

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ ПРОБ

Р.Р. Мухутдинов¹, Т.В. Пилипенко¹, И.В. Кручина-Богданов²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

² ООО «АМТ», г. Санкт-Петербург, Россия

В статье приведены результаты исследований, направленные на разработку метода идентификации сорта плодов унаби, из которого были изготовлены порошки. Решение этой проблемы актуально для всех порошков из сырья растительного происхождения, которые используют в качестве функциональных добавок. В работе были исследованы порошки из сорта, который условно назван «Краснодарский» по основному региону его выращивания и сорта «Китайский-2», который широко распространен в Крыму, Краснодарском крае и Ростовской области. Кроме того, были исследованы порошки из новых перспективных сортов селекции Никитского ботанического сада. При подготовке проб к газохроматографическому исследованию проводилась подготовка проб порошков методом дериватизации. На основании аналитического обзора методов дериватизации, используемых зарубежными и отечественными исследователями, был выбран метод силилирования. Силильные реагенты реагируют как со спиртами, так и с кислотами с образованием летучих легко отделяемых триметилсилиловых эфиров. Методика подготовки проб, использованная в работе, заключалась в следующем: экстракт образца 50 % этанолом высушивали в вакууме при 38 °С, после чего обрабатывали 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном в смеси 1 мл пиридина и 1 мл ацетонитрила в присутствии трифторуксусной кислоты при 60 °С в течение 1 часа. Полученный раствор помещали в пробозадатчик хроматографа. Для идентификации состава компонентов порошков из плодов унаби предварительно были определены времена удерживания серии калибровочных анализов модельных смесей заданного состава. Расчет содержания компонентов по усредненной площади пиков проводили после калибровки без поправок на удельную чувствительность. Анализ данных хроматографического исследования показал, что изученный химический состав порошков из плодов унаби отличается не только количественно, но и качественно. Для идентификации сорта унаби, из которого был приготовлен порошок, можно предложить спектр отсутствующих и присутствующих на хроматограмме основных компонентов. На основании проведенных исследований была предложена матрица для идентификации порошков из плодов унаби по сортам на основании отсутствия отдельных компонентов их биохимического состава.

Ключевые слова: порошки из плодов унаби; метод дериватизации проб; разработка метода идентификации сорта плодов унаби.

Введение

В настоящее время значительно изменилась стратегия, используемая при проведении исследований состава сырья растительного происхождения. В первую очередь это связано с его широким использованием для обогащения продуктов питания функциональными компонентами.

Для обеспечения возможности бесперебойного использования обогащающих добавок чаще всего последние подвергают сушке. Порошки из сырья растительного происхождения по органолептическим и физико-химическим показателям невозможно идентифицировать по сортовой, а иногда и по ви-

довой принадлежности, что может приводить к их фальсификации. Более подробная оценка по биохимическому составу требует использования нескольких современных, требующих использования дорогостоящего оборудования, методов. Хорошие результаты по идентификации биологически активных веществ сублимированного порошка плодов аронии были получены при исследовании методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [1].

При исследованиях функциональных свойств и химического состава порошков, полученных из целых плодов, а также из мякоти и косточек плодов унаби различными авторами был использован целый ряд сложных ана-

литических методов – хроматографических, спектральных и др. [2–7].

Наиболее перспективным в настоящее время представляется использование газохроматографического метода, позволяющего в одном эксперименте количественно определять концентрации сотен компонентов за 1–2 часа. При исследовании растительных метаболитов принципиальное значение имеет подготовка пробы к анализу. При этом для ГХ, как правило, необходима дериватизация – получение летучих производных для аминокислот, углеводов и других компонентов с высокой температурой/теплотой испарения. Дериватизация блокирует высокополярные карбоксильные, гидроксильные, тио- и аминокислотные группы, замещая активный водород неполярными алкильными, ацильными, триалкилсилильными остатками, в результате чего разрушаются сильные межмолекулярные водородные связи и этим обеспечивается необходимая для ГХ летучесть получаемых продуктов при разумных температурах без термического разложения [8].

Реакции дериватизации, используемые для газовой хроматографии (ГХ), делятся на три основных типа реакций: алкилирование, ацилирование и силилирование. Реакции алкилирования могут быть использованы для получения простых эфиров, тиоэфиров и тиоэфиров, налкиламинов, амидов и сульфонамидов. Силилирование является наиболее распространенным методом дериватизации, так как легко испаряет образец и поэтому очень подходит для нелетучих образцов для анализа ГХ [9–13].

Изучены условия дериватизации широкого круга веществ, принадлежащих к классам аминокислот, жирных, дикарбоновых, гидроксидных и оксокислот, а также сахаров, спиртов и стеролов с использованием различных реагентов. Показаны преимущества и недостатки каждого способа получения летучих производных и установлены оптимальные условия дериватизации и определения изученных веществ при их совместном присутствии [14–17].

