

УДК: 543.422.3-74:637.12.04/.05  
DOI: 10.52419/issn2072-2419.2024.3.188

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В СРЕДНЕМ ДИАПАЗОНЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛАМИНА В МОЛОКЕ

Калужная Т.В.\* – канд. ветеринар. наук, доц. каф. ветеринарно-санитарной экспертизы, доцент (ORCID 0000-0002-8682-1840).

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет ветеринарной медицины»

\*tomagafk087@mail.ru

**Ключевые слова:** инфракрасная спектроскопия, спектроскопия в средней инфракрасной области, ИК – спектр, полосы поглощения, меламин, фальсификация молока.

**Keywords:** infrared spectrometry, mid-infrared spectrometry, IR spectrum, absorption bands, melamine, milk adulteration.

**Финансирование:** Работа выполнена при поддержке Министерства сельского хозяйства Российской Федерации в рамках государственного задания за счет средств федерального бюджета (соглашение №082-03-2024-253 от 26.01.2024).

Поступила: 06.09.2024

Принята к публикации: 20.09.2024

Опубликована онлайн: 01.10.2024



### РЕФЕРАТ

В настоящее время участились случаи обращения в торговой сети фальсифицированной молочной продукции, в том числе меламином, добавление которого способствует повышению такого показателя как содержание белка. Для оценки содержания меламина и выявления фальсификации молока и молочной продукции в аккредитованных лабораториях применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, который не используется в производственных лабораториях на молокоперерабатывающих предприятиях ввиду факторов, затрудняющих его применение, таких как вспомогательное оборудование, химические реактивы и т.д. В соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции», количество меламина в молоке и продуктах его переработки не должно превышать предельно-допустимого значения 1 мг/кг. Цель работы заключалась в идентификации меламина в молоке с помощью метода инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне. Исследования проводили поэтапно на базе учебно-исследовательского центра экспертизы пищевых продуктов и кормов для животных ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета ветеринарной медицины» в 2024 году. Объектами для проведения исследований служили пробы сырого молока, пробы молока сырого с различной концентрацией меламина и стандартный образец меламина. В результате проведенных исследований установили зависимость интенсивности полос поглощения в ИК – спектрах молока с меламином от его концентрации в нем. Кроме того, анализируя полученные данные, в ИК – спектрах выявили полосу поглощения, позволяющую идентифицировать присутствие меламина в молоке.

## ВВЕДЕНИЕ / INTRODUCTION

В настоящее время с развитием и интенсификацией молочной промышленности участились случаи обращения в торговой сети фальсифицированной молочной продукции, в том числе меламинам. Кроме того, среди фальсифицирующих компонентов распространены такие как мочевина, вода, сухое молоко, растительные жиры, заменители молочного жира и другие [1; 2].

Добавление меламина в молоко и продукты его переработки способствует повышению такого показателя как содержание белка, который является одним из критериев его качества и определяется, в том числе и при приемке молока-сырья на молокоперерабатывающих предприятиях. Однако, в соответствии с требованиями, установленными в Техническом регламенте Таможенного союза «О безопасности молока и молочной продукции», его количество не должно превышать 1 мг/кг, что напрямую связано с токсичностью и негативным влиянием на мочевыделительную систему человека [3].

Для оценки содержания меламина и выявления фальсификации молока и молочной продукции в аккредитованных лабораториях применяется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, который не используется в производственных лабораториях на молокоперерабатывающих предприятиях ввиду факторов, затрудняющих его применение, таких как вспомогательное оборудование, химические реактивы и т.д. [4].

Кроме того, в производственных лабораториях молокоперерабатывающих предприятий при приемке молока - сырья с целью дальнейшей переработке для оценки содержания белка используют современные ультразвуковые анализаторы, не позволяющие выявить добавление меламина, что способствует фальсификации.

Поэтому разработка более простых методов и методик идентификации меламина в молоке и молочных продуктах является актуальным вопросом.

В работах отечественных и зарубеж-

ных ученых описаны эксперименты по идентификации меламина в молоке колориметрическим и иммуноферментным методами, а также опыты применения нано частиц золота и другие [5; 6; 7].

