

УДК 637.12.04/.07

<https://doi.org/10.21603/1019-8946-2025-6-63>

СОЧЕТАНИЕ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ И ХЕМОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ФАЛЬСИФИКАЦИИ КОЗЬЕГО МОЛОКА*

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Татьяна Владимировна Вобликова, д-р техн. наук, профессор кафедры биоорганической химии и технической микробиологии
E-mail: tppshp@mail.ru

Юлия Шерзодовна Юсупова, преподаватель

Нассиф Хуссейн Басма, лаборант-исследователь

Вадим Алексеевич Кузнецов, лаборант-исследователь

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

В исследовании изучен потенциал ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с хемометрией для аутентификации и количественного определения пастеризованного козьего молока, смешанного с коровьим. Для оценки выбраны козье и коровье молоко разных производителей, из которых далее составлены смеси. Козье молоко смешивали с коровьим в различных пропорциях: от 1 до 90 %. Для хемометрического моделирования использовалась частичная регрессия методом наименьших квадратов (PLS), чтобы предсказать процент фальсификации на основе предварительно обработанных спектральных данных. Для проверки модели PLS проведена пятикратная перекрестная проверка. Набор данных разделен на пять групп, далее модель обучена и протестирована итеративно на каждой группе. Ошибка прогнозирования определена количественно с использованием среднеквадратичной ошибки (RMSE), которая измеряет среднее отклонение прогнозируемых значений от наблюдаемых. Рассчитан RMSE для каждого из значений, среднее значение RMSE для всех значений представлено в качестве показателя точности прогнозирования модели. Результаты визуализированы с использованием столбчатых графиков, чтобы проиллюстрировать RMSE для каждой складки и совокупную дисперсию, объясняемую компонентами PLS. Модель PLS, полученная на основе инфракрасных спектров, продемонстрировала, что даже в худшем случае ошибка в 3–5 % не достигается. Полученные данные исследования продемонстрировали потенциал ИК-Фурье спектроскопии как быстрого, недорогого и неразрушающего аналитического инструмента для выявления фальсификации козьего молока коровьим.

Ключевые слова: молочные продукты, коровье молоко, козье молоко, хемометрика, ИК-Фурье спектроскопия, фальсификация молока

Для цитирования: Сочетание ИК-Фурье спектроскопии и хемометрии для анализа фальсификации козьего молока / Т. В. Вобликова, Ю. Ш. Юсупова, Н. Х. Басма, В. А. Кузнецов // Молочная промышленность. 2025. № 6. С. 6–11. <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2025-6-63>

ВВЕДЕНИЕ

Аутентификация пищевых продуктов – процесс, в ходе которого пищевые продукты регулярно проверяются на качество, безопасность и соответствие их описаниям на этикетках с помощью стандартизованных методов. Аутентификация молочных продуктов включает в себя аналитиче-

ские методы, способные подтвердить, что молочный продукт соответствует указанным на этикетке характеристикам, которые соответствуют действующим законам и нормативным актам [1].

Коровье молоко по питательным свойствам уступает козьему, поэтому последнее является приоритетным

* Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 24-26-001160, <https://rscf.ru/project/24-26-00160/>

для потребителей не только в традиционных молочных продуктах, таких как сыр и йогурт, но и в жидкой форме [2, 3]. Малое количество производимого козьего молока в сочетании с полезными питательными свойствами делает эту категорию продуктов привлекательной для фальсификации. Цены на молоко различаются в первую очередь в зависимости от вида животного, от которого оно получено, в то время как на его доступность существенно влияет сезонность. Этих двух факторов достаточно, чтобы вызвать проблемы на рынке, поскольку распространена практика замены козьего молока более дешевым сырьем. Козье молоко легко смешивается с водой, сывороткой, а также с коровьим молоком. Кроме того, стабильно растущий спрос в сочетании с низким уровнем производства повышает коммерческую ценность козьего молока. Наиболее распространенным видом фальсификации является частичная замена более ценных продуктов более дешевыми для получения дополнительной прибыли, что вредит потребителям и создает риски для тех, у кого есть аллергия на коровье молоко. Таким образом, анализ козьего молока на фальсификацию имеет большое значение для обеспечения его качества, подлинности и защиты потребителей от мошенничества. Для решения данной проблемы используются различные аналитические методы, такие как иммуноанализ с использованием коллоидного золота в латеральном потоке, полимеразная цепная реакция, времяпролетная масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией и ионизацией и сверхвысокоэффективная жидкостная хроматография [4–7]. Однако эти методы требуют много времени, больших затрат, трудоемки и предполагают сложные процедуры предварительной обработки образцов. Таким образом, существует необходимость в разработке быстрого, недорогого и эффективного аналитического метода для выявления фальсификации козьего молока [3, 8, 9]. В последнее время все больше внимания уделяется разработке неинвазивных и неразрушающих методов, таких как спектроскопия в среднем инфракрасном диапазоне (MIR) с преобразованием Фурье (FT) [10–15].