С использованием метода дериватизации при подготовке проб были проведены исследования биохимического состава свежих, замороженных и подснежных ягод клюквы [18].

Основными биологически активными компонентами плодов унаби, определенными в исследованиях китайских ученых, являются витамин С, фенолы, флавоноиды, тритерпено-

вые кислоты и полисахариды. В их состав входят галловая, хлорогеновая, кофейная кислоты; кумарин, (+)-катехин, п-кумаровая кислота, феруловая кислота, кверцетин, (–) – эпикатехин и рутин. Плоды унаби в своём составе содержат большое количество сахаров, в основном представленные сахарозой и глюкозой, в меньшей степени рамнозой и фруктозой, до 30 % от общего содержания. Такой широкий спектр компонентов в составе порошков плодов унаби позволяет предположить возможность использования метода дериватизации при подготовке проб к анализу [19–21].

Цель исследования

Целью исследования в данной работе являлась разработка быстрого и достоверного метода идентификации порошков из плодов унаби по их сортовой принадлежности. Для этого в течение 2-х лет были проведены исследования по изучению методом газожидкостной хроматографии состава компонентов в пробах порошков из плодов унаби с предварительной дериватизацией образцов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны порошки из плодов унаби следующих сортов: «Радослав» (Л80-92); «Коктебель» (Л80.94); «Цукерковый» (Л-203); «Синит» (Л80.206); «Китайский-2» (Л253) и «Краснодарский» (Л07) (распространенный в Краснодарском крае).

Использовали метод анализа: газовая хроматография (ГХ) триметилсилильных производных. Подготовка пробы: экстракт образца 50 % этанолом (1:15 вес/объем) высушивали в вакууме при 38 °С, после чего обрабатывали 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном в смеси 1 мл пиридина и 1 мл ацетонитрила в присутствии трифторуксусной кислоты при 60 °С в течение 1 часа. Полученный раствор помещали в пробозадатчик хроматографа.

Условия анализа: колонка SBP5-25 (25 м × 0,25 мм × 0,2 мкм); газ-носитель N₂, 20 см/с; программа температур – 1 мин при 70 °С, подъем 4°С/мин. до 320 °С, 5 мин при 320 °С; температура ввода пробы 240 °С, делитель потока 1:20, объем пробы 2 мкл; детектор пламенно-ионизационный, температура 325 °С, скорость подачи водорода – 40 мл/мин, азота – 25 мл/мин, кислорода – 250 мл/мин.

Отнесение пиков осуществляли по временам удерживания после серии калибровочных

анализов модельных смесей заданного состава. Расчет содержания компонентов по усредненной площади пиков проводили после калибровки без поправок на удельную чувствительность.

На основании этих исследований были получены времена удерживания основных элементов компонентного состава и индекс удерживания Ковача (RI), который характеризует удерживание вещества в колонке неподвижной фазой при данной температуре относительно двух *n*-алканов с числом углеродных

атомов *n* и (*n* + 1), рассчитывается путем линейной интерполяции (табл. 1).

На рис. 1 представлены участки хроматограмм порошков из плодов унаби 5 сортов по участкам.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показал, что изученный химический состав порошков из плодов унаби отличается не только количественно, но и качественно, некоторые образцы отличались отсутствием некоторых компонентов химического состава. Для идентификации сорта унаби, из которого

