EFEKTI TERMIK DHE ANTIOKSIDUES I EKSTRAKTEVE BIMORE NË VAJIN E PESHKUT

TEMA PËR GRADËN MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

NGA

ILIRJANA KASUMAJ

UNIVERSITETI "ISA BOLETINI"

FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE

DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

MITROVICË

DHJETOR, 2022

THERMAL AND ANTIOXIDANT EFFECT OF PLANT EXTRACT IN FISH OIL

THESIS FOR THE BACHELOR OF SCIENCE IN FOOD ENGINEERING

BY

ILIRJANA KASUMAJ

UNIVERISTY “ISA BOLETINI”

MITROVICA FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY

DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

MITROVICË

DECEMBER, 2022

EFEKTI TERMIK DHE ANTIOKSIDUES I EKSTRAKTEVE BIMORE NË VAJIN E PESHKUT

TEMA E PREZANTUAR

NGA

ILIRJANA KASUMAJ

MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

NË DEPARTAMENTIN E TEKNOLOGJISË

NË PLOTËSIMIN E PJESSHËM TË OBLIGIMEVE PËR TË FITUAR TITULLIN MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

DHJETOR 2022

UNIVERSITETI "ISA BOLETINI"

FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE

DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

MITROVICË

Aprovuar nga komisioni:

_____ Kryetar

Alush Musa Prof. Dr

_____ Mentor

Aziz Behrami Prof. Dr

_____ Anëtar

Mensur Kelmendi Prof. Asoc. Dr

Data e aprovimit: _____

THERMAL AND ANTIOXIDANT EFFECT OF PLANT EXTRACT IN FISH OIL

A THESIS PRESENTED

BY

ILIRJANA KASUMAJ

MASTER OF SCIENCE IN FOOD ENGINEERING AND TECHNOLOGY

INDEPARTMENT OF TECHNOLOGY

IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF SICENCE IN FOOD ENGINEERING AND TECHNOLOGY

NOVEMBER, 2022

UNIVERSITY “ISA BOLETINI”

FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY

DEPARTAMENT OF TECHNOLOGY

MITROVICË

Approved from Commission:

_____ Chairman

Alush Musaj Prof. Dr

_____ Mentor

Aziz Behrami Prof. Dr

_____ Member

Mensur Kelmendi Prof. Asoc. Dr

Date of approval:_____

DEKLARATA E ORIGJINALITETIT

Ky punim diplome është punimi im origjinal dhe nuk është dorëzuar, në tërësi apo pjesërisht, për ndonjë gradë në këtë apo ndonjë universitet tjetër. Dhe nuk përmban, sipas njohurisë sonë, asnjë material të botuar ose shkruar nga një person tjetër, përveç siç deklarohet në brendi të tekstit. I gjithë punimi është përgatitur duke respektuar dhe mbështetur rregulloren e Universitetit "Isa Boletini" si dhe duke u mbështetur në këshillat e Prof. Dr. Aziz Behrami.

FALENDERIME

Si rezultat i përfundimit të studimeve master, arrita edhe deri tek realizimi i temës së diplomës, ku si falënderim së pari i takon Zotit që më mundësoi të arrijë deri te ky moment.

Falënderoj familjen time të cilët nuk kursyen asgjë nga vetja e tyre dhe që kurrë nuk u lodhën, së mbështeturi, iu jam mirënjohëse për gjithçka dhe që ma lehtësuan punën me mbështetjen e tyre në kryerjen e këtij studimi.

Për punimin e kësaj diplome në mënyrë të veçantë falënderoj mentorin Prof. Dr. Aziz Behrami i cili më ka këshilluar dhe udhëzuar në të gjitha fazat duke marr parasysh edhe eksperimentet e realizuara andaj dua ta falënderoj për të gjitha sugjerimet e dhëna të cilat ishin shumë të rëndësishme për mua dhe kanë ndikuar pozitivisht në cilësinë e punimit.

Gjithashtu falënderoj dhe i jam mirënjohëse Prof.Asoc.Dr.Fatos Rexhepi për ndihmën që më ka ofruar gjatë punës eksperimentale në laborator me profesionalizmin dhe përkushtimin e tij, si dhe anëtaret e komisionit Prof.Dr.Alush Musaj dhe Prof.Asoc.Dr.Mensur Kelmendi.

ABSTRAKTI I PUNIMIT

Efekti termik dhe antioksidues i ekstrakteve bimore në vajin e peshkut

Nga

Ilirjana Kasumaj

Master i Shkencës në Inxhinieri dhe Teknologji Ushqimore

Fakulteti i Teknologjisë Ushqimore, Mitrovicë, 2022

Prof. Dr. Aziz Behrami, Mentor

Qëllimi kryesor i këtij hulumtimi është që të përcjellim deri në cilin nivel kanë stabilitet lipidet në vaj të peshkut dhe më pas kjo të krahasohet me të njëjtën moster që përmban përzierje vaj peshku-vaj origano dhe të shihet deri në cilin nivel vaji i origanos do të ndalon oksidimin e lipideve duke marrë në konsideratë se vaji i këtillë esencial ka veti antioksiduese. Me anë të mostrave të analizuar kemi arritur në konkludime dhe rezultate e gjitha kjo duke përdorur aparaturat e nevojshme si spektrofotometer UV-VIS, spektrofotometer FT-IR, kromotografin e gaztë. Mostrat e vajit të peshkut janë trajtuar termikisht në temperaturë 100-140^{0}C, pastaj janë analizuar me kromatografin e gaztë me detektor jonizimi me flakë.Më këtë metodë janë përcaktuar acidet yndyrore pas esterifikimit të trigliceriteve dhe nga rezultatet e fituara shihet se dallimet më të mëdha shfaqin acidi 22:6 (DHA) dhe 22:5 (EPA). Përveç me kromatografi të njëjtat mostra i kemi testuar edhe me parametrat konvencional titullimetrik siç është numri peroksid, jodik, acidik, por ndryshimet më të mëdha ngjajnë në numrat peroksid dhe jodik gjë që është e kuptueshme se reaksionet dominuese rezultojnë të jenë oksidimi i lipideve.

Pasi këto dy metoda ashtu siç edhe pritej nuk dhanë sqarime në detale për mekanizmin e pritshëm të reaksionit, atëherë kemi përfshi edhe testin e spektroskopisë IK e cila na jep piket karakteristike të mostrave të testuara dhe këto pike u takojnë grupeve funksionale të përbërësve të vajit.

ABSTRACT OF THE THESIS

Thermal and antioxidant effect of plant extract in fish oil

By

Ilirijana Kasumaj

Master of Science in Engineering and Food Technology

Faculty of Food Technology, Mitrovicë, 2022

Prof. Dr. Aziz Behrami,Mentor

The main purpose of this research is to find out to what level the lipids in fish oil are stable and then compare this with the same sample containing a fish oil-oregano oil mixture and see to what level oregano oil will stops the oxidation of lipids, considering that this essential oil has antioxidant properties.Through the analyzed samples, we have reached conclusions and results, all this using the necessary equipment such as UV-VIS spectrophotometer, FT-IR spectrophotometer, gas chromatograph. Fish oil samples were thermally treated at 100-140^{0}C, then analyzed by gas chromatography with flame ionization detector. With this method, the fatty acids after the esterification of triglycerides were determined and from the obtained results it can be seen that the biggest differences show the acid 22:6 (DHA) and 22:5 (EPA).In addition to chromatography, we also tested the same samples with conventional titrimetric parameters such as peroxide, iodine, acidic number, but the biggest changes are similar in peroxide and iodide numbers, which is understandable that the dominant reactions turn out to be lipid oxidation.

As these two methods, as expected, did not provide detailed explanations for the expected reaction mechanism, then we also included the IK spectroscopy test, which gives us the characteristic points of the tested samples and these points belong to the functional group of the oil components.

PËRMBAJTJA

DEKLARATA E ORIGJINALITETIT v

FALENDERIME v

ABSTRAKTI I PUNIMIT vi

LISTA E TABELAVE x

LISTA E FIGURAVE xi

LISTA E SHKURTESAVE xiii

KAPITULLI I 1

1.HYRJE 1

KAPITULLI II 2

2.VAJI I PESHKUT DHE SUPLEMENTET E TIJ 2

2.1 Acidet yndyrore 3

2.2Stabiliteti termik dhe oksidativ i vajit te peshkut 6

2.3Metodat analitike per analizen cilesore dhe sasiore te vajrave ushqimore 7

2.3.1Metodat spektrale *7*

2.3.2Metodat kromatografike: kromatografia e gaztë *18*

2.4Parametrat fiziko-kimik per karakterizimin e vajrave ushqimore 25

2.4.1Numri jodik *26*

2.4.2Numri acidik dhe aciditeti *26*

2.4.3Numri peroksid 27

KAPITULLI III 28

3.METODOLOGJIA 28

3.1Materiali dhe metodat..... 28

3.2Testet e stabilitetit oksidativ termik 28

3.2.1Analiza e acideve yndyrore me GC/FID.....29

3.2.2Spektroskopia FT-IR.....29

3.2.3Indekset e konjugimit.....30

3.3Acidet yndyrore në mostra të vajit të peshkut..... 31

3.4Parametrat fiziko-kimike për karakerizimin e vajit të peshkut dhe eksperimentet 34

3.4.1Puna eksperimentale në fakultetin e mjeksis veterinare në shkup (nr. Jodik, nr. Acidikdhe nr. Peroksid) 34

3.4.2Puna eksperimentale në laboratorin e kimis organike në UMIB 39

KAPITULLI IV 49

4.DISKUTIMI I REZULTATEVE..... 49

KAPITULLI V 52

5.PËRFUNDIME 52

CONCLUSIONS..... 53

REFERENCAT 54

LISTA E TABELAVE

Tabela 2.1: Acidet yndyrore të pangopura.....3

Tabela 3.1: Analiza në GC-FID, rezultatet janë paraqitur në përqndje. 29

Tabela 3.2: Acidet yndyrore në nivele të estereve. 32

Tabela 3.3: Vlera jodike, acidike dhe perokside sipas ndryshimeve të temperaturave të vajit të peshkut. 39

Tabela 3.4: Absorbanca sipas mostrave të anallizuara në temperatura të ndryshme. 46

Tabela 3.5: Indeksi i thyerjes sipas mostrave të analizuara dhe temepraturave të ndryshme. 47

LISTA E FIGURAVE

Figura 2.1: Konsumi i vajit të peshkut, ndërmjet peshkut dhe sublemneteve të tij. 2

Figura 2.2: Paraqitja skematike si zbatohet spektroskopia IK. 9

Figura 2.3:CO në pozicionet “shtrirë” dhe “vertikal” me sipërfaqen katalitike. 10

Figura 2.4: Aparatura dhe teknika e punës së spektroskopisë infra e kuqe. 11

Figura 2.5: Paraqitja skematike e një aparati FT-IR. 12

Figura 2.6: Aparatura FT-IR dhe rezultati i spektrit. 14

Figura 2.7: Spektrofotometritë UV-VIS,Shimadzu UV 2400 PC (pjesa e jashtëme dhe pjesa e brendshme ku vendosen mostra dhe referenca. 17

Figura 2.8: Paraqitja e një gaz-kromatografi të thjeshtë. 20

Figura 2.9: Zgjedhja e gazit bartës. 22

Figura 3.1: Demostrim: Mostrat e vajit në temperatura të ndryshme. 31

Figura 3.2: Kromatografia e gaztë me detektor jonizimi me flakëGC/FID. 32

Figura 3.3: Acidet yndyrore DHA (C22:6n3), sipas temperaturave 100°C, 120°C dhe 140°C. 33