ИК-Фурье спектроскопия уже широко используется для определения состава молока благодаря своим преимуществам: быстроте, низкой стоимости, экологичности, простоте в эксплуатации и подготовке образцов. В молочной промышленности для точного прогнозирования состава молока необходимо сочетать спектроскопию в среднем инфракрасном диапазоне с хемометрическими методами для оценки

основных компонентов молока. Хемометрика – использование статистических моделей для описания и понимания сложных химических систем / образцов – является развивающейся областью в пищевой науке, способствующей многомерному анализу полученных экспериментальных данных. Повышенный интерес к определению подробного состава молочных продуктов, наряду с появлением и более широким распространением хемометрических методов, привел к постоянному совершенствованию прогностических моделей для этого применения.

Цель исследования – изучение потенциала ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с хемометрией для аутентификации и количественного определения пастеризованного козьего молока, смешанного с коровьим.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись образцы цельного пастеризованного питьевого козьего и пастеризованного коровьего молока, полученные в летний период. Молоко коровье, нормализованное по массовой доле жира, питьевое произведено ОАО «Боровичский молочный завод» (г. Боровичи, Новгородская область). Козье питьевое пастеризованное молоко поставлено козьим молочным комплексом «Надеждинский» (ферма и производитель натуральных продуктов из козьего молока расположена на территории Ставропольского края, с. Надежда). Образцы молока доставлены в лабораторию с соблюдением режимов хранения при температуре 4 °C и незамедлительно проанализированы.

Анализ молока проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия) в волновых числах ИК диапазона от 7000 до 400 cm^{-1} . Не менее чем три копии каждого образца анализировали в рандомизированном порядке на носителе образца (пластины ZnSe), спектры собирали с разрешением 4 cm^{-1} .

Для проведения исследования составлены бинарные смеси козьего и коровьего молока с содержанием коровьего молока: 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 %. Для определения фальсификации козьего молока коровьим применена инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) в сочетании с методом многомерного статистического анализа. Полученные ИК-спектры наблюдали на основе развития пиков в разных областях волновых чисел для выявления специфических участков ИК-спектров, характеризующих особенно-

Таблица. Состав козьего и коровьего молока, заявленный производителем

Вид молока	Массовая доля жира, %	Массовая доля белка, %	Углеводы, %
Коровье	3,5	3,0	4,7
Козье	4,1	не менее 2,5	9,1

сти коровьего и козьего молока. Далее в системе MATLAB проводилась работа с совокупностью полученных спектральных данных, включавших 123 спектра козьего и коровьего молока, а также их бинарных смесей с известным компонентным составом. Для хемометрического анализа использована регрессия методом частичных наименьших квадратов (PLS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Белки козьего и коровьего молока сходны по своей структуре. При этом необходимо отметить, что липидный профиль козьего молока отличается от коровьего по содержанию жирных кислот. Состав исследуемого молока, заявленный производителем, представлен в таблице.

Спектры охарактеризованы путем сравнения волновых чисел с зарегистрированными в диапазонах значениями, полученными в ходе исследований. Спектральные области от 2883 до 2829 см⁻¹ и от 1703 до 1702 см⁻¹ отобраны для отражения характера липидного профиля; интервал от 1702 до 1507 см⁻¹ – для отражения белка; от 1200 до 967 см⁻¹ – отражения углеводов (рис. 1).

