЖК) возможно применять как биомаркер контроля физиологического состояния животных, а также критерий оценки показателей качества сырого молока [14]. Эти методы обеспечивают повышенную чувствительность, скорость, простоту и высокую пропускную способность [15]. Спектроскопия в среднем инфракрасном диапазоне способна предоставлять качественную и количественную информацию о клинически значимых параметрах путем обнаружения поглощения ИК-излучения посредством фундаментальных молекулярных колебаний. Приборы с преобразованием Фурье в инфракрасном диапазоне в настоящее время считаются золотым стандартом, обеспечивающим быстрое получение спектров и высокую точность при охвате всего среднего ИК-диапазона ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). По сравнению с газовой хроматографией с масс-спектрометрией этот метод имеет преимущества с точки зрения сокращенного времени измерения, более низкой стоимости, минимальной или нулевой подготовки образца и неразрушающей операции. Однако для проведения аутентификации с применением данных методов необходимо сформировать достаточную базу данных ИК-спектров, характеризующих видовые особенности молока, периоды лактации, рационы кормления, породу животных, географическое положение хозяйств, влияние технологических параметров производства на конечный продукт.

В основу метода аутентификации с использованием Фурье-ИК-спектроскопии в данном исследовании положена теория распознавания образов с помощью современных инструментальных приборов. Определяемые совокупностью физико-химических и биологических показателей абсолютные количественные значения и интервалы, изменения которых обоснованы природными свойствами сырья и допустимым технологическим воздействием при получении готовых пищевых продуктов, станут основой определения подлинности и обнаружения фальсификации молочных продуктов. Распознавание образов – это отнесение исходных данных к определенному классу с помощью выделения существенных признаков, характеризующих эти данные, из общей массы несущественных данных.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье обладает потенциалом для детально-

го прогнозирования состава жира в молоке. Некоторые исследователи утверждают, что успешное предсказание содержания отдельных жирных кислот в молоке с использованием метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье обусловлено ковариацией между отдельными жирными кислотами и общим содержанием жира. Данный метод с помощью молекулярной дактилоскопии может быть использован для определения состава, взаимосвязи с текстурой, сроком годности, сезонной изменчивостью и различными биохимическими изменениями в пищевых продуктах в процессе обработки, хранения и порчи. Инфракрасная спектроскопия – это тип атомно-абсорбционной спектроскопии, который основан на принципе атомных колебаний молекул после поглощения определенных частот и энергий в инфракрасной области [15].

Традиционно качество молока от молочного скота определяется содержанием жира и белка, количеством соматических клеток или общим количеством бактерий в молоке. Однако существует растущая озабоченность потребителей по поводу взаимосвязи между составом пищи и заболеваниями человека [16].

Взаимосвязь между диетой и здоровьем в настоящее время хорошо известна как один из ключей к профилактике заболеваний и укреплению благополучия организма. Действительно, именно на этой основе наблюдается значительный рост рынка функциональных продуктов питания. Благодаря особенностям сконструированной пищевой матрицы и рациональному компонентному составу продукты, которые способны оказывать положительное влияние на здоровье человека, а не только удовлетворять его пищевую потребность, можно отнести в группе продуктов функционального питания.

Молоко представляет собой конечную модель для разработки функциональных продуктов питания, поскольку оно наделено питательными, иммунологическими и биологически активными компонентами. Действительно, многие компоненты молока в настоящее время используются в качестве ингредиентов, способствующих укреплению здоровья, в других пищевых системах.

Концентрация компонентов молока определяет его ценность. Известно, что непитательные факторы, такие как сезон, генетика, стадия лактации и мастит, влияют на состав молока. Молочный жир является наиболее изменчивым и энергетически плотным компонентом молока и легко подвержен влиянию питания, за ним следуют белок и лактоза, которые остаются относительно стабильными.

Молоко содержит основные питательные вещества, полезные для здоровья человека, такие как жирорастворимые витамины, каротиноиды, кальция, биоактивные пептиды, незаменимые жирные кислоты и сфинголипиды. Однако холестерин, на-

сыщенные жирные кислоты и трансжирные кислоты связаны с повышенным риском диабета II типа, ожирения и сердечно-сосудистых заболеваний, что побудило органы здравоохранения рекомендовать низкое потребление молочных продуктов. Кроме того, сообщается, что некоторые насыщенные жирные кислоты в молоке оказывают положительное влияние на здоровье. Масляная кислота является известным модулятором функции генов и может также играть роль в профилактике рака; каприновая и каприловая жирные кислоты могут играть роль в противовирусной активности, а каприловая еще и задерживает рост опухолей [16; 17].

Большая часть потребляемого людьми молока проходит термическую обработку для обеспечения микробиологической безопасности и продления срока годности. Изучение влияния термической обработки на свойства молочных липидов имеет особое значение с точки зрения пищевой и функциональной ценности, а также для регулирования технологических процессов в молочной промышленности.

Липидный состав молочных продуктов претерпевает изменения во время хранения, что может сократить срок годности. Липолиз в молоке заключается в гидролизе триглицеридов в свободные жирные кислоты и частичные глицериды. Этот процесс может быть опосредован липопротеинлипазой, естественным образом встречающейся в молоке, или микробными липазами из психотрофных бактерий, загрязняющих сырое молоко во время хранения в холодильнике. Поскольку липопротеинлипаза относительно нестабильна при нагревании, пастеризация инактивирует большую часть фермента, так что скорость липолиза значительно снижается в пастеризованном гомогенизированном молоке. Высвобождение коротко- и среднецепочечных (от C4 до C10) кислот и их последующее преобразование в другие кислоты и/или этиловые эфиры микробными липазами приводит к появлению вредных свойств, таких как прогорклый запах и вкус, а также дефекты функциональности.