Figura 3.4: Acidet yndyrore EPA (C20:5n3), sipas temperaturave 100°C, 120°C dhe 140°C. 33

Figura 3.5: Puna eksperimentale:Mostrat per UMIB dhe apartura e përdorur FTIR.....39

Figura 3.6: Spektrat sipas secilës mostër dhe krahasimi i tyre. 40

Figura 3.7: Krahasimi i spektrave për mostren vaj peshku-vaj oregano 10% 41

Figura 3.8: Raporti i i intenzitetit të absorbancës në frekuencat 3010/2925, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%. 41

Figura 3.9: Raporti i i intenzitetit të absorbancës në frekuencat 3010/2854, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%. 42

Figura 3.10: Raporti i i intenzitetit të absorbancës në frekuencat 3010/1745, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%. 42

Figura 3.11: Krahasimi i spektrave të fituar të vajit të peshkut në temperaturë 100°C në regjionin 1100cm^{-1} deri në 1800cm $^{-1}$. 43

Figura 3.12: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano10% në temperaturë 140°C në regjionin 1100 cm -1 deri në 1800cm -1.....43

Figura 3.13: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano20% në temperaturë 140°C në regjionin 1100cm^{-1} deri në 1800cm^{-1}.....44

Figura 3.14: Krahasimi i spektrave të fituar të vajit të peshkut në temperaturë 100°C në regjionin 2775cm^{-1} deri në 3975cm^{-1}. 44

Figura 3.15:Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano10% në temperaturë 140°C në regjionin 2775cm^{-1} deri në 3975cm^{-1}.....45

Figura 3.16: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshkut-vaj oregano20% në temperaturë 140°C në regjionin 2750 cm $^{-1}$ deri në 3550cm^{-1}.....45

Figura 3.17: Gjatësia valore e absorbancës me spektrofotometrin UV-VIS. 46

Figura 3.18: Rezultatet e indeksit të thyerjes me refraktometrin Abbe. 48

LISTA E SHKURTESAVE

ALA- Acidi alfalinolenik

AV- Vlera e acidit

CLO- vaj i mëlçisë së merluc

DHA- acididokosaheksaenoik

ECD- Detektori me kapje elektronesh

EEAs- Acidet yndyrore esenciale

EPA- Acidi eikosapentaenoik

EVOO- Vaj ulliri ekstra i virgjër

FFA- Acidet yndyrore të lira

FID- Detektori me jonizim në flakë

FITR- Spektrofotometria me transformator Furier

IK – Infra kuqe

KG OSE GC- Kromatografia e gazt

KL OSE LC- Kromatografia e lëngët

PUPA- Acide yndyrore esenciale të pangopura - **acide yndyrore të pangopura**

PV –Vlera e peroksidit

TCD- Detektori me përcjellshmëri termike

SFC- Kromatografia e lëndës në gjendje superkritike

SIK- Spektroskopia infra kuqe

UV-VIS- Spektrofotometria ultraviolet ose spektrofotometria e dukshme ultravjollcë

VCO- Vaji i kokosit i virgjër

KAPITULLI I

1. HYRJE

Vaji i peshkut është i pasur me acide yndyrore, sipas të dhënave, rreth 30% e vajit të peshkut përbëhet nga acidet yndyrore omega-3 ndërsa pjesa e mbetur prej 70% përbëhet nga yndyra të tjera[1].

Shkencëtarët mësuan për përfitimet e shumta të vajit të peshkut në fillim të viteve 1970 kur mjekët danezë vunë re se eskimezet e Grenlandës kishin një incidencë jashtëzakonisht të ulët të sëmundjeve të zemrës dhe artritit pavarësisht faktit se ata konsumonin ushqime me yndyrë të lartë. Kërkimet intensive shpejt zbuluan se yndyrat e konsumuara në sasi të mëdha, EPA dhe DHA, ishin në të vërtetë shumë të dobishme. Vaji i peshkut ka efekte të shumta të dobishme në trupin e njeriut[2].

Acidet yndyrore omega-3 te vaji i peshkut kanë përfitime të rëndësishme shëndetësore në krahasim me acidet omega-3 me bazë bimore. Omega-3 janë yndyrat shumë të pangopura që i gjejmë në disa ushqime, ato njihen gjithashtu si acide yndyrore thelbësore, ato janë një lloj yndyre që trupi nuk është në gjendje ta prodhojë vetë, prandaj duhet të furnizohet[1].

Ushqimet që e përmbajnë më së shumti janë peshqit me vaj, megjithëse sot mund të gjejmë shtesa të sigurta ushqimore dhe suplemente që rrisin nivelet e tyre, andaj rëndësia e punimit qëndron në rëndësinë e përdorimit të vajit të peshkut dhe sublemneteve të tij arritur që me mostrat e vajit të peshkut të bëjmë edhe disa eksperimente të cilat na dërgojnë në disa rezultate ku për analiza sasiore dhe cilësore të eksperimenteve me vajin e peshkut kemi përzgjedhur edhe metodat analitike të duhura për rezultate të kënaqshme.

Në rëndësinë e punimit kemi përfshirë edhe numrin jodik, numrin acidik dhe numrin peroksid ku secili numër paraqet rëndësinë dhe vlerën e tij në yndyrë duke ndihmuar parashikimin dhe specifikimin e yndyrës po ashtu stabilitetin në yndyrë.

KAPITULLI II

2. VAJI I PESHKUT DHE SUPLEMENTET E TIJ

Vaji i peshkut merret nga yndyra e peshkut yndyror. Rekomandohet për një dietë të shëndetshme sepse përmban acide yndyrore ω-3, acid eikosapentaenoik (EPA) dhe acid dokosaheksaenoik (DHA), pararendës të eikosanoids që zvogëlojnë inflamacionin në të gjithë trupin, siç raportohet nga Sargent (1997). Vaji i peshkut duhet të shtohet në sasi të vogla për përfitime optimale shëndetësore, metabolizëm qelizor dhe funksione normale fiziologjike[2].

Vaji i peshkut është shumë organik dhe i pasur me acide yndyrore, ku nxjerrim në pah ω-3 dhe ω-6, një nga acidet yndyrore më të shëndetshëm që mund të gjejmë në ushqim, andaj është vërejtur se për shkak të çekuilibrit të marrjes së acidit yndyror ω-3 dhe ω-6, ndodhin një numër sëmundjesh serioze. Pra, duke ndryshuar zakonet e të ngrënit duke marrë vaj peshku këto probleme mund të shmangen. Vaji i peshkut ka efekte të shumta të dobishme në trupin e njeriut, parandalon arteriosklerozën, anginën, sulmin në zemër, dështimin kongjestiv të zemrës, aritmitë, goditjen dhe sëmundjet vaskulare periferike. Provat klinike kanë treguar gjithashtu se është efektiv në trajtimin e shumë çrregullimeve, përfshirë artritin reumatoid, diabetin, kancerin, etj.[1, 2,3]. Vaji i peshkut mund të merret drejtpërdrejt duke konsumuar peshk apo edhe ndërmjet sublementeve të tij të tilla si tableta, kapsula, pilula, xhel të butë, etj siç shihet edhe në figurën 2.1:

Figura 2.1: Konsumi i vajit të peshkut, ndërmjet peshkut dhe sublemneteve të tij.

2.1 Acidet yndyrore

Në ushqim, yndyrat paraqiten në dy forma: të dukshme (vaj, gjalpë) dhe të pa dukshme (së bashku me proteinat, si pjesë e mishit, produkteve të qumështit, produkte konditore, majoneza etj.). Në yndyrat natyrore është përcaktuar prezenca e më tepër llojeve të ndryshme të acideve yndyrore të cilat mund të jenë: të ngopura dhe të pa ngopura. Yndyrnat përbëhen kryesisht nga acidet e ngopura yndyrore, kurse vajrat nga acidet e pangopura yndyrore, dallimi ndërmjet tyre është se yndyrnat në temperaturë të rëndomtë (të dhomës) janë në gjendje të ngurtë, kurse vajrat në të lëngët. Gjendja e tyre agregate varet nga prania e llojeve të acideve yndyrore në molekulat e tyre[4].

Acidet yndyrore janë acide alifatike monokarboksilike që rrjedhin ose përmbahen në formë të esterifikuar në yndyrën, vajin ose dyllin shtazor ose bimor. Acidet yndyrore të ngopura kryesisht janë përfaqësuar te yndyra e kafshëve ndërsa vaji i peshkut përmban acide yndyrore të pangopura, këto acide të cilat po i trajtojmë dhe janë në interesin tonë në temën e diplomës.

Acidet yndyrore të pangopura kanë zinxhirë karboni me një ose më shumë lidhje $C = C$. Këto acide yndyrore përbëjnë formimin e yndyrave të pangopura. Acidet yndyrore të pangopura kanë një formulë: $CnH(2n - 2x)02$, ku x është numri i lidhjeve të dyfishta (lidhje etilenike). Acidet yndyrore të pangopura ndahen në katër familje: *Omega 7- acide palmitolike, omega 9- acide oleinike, omega 6- acide linoleike, omega 3- acide linolenike*. Në tabelën2.1, janë treguar disa acide yndyrore të pangopura.

Tabela 2.1: Acidet yndyrore të pangopura.

Emri i acidit	Numri dhe pozita e lidhjes dyshe	Formula	Vend i lidhjes dyshe
Acidi miristoleinik	C14:1	$C_{14}H_{26}O_2$	omega — 5
Acidi palmitoleinik	C16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	omega — 7
Acidi oleinik	C18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	omega — 9
Acidi linol	C18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	omega — 6
Acidi linoleik	C18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	omega — 3
Acidi stearidonik	C18:4	$C_{18}H_{28}O_2$	omega — 3
Acidi arahidonik	C20:4	$C_{20}H_{32}O_2$	omega — 6

Acidet yndyrore esenciale (EFAs) janë një nga llojet e acideve yndyrore. Ato nuk mund të sintetizohen në trupin tonë. Për shkak se trupit tonë i mungojnë enzimat e nevojshme për të prodhuar acide yndyrore të caktuara, ne duhet t'i marrim ato nga ushqimet nga burimet bimore ose shtazore. Por ato janë shumë të rëndësishme për ne sepse përfshihen në procese të rëndësishme biologjike. Acidet yndyrore esenciale janë të pangopura dhe grupohen në dy familje, omega-6 EFA dhe ω-3EFA.

Acidet yndyrore Omega-3:

Dy acidet yndyrore me të rëndësishme ω-3 janë EPA dhe DHA. Ata kryejnë funksione thelbësore biokimike. EPA shndërrohet në ndërmjetës biokimik anti-inflamator. DHA mund të përfitohet nga EPA dhe është acidi yndyror ω-3 më i bollshëm në shumicën e indeve i pranishëm në sasi të mëdha në tru dhe retinë. DHA kërkohet për zhvillimin dhe funksionimin e trurit, zhvillimin e sistemit nervor qendror dhe mprehtësinë optimale vizuale. Acidi alfalinolenik (ALA) shndërrohet në EPA dhe DHA përmes një sërë hapash enzimatikë[2].