Пик при 1683–1682 см⁻¹ был обусловлен карбонильным (C=O) растяжимым амидом. Основываясь на рисунке 1, можно отметить первое отличие – CH₂ полоса поглощения на 2927 см⁻¹, поглощение связано с ацильной цепью в жирных кислотах и коррелирует с количеством жира в каждом образце молока. Вторая разница наблюдалась на уровне

1745 см⁻¹, что может быть обусловлено различным уровнем этерификации молока. Сильные полосы поглощения доминировали в спектральной области от 1719 до 1762 см⁻¹, они обусловлены карбонильной (C=O) группой липидов молока (рис. 1).

Для интерпретации графических данных на рисунке 2 отмечены пики, разделяющие области волновых чисел, характеризующих структурные изменения спектра козьего, коровьего молока и их бинарных смесей. Различия выявлены преимущественно в областях волновых чисел, отнесенных к составу жировой фазы и белковому профилю (рис. 2).

Спектры в среднем инфракрасном диапазоне показали первые различия между двумя видами молока в области примерно 2919 и 2853 см⁻¹, что связано с растяжением связей C–H в жирных кислотах (рис. 2). Содержание капроновой, капроловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, линолевой кислот в козьем молоке значительно выше, чем в коровьем, а уровни стеариновой и олеиновой жирных кислот ниже. Как и ожидалось, степень абсорбции этого диапазона коррелирует с профилем жирных кислот в каждом типе молока. Растворение C=O в кислотах и сложных эфирах можно наблюдать в диапазоне от 1750 до 1700 см⁻¹ (рис. 2).

Поглощение в области волнового числа 1742 см⁻¹ указывает на присутствие жирных и органических кислот. Более высокое содержание жирных кислот в козьем молоке и количество молочной кислоты могут быть причиной различий между видами молока.

Спектральный диапазон от 1239 до 1680 см⁻¹ соответствует белковой области, включающей амиды I