Определение профиля жирных кислот представляет полезные данные об окислительном статусе молока и молочных продуктов в условиях обработки и хранения, поскольку условия ускоренного окисления обычно не используются для молока и молочных продуктов.

В последние десятилетия оценка состава жирных кислот, присутствующих в молоке жвачных животных, стала предметом ряда исследований. Этот интерес возник именно из-за наличия изомеров конъюгированных линолевых кислот (CLA) цис-9, транс-11 и транс-10, цис-12, которые продемонстрировали полезные биологические эффекты, подтвержденные в питании человека: например, профилактика некоторых видов рака, снижение ате-

росклероза, усиление иммунного ответа и помощь в развитии человека [15–18].

Методология и методы исследования (Methods)

В работе были исследованы образцы коровьего молока и сливок из различных экогеографических районов Российской Федерации при помощи стандартных аналитических методов и Фурье-ИК-спектроскопии на предмет выявления областей волновых чисел, характеризующих качественный и количественный состав молочного жира, в том числе при различной температурной обработке. Инфракрасная (ИК) спектроскопия – фундаментальный метод исследования структуры химических соединений – может использоваться для определения подлинности пищевых продуктов по их характерным признакам. Метод ИК-спектроскопии основан на поглощении электромагнитного излучения ИК-диапазона молекулами изучаемого вещества, при котором происходит возбуждение колебательных и вращательных состояний. Спектроскопия «ближнего ИК-диапазона» позволяет получить спектр обертонов и комбинационных частот, дающих необходимую информацию для анализа исследуемого продукта. В этой области лежат основные полосы и линии поглощения таких компонентов молочных продуктов, как жирные кислоты, белки, серосодержащие соединения, эфиры, кетоны, альдегиды, лактоноиды и др. В этот же диапазон попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп C–C, C–O, C–N и др., а также деформационные колебания. ИК-спектры поглощения, отражения или рассеяния несут чрезвычайно богатую информацию о составе и свойствах пробы. Сопоставляя ИК-спектр исследуемого «неизвестного» образца продукта со спектрами известных, можно идентифицировать исследуемый, определить основной состав пищевых продуктов, обнаружить примеси, провести фракционный или структурно-групповой анализ.

Молочный жир является одним из сложных жиров и наиболее чувствительных биохимических соединений к самоокислению. Для увеличения срока годности молоко подвергается температурной обработке с последующей асептической упаковкой. Во время хранения в липидной фракции молока происходит несколько химических и биохимических изменений. В текущем исследовании влияние высокотемпературной обработки определялось путем сравнения областей волновых чисел, характеризующих качественный и количественный состав молочного жира пастеризованного и ультрапастеризованного молока. Для выполнения каждой серии экспериментов приобретаемые в розничных торговых сетях образцы, изготовленные в период с марта по июнь, доставлялись в лабораторию для проведения исследования при температуре +4 С. В работе приняли участие образцы коровьего молока и сливок, произведенных на территории Новгородской

области (СПК «Левочский», ЗАО ПК «Корона»); Московской области (АО «ВВД»), Белгородской области (АО «Белгородский молочный комбинат»), Воронежской области (АО Молочный комбинат «Воронежский»), Ленинградской области (ООО «ГАЛАКТИКА»). Измерения проводились с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 2201 в диапазоне длин волн от 7000 до 400 см⁻¹. Три копии из каждого образца были проанализированы в рандомизированном порядке на носителе образца. В качестве носителя для образцов были использованы пластины ZnSe, все спектры были собраны с разрешением 4 см⁻¹.

Результаты (Results)

С использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье были собраны спектры образцов коровьего молока и сливок разных производителей и с различной массовой долей жира. Полученные ИК-спектры наблюдались на основе развития пиков в разных областях.

Целью данного исследования являлось определение волновых чисел, характеризующих липидный профиль исследуемых образцов коровьего молока и сливок, для оценки возможности применения Фурье-ИК-спектроскопии в качестве метода для проведения их аутентификации. При оценке полученных спектров было выделено три области волновых чисел: от 924 до 1585 см⁻¹, от 1717 до 1781 см⁻¹ и от 2653 до 2985 см⁻¹. Они называются информативными ИК-волновыми числами, а колебания являются информативными для количественной оценки молочного жира. В этих областях волновые числа обусловлены определенными колебаниями соответствующих химических связей, такими как растяжение C=O и симметричное и асимметричное растяжение ацильной цепи C–H, симметричное растяжение связи триацилглицеринового эфира C–O. Частота 1745 см⁻¹ коррелирует с колебаниями карбонильной группы жирной кислоты.

Образцы молока разной жирности были исследованы при помощи спектроскопии с преобразованием Фурье, полученные ИК-спектры представлены на рис. 1. При оценке полученных ИК-спектров (рис. 1) необходимо отметить, что в области волновых чисел от 4000 до 1500 см⁻¹ наблюдается присутствие идентичных пиков характерных для всех образцов молока полученного в разных регионах Российской Федерации.

Область от 1500 до 500 см⁻¹ характеризует уникальные особенности биохимической конфигурации исследуемых образцов.

Области волновых чисел от 1736 до 1805 см⁻¹ и между 2823 и 3016 см⁻¹ являются информативными для оценки профиля жирных кислот.