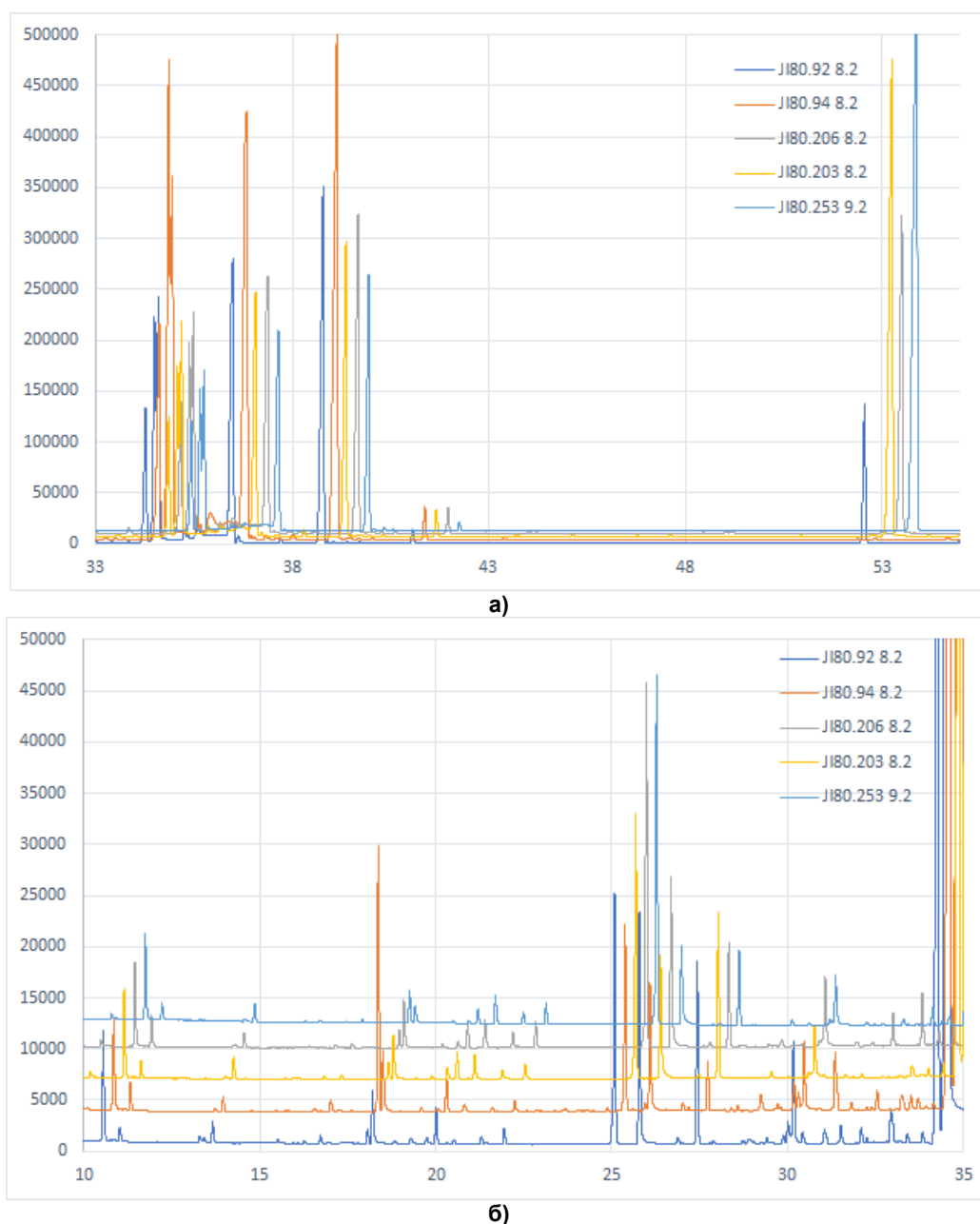


Рис. 1. Выходные кривые ГХ образцов унаби: участок выхода органических кислот и аминокислот (а) и углеводов (б)

Компонентный состав порошков из плодов унаби, мг/100 г*

Наименование компонента	Л180.92	Л180.94	Л180.203	Л180.206	Л180.253	Л107	Времена удерживания t, мин	RI
Свободные аминокислоты								
Аланин	12,4	37,2	20,9	65,9	45,6	2,4	10,7	1081
Лейцин	6,8	17,6	5,6	10,3	8,8	4,3	16,4	1254
Треонин	37,2	66,6	42,3	66,9	51,3	17,5	19,6	1353
Пролин	10,9	27,4	75,5	151,6	204,4	55,2	20,1	1369
Лизин	–	–	1,1	–	1,9	–	31,8	1730
Свободные жирные кислоты								
Пальмитолеиновая	5,6	–	7,3	14,8	–	10,2	38,4	2022
Пальмитиновая	5,3	–	6,2	10,8	26,9	5,2	38,9	2044
Линолевая	3,4	5,2	2,3	3,0	4,4	1,4	42,6	2217
Олеиновая	4,1	4,6	1,7	3,9	8,1	2,3	42,7	2221
α-Линоленовая	2,6	3,3	2,3	4,9	13,1	4,3	42,8	2229
Стеариновая	1,1	3,3	1,7	2,0	3,8	0,9	43,2	2248
Органические кислоты								
Молочная	5,3	2,6	–	–	–	16,2	10,2	1066
Янтарная	2,3	2,0	1,7	3,9	3,1	1,0	18,9	1333
α-Кетоглутаровая	16,5	14,4	41,1	43,8	31,3	3,3	19,4	1347
Фумаровая	0,4	–	0,6	1,0	–	–	20,0	1365
Глутаровая	–	–	–	1,0	–	–	21,9	1422
Яблочная	74,7	94,0	117,2	272,2	330,6	107,2	24,7	1509
Винная	–	2,0	–	2,5	–	–	29,4	1651
Аконитовая	–	–	–	–	21,9	0,7	32,0	1735
Лимонная	754,2	–	857,1	1693,0	1532,5	1253,4	34,0	1852
Фенолы и фенольные кислоты								
Резорцин	0,4	–	–	–	–	0,2	21,1	1398
Салициловая	–	4,6	–	–	–	–	25,2	1525
4-оксибензойная	1,9	10,4	3,4	6,4	6,3	2,2	28,5	1649
Ванильная	–	–	–	–	–	2,2	32,3	1790
2-кумаровая	3,4	3,3	5,6	17,2	18,8	1,8	33,4	1827
Галловая	9,0	25,5	25,9	8,9	3,8	4,9	37,2	1968
Феруловая	–	–	–	–	–	0,4	40,1	2101
Кофейная	0,4	–	–	1,0	–	–	41,0	2150
Хлорогеновая	6,0	–	–	–	–	–	59,1	3176
Полиолы								
Глицерин	3,0	90,1	5,1	8,9	21,3	11,6	17,7	1294
Пентаэритрит	44,7	45,7	38,9	90,1	56,9	67,6	25,4	1530
Арабит	–	–	–	–	–	0,2	31,5	1718
Маннит	1,5	7,2	–	4,4	–	0,7	36,9	1955
Сорбит	–	3,9	–	–	–	74,9	37,1	1964
Инозит	45,4	197,1	139,8	227,4	108,1	46,9	40,5	2120