Цель работы заключалась в идентификации меламина в молоке с помощью метода инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ / MATERIALS AND METHODS

Научную работу проводили поэтапно на базе учебно-исследовательского центра экспертизы пищевых продуктов и кормов для животных ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета ветеринарной медицины» в 2024 году. Объектами исследований были пробы сырого молока, пробы сырого молока с меламинам в разных концентрациях и стандартный образец меламина (таблица 1).

На первом этапе для получения результатов регистрировали ИК – спектр фона рабочей среды, затем снимали ИК – спектры стандартного образца 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина (меламина) (ГК «ЛЮМЭКС», массовая доля основного вещества, не менее 99%). На дальнейших этапах проводили регистрацию и изучение ИК – спектров проб сырого молока без меламина и молока с добавленным в него меламинам в различных концентрациях.

Для регистрации ИК – спектров использовали программу «СпектрАЛЮМ», приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом ZnSe и Фурье-спектрометр инфракрасный «ИнфраЛюм ФТ-08» (ГК «ЛЮМЭКС»).

Концентрацию меламина в молоке после его добавления определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием с помощью жидкостного хроматографа «Люмахром» по методике М 04-54-2008 (ГК «ЛЮМЭКС»).

Таблица 1 – Концентрация меламина в пробах молока

| № пробы | Компонент         | Концентрация меламина, мг/кг |
|---------|-------------------|------------------------------|
| 1       | Молоко + меламина | 0,1                          |
| 2       | Молоко + меламина | 0,5                          |
| 3       | Молоко + меламина | 1,0                          |
| 4       | Молоко + меламина | 1,5                          |
| 5       | Молоко + меламина | 2,0                          |
| 6       | Молоко + меламина | 2,5                          |
| 7       | Молоко + меламина | 3,0                          |
| 8       | Молоко + меламина | 5,0                          |
| 9       | Молоко + меламина | 10,0                         |
| 10      | Молоко + меламина | 25,0                         |

#### РЕЗУЛЬТАТЫ / RESULTS

В результате изучения ИК – спектров молока без меламина и стандартного образца меламина установили, что для его идентификации можно использовать полосу поглощения  $810\text{ см}^{-1}$ , так как она интенсивная и отсутствует в ИК – спектре молока. Остальные полосы поглощения в ИК – спектрах меламина перекрывают полосы поглощения в ИК – спектрах сырого молока без добавления меламина, что затрудняет их использование в качестве идентификационных для дальнейшего анализа (рисунок 1). Например, в области спектрального диапазона полосы поглощения меламина  $3417$  и  $3323\text{ см}^{-1}$  перекрываются интенсивными полосами молока  $3200-3400\text{ см}^{-1}$ , характерными для валентных колебаний ОН группы, а в среднем инфракрасном диапазоне от  $1000$  до  $1600\text{ см}^{-1}$  - полосами молока, характерными для лактозы  $1076\text{ см}^{-1}$  и белков  $1543-1559\text{ см}^{-1}$ .

Анализируя ИК – спектры молока с различной концентрацией меламина установили, что интенсивность полос поглощения в изученных спектрах зависела от его концентрации. Кроме того, обнаружили присутствие полосы поглощения разной интенсивности в области спектрального диапазона  $810\text{ см}^{-1}$  в ИК – спектрах молока с концентрацией меламина от 1 до 25 мг/кг. Сильная степень интенсивности

этой полосы поглощения визуализируется в ИК – спектрах молока с концентрацией меламина 25 мг/кг, а слабая - 1 мг/кг (рисунок 3).

Отдельно следует отметить, что в ИК – спектрах молока с концентрацией меламина 0,1 и 0,5 мг/кг полоса поглощения в области спектрального диапазона  $810\text{ см}^{-1}$  не визуализируется. Это свидетельствует о неэффективности применения метода инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне для идентификации меламина при его содержании в молоке в указанных количествах (рисунок 2).