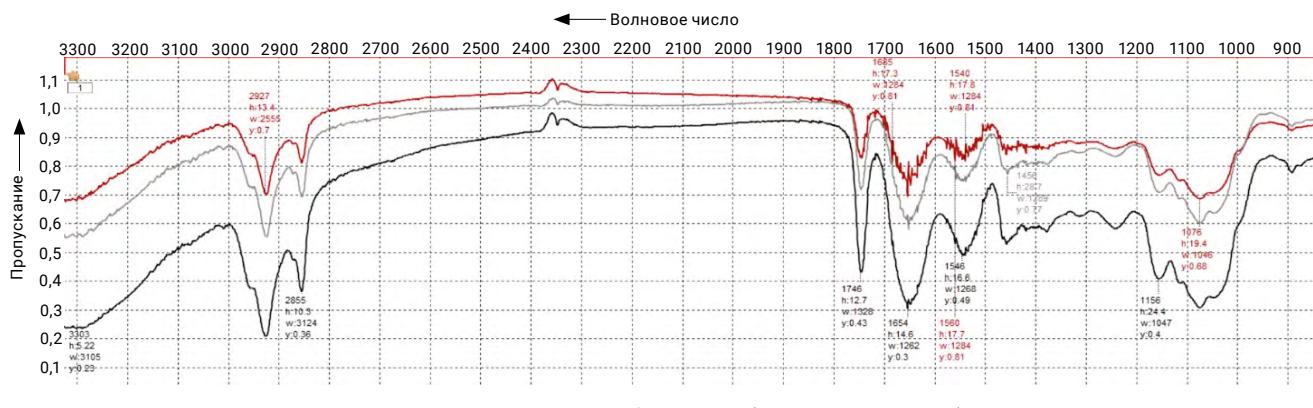


Рисунок 1. ИК-спектры образцов молока

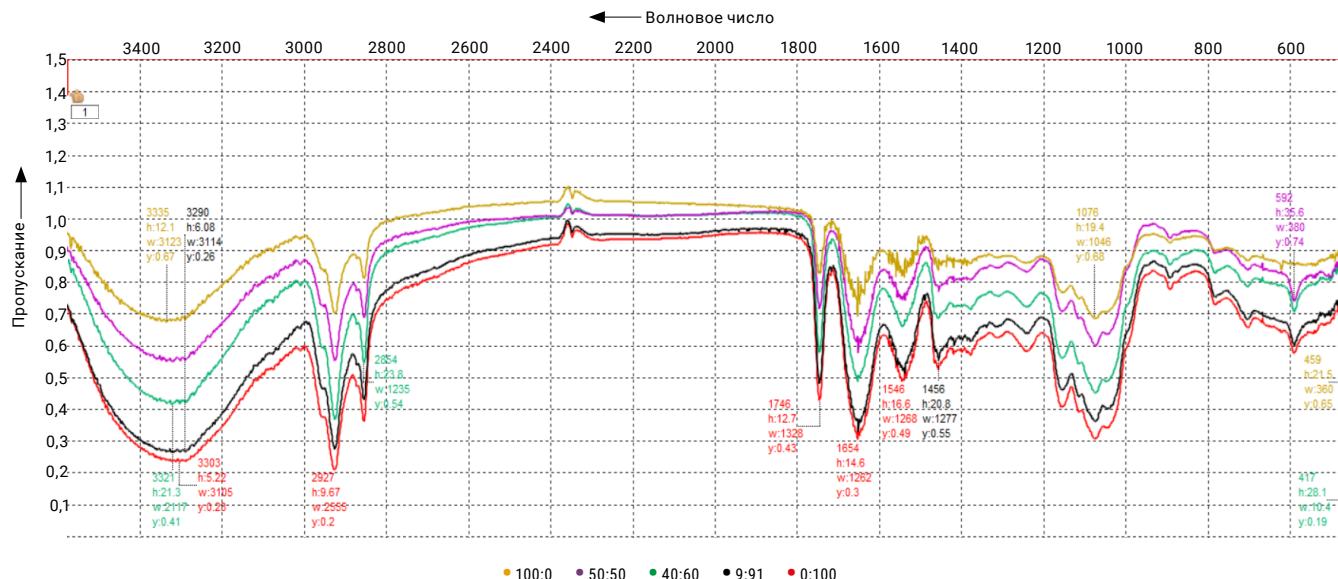
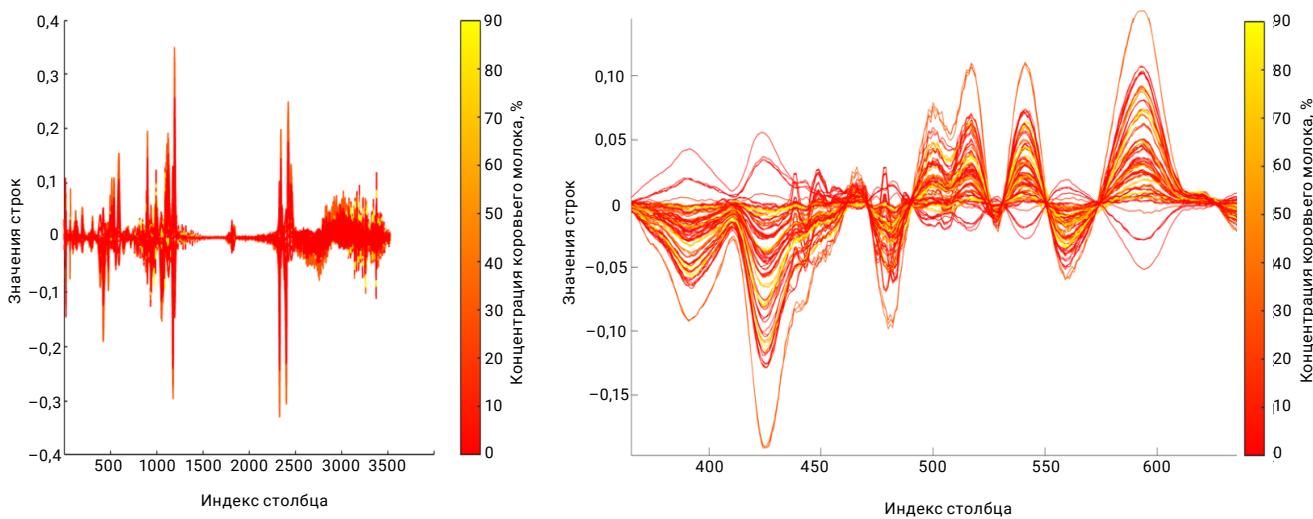


Рисунок 2. ИК-спектры бинарных смесей (козье:коровье молоко, %)