На рис. 2 представлены рассматриваемые области спектров коровьего молока с различной массовой долей жира.

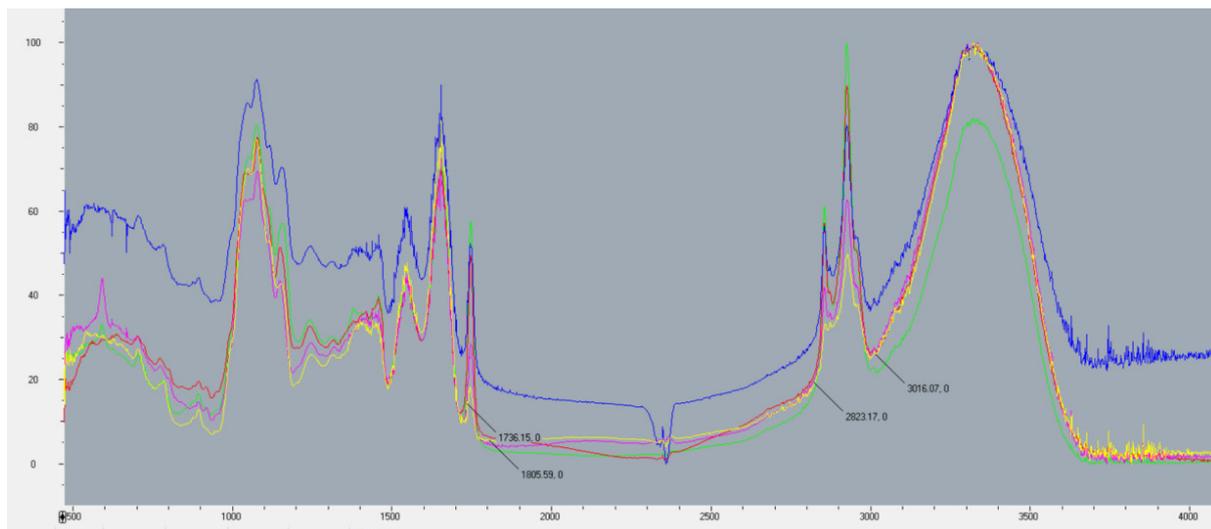


Рис. 1. ИК-спектры коровьего молока с массовой долей жира:
 — 4,2 % («Любони», изготовитель: ЗАО ПК «Корона»);
 — 3,5 % (Parmalat comfort, изготовитель: АО «Белгородский молочный комбинат»);
 — 2,5 % («Левоческое», изготовитель: СПК «Левочский»);
 — 1,8 % (Parmalat comfort, изготовитель: АО «Белгородский молочный комбинат»);
 — 0,05 % (молоко коровье обезжиренное VIOLA, изготовитель: ООО «ГАЛАКТИКА»)
 Fig. 1. IR-spectra of cow's milk with a mass fraction of fat:
 — 4.2 % (Lyuboni, manufacturer: CJSC CP "Korona");
 — 3.5 % (Parmalat comfort, manufacturer: JSC "Belgorod Dairy Plant");
 — 2.5 % (Levocheskoe, manufacturer: APC "Levochskiy");
 — 1.8 % (Parmalat comfort, manufacturer: JSC "Belgorod Dairy Plant");
 — 0.05 % (skimmed cow's milk VIOLA, manufacturer: LLC "GALAKTIKA").

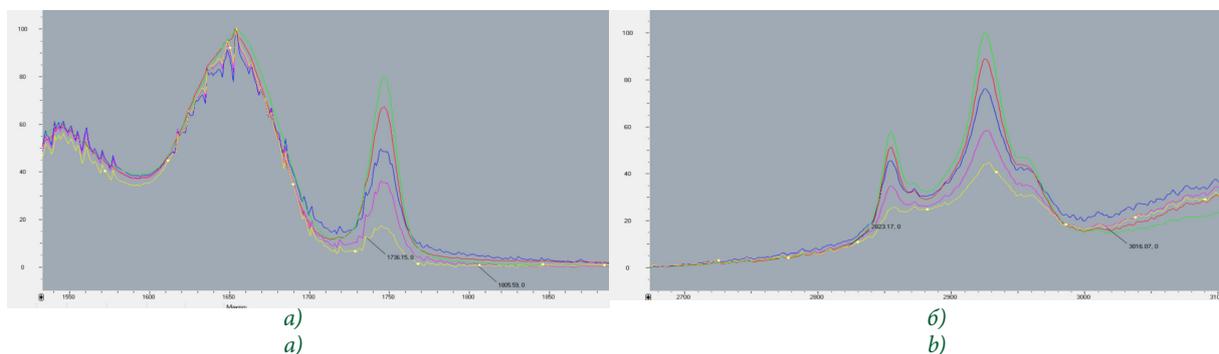


Рис. 2. ИК-спектры молока с массовой долей жира:
 а) волновой области 1736 и 1805 cm^{-1} , б) волновой области 2823 и 3016 cm^{-1}
 — 4,2 %; — 3,5 %; — 2,5 %; — 1,8 %; — 0,05 %
 Fig. 2. IR-spectra of cow's milk with fat mass fraction:
 а) wave region 1736 and 1805 cm^{-1} , б) wave region 2823 and 3016 cm^{-1}
 — 4.2 %; — 3.5 %; — 2.5 %; — 1.8 %; — 0.05 %

Зависимость относительной площади пиков от массовой доли жира в волновой области 1736 и 1805 отражена на рис. 2, а.