Acidet yndyrore Omega-6:

Edhe pse acidet yndyrore omega-6 ndonjëherë konsiderohen ndërmjetësues pro-inflamatorë, efekti fiziologjik varet nga lloji dhe sasia e acideve yndyrore omega-6 të gëlltitura. Acidi linoleik është një acid yndyror thelbësor me përfitime kardioprotektive. Përmbajtja e acidit linoleik në indet dhjamore është gjetur të jetë në lidhje të kundërt me rrezikun e sëmundjeve kardiovaskulare; sa më i lartë përmbajtja e acidit linoleik, aq më i ulët është rreziku i sëmundjeve kardiovaskulare. Acidi linoleik shndërrohet me hapa enzimatikë në acid arachidonic, i cili është acidi yndyror kryesor ω-6.

Raporti i acideve yndyrore ω-3 dhe ω-6

Duhet të ketë një ekuilibër në dietë midis dy acideve yndyrore. Raporti i acideve yndyrore ω-3 me ω-6 duket të jetë kritik në frenimin e përgjigjeve inflamatore. Trupi ka aftësinë të konvertojë acidet yndyrore ω-3 në ndërmjetësues anti -inflamatorë, në varësi të aktivitetit të enzimës. Sepse acidet yndyrore ω-6 kërkojnë të njëjtat enzima për t'i shndërruar ato në ekuivalentë të prostaglandinës dhe tromboksanit. Sargent (1997) raportoi se raporti i acidit

yndyror ω-3: ω-6 duhet të jetë 5:1. Megjithatë, paraardhësit e mëparshëm konsumuan një dietë me një raport ω-3: ω-6 prej përafërsisht 1: 1[2].

Biokimia e PUPA:

PUFA-të luajnë një rol po aq të rëndësishëm në trup [5].Meqenëse vaji i peshkut përmban lloje të acideve yndyrore ω-3 dhe ω-6, mekanizmi i veprimit të vajit të peshkut pasqyron veprimin e këtyre EFA-ve. Të dyja duhet të merren përmes dietës sepse vertebrorët nuk i sintetizojnë ato. Të dy speciet mund të mbështesin procese të rëndësishme fiziologjike dhe zhvillimore. Ato mund të formojnë eikosanoide, pra prostaglandina, leukotriene, lipoksina, etj. Eikosanoidet janë hormone lokale të indeve. Ato nuk udhëtojnë në gjak si hormonet normale, por krijohen në qeliza dhe rregullojnë funksione të shumta qelizore dhe indore, duke përfshirë përqendrimin e trombociteve, përgjigjet inflamatore dhe funksionin e leukociteve, vazokonstrikcionin dhe zgjerimin, presionin e gjakut, kontraktimet bronkiale dhe kontraktimet e mitrës. Këto acide yndyrore *ω-3* dhe *ω-6* mund të esterifikohen dhe hidrolizohen nga glicerolipidet e indeve, dhe mund të zgjaten dhe të jenë të ngopura në mënyrë metabolike nga acide yndyrore të ndryshme shumë të pangopura. Konvertimi po ndodh ngadalë. Ekziston një konkurrencë midis alfa lenolenikut dhe derivateve të tij me zinxhirë të gjatë. Këto acide yndyrore me zinxhirë të gjatë janë shumë të rëndësishëm. Sepse ata janë pararendës të eikosanoideve. Eikosanoidet kanë një gamë të gjerë funksionesh, duke përfshirë aftësinë për të ndikuar në grumbullimin e trombociteve, presionin e gjakut, mpiksjen e gjakut, inflamacionin, etj.

Eikosanoidet nga acidet yndyrore ω-3 janë më pak të fuqishëm se acidet yndyrore ω-6 në rastin e inflamacionit, grumbullimit të trombociteve. Acidet yndyrore ω-3 dhe ω-6 janë pjesë integrale e membranës qelizore, konkurojnë reciprokisht për t'u përfshirë në të. Meqenëse ekziston konkurrencë midis të dy familjeve të acideve yndyrore, duhet të ketë një ekuilibër të përshtatshëm të marrjes së tyre[2, 5].

2.2 Stabiliteti termik dhe oksidativ i vajit te peshkut

Cilësia e vajit tregohet nga disa veti fiziko-kimike ku këto veti përfshijnë vlerën e jodit, vlerën e peroksidit, vlerën e sapunifikimit, vlerën e josaponifikueshme, acidin yndyror të lirë, pamjen e ngjyrave etj. Vajrat me pikë të ulët shkrirjeje (pika e shkrirjes varet gjithashtu nga gjatësia e zinxhirit dhe, për më tepër, nga shkalla e ngopjes numri i lidhjeve të dyfishta. Acidet yndyrore të pangopura përmbajnë një zinxhir karbohidratesh në të cilin ekziston një lidhje e dyfishtë midis atomeve të karbonit) mund të prishen lehtësisht për shkak të nivelit të lartë të pa ngopjes, prandaj themi se përfitimet shëndetësore ose dëmtimet e acideve të ndryshme yndyrore të pangopura lidhen kryesisht me karakteristikat e tyre fiziko-kimike[6, 7].

Ushqimet përmbajnë një shumëllojshmëri të acideve yndyrore që ndryshojnë në vetitë fiziko-kimike dhe gjithashtu në ndjeshmërinë e tyre ndaj oksidimit. Ka shumë aspekte që mund të ndikojnë në stabilitetin oksidativ të yndyrnave të ushqimeve, përfshirë këtu faktorë: nxehtësia, përpunimi, përqendrimi i oksigjenit, gjurmimi i metaleve dhe shkalla e ngopjes. Metalet e tranzicionit gjenden në vajrat ushqimore sepse këto metale kanë origjinën nga toka në të cilën është rritur lënda e parë, impianti që prodhon vaj ose nga pajisjet që përdoren gjatë përpunimit dhe ruajtjes[8, 9].

Përveç këtyre faktorëve që përmendem për oksidimin e yndyrnave, kimistët kanë hulumtuar dhe kanë rënë në konkludim se faktorë tjerë si paketimi dhe antioksidantët kanë rëndësi në oksidimin e yndyrnave Kujdes i konsiderueshëm duhet kushtuar gjatë prodhimit, ruajtjes dhe përdorimit për të ngadalësuar procesin e oksidimit sa më shumë që të jetë e mundur[8, 10].

Antioksidantët janë substanca që ngadalësojnë ritmin e procesit të oksidimit të vajrave, dhe pengojnë formimin e bi-produkteve të oksidimit. Disavantazhi kryesor i tyre është se ato thjesht bëjnë ngadalësim oksidativ dhe nuk e parandalojnë atë. Antioksidantët nuk janë në gjendje të parandalojnë rrezatimin nëse peroksidet janë të pranishme në tepricë[8].

Produktet primare të oksidimit maten me vlerën e peroksidit që është një vlerë e sasisë së hidroperoksideve të pranishme në vaj. Zakonisht shprehet në mili-ekuivalent të oksigjenit për kg të vajit. Produktet dytësore të oksidimit vlerësohen duke matur vlerën e Para ose p-anisidinës. Vlera e p-anisidinës mat kryesisht sasinë e aldehideve të pangopura alfa-beta (2-alkanale) dhe ketoneve të pranishme në vaj. Produktet primare të oksidimit (peroksidi

dhe hidroperoksidi) janë të paqëndrueshme dhe japin shumë pak aromë, por produktet dytësore të oksidimit (aldehidi dhe ketonet) i japin vajit aromë të padëshirueshme dhe nuk mund të hiqen plotësisht gjatë rafinimit, andaj substancat e dobishme shkatërrohen kështu gjatë rafinimit ose trajtimit të nxehtësisë dhe kjo ndodh si rezultat i oksidimit të substancës. Gjithashtu, ky proces "fillon" kur ndërvepron me ajrin. Prandaj (sa i përket vajrave bimore) më së miri konsumohen të parafinuar dhe ruhen në enë të mbyllura (shishe). Por yndyrat e pangopura nuk rekomandohen për tiganisje. Si rezultat i trajtimit termik, pas arritjes së një temperature të caktuar, formohen substanca kancerogjene që janë shumë të dëmshme për trupin e njeriut, andaj themi se acidet yndyrore të pangopura, në rastin tone vaji i peshkut ka karakteristik se mund të oksidohet shumë lehtë, temperatura dhe drita përshpejtojnë këtë oksidim, sidomos kur numri i lidhjeve të dyfishta në strukturën e tyre rritet, oksidimi bëhet më i lehtë, pra vaji i peshkut është i paqëndrueshëm dhe i nënsht6rohet shpesh herë edhe procesit të oksidimit (reaksion kimik ndërmjet vajit të peshkut dhe oksigjenit). EPA dhe DHA janë substanca të paqëndrueshme për shkak të pranisë në strukturën e tyre kimike të disa lidhjeve dyfishe, ku kjo nënkupton që ato mund të veprojnë me oksigjenin në çfarëdo lloj momenti, duke krijuar një aromë dhe shije të pakëndshme. Procesi i oksidimit ndodh ose gjatë sintezës së vajit ose gjatë ruajtjes së tij. Prandaj është shumë e rëndësishme që cilësia dhe stabiliteti oksidativ i vajrave bimor të disponueshëm në treg, të shqyrtohen për të konstatuar përshtatshmërinë e tyre për konsum. Vajrat bimore krahas avantazheve të shumta ato përballen me sfida, siç është pra qëndrueshmëria e tyre e ulët në oksidim [6, 11, 12].

2.3 Metodat analitike për analizën cilësore dhe sasiore te vajrave ushqimore

Me qëllim të analizave të vajrave ushqimore përdoren metoda analitike të cilat përcjellin analizën cilësore dhe atë sasiore.

2.3.1 Metodat spektrale

Metodat spektrale të analizës bazohen në ato tipe të bashkëveprimeve rrezatim-lëndë, që shkaktojnë ndryshime energjetike në molekulë ose atom. Veçori karakteristike e këtyre metodave spektroskopike është fitimi i spektrave, të cilët shkaktohen si pasojë e kalimeve të molekulave dhe atomeve ndërmjet gjendjeve energjetike të ndryshme.

Ndër metodat spektroskopike që përdoren më shpesh në analizat kimike mund të përmendim spektroskopia IK dhe spektrofotometria UV-VIS[13].

SIK trajtohet veçmas, ndryshe nga SF UV dhe SF VIS që trajtohen së bashku. Kjo për dy arsye kryesore: Së pari, karakteri i bashkëveprimit rrezatim-lëndë është i ndryshëm në zonën IK nga ai në zonën UV-VIS, së dyti, teknikat analitike që përdoren për matje fotometrike në këto dy metoda janë shumë të ndryshme nga njëra-tjetra dhe nuk ka aparate që të përdoren njëkohësisht në zonën IK dhe UV-VIS, pa bërë modifikime thelbësore të tyre[13, 14].

2.3.1.1 Spektroskopia infra kuqe- IK-Spektrat IK fitohen gjatë absorbimit të rrezatimeve IK nga molekulat dhe u përgjigjen kalimeve energjetike të molekulës në nivelet e ndryshme të luhatjes dhe të rrotullimit. Energjia e rrezatimeve IK është e tillë, që mund të shkaktojë vetëm kalime në nivelet e luhatjes dhe të rrotullimit të molekulës, por jo kalime në nivelet elektronike.