* Относительная погрешность ±10 %.

Окончание табл. 1

Наименование компонента	Л180.92	Л180.94	Л180.203	Л180.206	Л180.253	Л107	Времена удерживания t, мин	RI
Углеводы								
Рамноза	1,9	3,9	0,6	2,0	1,9	0,2	28,9	1639
Арабиноза	2,6	14,4	1,7	2,5	1,9	5,6	29,4	1683
Рибоза	16,9	21,5	6,8	10,3	15,6	9,9	29,6	1659
Ликсоза	1,5	1,3	1,7	3,4	2,5	24,1	29,7	1664
Ксилоза	15,8	12,4	6,2	34,9	15,6	3,6	31,0	1705
6-Дезоксиглюкоза	–	–	0,6	–	1,3	1,7	32,1	1782
Фруктоза	7507,8	4506,5	2391,6	4423,6	3879,4	3671,4	33,8	1843
Галактоза	83,3	263,7	76,1	226,4	127,5	126,4	35,1	1864
Глюкоза	2514,4	8208,1	2916,8	5800,6	5066,9	3702,8	36,0	1857
Манноза	375,0	1256,5	494,2	950,9	965,0	1,6	36,4	1938
Сахароза	384,0	13,1	2987,2	2844,2	9684,4	409,4	52,0	2348
Рафиноза	6,4	14,4	58,6	38,4	239,4	–	64,8	3462
Мальтотриоза	1,5	4,6	3,4	7,4	5,6	1,6	65,9	2776
Флавоноиды								
Рутин	–	–	5,1	–	25,6	0,9	50,1	2609
Кверцетин	–	–	–	–	6,3	0,9	60,6	3231

был приготовлен порошок, можно предложить спектр отсутствующих на хроматограмме компонентов. Сравнительный анализ отсутствующих компонентов приведен в табл. 2.

Анализ полученных результатов показал, что полного совпадения отсутствующих компонентов в исследованных порошках из разных сортов плодов унаби нет. Например, сорт «Радослав» не содержит лизин, глутаровую и винную кислоты, резорцин и 6-дезоксиглюкозу, 2-дезоксиглюкозу, мальтозу и целлабиозу. В то время как сорт «Китайский-2» не содержит аспаргин, пальмитолеиновую кислоту; глутаровую, винную, фумаровую и молочные кислоты; кофейную и хлорогеновую кислоты; сорбитол и маннитол, но содержит 6-дезоксиглюкозу. Только сорт «Краснодарский» содержит такие компоненты, как аргинин, лауриновую кислоту, арбидол, 6-дезоксиглюкозу, 2-дезоксиглюкозу, мальтозу и целлабиозу.

Заключение

Использование при подготовке проб порошков из плодов унаби к газохроматографическому анализу метода силилирования обоснованно, так как силилирующие реагенты будут реагировать как со спиртами, так и с кислотами с образованием летучих триметилсилиловых эфиров.

Анализ данных компонентного состава показал, что порошки из плодов унаби различных сортов имеют весьма значительные различия в компонентном составе, что может быть использовано при проведении их идентификации.

На основании проведенных исследований был предложен метод идентификации порошков из плодов унаби на основании отсутствия или присутствия отдельных компонентов, наличие которых в компонентном составе порошков различных сортов является стабильным и не меняется даже при хранении.