Кроме того, сравнивая ИК – спектры меламина и молока с его разными концентрациями обнаружили появление и других характеристичных для меламина полос поглощения, отсутствующих в ИК – спектрах молока без его добавления. Так, в ИК – спектрах молока с добавлением меламина в концентрации 1,5 мг/кг появляются слабые полосы поглощения в области спектрального диапазона  $3417\text{ см}^{-1}$  и  $3469\text{ см}^{-1}$ . В остальных ИК - спектрах молока с добавлением меламина хорошо различаются и другие полосы поглощения характерные для меламина.

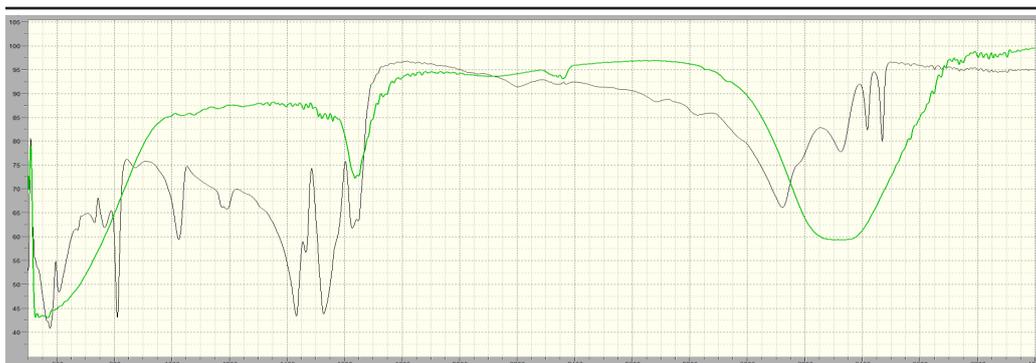


Рисунок 1 – ИК – спектры проб меламина и молока. А – меламина; В – молоко.

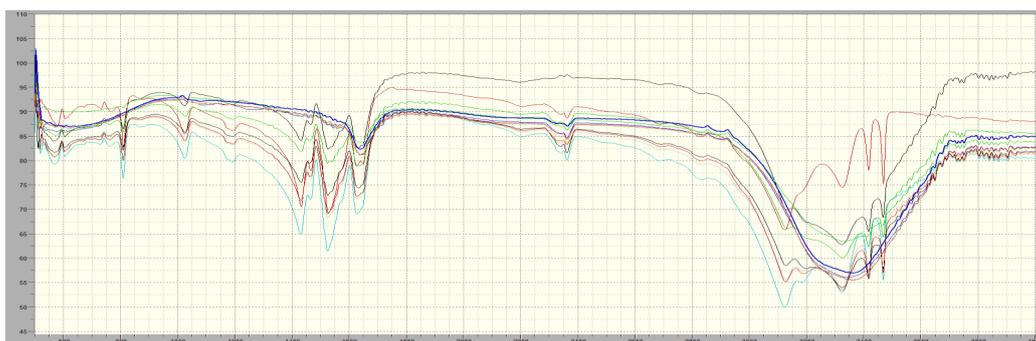


Рисунок 2 – ИК – спектры исследуемых проб.

А – молоко; В – стандартный образец меламина; С – молоко с концентрацией меламина 0,1 мг/кг; D – молоко с концентрацией меламина 0,5 мг/кг; E – молоко с концентрацией меламина 1,0 мг/кг; F – молоко с концентрацией меламина 1,5 мг/кг; G – молоко с концентрацией меламина 2,0 мг/кг; H – молоко с концентрацией меламина 2,5 мг/кг; I – молоко с концентрацией меламина 3,0 мг/кг; J – молоко с концентрацией меламина 5,0 мг/кг; K – молоко с концентрацией меламина 10 мг/кг; L – молоко с концентрацией меламина 25 мг/кг.