Pra, spektroskopia në zonën infra të kuqe (SIK) bazohet në absorbimin e rrezatimit elektromagnetik të zonës spektrale infra të kuqe nga molekulat, prandaj edhe metoda quhet edhe spektroskopia infra e kuqe. Zona IK përfshin rrezatimet elektromagnetike me gjatësi vale nga 0.78 deri në 1000μm. Karakteristikë e rëndësishme e spektrave IK është se shiritat e absorbimit IK janë mjaft të ngushtë dhe në numër shumë të madh. Kjo i dallon spektrat IK nga spektrat UV-VIS, të cilët përmbajnë 1 deri në 2 shirita absorbimi shumë të gjerë. Në matjet analitike me SIK përdoren kryesisht rrezatimet në zonën IK e mesme (λ=2.5-50μm), ndërsa rrezatimet në zonën IK e largët paraqesin vështirësi për matje. Rrezatimi elektromagnetik karakterizohet nga gjatësia e valës λ (cm), frekuenca ν (Hz) dhe numri valor ($1/\lambda$) (cm^{-1})[13].

Ekzistojnë disa mënyra për të zbatuar spektroskopinë IK siç edhe ilustrohet në figurën 2.2:

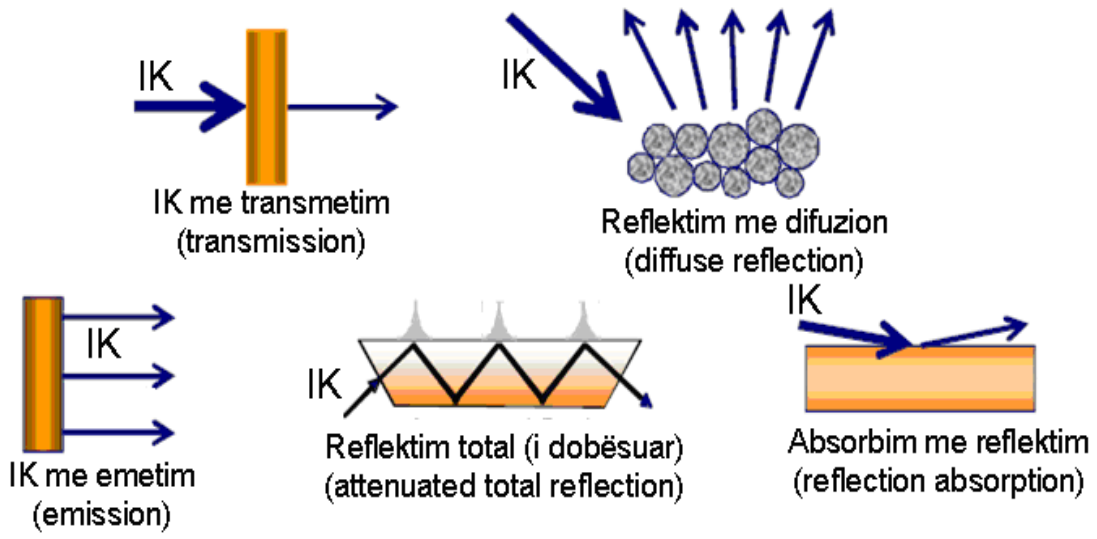

Figura 2.2: Paraqitja skematike si zbatohet spektroskopia IK [22, 23].

Mënyra më e zakonshme është teknika spektroskopike e transmetimit IK. Mostra e përdorur, që do të analizohet/karakterizohet merret në sasi 10-100mg dhe shtypet në një disk-mbartës me sipërfaqe 1cm^2 dhe trashësi disa milimetra.

Mënyra e dytë e zbatimit të spektroskopisë IK është ajo e reflektimit me difuzion që përdoret për të analizuar mostrën në trajtë pluhuri. Kjo lloj përgatitjeje (trajtë pluhuri) ka avantazhin e shmangies së difuzionit të kufizuar që lind në rastin kur mostra shtypet. Shpesh për pektroskopinë IK të reflektimit me difuzion përdoret akronimi DRIFT (në anglisht): InfraredFourier Transform Spectroscopy.

Mënyra e tretë është me "reflektimi total" dhe regjistron zakonisht spektra të mostrës që analizohet brenda një reaktori. Kjo teknikë është një kombinimi i rrezatimit IK me një kristal (p.sh. diamand, Si ose ZnSe) planar/të sheshtë. Teksa drita IK reflektohet në brendësi të kristalit një valë drite e dobësuar del jashtë kristalit në sipërfaqe. Kjo valë e dobësuar (attenuated total reflectance) përdoret për të regjistruar spektra. Matjet e kryera në "modën" me reflektim me difuzion dhe me transmetim janë të kufizuara për frekuencat < 1250cm^{-1} (pra regjistrojnë spektra për numra valor > 1250cm-1). Në rastin e spektroskopisë IK me emetim (infrared emission spectroscopy-IRES), materiali nxehet në 100°C ose në temperatura më të larta dhe emeton rrezatim IK të shoqëruar me spektrin përkatës. Për të regjistruar spektra të gazeve të adsorbuara mbi një sipërfaqe planare me

spektroskopinë IK me absorbim, përdoret RAIRS (reflection absorption infrared spectroscopy).

Në RAIRS, IK bie mbi mostrën pothuajse paralel me të. Gjatë reflektimit komponenti- *p* i dritës IK (komponenti perpendikular me sipërfaqen) ngacmon ato lëkundje të molekulave të absorbuara për të cilat komponenti i momentit dipolar të molekulës perpendikular me sipërfaqen ndryshon. Për të kuptuar këtë të fundit i referohemi figurës në të cilën është marrë si shembull molekula e CO lëkundjet e së cilës shkaktohen nga bashkëveprimi me rrezatimin IK. Kur rrezatimi IK i afrohet sipërfaqes ai krijon një fushë elektrike me ngarkesën imagjinare në metal (sipërfaqen mbi të cilën CO është adsorbuar). Fusha elektrike oshiluese është vertikal me sipërfaqen dhe ngacmon vetëm ato lëkundje momenti dipolar i të cilave ndryshon në drejtimin normal me sipërfaqen. Kështu nëse molekula është e shtrirë shuma e momentit dipolar të molekulës me atë imagjinar në sipërfaqe është zero. Në pozicionin vertikal shuma e momentit dipolar të molekulës me atë imagjinar në sipërfaqe është 2μ.

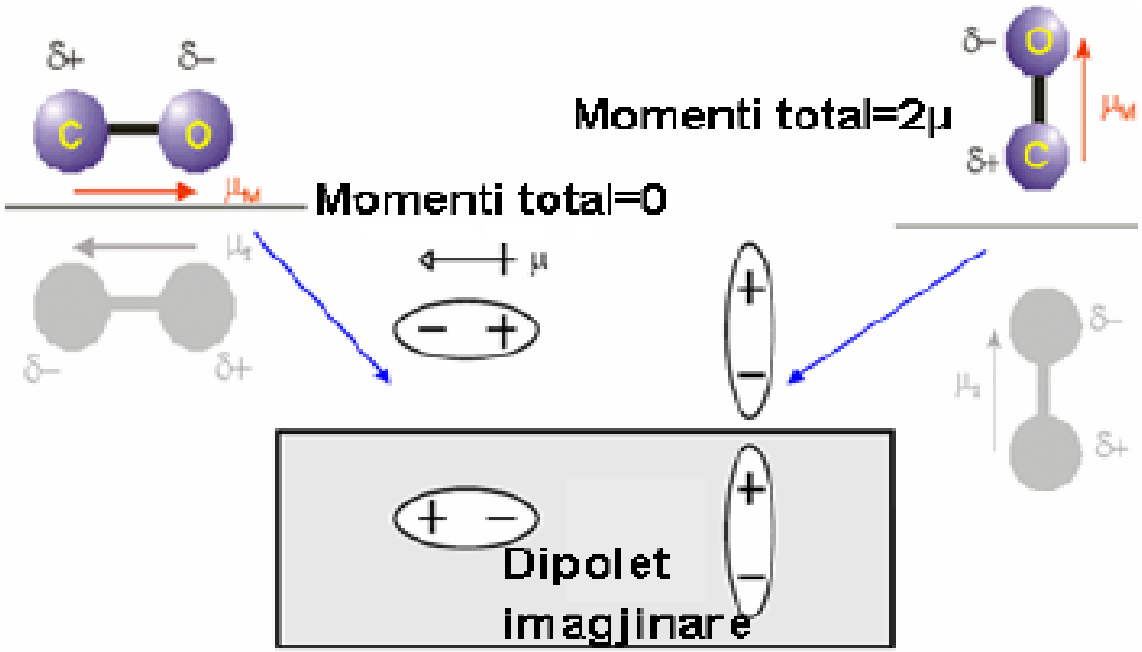

Figura 2.3: CO në pozicionet “shtrirë” dhe “vertikal” me sipërfaqen katalitike[22, 23].

Pra në IK, vetëm tek ato lëkundje që kanë një komponent të momentit dipolar dinamik të orientuar vertikalisht me sipërfaqen janë aktive. Ky rregull njihet si “rregulli i zgjedhjes” dhe gjen zbatim edhe në spektroskopinë infra të kuqe (IK).

Metodat e sotme të SIK kanë gjetur përdorime për analizat kimike cilësore dhe saisore për thuajse të gjitha speciet molekulare. Përdorimet analitike më të shumta kanë matjet në zonën IK e mesme nga 400 deri në 4000cm^{-1}, ku kemi tri tipe të aparaturave që sot përdoren:

(1) Spektofotometrat IK me rrjeta dispergimi, të cilët përdoren kryesisht për analiza cilësore.

(2) Spektrometrat IK me transformim Furier, të cilët janë të përshtatshëm për analiza cilësore dhe sasiore.

(3) Analizatorët automatikë IK, të cilët përdoren zakonisht për monitorimin e substancave ndotëse të gazta në ajër[14].

Një aparaturë e tillë është paraqitur në figurën 2.4:

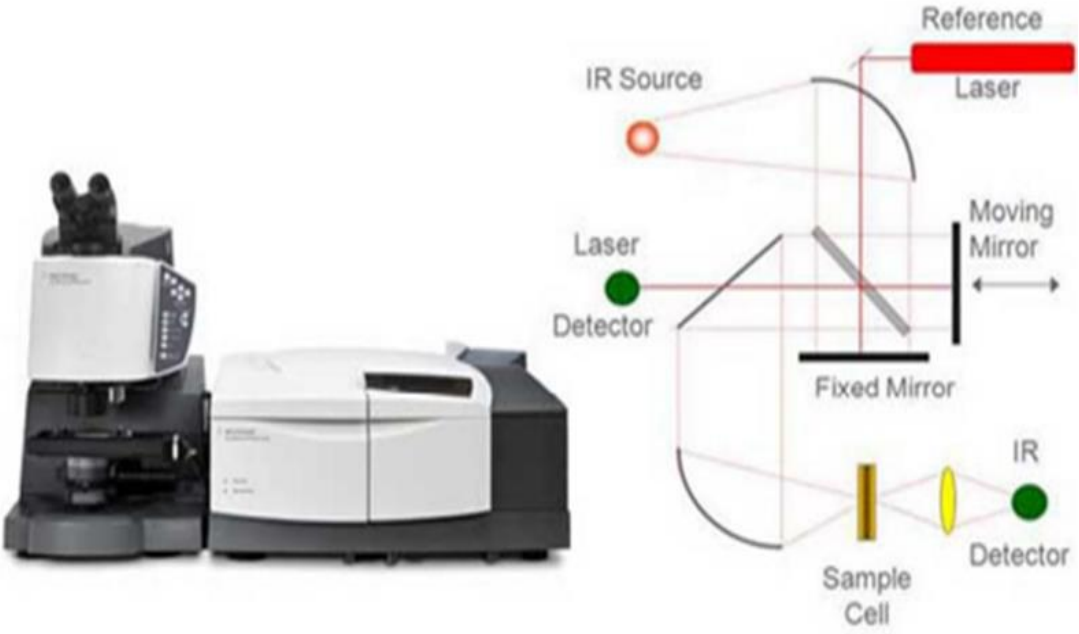

Figura2.4: Aparatura dhe teknika e punës së spektroskopisë infra e kuqe[25].