Матрица для идентификации порошков из плодов унаби по сортам на основании отсутствия отдельных компонентов их биохимического состава

Наименование	Радослав	Коктебель	Цукерковый	Синит	Китайский 2	Краснодарский
Свободные аминокислоты						
Лизин	–	–	+	–	+	–
Свободные жирные кислоты						
Пальмитолеиновая	+	–	+	+	–	+
Пальмитиновая	+	–	+	+	+	+
Органические кислоты						
Молочная	+	+	–	–	–	+
Фумаровая	+	–	+	+	–	–
Глутаровая	–	–	–	+	–	–
Винная	–	–	–	+	–	–
Аконитовая	–	–	–	–	+	+
Лимонная	+	–	+	+	+	+
Фенолы и фенольные кислоты						
Резорцин	+	–	–	–	–	+
Салициловая	–	+	–	–	–	–
Ванильная	–	–	–	–	–	+
Феруловая	–	–	–	–	–	+
Кофейная	+	–	–	+	–	–
Хлорогеновая	+	–	–	–	–	–
Полиолы						
Арабит	–	–	–	–	–	+
Маннит	+	+	–	+	–	+
Сорбит	–	+	–	–	–	+
Углеводы						
6-Дезоксиглюкоза	–	–	+	–	+	+
Рафиноза	+	+	+	+	+	–
Флавоноиды						
Рутин	–	–	+	–	+	+
Кверцетин	–	–	–	–	+	+

На рис. 2 приведены выходные кривые образцов унаби Краснодарского в увеличенном варианте, общий вид.

Литература

1. Соколова, Л.В. Идентификация биологически активных веществ сублимированного порошка плодов аронии / Л.В. Соколова, В.П. Лозовый, Е.В. Лозовая // Евразийский союз ученых. – 2014. – № 5. – С. 132–136.

2. Плоды унаби – функциональный пищевой ингредиент / Г.Н. Дубцова, И.У. Урузмаговна, И.В. Дедова, Е.И. Сажина // Пищевая промышленность. – 2015. – № 5. – С. 31–33.

3. Исследование антиоксидантной активности свежих плодов унаби / Е.С. Романенко, Е.А. Сосюра, А.Ф. Худнова, К.В. Парусова // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства. – 2016. – Т. 1, № 9. – С. 176–179.

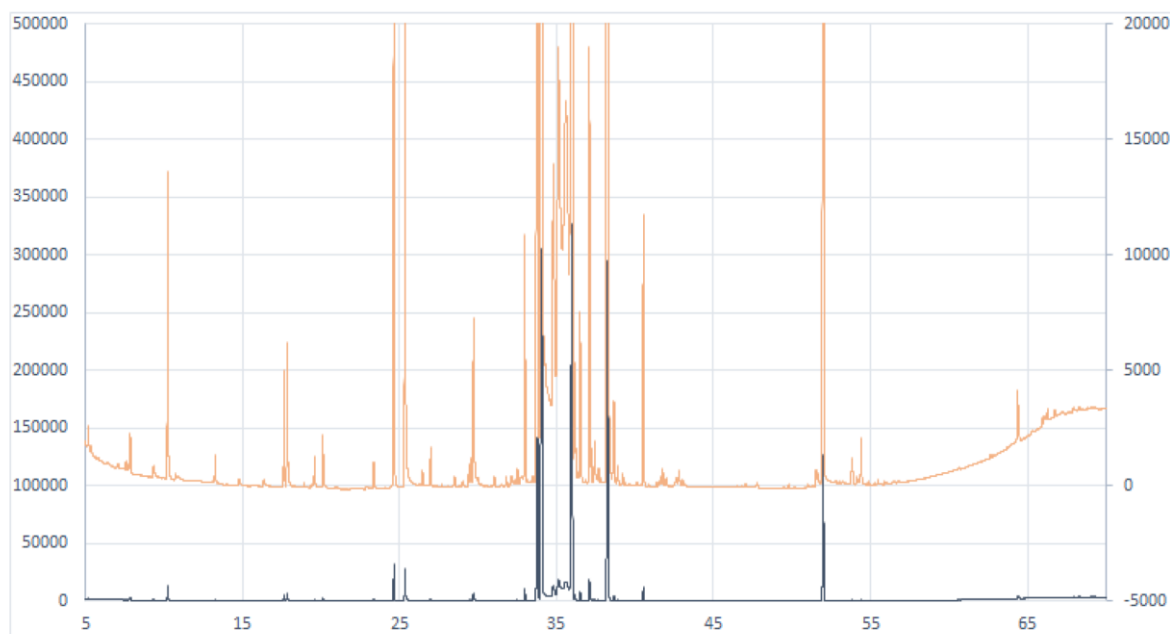


Рис. 2. Выходные кривые ГХ образцов унаби Краснодарской, верхняя – увеличенный вариант, нижняя – общий вид

4. Химический состав продуктов переработки плодов унаби / Е.С. Панюшкина, В.А. Мельников, С.Ю. Хохлов, Е.А. Мелкозерова // Труды Кубанского государственного аграрного университета. – 2018. – № 73. – С. 154–157.