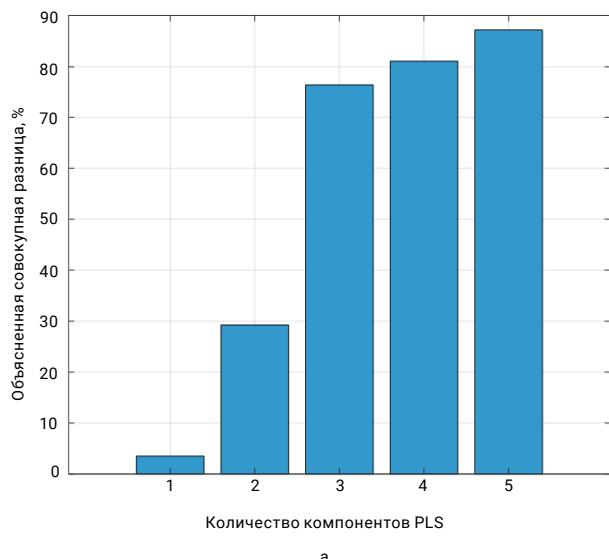
(1680–1631 см⁻¹), II (1560–1533 см⁻¹) и III (1472–1239 см⁻¹). Амид I – это, в основном, растяжение C–O в белках с участием CN, CNN и NH. Фазовая комбинация растяжения NH и CN с участием растяжения CO, CC, NC образует амид II. Амид III, режим N-метил-ацетамида, представляет собой комбинацию изгиба NH и растяжения CN. ИК-спектры видов молока показали различия в содержании белка, вероятно, обусловленные различиями в колебаниях фракций молочного белка. Фракции молочного белка, в том числе α -лактальбумин, β -лактоглобулин, αs_1 -казеин и β -казеин, содержатся в разном количестве в коровьем и козьем молоке. Более интенсивная полоса поглощения в диапазоне от 1000

до 1200 возникает из-за растяжения связей C–C, C–O в группах углеводов и жирных кислот (рис. 2).

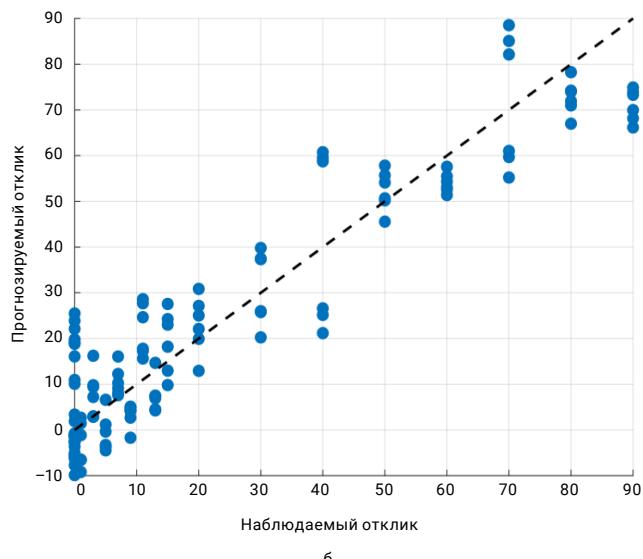
Полученная совокупность данных о спектрах козьего и коровьего молока, а также их бинарных смесей с известным компонентным составом импортирована в матричный формат для дальнейшей обработки. Для получения исходных данных при помощи функции dlmread в MATLAB выполнено считывание 123 текстовых файлов, содержащих спектральные данные. Каждый файл соответствовал спектру. Спектральные данные были обрезаны до диапазона 600–4000 см⁻¹ волновых чисел, чтобы сфокусировать исследование на интересующей области. Предварительная обработка спек-

Рисунок 3. Визуализация результатов предварительной обработки спектров:
а) общий вид спектров; б) увеличенная часть участка спектров

б



а



б

Рисунок 4. Частичная регрессия методом наименьших квадратов (PLS) для хемометрического моделирования: а) совокупная разница, объясняемая компонентами PLS; б) регрессия PLS: наблюдаемый и прогнозируемый отклик

тров проводилась путем применения производной первого порядка для улучшения спектральных характеристик. Производная рассчитана как разница между каждой точкой спектра и пятой последующей точкой, в результате чего получен новый набор предварительно обработанных спектров. Визуализация результатов предварительной обработки полученных спектров представлена на рисунке 3.