2.3.1.1 Spektrometrat IK me transformim fourier (FT-IR)

Në vitet e fundit, vërtetimi i yndyrnave dhe vajrave ushqimor është bërë një çështje e rëndësishme për prodhuesit e ushqimit, konsumatorët dhe autoritetet rregullatorë për arsye fetare dhe ekonomike. Disa vajra ushqimor me çmim të lartë si vaji i ullirit ekstra i virgjër (EVOO), vaji i kokosit i virgjër (VCO) dhe vaji i mëlçisë së merlucit (CLO) janë të falsifikuar me vajra me çmim më të ulët për të përmirësuar fitimet. Këto vajra mund të konsiderohen vajra ushqimore funksionale për shkak të efekteve të tyre të dobishme në shëndetin e njeriut, andaj teknologjia e spektorskopisë infra të kuqe me transformim Furier (FTIR) ka një rëndësi të konsiderueshme dhe shfrytëzohet si mjet potencial në industrinë e ushqimit[15].

Ky është një variant bashkëkohor i SIK, që ka gjetur përdorime të shumta si për analizën cilësore, ashtu edhe për atë sasiore duke zhvendosur përdorimin e aparateve me dispergim të rrezatimit. Spektri i mostrës, që në këtë rast quhet interferogram, fitohet duke ndarë rrezatimin IK të burimit në dy tufa, të cilat kalojnë nëpër dy rrugë me gjatësi që ndryshojnë nga njëra-tjetra në mënyrë periodike, duke shkaktuar kështu dukurinë e interferencës së valës. Të dhënat spektrale të fituara përpunohen pastaj me teknikën matematikore të transformimit Fourier. Skema e një aparati për SIK me transformim Furier është treguar në figurën2.5 [13].

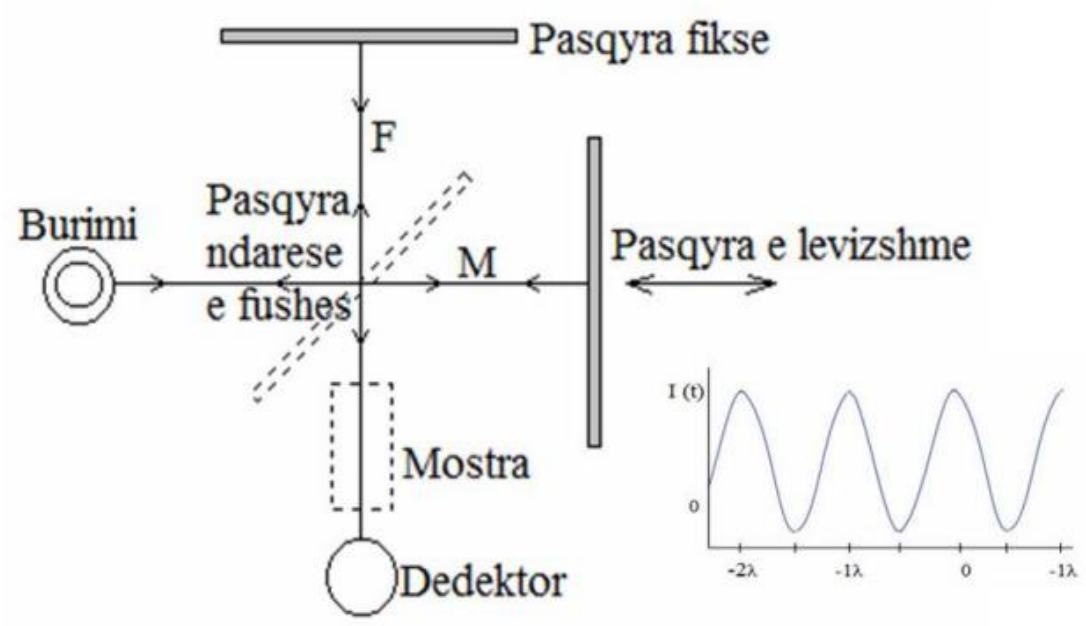

Figura2.5: Paraqitja skematike e një aparati FT-IR.

Rrezatimi IK nga burimi ndahet në dy tufa me anë të ndarësit të tufës, që është i vendosur në kënd 45^0. Rreth gjysma e tufës reflektohet drejtë pasqyrës së palëvizshme, ndërsa pjesa tjetër kalon drejtë pasqyrës së lëvizshme. Kur të dy krahët e tufave F dhe M takohen përsëri, atëherë vetëm gjysmat e tyre do të kalojnë drejtë mostrës dhe detektorit, ndërsa gjysma e mbetur do të kthehen drejt burimit. Vetëm pjesët e tufave që kalojnë drejtë mostrës dhe detektorit përdoren për matjet analitike. Pasqyra e lëvizshme zhvendoset horizontalisht duke bërë që intensiteti i rrezatimit që bie në detektor të pësojë ndryshime të caktuara në varësi të pozicionit të saj. Kur të dyja pasqyrat do të jenë në largësi të barabarta nga ndarësi i tufës, atëherë të dyja pjesët e tufës së kombinuar do të jenë në fazë dhe intensiteti i rrezatimit do të jetë maksimal. Zhvendosja e pasqyrës së palëvizshme në të dy krahët në largësi të barabartë me ¼ e gjatësisë së valës, bën që ndryshimet në gjatësinë e rrugëve të dy tufave të jenë sa ½ e gjatësisë së valës, kështu që ndryshimi në faze është 180^0. Në këtë rast ndodh interferenca destruktive e valëve dhe intensiteti i rrezatimit do të bëhet zero[13,16].

Ka shumë arsye që spektroskopia IR është aq e përhapur. Njëra nga arsyet më të mëdha është mënyra e përgatitjes së mostrës që është aq e lehtë dhe mostrat mund të ekzaminohen në tri gjendje: të ngurtë, lëngët apo të gaztë. Po ashtu marrja e të dhënave kërkon vetëm disa sekonda dhe mund të bëhet një interpretim cilësor përmes një inspektimi të shpejtë të tipareve spektrale. Më në fund, çmimi i këtyre instrumenteve është shumë i arsyeshëm, veçanërisht krahasuar me instrumentet e tjera. Një nga disavantazhet e pakta të spektroskopisë IR është se qelqi nuk transmeton brenda rajonit infra të kuq. Si rezultat, të gjitha qelizat e mostrës IR duhet të pajisen me dritare që janë transparente në rajonet spektrale të interest.

Përfituesit potencial të metodave FTIR do të ishin laboratorët që analizojnë cilësinë e vajrave ushqimore, për arsye se me anë të një instrumenti të vetëm mund të kryejnë një varg analizash në mënyrë shumë të shpejtë dhe efikase, po ashtu do të minimizonin problemet duke mos përdorur tretësit që kanë përdorur më parë për analiza.

Spektroskopia IK me transformim Fourier konsiston në regjistrimin e I(δ) në varësi të δ dhe transformimin matematikor të kësaj varësie në spektrin e frekuencës optike. Këto procedura realizohen me ndihmën e një kompjuteri me anë të të cilit bëhet i mundur fitimi i spektrit IK të mostrës. Procedura e matjes së transmitancës ose absorbancës me këto

aparate kërkon që në fillim të merret interferogrami referues duke skanuar një mostër referuese dhe të dhënat ruhen në kompjuterin e aparatit. Pastaj futet mostra në rrugën e dritës dhe përsëritet proces i skanimit.

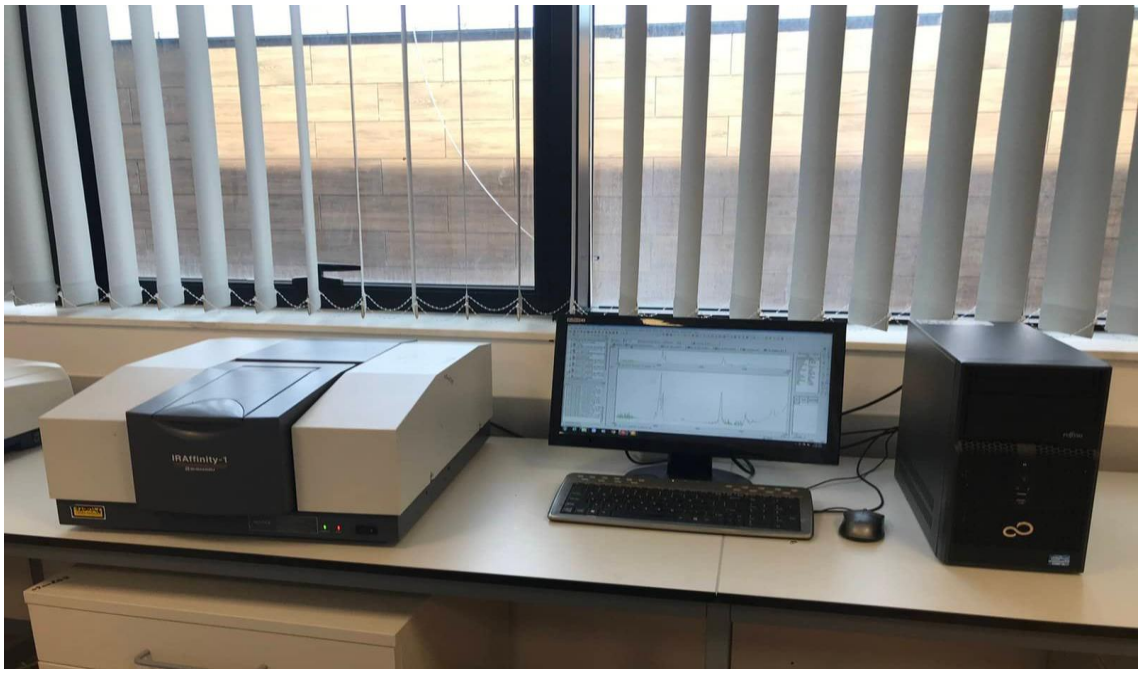

Figura2.6: Aparatura FT-IR dhe rezultati i spektrit.

Si rezultat zhvillimit të instrumenteve spektroskopike infra të kuqe të transformimit Fourier (FT-IR), zbatimi i kësaj teknike u zgjerua në kërkimin e ushqimit dhe veçanërisht është bërë një mjet i fuqishëm analitik në studimin e vajrave dhe yndyrnave të ngrënshme. Spektroskopia FT-IR është një teknikë e shpejtë, jo shkatërruese me përgatitjen minimale të mostrës të nevojshme[16].

2.3.1.2 Spektrofotometria UV-VIS-Spektroskopia ultraviolet ose spektrofotometria e dukshme ultravjollcë (UV-Vis ose UV/Vis) i referohet spektroskopisë së absorbimit ose spektroskopisë reflektuese në zonën spektrale ultravjollcë të dukshme. Kjo do të thotë se përdor dritë në diapazonin e dukshëm dhe të afërt. Absorbimi ose reflektimi në diapazonin e dukshëm ndikon drejtpërdrejt në ngjyrën e perceptuar për kimikatet e përfshira. Në këtë rajon të spektrit elektromagnetik, atomet dhe molekulat i nënshtrohen tranzicionit elektronik[17].