В выделенной области спектров (рис. 2, а) обезжиренное молоко имеет наименьший пик по сравнению с образцами молока с массовой долей жира 1,8 %, 2,5 %, 3,2 %. Данная область несет информацию о количественном и качественном составе молочного жира.

Можно отметить, что в выделенной волновой области на рис. 2, б обезжиренное молоко также имеет наименьшие пики, а молоко с массовой долей жира 4,2 % – наибольшие.

В работе выполнена оценка полученных ИК-спектров сливок с массовой долей жира 10 % трех производителей (рис. 3).

В ходе выполнения исследований была проведена сравнительная оценка волновых чисел характеризующих липиды в структуре ИК-спектров обезжиренного коровьего молока и сливок (рис. 4).

Оценивая полученные результаты, представленные на рис. 4, необходимо отметить, что в структуре ИК-спектра обезжиренного молока отсутствуют пики с максимумами 1746 и 2854, характеризующие группу липидов, свойственных для структуры ИК-спектров сливок.

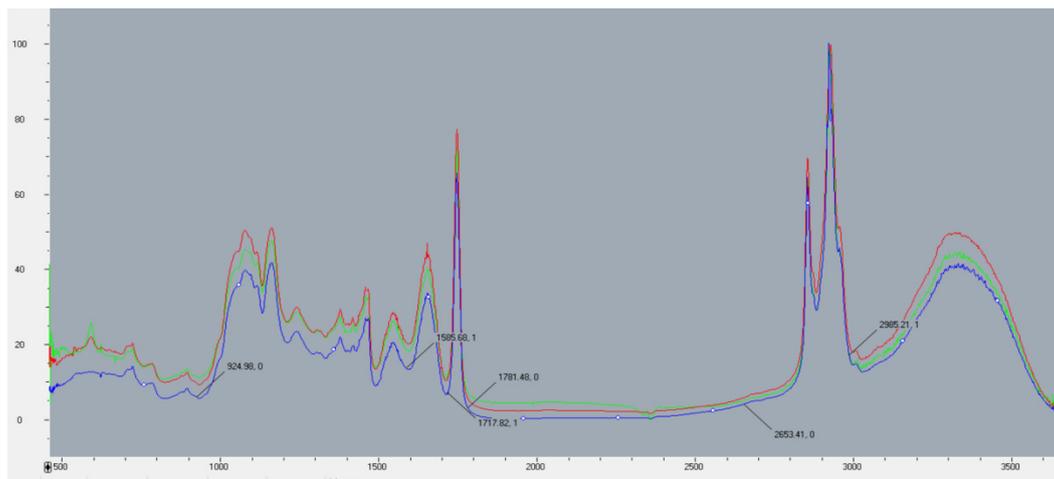


Рис. 3. ИК-спектры сливок с массовой долей жира 10 %:

— «Большая кружка», ООО «ГАЛАКТИКА», Ленинградская область;
— «Домик в деревне», АО «ВВД», Москва;

— «Вкуснотеево», АО Молочный комбинат «Воронежский», Воронежская область

Fig. 3. IR-spectra of cream with a fat content of 10 %:

— “Bol’shaya kruzhka”, LLC “GALAKTIKA”, Leningrad region;

— “Domik v derevne”, JSC “VBD”, Moscow;

— “Vkusnoteevo”, JSC Dairy Plant “Voronezhskiy”, Voronezh region

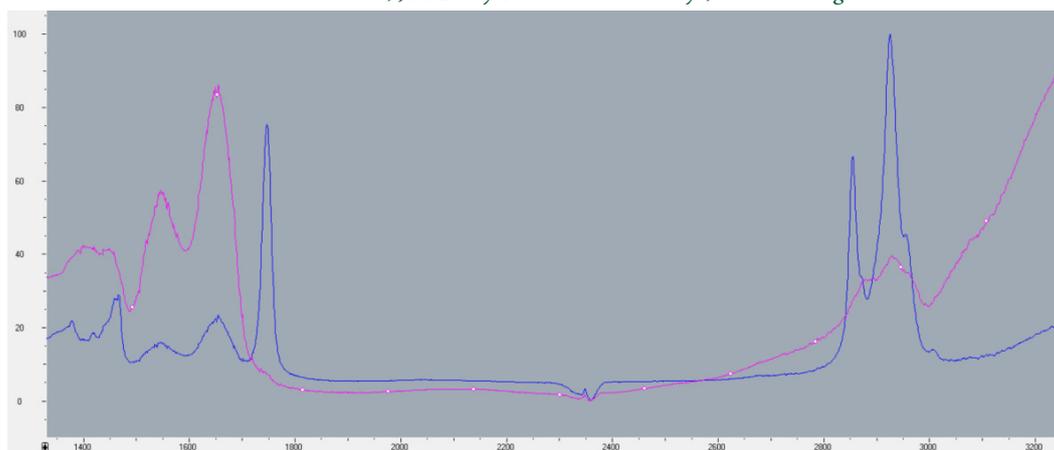


Рис. 4. ИК-спектры:

— сливок с массовой долей жира 20 % «Домик в деревне»;

— молока коровьего с массовой долей жира 0,05 % VIOLA

Fig. 4. IR-spectra:

— cream with a fat content of 20 % “Domik v derevne”;

— cow’s milk with a fat content of 0.05 % VIOLA

Для оценки возможности получения информации при помощи ИК-спектров о влиянии температурного воздействия на основные компоненты состава молока были исследованы образцы пастеризованного коровьего молока («Левоческое», изготовитель СПК «Левочский», с массовой долей жира 2,5 %) и ультрапастеризованного («Светлогорье», изготовитель ОАО «Милкавита», с массовой долей жира 2,5 %) (рис. 5).

Данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что получение молока с применением режима ультрапастеризации, привело к изменению состава липидной фракции, что отражается в ИК-спектрах на участках волновой области от 1736 до 1805 cm^{-1} и волновой области от 2823 до 3016 cm^{-1} . Ультрапастеризация вносит изменения в профили

триглицеридов молока и оказывает влияние на частичные суммы жирных кислот.

Фурье-инфракрасная спектроскопия также дает информацию о вторичной структуре белков. Образец освещается инфракрасным излучением, и можно наблюдать, какие длины волн излучения в инфракрасной области спектра поглощаются образцом. Характерные полосы, обнаруженные в инфракрасных спектрах белков, попадают в амид I и амид II ($1800\text{--}1400\text{cm}^{-1}$) областей, которые возникают из амидных связей, соединяющих аминокислоты. Поскольку как связи $\text{C}=\text{O}$, так и связи $\text{N}-\text{H}$ участвуют в водородных связях, которые имеют место между различными элементами вторичной структуры, расположение полос амида I и амида II чувствительно к содержанию вторичной структуры белка.

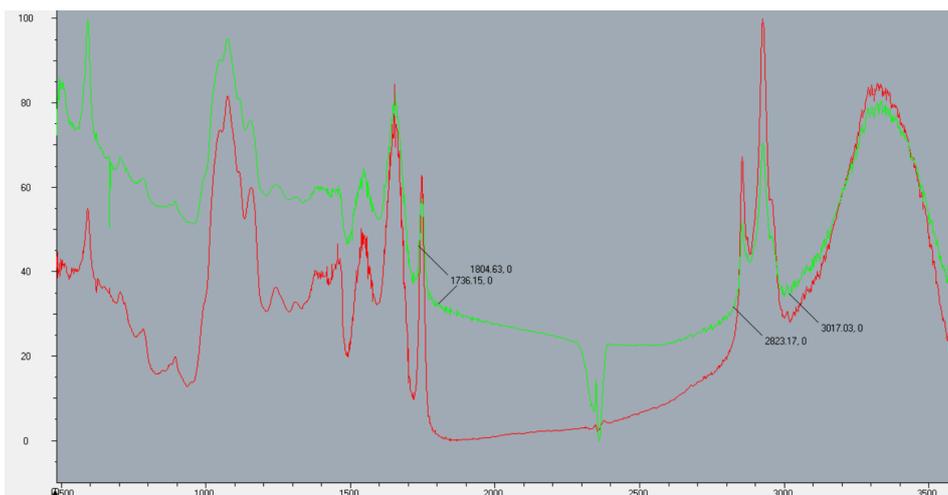


Рис. 5. ИК-спектры коровьего молока:
 — пастеризованного «Любони», изготовитель: ЗАО ПК «Корона»;
 — ультрапастеризованного «Светлогорье», изготовитель: ОАО «Милкавита»

Fig. 5. IR-spectra:
 — pasteurized cow's milk "Lyuboni", manufacturer: CJSC PC "Korona";
 — ultra-pasteurized cow's milk "Svetlogor'ye", manufacturer: OJSC "Milkavita"

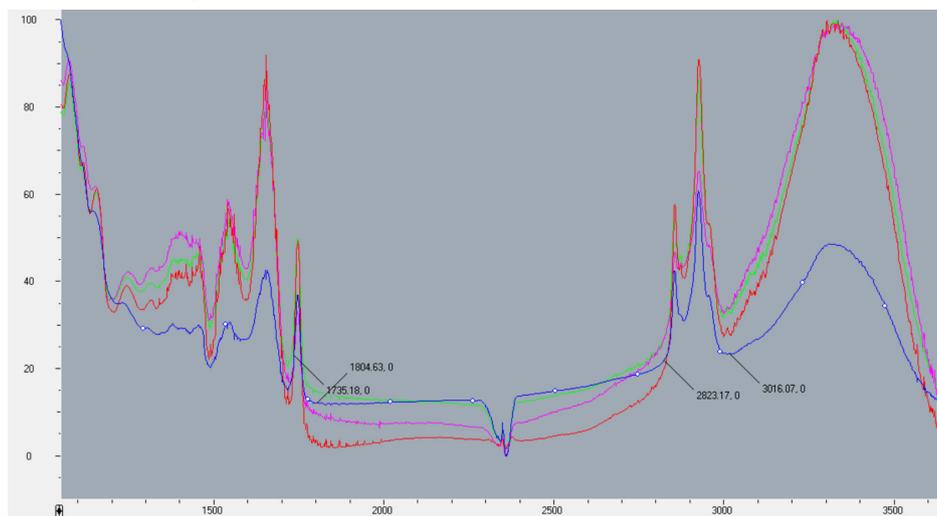


Рис. 6. ИК-спектры пастеризованного коровьего молока с массовой долей жира 2,5 %, изготовленного:

- в марте 2024 года;
- в апреле 2024 года;
- в мае 2024 года;
- в июне 2024 года

Fig. 6. IR-spectra of pasteurized cow's milk with a fat content of 2.5 % produced:
 — in March 2024;
 — in April 2024;
 — in May 2024;
 — in June 2024

Информация, содержащаяся в профиле жирных кислот молока, может предоставить ценный инструмент, который характеризует рацион кормления и период лактации. В работе были оценены ИК-спектры коровьего молока, полученного в разные периоды лактации (рис. 6).