Процент фальсификации для каждого образца получен из имен файлов с использованием регулярных выражений. Эти проценты преобразованы в численные значения и сохранены в качестве переменной реакции для хемометрического моделирования. Образцы со 100 % содержанием одного вида молока были просмотрены на 0 % для представления чистого состояния. Частичная регрессия методом наименьших квадратов (PLS) использовалась для хемометрического моделирования, чтобы предсказать процент фальсификации на основе предварительно обработанных спектральных данных. Регрессия PLS выполнена с использованием пяти компонентов (рис. 4а), эффективность модели оценивалась путем сравнения наблюдаемых и прогнозируемых значений отклика (рис. 4б).

Для проверки модели PLS проведена пятикратная перекрестная проверка. Полученные данные представлены на рисунке 4. Набор данных разделен на пять групп, модель обучена и протестирована итеративно на каждой группе.

Ошибка прогнозирования определена количественно с использованием среднеквадратичной ошибки

(RMSE), которая измеряет среднее отклонение прогнозируемых значений от наблюдаемых. Результаты визуализированы с использованием столбчатых графиков, чтобы проиллюстрировать RMSE для каждой складки и совокупную дисперсию, объясняемую компонентами PLS. 12,5699 – значение среднего RMSE (корня среднеквадратической ошибки) для пятикратной перекрестной проверки модели PLS.

ВЫВОДЫ

Качество и подлинность козьего молока являются важным аспектом, контроль которых должен быть быстрым, простым и надежным. В данном исследовании представлен метод измерения, основанный на данных ИК-Фурье спектроскопии, ассоциированный с методом PLSR. Данный метод показал себя как быстрый, недорогой и неразрушающий инструмент определения фальсификации, полезный для определения процентного содержания коровьего молока в его бинарной смеси с козьим молоком. Модель PLSR, полученная на основе инфракрасных спектров, продемонстрировала ошибку менее 3–5 %. Полученный результат скорее является предварительным и существует много возможностей для его улучшения, однако на данный момент этот результат можно считать достаточно достоверным.

Предложенный метод способен гарантировать хорошее предсказание содержания в качестве примеси в козьем молоке коровьего. Для калибровки (предсказания концентрации фальсификата) и для классификации (отделения чистого козьего молока от любых

подделок) необходимо формирование набора данных, который будет объединять несколько различных образцов «чистого» молока. Создание эталонного спектра козьего и коровьего молока с учетом особенностей видового состава в качестве стандарта имеет

большое значение для долгосрочного успеха моделирования. При формировании соответствующей презентативной базы данных этот способ можно применять в молочной промышленности для надежного, дешевого и быстрого контроля качества сырья. ■

Поступила в редакцию: 24.06.2025
Принята в печать: 20.11.2025

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY COMBINED WITH CHEMOMETRICS IN GOAT MILK AUTHENTICATION

Tatyana V. Voblikova, Yulia Sh. Yusupova, Basma Nassif Hussein, Vadim A. Kuznetsov

Kuban State Technological University, Krasnodar

ORIGINAL ARTICLE

Chemometrics improves the efficiency of the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy as a method for authentication of pasteurized goat's milk in its mixes with cow's milk. The research featured mixes of two brands of goat's and cow's milk in various proportions, from 1 to 90%. The chemometric modeling involved the method of partial least squares regression (PLS) to predict the authenticity percentage based on preprocessed spectral data. A five-fold cross-check was performed to verify the PLS model. The dataset was divided into five groups, each of which was used to train and test the model. The prediction error was quantified using the standard deviation (RMSE), which measured the mean deviation of the predicted values from the actual ones. The RMSE was calculated for value, and the mean RMSE for all values served as an indicator of prediction accuracy. The method of bar graphs visualized the RMSE for each fold; the cumulative variance was explained by the PLS components. The PLS model obtained by the FTIR spectroscopy demonstrated that the mean error remained below 3–5% even in the worst scenario. The IR-Fourier spectroscopy proved to be a fast, cheap, and non-destructive authentication tool for goat's milk.