Spektroskopia UV/VIS përdoret në analizat rutinë në kiminë analitike për përcaktimin sasior të analitëve të ndryshëm, siç janë jonet e metaleve në tranzicion, komponimet organike shumë të konjuguara dhe makromolekulat biologjike.

Spektrat e absorbimit UV-VIS mund të përdoren në analizën cilësore për tre qëllime kryesore:

1. Për identifikimin e një lëndë dhe për të provuar shkallën e pastërtisë së një aparati.
2. Për studimin e strukturës së lëndëve organike dhe në veçanti për të provuar praninë e grupeve kromofore.
3. Identifikimi i lëndëve bazohet në krahasimin e spektrit UV-VIS të mostrës me spektrin e komponimeve kimike të pastra. Përputhja e spektrave është një provë e identitetit kimik. Siguria në proces in e identifikimit do të varët nga numri i detajeve karakterisike që përputhen në spektrat e absorbimit, ku si të tilla janë maksimumet, minimumet, pikat e infleksionit etj.

Analiza kimike me SF UV-VIS ka fushë përdorimi shumë të gjerë, në veçanti për analizat në nivelet gjurmë. Nëpërmjet kësaj metode bëhet e mundur përcaktimi sasior i çdo substance organike që përmban një ose disa grupe kromofore. Gjithashtu disa specie inorganike mund të përcaktohen drejtpërdrejt duke u bazuar në absorbimin karakteristik të tyre. Analiza spektroskopike kryhet zakonisht në solucione, por gjithashtu mund të studiohen edhe për mostrat e ngurta dhe të gazta. Në SF UV-VIS janë të zakonshme analizat e tretësirave të lëndëve me përqendrime të rendit 10^{-4} deri në 10^{-5} mol/l dhe duke bërë modifikime të metodës analitike, mund të arrihet të përcaktohen nivelet deri në 10^{-6} deri 10^{-1} mol/l. Për analiza të këtyre niveleve, vlerat e koeficientit molar të absorbimit kërkohet të jenë nga $1x10^4$ deri në $4x10^4$ $(mol/l)^{-1}\cdot cm^{-1}$.

Ndjeshmëria e metodave fotometrike mund të shprehet në mënyra të ndryshme. Ndër parametrat më të përdorshëm janë:

1. Koeficienti molar i absorbimit ε i cili gjendet si pjerrësi e lakores së kalibrimit ε=dA/dC.
2. Absorbimi specifik, që jepet me vlerën e absorbancës që paraqet një tretësirë e analitit me përqendrim 1ppm.
3. A (1%, 1cm), që tregon vlerën e absorbancës së tretësirës 1% (p/v) të matur në kyvetën me l= cm.

Ndjeshmëria e përcaktimeve fotometrike do të varet shumë nga gjerësia spektrale e rrezatimit të përdorur për matje: ajo rritet mjaft kur përdoren rrezatime të ngushta (praktikisht monokromatike) rreth vlerës. Por zvogëlimi i gjerësisë spektrale të rrezatimit shoqërohet me zvogëlimin e shpejtë të intensitetit të rrezatimit që kalon nëpër mostër. Në këto kushte, ndjeshmëria e detektorit do të bëhet një faktor kufizues duke ndikuar drejtpërdrejt në keqësimin e përpikërisë së matjeve. ε mund të pritet të jetë me vlerë maksimale kur gjerësia spektrale e rrezatimit të përdorur për matje është sa 1/10 e gjerësisë së shiritit të absorbimit. Kufiri i diktimit të metodës mund të zvogëlohet duke përdorur ekstraktimin e komponimit me ngjyrë në një tretës organik dhe matjen e absorbancës në tretësirën e ekstraktuar. Në këtë mënyrë mund të rritet përqendrimi i analitit në tretësirën organike me 5 deri në 20 herë.

Në kushte normale metoda SF UV-VIS bën të mundur arritjen e rezultateve me gabime relative 1÷5%. Problemet që shkaktohen me shpesh janë prania e grimcave të ngurta që shkaktojnë shpërhapje të rrezatimit dhe prania e specieve interferuese që veprojnë në reaktivin analitik, të cilat mund të çojnë në gabime negative ose pozitive. Për të evituar gabimet në matje rëndësi të veçantë ka zgjedhja e një reaktivi ngjyrë formues specifik si dhe zgjedhja e kujdesshme e kushteve të matjes në veçanti e vlerës së gjatësisë së valës dhe gjerësisë spektrale të rrezatimit që do të përdoret për matjet fotomerike.

Përpikshmëria në matjet fotometrike, e shprehur si shmangie standarde relative e përqendrimit është zakonisht 1-3%. Duke përdorur metodika matjeje të veçanta dhe aparate të cilësisë së lartë mund të arrihen përcaktime sasiore me përpikëri mjaft më të lartë, të rendit 0.1%. Ekziston një zonë e përshkueshmërisë së tretësirës, për të cilën matjet fotometrike mund të kryhen me gabime minimale ose me përpikëri më të lartë. Kjo zonë,

për aparatet e matjeve që kanë shkallë lineare ndaj përshkueshmërisë i takon përshkueshmërisë nga 20% - 60% ose absorbancave nga 0.7-0.2. Kjo përbën zonën optimale të matjeve fotometrike ku përpikëria e matjeve është më e mirë.

Së fundi ne spektroskopinë IK dhe spektrofotometrinë UV-VIS gjen zbatim ligji i Berit. Ligji i Berit shpreh lidhjen ndërmjet shkallës së absorbimit të rrezatimit dhe përqendrimit të grimcave absorbuese në mjedis. Ai është bazë për analizat sasiore me metodat fotometrike. Ligji i Berit vlen jo vetëm për rrezatimet UV-VIS por për çdo rrezatim elektromagnetik.

Trajta përfundimtare e formulës së Berit është: $A = -logI/Io = \varepsilon \cdot C \cdot l$ Ku: I_0 *është intensiteti i rrezatimit në hyrje të tretësirës absorbuese, I është intensiteti i rrezatimit në dalje (pas absorbimit), C është përqendrimi në mol/L dhe l gjatësia e rrugës së dritës nëpër tretësirën absorbuese. Madhësia A quhet absorbancë, ndërsa konstantja Ɛ quhet koeficienti molar i absorbimit ose absorbueshmëri molare. Pra absorbanca është në përpjesëtim të drejtë me përqendrimin e lëndës absorbuese.*

Në figurën 2.7 paraqiten 2 fotografi të spektrofotometritë UV-Vis Shimadzu UV 2400 PC (pjesa e jashtme dhe pjesa e brendshme ku vendosen mostra dhe referenca)[13].

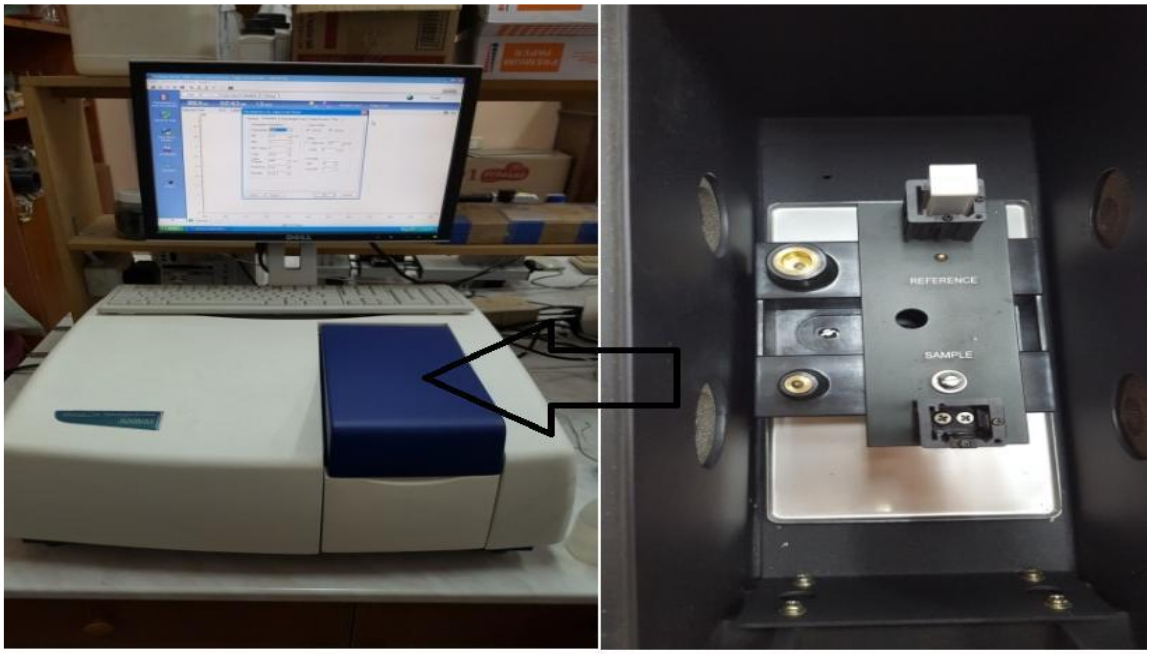

Figura2.7: Spektrofotometritë UV-VIS,Shimadzu UV 2400 PC (pjesa e jashtëm dhe pjesa e brendshme ku vendosen mostra dhe referenca[24].

2.3.2 Metodat kromatografike: kromatografia e gaztë

Kromatografia paraqet një ndër metodat më të rëndësishme separative dhe analitike, e cila shfrytëzohet për separacionin e komponentëve dhe substancave të tretura nga ndonjë përzierje, pra kromatografia përmbledh një grup te metodave të ndarjes, të cilat përdoren për përcaktimin e lëndëve që ndodhen në përzierje, shpesh herë të ndërlikuara (zakonisht me natyrë organike). Metodat ndarëse mund të klasifikohen për lehtësi në katër kategori[13, 18]:

- Lëng-lëng
- Lëng-trup i ngurtë
- Gaz-lëng
- Gaz-trup i ngurtë

Kromatografia është metodë analitike që bazohet në shpërndarjen e përbërësve të mostrës ndërmjet dy fazave, ndërmjet fazës stacionare (të palëvizshme) dhe të fazës mobile (të lëvizshme). Kjo nënkupton që çdo përbërës i mostrës që analizohet, ndodhet në ekuilibër mes dy fazave të pa përzishme midis tyre, të cilat kanë një ekuilibër shpërndarjeje. Veçoritë më të rëndësishme të metodave kromatografike janë dy:

- Ndarja e përbërësve të mostrës ndodh ndërmjet dy fazave: një fazë të lëvizshme e cila mund të jetë e lëngët ose e gaztë dhe një fazë të palëvizshme, e cila mund të jetë në gjendje të ngurtë ose të lëngët.
- Proceset e shpërndarjes së përbërësve të mostrës ndërmjet dy fazave, që pësojnë zhvendosje relative ndaj njëra-tjetrës, zhvillohen në mënyrë të pandërprerë, në një numër shumë të madh hapash të njëpasnjëshëm[13, 18].