На рис. 5 отмечены участки волновых чисел ИК-спектра, характеризующие качественные и количественные изменения липидного профиля. При аутентификации коровьего молока необходимо учитывать сезонную вариабельность липидного профиля.

1680

Обсуждение и выводы (Discussion and Conclusion)

ИК-спектры были собраны для всех рассматриваемых образцов и наблюдались на основе развития пиков в разных областях. Взаимосвязь функциональных групп молочного жира определяет характерные волновые числа и режимы вибрации: 723 -HC=CH- (цис) изгиб, 968 -HC=CH- (транс) изгиб, 1654 -HC=CH- (цис) растяжение, 1746 -C=O (эфирное) растяжение, 3006 -HC=CH- (цис) растяжение, 3025 -HC=CH- (транс) растяжение.

В области 1600–1500 см⁻¹ амиды имеют интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями карбонильной группы и деформационными колебаниями аминогруппы. Пик с максимумом в 1466 см⁻¹ и следующий, возникающий в результате изгибной вибрации N–H, скорее всего, связаны с амидными I и амидными II полосами белков. При оценке полученных ИК-спектров коровьего молока, подвергнутого различной температурной обработке, установлено, что применение ультрапастеризации в ходе технологического процесса вызывает не только изменения в составе белка, но и значительную потерю вторичной структуры, а также уменьшение третичного структурного контакта.

Пики, наблюдаемые при 2925 и 2853 см⁻¹, в основном описывают колебания растяжения C–H (CH₂ и CH₃). Пик, полученный при 2917 см⁻¹, связан с группами растяжения C=C–H цис-ненасыщенности. При 1655 см⁻¹ был зарегистрирован еще один сильный пик, который в основном связан с колебаниями растяжения C=O кислот и сложных эфиров. В части полос (1300–1000 см⁻¹) пики демонстрировали растягивающие колебания связи C–O сложных эфиров и изгибные колебания метиленовой группы.

Выявлены различия в спектрах коровьего молока и сливок, а также определена общность волновых чисел, свойственных для рассматриваемых образцов. При оценке полученных спектров было выделено три информативных области волновых чисел: от 924 до 1585 см⁻¹, от 1717 до 1781 см⁻¹ и от 2653 до 2985 см⁻¹. Метод ИК-Фурье-спектроскопии

при формировании достаточной базы данных может быть использован в качестве альтернативного метода для рутинного анализа при контроле подлинности происхождения молока и его аутентичности.

В результате исследования получены новые данные в формате ИК-спектров о характере развития пиков в разных областях в образцах молока с массовой долей жира 0,05 %, 1,8 %, 2,5 %, 3,2 %, 4,2 % и сливок с массовой долей жира 10 % и 20 %. Выполнена оценка развития пиков ИК-спектров в образцах коровьего молока и сливок, произведенных в различные сезоны года на территории Новгородской области (СПК «Левочский, ЗАО ПК «Корона»); Московской области (АО «ВВД»), Белгородской области (АО «Белгородский молочный комбинат»), Воронежской области (АО Молочный комбинат «Воронежский»), Ленинградской области (ООО «ГАЛАКТИКА»).

Результаты, полученные в ходе исследований, станут информационной основой для разработки нового эффективного малозатратного подхода в оценке безопасности молочного сырья и молочных продуктов с использованием ИК-Фурье-спектроскопии; являются вкладом в развитие методологической базы товароведческой экспертизы при подтверждении соответствия подлинности. Продолжение исследований в рамках проекта позволит в сочетании с хемометрией верно и разносторонне интерпретировать большой массив полученных данных для оценки качества и аутентичности молока, в том числе различных видов животных.

Библиографический список

1. Rohman A., Ghazali M. A. B., Windarsih A., Irnawati, Riyanto S., Yusof F.M., Mustafa S. Comprehensive Review on Application of FTIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics for Authentication Analysis of Fats and Oils in the Food Products // *Molecules*. 2020. Vol. 22, No. 25. Article number 5485. DOI: 10.3390/molecules25225485.
2. Chaudhary V., Kajla P., Dewan A., Pandiselvam R., Socol C. T., Maerescu C. M. Spectroscopic techniques for authentication of animal origin foods // *Frontiers in Nutrition*. 2022. Vol. 9. Article number 979205. DOI: 10.3389/fnut.2022.979205.
3. Caballero D., Ríos-Reina R., Amigo J. M. Chemometrics and Food Traceability // *Reference Module in Food Science*. 2021. Pp. 387–406. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22859-X.
4. Balan B., Dhaulaniya A. S., Jamwal R., Amit, Sodhi K. K., Kelly S., Cannavan A., and Singh D. K., Application of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy coupled with chemometrics for detection and quantification of formalin in cow milk. *Vibrational Spectroscopy*. 2020. Vol. 107. Article number 103033. DOI: 10.1016/j.vibspec.2020.103033.
5. González-Domínguez R., Sayago A., Fernández-Recamales Á. An Overview on the Application of Chemometrics Tools in Food Authenticity and Traceability // *Foods*. 2022; Vol. 11. No. 23. Article number 3940. DOI: 10.3390/foods11233940.
6. Du C., Zhao X., Chu C., Nan L., Ren X., Yan L., Zhang X., Zhang S., Teng Z. Identification and quantification of goat milk adulteration using mid-infrared spectroscopy and chemometrics // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024. Vol. 324. Article number 124969. DOI: 10.1016/j.saa.2024.124969.
7. Hassoun A., Måge I., Schmidt W. F., Temiz H. T., Li L., Kim H. Y., Nilsen H., Biancolillo A., Ait-Kaddour A., Sikorski M., Sikorska E., Grassi S., Cozzolino D. Fraud in Animal Origin Food Products: Advances in Emerging Spectroscopic Detection Methods over the Past Five Years // *Foods*. 2020. Vol. 9, Iss. 8. Article number 1069. DOI: 10.3390/foods9081069.