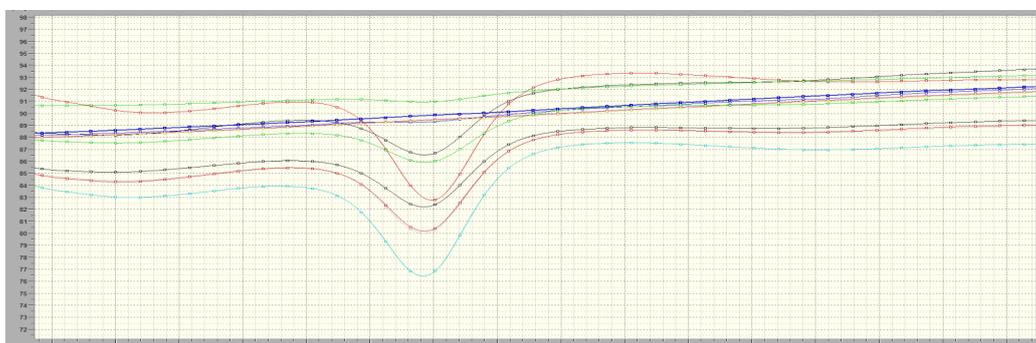


Рисунок 3 – Полоса поглощения 810 см<sup>-1</sup> в ИК – спектрах исследуемых проб.

А – молоко; В – стандартный образец меламина; С – молоко с концентрацией меламина 0,1 мг/кг; D – молоко с концентрацией меламина 0,5 мг/кг; E – молоко с концентрацией меламина 1,0 мг/кг; F – молоко с концентрацией меламина 1,5 мг/кг; G – молоко с концентрацией меламина 2,0 мг/кг; H – молоко с концентрацией меламина 2,5 мг/кг; I – молоко с концентрацией меламина 3,0 мг/кг; J – молоко с концентрацией меламина 5,0 мг/кг.

## ВЫВОДЫ / CONCLUSION

В результате проведенных исследований установили зависимость интенсивности полос поглощения в ИК – спектрах молока с меламинам от его концентрации в нем. Кроме того, анализируя полученные данные, выявили полосу поглощения  $810\text{ см}^{-1}$ , позволяющую идентифицировать присутствие меламина в молоке в ИК – спектрах. При этом при регистрации ИК – спектра молока с концентрацией меламина  $1\text{ мг/кг}$  отметили наличие данной полосы, что способствует использованию спектроскопии в среднем инфракрасном диапазоне для выявления фальсификаций, так как именно эта концентрация установлена в нормативных документах как предельно-допустимая.

Применение метода инфракрасной спектроскопии в среднем диапазоне позволит идентифицировать добавление меламина в молоко и продукты его переработки в условиях производственных лабораторий на всех этапах производства и обращения.

## APPLICATION OF THE METHOD OF INFRARED SPECTROMETRY IN THE MIDDLE RANGE FOR THE DETERMINATION OF MELAMINE IN MILK

**Kalyuzhnaya T.V.\*** - Candidate of Veterinary Sciences, Associate Professor of the Department of Veterinary and Sanitary Expertise (ORCID 0000-0002-8682-1840).

St. Petersburg State University of Veterinary Medicine

\*tomagafk087@mail.ru

**Financing:** *The work was carried out with the support of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation within the framework of the state task at the expense of the federal budget (Agreement No. 082-03-2024-253 dated 01/26/2024)*

## ABSTRACT

Currently, cases of sale of counterfeit dairy products in the retail network have become more frequent, including those con-

taining melamine, which contributes to an increase in protein content. To assess melamine content and detect adulteration in milk and dairy products, accredited laboratories use the method of high-performance liquid chromatography, which is not used in production laboratories due to factors such as auxiliary equipment and chemical reagents. In accordance with TR CU "On the Safety of Milk and Dairy Products", the maximum permissible amount of melamine in milk should not exceed  $1\text{ mg/kg}$ . The aim of the study was to identify melamine using infrared spectrometry in the mid-range. The research was carried out in stages at the educational and research center for Food and Animal Feed at St. Petersburg State University of Veterinary Medicine in 2024. The objects of research were raw milk samples without melamine, raw milk samples with different concentrations of melamine and a standard melamine sample. As a result of the studies, a correlation between the intensity of absorption bands in IR spectra of melamine-containing milk and its concentration was established. Additionally, an absorption band that allows identifying the presence of melamine was found in the IR spectrum.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Изучение показателей качества сыров, фальсифицированных компонентами немолочного происхождения / Д. А. Орлова, Т. В. Калужная, А. С. Смолькина [и др.] // Международный вестник ветеринарии. – 2018. – № 2. – С. 82-86.