Shpërndarja e substancave në mostër ndërmjet dy fazave të kromatografisë është një gjendje ekuilibri që jepet nga ligji i shpërndarjes i Nerstit.

$$\boldsymbol{Ki = Ci\,(1) \,/\, Ci\,(2)}$$

ku $C_{i\,(1)}$ është përqendrimi i përbërësit (i) në fazën 1, $C_{i\,(2)}$ është përqendrimi i përbërësit (i) në fazën 2 dhe K_i është konstanta e shpërndarjes, vlerat e së cilës për një sistem të dhënë varen vetëm nga temperatura.

Substancat që ndodhen në mostrën për analizim bashkëveprojnë më fazën e palëvizshme në gradë të ndryshme në varësi të vetive të tyre fiziko-kimike. Faza e lëvizshme synon ti zhvendosë këto substancave nga faza e palëvizshme. Substancat që zhvendosen nga kolona

kapen në dalje të saj nga detektori. Çdo molekulë që kalon në detektor shënohet me një pikë në një grafik në varësi të kohës. Kjo kurbë quhet kromatogramë. Shpejtësia më të cilën zhvendoset secila substancë nëpër kolonë varet nga afiniteti i saj për fazën e palëvizshme. Substancat me afinitet më të ulët zhvendosen më shpejt, ndërsa ato me afinitet më të lartë zhvendosen më ngadalë. Natyrisht jo e gjithë substanca zhvendoset në të njëjtën kohë. Masa e zhvendosur e secilës substancë në kohë ndryshon sipas lakores së Gausit, pra masa më e madhe e një substance të dhënë arrin tek detektori në një kohë që korrespondon me pikun e kurbës. Koha nga momenti i injektimit të mostrës deri në arritjen e pikut të kurbës së zhvendosjes njihet si koha e retensionit. Për një sistem të caktuar të fazave dhe për një temperaturë të caktuar koha e retencionit të një substance është specifike dhe kjo është karakteristika që bën ndarjen e substancave të ndryshme nga një mostër në kromatografi. Kromatograma, që është lakorja e varësisë së sinjalit të detektorit dhe kohës që nga çasti futjes së mostrës në kolonë, jep informacion cilësor dhe sasior për përmbajtjen e mostrës. Çdo pik i kurbës në kromatogramë i takon një përbërësi të caktuar. Parametri cilësor që analizon ndarjen e analitëve në kromatografi është koha e mbajtjes ose e retensionit t_R e cila është karakteristikë për çdo substancë. Analiza sasiore, pra llogaritja e përqendrimit të secilës substancë, bazohet në matjen e sipërfaqes së pikut që është sipërfaqja në kromatogramë që përfshin secila kurbë përfaqësuese e një substance. Përsëritja e kalimit të substancave nga njëra fazë në tjetrën gjatë kromatografisë, sipërfaqja e madhe e kontaktit mes fazave dhe trashësia e vogël e shtresave të tyre sigurojnë efikasitet shumë të lartë në ndarjen e substancave dhe rrjedhimisht saktësinë në detektim që karakterizon kromatografinë nga metodat e tjera.

Metodat kromatografike janë të larmishme, dallohen tre grupe kryesore të metodave kromatografike, duke u bazuar në gjendjen agregate të fazës së lëvizshme:

- Kromatografia e lëngët KL ose LC (faza e lëvizshme është lëng).
- Kromatografia e gaztë KG ose GC (faza e lëvizshme është gaz).
- Kromatografia e lëndës në gjendje superkritike SFC.

Gazkromatografia (Kromatografia e gaztë KG ose GC) është metoda që ka gjetur përdorim më të gjerë kjo për arsye se analistët gjithmonë kanë qenë të interesuar për analiza të shpejta dhe GC është më e shpejta[18].

2.3.2.1 Kromatografia e gaztë- Kromatografia e gaztë, në një kohë shumë të shkurtër është bërë teknika kryesore për ndarjen e komponimeve të avullueshme (volatile). Ajo është përdorur për të analizuar gazet, lëngjet dhe substancat e ngurta (të tretura këto të fundit në tretës të avullueshëm). Mund të analizohen edhe komponime organike edhe inorganike me pesha molekulare nga 2 deri ne 1000 Dalton. Gaz-kromatografët janë instrumentet analitike më të përdorur në botë. Principi bazë i punës së një gaz kromatografi, përfshin avullimin e mostrës në një portë hyrëse të nxehur (injektuesi), ndarjen e komponentëve të përzierjes në një kolonë speciale si dhe detektimin e secilit komponent nga ana e detektorit, pra mostra në GC avullohet dhe transportohet nga faza e lëvizshme, gazi mbartës, përmes kolonës[13, 18].

Pjesët kryesore të një gaz-kromatografi të thjeshtë janë të realizuar edhe në figurën 2.8:

- Gazi mbartës
- Rregullatori i prurjes së gazit mbartës
- Pajisja për injektimin e mostrës
- Kolonat kromatografike
- Detektorët
- Integratorët ose kompjuterët.

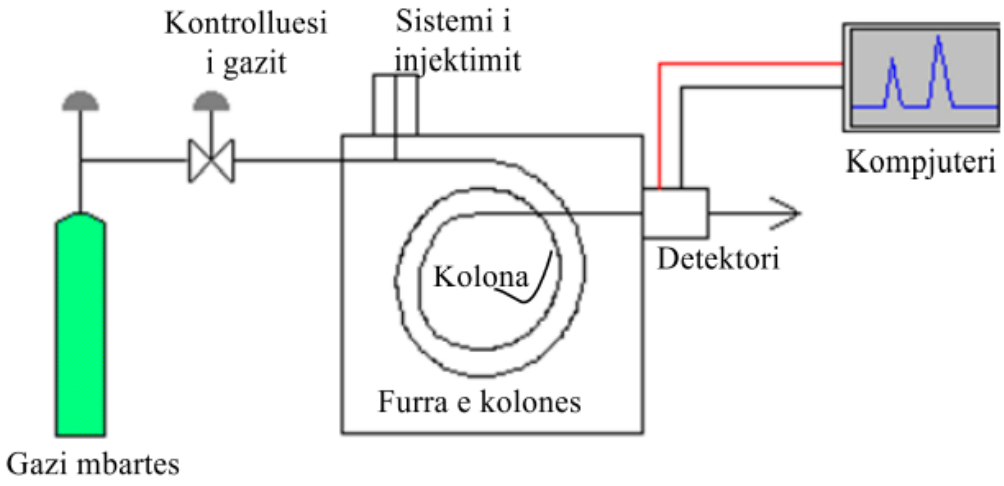

Figura2.8: Paraqitja e një gaz-kromatografi të thjeshtë[26].

Sipas figurës 2.8 të një gaz-kromatografi kemi sqarimin ku mostra futet në pjesën e sipërme të kolonës në portën e nxehtë të injektimit ku avullon dhe transportohet nga gazi mbartës inert që rrjedh nga bombola nën presion. Mostra e avulluar kalon nëpër kolonë dhe në dalje të saj kalon në detektor i cili mat sasinë e analitit dhe gjeneron sinjalin analitik që regjistrohet nga kompjuteri në formën e kromatogramës. Momentet që kërkojnë kujdes gjatë GC janë injektimi (1), zgjedhja e gazit mbartës (2), dhe optimizimi i shpejtësisë së lëvizjes së tij (3), programimi i furrës së GC (4), përcaktimi i dimensioneve të kolonës (gjatësia, diametri i brendshëm, trashësia e filmit, numri pjatave) (5); dhe lloji i fazës stacionare të kolonës (6).

Gazi mbartës- Qëllimi kryesor i gazit mbartës është të transportojë mostrën nëpër kolonë dhe nuk duhet të veprojë kimikisht me të. Qëllimi i dytë i tij është që të krijojë një matricë të përshtatshme për detektorin për të matur komponentët e mostrës. Gazi mbartës zgjidhet në varësi të detektorit që ka GC dhe kërkohet që ky gaz të jetë i një pastërtie të lartë sepse papastërti të ndryshme të dëmtojnë kolonën ose mund të dekompozojnë mostrën, pra zgjedhja e gazit varet nga natyra e mostrës dhe lloji i detektorit. Zgjedhja e gazit bartës kur përdorim ECD është e limituar, azot ose gaz fisnik. Detektorët me përcjellshmëri elektrike përdorin heliumin, ato me jonizim me flakë helium ose azot, ndërsa ato me kapje elektronesh përdorin azot të thatë ose argon. Argoni dhe heliumi i pastër janë të papërshtatshëm sepse ata mund të shndërrojnë lehtë energjinë e eksitimit nga përplasja më avujt e tretësirës (reaksioni Penning). Lloji i gazit është i rëndësishëm sepse sinjali i mostrës duhet të jetë i ndryshëm nga ai i gazit gjithashtu dendësia e gazit është e rëndësishme sepse ndikon në shpejtësinë e analizës. Heliumi dhe Hidrogjeni kanë dendësi të vogël dhe lëvizin shpejt por shfaqin probleme në arritjen e ekulibrit në kolonë, ndërsa Azoti ka një dendësi më të madhe dhe kjo rrit kohën e analizës dhe difuzionin e mostrës.

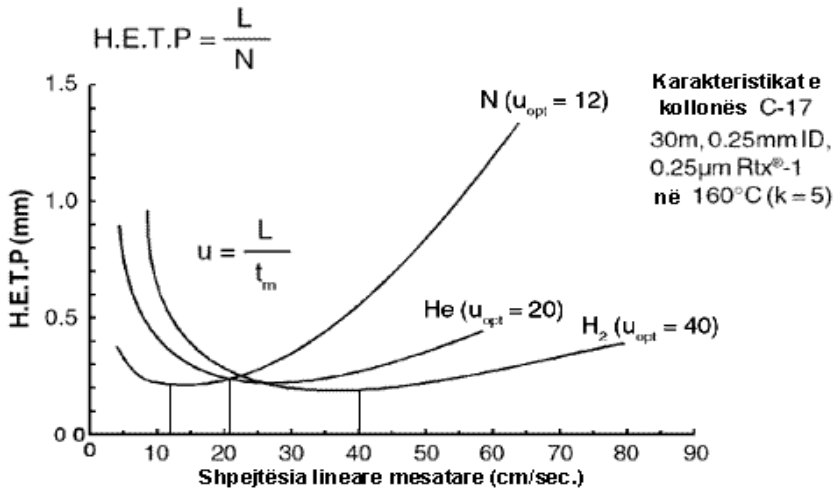

Figura 2.9: Zgjedhja e gazit bartës.

Në figurën 2.9 vihet re varësia e HEPT nga U për heliumin, hidrogjenin, dhe azotin dhe duket që He ka performancën më të mirë sepse h është më e vogël dhe N më e madhe. Është e rëndësishme pastërtia e gazit. Ai nuk duhet të ketë gjurmë oksigjeni ose uji sepse këta shkatërrojnë fazën e lëngët stacionare. Matja dhe kontrolli i prurjes së gazit mbartës është i rëndësishëm si për efikasitetin e kolonës ashtu edhe për analizën cilësore. Efikasiteti i kolonës varet nga shpejtësia lineare e gazit e cila mund të përcaktohet lehtësisht duke ndryshuar prurjen derisa të arrihet numri maksimal i pjatave teorike. Vlera optimale për një kolonë të dhënë duhet përcaktuar në mënyrë eksperimentale. Për analizën cilësore është thelbësore të ketë një prurje të riprodhueshme, qe edhe kohët e mbajtjes të jenë të riprodhueshme. Krahasimi i kohëve të mbajtjes është teknika më e shpejtë dhe më e lehtë për identifikimin e komponimit. Për të pasur një ndarje sa më të mirë të përbërësve të mostrës në kolone duhet që një vëllim i përshtatshëm i saj të futet njëherësh në trajtë të "një vale" në gjendje të avullt.