5. Хохлов, С.Ю. Оценка показателей качества плодов зизифуса / С.Ю. Хохлов, Е.С. Панюшкина, В.А. Мельников // Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. – 2018. – № 128. – С. 133–136.

6. Пономаренко, Л.В. Биологические особенности Китайского финика (унаби) в Западном Предкавказье / Л.В. Пономаренко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – № 103(09). – С. 1–14.

7. Zhao, Z. Characterization of water soluble polysaccharides from organs of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Dongzao) / Z. Zhao, M. Liu, P. Tu // European Food Research and Technology. – 2007. – V. 226(5). – P. 985–989.

8. Пунегов, В.В. Повышение информативности метода ГЖХ/МС анализа путем дериватизации веществ с «подвижными» атомами водорода в их структуре / В.В. Пунегов, И.В. Груздев // Вестник института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2010. – № 10. – С. 28–31.

9. Danielson, Neil D. Chemical Reagents and Derivatization Procedures in Drug Analysis / Neil D. Danielson, Patricia A. Gallagher, James J. Bao // Encyclopedia of Analytical Chemistry. – John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. – P. 7042–7076.

10. Comparison of silylation and esterification/acylation procedures in GC-MS analysis of amino acids / T.G. Sobolevsky, I.R. Alexander, B. Miller et al. // Journal of Separation Science. – 2003. – V. 26, Is. 17. – P. 1474–1478.

11. Saraji, M. Single-drop micro extraction Followed by in-syringe derivatization and GC-MS detection for the determination of parabens in water and cosmetic products / M. Saraji, S. Mirmahdieh // Journal of Separation Science. – 2009. – V. 32. – P. 988–995.

12. Derivatization and Gas chromatography – low-resolution Mass Spectrometry of Bisphenol A. / K. Szyrwińska, A. Kołodziejczak, I. Rykowska et al. // Acta Chromatographica. – 2007. – № 18.

13. Chemical Derivatization for the Analysis of Drugs by GC-MS – A Conceptual Review / D.-L. Lin, S.-M. Wang, C.-H. Wu et al. // Journal of Food and Drug Analysis. – 2008. – V. 16, № 1. – P. 1–1.

14. Груздев, И.В. Дериватизация при газохроматографическом определении следов фенолов и анилинов в водных средах / И.В.

Груздев, И.Г. Зинкевич, Б.М. Кондратенко // *Успехи химии*. – 2015. – № 6. – С. 653–664.

15. Самохин, А.С. Улучшенный подход к определению степени дериватизации и его применение для изучения реакции силилирования ряда анаболических стероидов / А.С. Самохин, Д.В. Перевозчикова, А.И. Ревельский // *Масс-Спектрометрия*. – 2013. – Т. 10, № 1. – С. 25–30.

16. Корягина, Н.Л. Применение методов газовой хроматографии с иоанизационно-пламенным и масс-селективным детектированием для определения содержания фтороацетата натрия в воде и биомедицинских пробах / Н.Л. Корягина, Е.И. Совельева, Н.В. Гончаров и др. // *Токсикологический вестник*. – 2007. – № 1. – С. 29–36.

17. Беризовская, Е.И. Методы обработки масс-спектрометрических данных при идентификации пептидов и белков / Е.И. Беризовская, А.А. Ихалайнен, А.М. Антохин // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 266–278.

18. Лютикова, М.Н. Компонентный состав свежих, замороженных и подснеженных ягод клюквы (*Oxycoccus Palustris*) / М.Н. Лютикова, Ю.П. Туров // *Химия растительного сырья*. – 2011. – № 3. – С. 231–237.

19. Textural Characteristic, Antioxidant Activity, Sugar, Organic Acid, and Phenolic Profiles of 10 Promising Jujube (*Ziziphus jujube* Mill.) Selections / Q.-H. Gao, C.-S. Wu, J.-G. et al. // *Journal of Food Science*. – 2012. – V. 77(11). – P. C1218–C1225.

20. Comprehensive assessment of phenolic compounds and antioxidant performance in the developmental process of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) / P. Xie, F. You, L. Huang, C. Zhang // *Journal of Functional Foods*. – 2017. – V. 36. – P. 233–242.

21. Distribution of Free Amino Acids, Flavonoids, Total Phenolics, and Antioxidative Activities of Jujube (*Ziziphus jujuba*) Fruits and Seeds Harvested from Plants Grown in Korea / S.-H. Choi, J.-B. Ahn, N. Kozukue et al. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – V. 59(12). – 6594–6604.

Мухутдинов Руслан Рамильевич, аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург), deyrado@mail.ru

Пилипенко Татьяна Владимировна, кандидат технических наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г. Санкт-Петербург), pilipenko_t_w@mail.ru

Кручина-Богданов Игорь Вадимович, генеральный директор, ООО «АМТ» (г. Санкт-Петербург), igogo011@gmail.com

Поступила в редакцию 18 сентября 2019 г.