8. Ji Z., Zhang J., Deng C., Guo T., Han R., Yang Y., Zang C., Chen Y. Identification of pasteurized mare milk and powder adulteration with bovine milk using quantitative proteomics and metabolomics approaches // *Food Chemistry*: X. 2024. Vol. 22. Article number 101265. DOI: 10.1016/j.fochx.2024.101265.

9. Ji Z., Zhang J., Deng C., Hu Z., Du Q., Guo T., Wang J., Fan R., Han R., Yang Y. Identification of mare milk adulteration with cow milk by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry based on proteomics and metabolomics approaches // *Food Chemistry*. 2023. Vol. 405, Part B. Article number 134901. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134901.

10. Li F., Zhang J., Wang Y. Vibrational Spectroscopy Combined with Chemometrics in Authentication of Functional Foods // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024. No. 54 (2). Pp. 333–354. DOI: 10.1080/10408347.2022.2073433.

11. Li W., Huang W., Fan D., Gao X., Zhang X., Meng Y., Liu T. C. Rapid quantification of goat milk adulteration with cow milk using Raman spectroscopy and chemometrics // *Anal Methods*. 2023. Vol. 15, No. 4. Pp. 455–461. DOI: 10.1039/d2ay01697d.

12. Mousa M. A. A., Wang Y., Antora S. A., Al-Qurashi A. D., Ibrahim O. H. M., He H. J., Liu S., Kamruz-zaman M. An overview of recent advances and applications of FT-IR spectroscopy for quality, authenticity, and adulteration detection in edible oils // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2022. Vol. 62, No. 29. Pp. 8009–8027. DOI: 10.1080/10408398.2021.1922872.

13. Windarsih A., Rohman A., Irnawati I., Riyanto S. The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Analysis of Milk Products Adulteration // *International Journal of Food Sciences*. 2021. No. 29. Article number 8853358. DOI: 10.1155/2021/8853358.

14. Сермягин А. А., Игнатъева Л. П., Лашнева И. А., Косицин А. А., Косицина О. В., Абдельманова А. С., Зиновьева Н. А. Использование высокопроизводительной инфракрасной спектроскопии при изучении полногеномных ассоциаций с жирнокислотным и компонентным составом молока у коров (*Bos Taurus*) // *Сельскохозяйственная биология*. 2022. Т. 57, № 6. С. 1083–1100. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.6.1083rus.

15. Parsain T., Tripathi A., Tiwari A. Detection of milk adulteration using coffee ring effect and convolutional neural network // *Food Additives and Contaminants. Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 2024. Vol. 41, No. 7. Pp. 730–741. DOI: 10.1080/19440049.2024.2358518.

16. Anagaw Y. K., Ayenew W., Limenh L. W., Geremew D. T., Worku M. C., Tessema T. A., Simegn W., Mitku M. L. Food adulteration: causes, risks, and detection techniques-review // *SAGE Open Medicine*. 2024. Vol. 12. Article number 20503121241250184. DOI: 10.1177/20503121241250184.

17. Woźniak D., Cichy W., Dobrzyńska M., Przysławski J., Drzymała-Czyż S. Reasonableness of Enriching Cow's Milk with Vitamins and Minerals // *Foods*. 2022. Vol. 11, No. 8. Article number 1079. DOI: 10.3390/foods11081079.

18. Тишкина Т. Н., Вельматов А. А., Ерофеев В. И. Влияние периода года на жирнокислотный состав молочного жира и качество масла // *Вестник Ульяновской ГСХА*. 2023. Т. 61, № 1. С. 155–161. DOI: 10.18286/1816-4501-2023-1-155-160.

Об авторах:

Татьяна Владимировна Вобликова, доктор технических наук, профессор, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия; главный научный сотрудник, Кубанский технологический университет, Краснодар, Россия; ORCID 0000-0001-6306-8414, AuthorID 618609. E-mail: tppshp@mail.ru

Ирина Алексеевна Лиханова, ассистент, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия; ORCID 0009-0004-7839-7711, AuthorID 1157981. E-mail: irina.nerungry@gmail.com

Яков Николаевич Мануриков, ассистент, Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия; ORCID 0009-0003-8781-8808, AuthorID 1175045. E-mail: s232918@std.novsu.ru

References

1. Rohman A., Ghazali M. A. B., Windarsih A., Irnawati, Riyanto S., Yusof F.M., Mustafa S. Comprehensive Review on Application of FTIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics for Authentication Analysis of Fats and Oils in the Food Products. *Molecules*. 2020; 22 (25): 5485. DOI: 10.3390/molecules25225485.

2. Chaudhary V., Kajla P., Dewan A., Pandiselvam R., Socol C. T., Maerescu C. M. Spectroscopic techniques for authentication of animal origin foods. *Frontiers in Nutrition*. 2022; 9: 979205. DOI: 10.3389/fnut.2022.979205.

3. Caballero D., Ríos-Reina R., Amigo J. M. Chemometrics and Food Traceability. *Reference Module in Food Science*. 2021: 387–406. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22859-X.