2. Куликов, Н. В. К вопросу о проблеме фальсификации на рынке молока и молочных продуктов и методах ее идентификации / Н. В. Куликов, Ю. Ю. Забалуева // Товароведение, технология и экспертиза: инновационные решения и перспективы развития: Материалы III национальной научно-практической конференции, Москва, 02 июня 2022 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии - МВА имени К.И. Скрябина», 2022. – С. 178-185.

3. Калюжная, Т. В. Изучение спектральных характеристик меламина для оценки безопасности молока и продуктов его переработки при лабораторном контроле / Т. В. Калюжная, А. В. Дрозд // *Международный вестник ветеринарии*. – 2024. – № 2. – С. 166-171.
4. Дрозд, А. В. К вопросу о методах идентификации меламина в молоке и продуктах его переработке / А. В. Дрозд, П. С. Жмуркина // *Международный вестник ветеринарии*. – 2024. – № 2. – С. 180-189.
5. X. Fu et al. Detection of melamine in milk powders based on NIR hyperspectral imaging and spectral similarity analyses / *Journal of Food Engineering* 124 (2014) 97–104.
6. Henn R, Kirchler CG, Grossgut ME, Huck CW. Comparison of sensitivity to artificial spectral errors and multivariate LOD in NIR spectroscopy - Determining the performance of miniaturizations on melamine in milk powder. *Talanta*. 2017;1:166:109-118.
7. Siddiquee, S.; Saallah, S.; Bohari, N.A.; Ringgit, G.; Roslan, J.; Naher, L.; Hasan Nudin, N.F. Visual and Optical Absorbance Detection of Melamine in Milk by Melamine-Induced Aggregation of Gold Nanoparticles. *Nanomaterials* 2021, 11, 1142.
- REFERENCES**
1. The study of quality indicators of cheeses adulterated with components of non-dairy origin / D. A. Orlova, T. V. Kalyuzhnaya, A. S. Smolkina [et al.] // *International Bulletin of Veterinary Medicine*. 2018;2:82-86.
2. Kulikov, N. V. On the issue of the problem of falsification in the market of milk and dairy products and methods of its identification / N. V. Kulikov, Yu. Yu. Zabalueva // *Commodity science, technology and expertise: innovative solutions and development prospects: Proceedings of the III National Scientific and Practical Conference, Moscow, June 02, 2022*. – Moscow: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology - MBA named after K.I. Scriabin", 2022:178-185.
3. Kalyuzhnaya, T. V. The study of the spectral characteristics of melamine for assessing the safety of milk and its processed products during laboratory control / T. V. Kalyuzhnaya, A.V. Drozd // *International Bulletin of Veterinary Medicine*. 2024;2:166-171..)
4. Drozd, A.V. On the issue of methods for the identification of melamine in milk and its processed products / A.V. Drozd, P. S. Zhmurkina // *International Bulletin of Veterinary Medicine*. 2024;2:180-189.
5. X. Fu et al. Detection of melamine in milk powders based on NIR hyperspectral imaging and spectral similarity analyses / *Journal of Food Engineering* 124:2014:97–104.
6. Henn R, Kirchler CG, Grossgut ME, Huck CW. Comparison of sensitivity to artificial spectral errors and multivariate LOD in NIR spectroscopy - Determining the performance of miniaturizations on melamine in milk powder. *Talanta*. 2017;1:166:109-118. doi: 10.1016/j.talanta.2017.01.035.
7. Siddiquee, S.; Saallah, S.; Bohari, N.A.; Ringgit, G.; Roslan, J.; Naher, L.; Hasan Nudin, N.F. Visual and Optical Absorbance Detection of Melamine in Milk by Melamine-Induced Aggregation of Gold Nanoparticles. *Nanomaterials* 2021;11:1142.