DOI: 10.14529/food190408

IDENTIFICATION OF POWDERED PRODUCTS BY GAS CHROMATOGRAPHY METHOD WITH PRELIMINARY SAMPLE DERIVATIZATION

R.R. Mukhutdinov¹, T.V. Pilipenko¹, I.V. Kruchina-Bogdanov²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

² AMT LLC, St. Petersburg, Russian Federation

The article presents the results of research aimed at developing a method for identifying the unabi fruit variety from which the powders were made. The solution to this problem is relevant for all powders from raw materials of plant origin, which are used as functional additives. In the work, powders were studied from a variety that is conventionally named “Krasnodar” in the main region of its cultivation and from the “Chinese-2” variety, which is widespread in the Crimea, Krasnodar

Territory, and the Rostov Region. In addition, powders from promising new breeding varieties of the Nikitsky Botanical Garden were investigated. In preparing samples for gas chromatographic studies, samples of powders were prepared by the derivatization method. Based on an analytical review of derivatization methods used by foreign and domestic researchers, the silylation method was chosen. Silyl reactants react with both alcohols and acids to form volatile, easily separated trimethylsilyl ethers. The methodology for sample preparation used in the work was as follows: the sample extract with 50 % ethanol was dried in vacuum at 38 °C, and then treated with 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane in a mixture of 1 ml of pyridine and 1 ml acetonitrile in the presence of trifluoroacetic acid at 60 °C for 1 hour. The resulting solution was placed in a sample chromatograph. To identify the composition of the components of powders from unabi fruit, the retention times of a series of calibration analyzes of model mixtures of a given composition were previously determined. Calculation of the component content by the average peak area was carried out after calibration without adjustments for specific sensitivity. An analysis of the chromatographic examination data showed that the studied chemical composition of powders from unabi fruits differs not only quantitatively, but also qualitatively. To identify the unabi variety from which the powder was prepared, one can propose a spectrum of the main components that are absent and present on the chromatogram. Based on the studies, a matrix was proposed for identifying powders from unabi fruits by variety based on the lack of individual components of their biochemical composition.

Keywords: Unabi Powders method of derivatization of samples; development of a method for identifying unabi fruit varieties.

References

1. Sokolova L.V., Lozovyy V.P., Lozovaya E.V. [Identification of biologically active substances of sublimated powder of chokeberry fruit]. *Evraziyskiy soyuz uchenykh* [Eurasian Union of Scientists], 2014, no. 5, pp. 132–136. (in Russ.)
2. Dubtsova G.N., Uruzmagovna I.U., Dedova I.V., Sazhina E.I. [Unabi fruits – functional food ingredient]. *Pishchevaya promyshchlenost'* [Food Industry], 2015, no. 5, pp. 31–33. (in Russ.)
3. Romanenko E.S., Sosyura E.A., Nudnova A.F., Parusova K.V. [Research of antioxidant activity of fresh unabi fruits]. *Sbornik nauchnykh trudov Vserossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ovtsevodstva i kozovodstva* [Collection of scientific works of the All-Russian Research Institute of Sheep and Goat Breeding], 2016, vol. 1, no. 9, pp. 176–179. (in Russ.)
4. Panyushkina E.S., Mel'nikov V.A., Khokhlov S.Yu., Melkozerova E.A. [The chemical composition of products of processing unabi fruit]. *Trudy Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Proceedings of the Kuban State Agrarian University], 2018, no. 73, pp. 154–157. (in Russ.)
5. Khokhlov S.Yu., Panyushkina E.S., Mel'nikov V.A. [Assessment of quality indicators of jujube fruits]. *Byulleten' Gosudarstvennogo Nikitskogo botanicheskogo sada* [Bulletin of the State Nikitsky Botanical Garden], 2018, no. 128, pp. 133–136. (in Russ.)
6. Ponomarenko L.V. [Biological features of the Chinese date (unabi) in the Western Ciscaucasia]. *Nauchnyy zhurnal KubGAU* [Scientific journal KubSAU], no. 103(09), 2014, pp. 1–14. (in Russ.)
7. Zhao Z., Liu M., & Tu P. Characterization of water soluble polysaccharides from organs of Chinese Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. cv. Dongzao). *European Food Research and Technology*, 2007, vol. 226(5), pp. 985–989. DOI: 10.1007/s00217-007-0620-1
8. Punegov V.V., Gruzdev I.V. [Increasing the information content of the GLC / MS analysis method by derivatization of substances with “mobile” hydrogen atoms in their structure]. *Vestnik instituta biologii Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya RAN* [Bulletin of the Institute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences], 2010, no. 10, pp. 28–31. (in Russ.)
9. Danielson Neil D., Gallagher Patricia A., and Bao James J. Chemical Reagents and Derivatization Procedures in Drug Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp. 7042–7076. DOI: 10.1002/9780470027318.a1905.pub2
10. Sobolevsky T.G. Alexander I.R., Miller B., Oriedo V., Chernetsova E.S., Revelsky I.A. Comparison of silylation and esterification/acylation procedures in GC-MS analysis of amino acids. *Journal of Separation Science*, 2003, vol. 26, Iss. 17, pp. 1474–1478. DOI: 10.1002/jssc.200301492