Keywords: dairy products, cow's milk, goat's milk, chemometrics, IR-Fourier spectroscopy, milk authentication

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Smaoui, S.** Current state of milk, dairy products, meat and meat products, eggs, fish and fishery products authentication and chemometrics / S. Smaoui [et al.] // Foods. 2023. Vol. 12(23). 4254. <https://doi.org/10.3390/foods12234254>
2. **Sánchez-Rodríguez, R.** Combined metabolomic and NIRS analyses reveal biochemical and metabolite changes in goat milk kefir under different heat treatments and fermentation times / R. Sánchez-Rodríguez [et al.] // Biomolecules. 2024. Vol. 14(7). 816. <https://doi.org/10.3390/biom14070816>
3. **La Torre, C.** Comparing nutritional values and bioactivity of kefir from different types of animal milk / C. La Torre [et al.] // Molecules. 2024. Vol. 29(1). 2710. <https://doi.org/10.3390/molecules29112710>
4. **Chaudhary, V.** Spectroscopic techniques for authentication of animal origin foods / V. Chaudhary [et al.] // Frontiers in Nutrition. 2022. Vol. 9. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.979205>
5. **Wu, X.** Detection of ovine or bovine milk components in commercial camel milk powder using a PCR-based method / X. Wu [et al.] // Molecules. 2022. Vol. 27(9). 3017. <https://doi.org/10.3390/molecules27093017>
6. **Хан, А. В.** Оптимизация молекулярно-генетического метода идентификации молочного сырья / А. В. Хан, Е. Г. Лазарева, О. Ю. Фоменко // Пищевая Метаниженерия. 2023. Т. 1, № 4. С. 39–47. <https://doi.org/10.37442/fme.2023.4.29>; <https://elibrary.ru/qqnest>
7. **Хан, А. В.** Разработка тест-системы на основе мультиплексной ПЦР в режиме реального времени для идентификации продуктов из козьего молока / А. В. Хан [и др.] // Пищевая промышленность. 2025. № 2. С. 11–15. <https://doi.org/10.52653/PPI.2025.2.2.002>; <https://elibrary.ru/yfprae>
8. **Амелин, В. Г.** Анализ молочных продуктов: определение массовой доли молочного жира и выявление фальсификации с помощью смартфона с приложением photomatix pro / В. Г. Амелин, З. А. Чаока, А. В. Третьяков // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79, № 2. С. 181–188. <https://doi.org/10.31857/S0044450224020081>; <https://elibrary.ru/vxzwgf>
9. **Жижин, Н. А.** ПЦР-анализ для выявления примесей коровьего молока в продуктах из козьего молока / Н. А. Жижин // Молочная промышленность. 2021. № 6. С. 58–59. <https://doi.org/10.31515/1019-8946-2021-06-58-59>; <https://elibrary.ru/tpbonz>
10. **Frizzarin, M.** Estimation of body condition score change in dairy cows in a seasonal calving pasture-based system using routinely available milk mid-infrared spectra and machine learning techniques / M. Frizzarin [et al.] // Journal of Dairy Science. 2023. Vol.106(6). P. 4232–4244. <https://doi.org/10.3168/jds.2022-22394>
11. **Giannuzzi, D.** In-line near-infrared analysis of milk coupled with machine learning methods for the daily prediction of blood metabolic profile in dairy cattle / D. Giannuzzi [et al.] // Scientific Reports. 2022. Vol. 12(1). P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11799-0>
12. **Brand, W.** Predicting pregnancy status from mid-infrared spectroscopy in dairy cow milk using deep learning / W. Brand [et al.] // Journal of Dairy Science. 2021. Vol. 104(4). P. 4980–4990. <https://doi.org/10.3168/jds.2020-18367>
13. **Титова, А. В.** Разработка и валидация методики аутентификации капсулированного лекарственного препарата неразрушающим экспресс-методом бик-спектрометрии и хемометрическими методами анализа / А. В. Титова [и др.] // Вестник Росздравнадзора. 2024. № 3. С. 58–71. <https://elibrary.ru/hxujbq>
14. **Титова, А. В.** Разработка и валидация методики аутентификации таблеток дезлоратадина методом спектрометрии в ближней инфракрасной области / А. В. Титова [и др.] // Вестник Росздравнадзора. 2022. № 4. С. 74–80. <https://elibrary.ru/akrbso>
15. **Калюжная, Т. В.** Моделирование градиуровочной зависимости для оценки содержания меламина в молоке с помощью ИК-Фурье-спектрометра / Т. В. Калюжная // Международный вестник ветеринарии. 2024. № 4. С. 219–224. <https://doi.org/10.52419/issn2072-2419.2024.4.219>; <https://elibrary.ru/rusmfd>