4. Balan B., Dhaulaniya A. S., Jamwal R., Amit, Sodhi K. K., Kelly S., Cannavan A., and Singh D. K., Application of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy coupled with chemometrics for detection and quantification of formalin in cow milk. *Vibrational Spectroscopy*. 2020; 107: 103033. DOI: 10.1016/j.vibspec.2020.103033.
5. González-Domínguez R., Sayago A., Fernández-Recamales Á. An Overview on the Application of Chemometrics Tools in Food Authenticity and Traceability. *Foods*. 2022; 11 (23): 3940. DOI: 10.3390/foods11233940.
6. Du C., Zhao X., Chu C., Nan L., Ren X., Yan L., Zhang X., Zhang S., Teng Z. Identification and quantification of goat milk adulteration using mid-infrared spectroscopy and chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2024; 324: 124969. DOI: 10.1016/j.saa.2024.124969.
7. Hassoun A., Mâge I., Schmidt W. F., Temiz H. T., Li L., Kim H. Y., Nilsen H., Biancolillo A., Aït-Kaddour A., Sikorski M., Sikorska E., Grassi S., Cozzolino D. Fraud in Animal Origin Food Products: Advances in Emerging Spectroscopic Detection Methods over the Past Five Years. *Foods*. 2020; 9 (8): 1069. DOI: 10.3390/foods9081069.
8. Ji Z., Zhang J., Deng C., Guo T., Han R., Yang Y., Zang C., Chen Y. Identification of pasteurized mare milk and powder adulteration with bovine milk using quantitative proteomics and metabolomics approaches. *Food Chemistry: X*. 2024; 22: 101265. DOI: 10.1016/j.fochx.2024.101265.
9. Ji Z., Zhang J., Deng C., Hu Z., Du Q., Guo T., Wang J., Fan R., Han R., Yang Y. Identification of mare milk adulteration with cow milk by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry based on proteomics and metabolomics approaches. *Food Chemistry*. 2023; 405 (B): 134901. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134901.
10. Li F., Zhang J., Wang Y. Vibrational Spectroscopy Combined with Chemometrics in Authentication of Functional Foods. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024; 54 (2): 333–354. DOI: 10.1080/10408347.2022.2073433.
11. Li W., Huang W., Fan D., Gao X., Zhang X., Meng Y., Liu T. C. Rapid quantification of goat milk adulteration with cow milk using Raman spectroscopy and chemometrics. *Anal Methods*. 2023; 15 (4): 455–461. DOI: 10.1039/d2ay01697d.
12. Mousa M. A. A., Wang Y., Antora S. A., Al-Qurashi A. D., Ibrahim O. H. M., He H. J., Liu S., Kamruzaman M. An overview of recent advances and applications of FT-IR spectroscopy for quality, authenticity, and adulteration detection in edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2022; 62 (29): 8009–8027. DOI: 10.1080/10408398.2021.1922872.
13. Windarsih A., Rohman A., Irnawati I., Riyanto S. The Combination of Vibrational Spectroscopy and Chemometrics for Analysis of Milk Products Adulteration. *International Journal of Food Sciences*. 2021; 29: 8853358. DOI: 10.1155/2021/8853358.
14. Sermiyagin A. A., Ignat'yeva L. P., Lashneva I. A., Kositsin A. A., Kositsina O. V., Abdel'manova A. S., Zinov'yeva N. A. Using of infrared high-performance spectrometry data for genome-wide associations study of fatty acid composition and milk components in dairy cattle (*Bos taurus*). *Agricultural Biology*. 2022; 57 (6): 1083–1100. DOI: 10.15389/agrobiology.2022.6.1083rus. (In Russ.)
15. Parsain T., Tripathi A., Tiwari A. Detection of milk adulteration using coffee ring effect and convolutional neural network. *Food Additives and Contaminants. Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 2024; 41 (7): 730–741. DOI: 10.1080/19440049.2024.2358518.
16. Anagaw Y. K., Ayenew W., Limenh L. W., Geremew D. T., Worku M. C., Tessema T. A., Simegn W., Mitku M. L. Food adulteration: Causes, risks, and detection techniques-review. *SAGE Open Medicine*. 2024; 12: 20503121241250184. DOI: 10.1177/20503121241250184.
17. Woźniak D., Cichy W., Dobrzyńska M., Przysławski J., Drzymała-Czyż S. Reasonableness of Enriching Cow's Milk with Vitamins and Minerals. *Foods*. 2022; 11 (8): 1079. DOI: 10.3390/foods11081079.
18. Tishkina T. N., Vel'matov A. A., Erofeev V. I. The influence of the period of the year on the fatty acid composition of milk fat and oil quality. *Bulletin of the Ulyanovsk State Agricultural Academy*. 2023; 61 (1): 155–161. DOI: 10.18286/1816-4501-2023-1-155-160. (In Russ.)

Authors' information:

Tatyana V. Voblikova, doctor of technical sciences, professor, Yaroslav the Wise Novgorod State University, Veliky Novgorod, Russia; chief researcher, Kuban Technological University, Krasnodar, Russia; ORCID 0000-0001-6306-8414, AuthorID 618609. *E-mail: tppshp@mail.ru*

Irina A. Likhanova, assistant, Yaroslav the Wise Novgorod State University, Veliky Novgorod, Russia; ORCID 0009-0004-7839-7711, AuthorID 1157981. *E-mail: irina.nerungry@gmail.com*

Yakov N. Manurikov, assistant, Yaroslav the Wise Novgorod State University, Veliky Novgorod, Russia; ORCID 0009-0003-8781-8808, AuthorID 1175045. *E-mail: s232918@std.novsu.ru*