11. Saraji M. and Mirmahdieh S. Single-drop micro extraction Followed by in-syringe derivatization and GC-MS detection for the determination of parabens in water and cosmetic products. *Journal of Separation Science*, 2009, vol. 32, pp. 988–995. DOI: 10.1002/jssc.200800635
12. Szyrwińska K. Kołodziejczak A., Rykowska I., Wasiak W., and Lulek J. Derivatization and Gas chromatography – low-resolution Mass Spectrometry of Bisphenol A. *Acta Chromatographica*, 2007, no. 18.
13. Lin D.-L. Wang S.-M., Wu C.-H., Chen B.-G., Liu R.H. Chemical Derivatization for the Analysis of Drugs by GC-MS – A Conceptual Review. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2008, vol. 16, no. 1, pp. 1-1.
14. Gruzdev I.V., Zinkevich I.G., Kondratenok B.M. [Derivatization during gas chromatographic determination of traces of phenols and anilines in aqueous media]. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 2015, no. 6, pp. 653-664. (in Russ.) DOI: 10.1070/RCR4553
15. Camokhin A.S., Perevozchikova D.V., Revel'skiy A.I. [An improved approach to determining the degree of derivatization and its application for studying the silylation reaction of a number of anabolic steroids]. *Mass-Spektrometriya* [Mass Spectrometry], 2013, vol. 10, no. 1, pp. 25–30. (in Russ.)
16. Koryagina N.L., Sovel'eva E.I., Goncharov N.V., Khlebnikova N.S., Radilov A.S. [The use of gas chromatography methods with ioanization-flame and mass-selective detection to determine the content of sodium fluoroacetate in water and biomedical samples]. *Toksikologicheskii Vestnik* [Toxicological Bulletin], 2007, no. 1, pp. 29–36. (in Russ.)
17. Berizovskaya E.I., Ikhalaynen A.A., Antokhin A.M. [Methods of processing mass spectrometric data for the identification of peptides and proteins]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry], 2015, vol. 56, no. 5, pp. 266–278. (in Russ.)
18. Lyutikova M.N., Turov Yu.P. [Component composition of fresh, frostbitten and snow-covered cranberries (*Okycoccus Palustris*)]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2011, no. 3, pp. 231–237. (in Russ.)
19. Gao Q.-H., Wu C.-S., Yu J.-G., Wang M., Ma Y.-J., & Li C.-L. Textural Characteristic, Antioxidant Activity, Sugar, Organic Acid, and Phenolic Profiles of 10 Promising Jujube (*Ziziphus jujube* Mill.) Selections. *Journal of Food Science*, 2012, vol. 77(11), pp. C1218–C1225. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2012.02946.x
20. Xie P., You F., Huang L., & Zhang C. Comprehensive assessment of phenolic compounds and antioxidant performance in the developmental process of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.). *Journal of Functional Foods*, 2017, vol. 36, pp. 233–242. DOI: 10.1016/j.jff.2017.07.012
21. Choi S.-H., Ahn J.-B., Kozukue N., Levin C. E., & Friedman M. Distribution of Free Amino Acids, Flavonoids, Total Phenolics, and Antioxidative Activities of Jujube (*Ziziphus jujuba*) Fruits and Seeds Harvested from Plants Grown in Korea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59(12), pp. 6594–6604. DOI: 10.1021/jf200371r

Ruslan R. Mukhutdinov, postgraduate student, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, deyrado@mail.ru

Tatyana V. Pilipenko, candidate of technical sciences, Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, pilipenko_t_w@mail.ru

Igor V. Kruchina-Bogdanov, general manager, AMT LLC, St. Petersburg, igogo011@gmail.com

Received September 18, 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Мухутдинов, Р.Р. Идентификация порошкообразных продуктов методом газовой хроматографии с предварительной дериватизацией проб / Р.Р. Мухутдинов, Т.В. Пилипенко, И.В. Кручина-Богданов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2019. – Т. 7, № 4. – С. 75–84. DOI: 10.14529/food190408

FOR CITATION

Mukhutdinov R.R., Pilipenko T.V., Kruchina-Bogdanov I.V. Identification of Powdered Products by Gas Chromatography Method with Preliminary Sample Derivatization. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2019, vol. 7, no. 4, pp. 75–84. (in Russ.) DOI: 10.14529/food190408