Metoda të futjes së mostrës në kolonë janë:

- Me ampulë
- Me mikroshiringë
- Me anën e një valvule
- Injektuesit automatik

Injektimi me mikroshiringë, është ndër më të përdorurat. Ato janë të ngjashme me shiringat që përdoren në mjekësi. Materialet prej së cilës ajo përbëhet janë qelqi dhe çeliku.

Injektuesit automatikë janë më të përdorur. Ata montohen sipër gaz-kromatografit dhe imitojnë sistemin e injektimit me shiringë. Ata sigurojnë saktësi më të madhe sesa injektimi me dorë, riprodhueshmëri më të mirë si edhe optimizimin e kohës. Kolonat kapilare kanë kërkesa mjaft te rrepta për mënyrën e injektimit të mostrës. Profili i injektimit duhet të jetë shumë i ngushtë (që do të thotë se injektimi duhet të jetë i shpejtë) dhe sasia e mostrës duhet të jetë shumë e vogël (zakonisht me pak se 1 mikrogram). Një kolonë kapilare tipike 25m përmban rreth 10mg fazë të lëngët, krahasuar me 2- 3g për një kolonë të paketuar 1.8m. Kjo shpjegon se pse duhet injektuar një sasi mostre shumë e vogël që të mos mbingarkohet kolona. Piqet kapilare janë zakonisht shumë të ngushtë, shpesh me gjerësi të vogla prej disa sekondash, prandaj injektimet e shpejta janë të domosdoshme për të minimizuar zgjerimin e shiritave. Sistemet e injektimit mund të jenë split, splitless, on column (direkt në kolonë) dhe me programim temperature (PTV). Të tjerat këto metoda injektimi paraqesin përparësi dhe të meta për mostra të ndryshme. Kolona është zemra e një gazkromatografi. Ajo është pjesa ku realizohet ndarja e komponentëve të mostrës. Në GC, dy janë llojet kryesore të kolonave që përdoren:

- Kolonat me paketim.
- Kolonat kapilare (te hapura).

Pavarësisht se me çfarë kolonash kemi të bëjmë, ajo që fillimisht ka rëndësi për ne, është lloji i fazës së palëvizshme që mbush kolonën ne pjesën e brendshme të saj. Faza e palëvizshme e lëngët vendoset në kolonat kromatografike ne dy mënyra:

- Në sipërfaqen e grimcave të ngurta që mbushin kolonën (Kolonat me paketim)
- Direkt në trajtë filmi në sipërfaqen e brendshme të kolonës bosh (Kolonat kapilare)

Vetitë që kërkohet të ketë lëngu i fazës së palëvizshme janë:

- Veti tretëse të caktuara ndaj përbërësve të mostrës
- Presion avulli të vogël në temperaturën e punës së kolonës
- Qëndrueshmëri termike në temperaturën maksimale të punës së kolonës
- Të jetë inert nga pikëpamja kimike.

Në shkallën e ndarjes së përbërësve të mostrës ka rëndësi thelbësore natyra e fazës së lëngët ose polariteti i saj. Faza e palëvizshme zgjidhet me polaritet të afërt me polaritetin e përbërësve të mostrës që do të ndahen. Në këtë mënyrë vlerat e konstanteve të shpërndarjes

për përbërësit e mostrës duhet të jenë sa më të ndryshëm nga njëri-tjetri, por njëkohësisht nuk duhet te jenë as shumë të mëdha, as shumë të vogla. Në qoftë se vlerat e konstanteve të shpërndarjes do të jenë shumë të mëdha, atëherë përbërësit e mostrës do të lëvizin shumë ngadalë nëpër kolonë dhe do të duhej kohe mjaft e gjatë që të arrihej ndarja. Detektorët janë pajisje e rëndësishme e çdo gaz-kromatografi. Me anë të detektorëve merren kromatogramat, që shërbejnë për analizën kimike të mostrës. Përdorimi i detektorëve në GC bazohet në matjen e një vetie fiziko-kimike, e cila varet nga përbërja e rrymës së gazeve në dalje nga kolona.

Detektorët sot janë dy llojesh:

- Destruktiv (iu duhet ta shkatërrojnë mostrën për të detektuar analitët)
- Jodestruktiv (nuk iu duhet ta shkatërrojnë mostrën për të detektuar analitët, janë të nevojshëm nëse analitët e veçuar duhet ti nënshtrohen analizës së mëtejshme.

Detektorët më të përdorur për gaz- kromatografinë sot, janë:

- Detektori me jonizim në flakë (FID)
- Detektori me përcjellshmëri termike (TCD)
- Detektori me kapje elektronesh (ECD)

Një tip i veçantë detektori është spektrometri i masës kombinimi me GC i të cilit ka bërë që të rritet numri i komponentëve të përcaktuar. Këta detektorë janë të pajisur edhe me librari të spektrave gjë e cila na lejon të bëjmë njëkohësisht edhe identifikimin e këtyre komponentëve. Detektori me jonizim ne flake FID është përdorur për të bërë karakterizimin e ekstrakteve bimore të cilat do të paraqiten në pjesën eksperimentale, karakteristikat kryesore renditen si më poshtë:

- Ka ndjeshmëri të mirë, rreth 50ppb.
- Nuk jep përgjigje për ujin dhe gazet (CO, CO_2, CS, CS_2) prandaj mund të përdoret për mostra që përmbajnë ujë.
- Ka linearitet të shkëlqyer (106).
- Stabilitet të lartë, nuk ndikohet nga ndryshimet e prurjeve apo të temperaturës.
- Është i thjeshtë në përdorim.
- Është i qëndrueshëm dhe përshtatet me tipet e ndryshme të kolonave.
- Kufiri i temperaturës është rreth 400^0C.

- Përdor si gaz mbartës azot ose helium.
- Është destruktiv, e shkatërron mostrën.

2.4 Parametrat fiziko-kimik për karakterizimin e vajrave ushqimore

Kur vajrat bimore janë të ekspozuara ndaj nxehtësisë me ose pa oksigjen, vetitë e tyre fizike dhe kimike mund të ndryshojnë, andaj cilësia e çdo vaji tregohet nga disa veti fiziko-kimike, ku vlera specifike e disa prej këtyre vetive siguron një tregues të cilësisë ushqyese dhe fizike të vajit. Këto veti përfshijnë vlerën e jodit, vlerën e peroksidit, vlerën e sapunifikimit, vlerën e josaponifikueshme, acidin yndyror të lirë, pamjen e ngjyrave etj. Për shembull, vajrat me pikë të ulët shkrirjeje mund të prishen lehtësisht për shkak të nivelit të lartë të pa ngopjes[6, 11].

Pra, ekspozimi i vajrave ndaj burimit të nxehtësisë, dritës ose lagështisë mund të ndryshojë disa nga treguesit e cilësisë ku shkalla e ndryshimit (prishjes) varet nga kohëzgjatja e ekspozimit, temperatura dhe gjendja e ruajtjes. Fakti që vajrat bimore janë më të prirura ndaj oksidimit sesa vajrat minerale na lënë hapësirë të hulumtojmë stabilitetin e tyre të oksidimit dhe përformancën e tyre të nxehtësisë. Duke e përcjell zhvillimin e disa veçorive, është e mundur të përcaktojmë se si vajrat bimore janë bazë e degradimit. Disa veti si vlera e jodit, vlera e peroksidit, numri acidik, viskoziteti, pika e nxehtësisë etj, janë zakonisht ato që përdoren për të caktuar se si ndodh oksidimi ose lirimi i nxehtësisë tek vajrat bimore[11].

Qëndrueshmëria e vajrave ndaj oksidimit është një tregues i rëndësishëm në përcaktimin e cilësisë së vajit dhe jetëgjatësisë. Dy praktika të zakonshme që i bëjnë vajrat bimorë që në shumicën e qendrave tregtare të jenë të prirura ndaj përkeqësimit oksidativ janë paketimi në enë transparent (shishe plastike dhe qese) dhe shfaqja e vajrave në rrezet e diellit direkt ose dritat artificiale. Burimet dhe karakteristikat e një numri të mirë të vajrave të ushqimor nuk dihen. Prandaj është shumë e rëndësishme që cilësia dhe stabiliteti oksidativ i vajrave bimorë të disponueshëm në treg, të shqyrtohen për të konstatuar përshtatshmërinë e tyre për konsum[6].

2.4.1 Numri jodik

Një karakteristik e rëndësishme e një produkti vaji yndyror është vlera e tij e jodit (IV), ku vlera e jodit (numri jodik) përfaqëson numrin e gramëve të jodit që reagojnë (hyjnë në reaksion) me 100 gram vaj, dhe na lë të kuptojmë që vaji bimor ka aftësi të thahet në praninë e oksigjenit në ajër, masë kjo e përmbajtjes së acideve yndyrore të pangopura [11, 19].

Procesi i tharjes është formimi i një fije elastike nga oksidimi dhe polimerizimi proces ky që bën që vajrat bimore të ndryshojnë nga forma e lëngshme në të ngurtë.

Vajrat e pasura me acide yndyrore të ngopura kanë numër të ulët jodi, ndërsa vajrat e pasur me acide yndyrore të pangopura kanë numër të lartë jodi. prandaj sa më i pangopur të jetë vaji, aq më e lartë është vlera e jodit dhe aq më e madhe është tendenca për tu tharë në temperaturën e ambientit për shkak të oksigjenit në ajër. Vlera e jodit shpjegon shkallën e përgjithshme të pangopshmerisë së acideve yndyrore përbërëse të vajit, por nuk lidhet drejtpërdrejt me qëndrueshmërinë e brendshme, sepse kjo e fundit varet nga profili i acideve yndyrore, dhe në veçanti nga proporcioni i acideve yndyrore të pangopura.

Disa studime kanë raportuar një ulje në vlerën e jodit gjatë fërgimit ose testeve të nxehtësisë që lidhen me acidet yndyrore të pangopura. Ulja e vlerës së jodit mund t'i atribuohet shkatërrimit të lidhjeve të dyfishta nga oksidimi dhe polimerizimi. Gjatë fërgimit, varësisht nga lloji i ushqimeve të skuqura ose shtimi i vajit të ri e bën vlerën e jodit një tregues më të mirë të përbërjes së vajit sesa tregues të cilësisë së vajit[11].

2.4.2 Numri acidik dhe aciditeti

Aciditeti është një nga veçoritë më të pranishme i përdorur për të studiuar qëndrueshmërinë e oksidimit të vajrave minerale. Arsyeja është sepse nuk ka reaksion hidrolizues për vajrat minerale si në vajrat bimore, kështu që rritja e aciditetit ndodh vetëm për shkak të oksidimit, nga kjo themi se vlera e acidit (AV) është një parametër i zakonshëm në specifikimin e yndyrnave dhe vajrave. Përkufizohet si pesha e KOH në mg e nevojshme për të neutralizuar acidet organike të pranishme në 1g yndyrë dhe është një masë e acideve yndyrore të lira (FFA) të pranishme në yndyrë ose vaj. Një rritje në sasinë e FFA në një mostër vaji ose yndyre tregon hidrolizën e trigliceridëve[11, 20].Vlera e lartë e acidit është karakteristikë e estereve natyrore tek vajrat minerale për shkak të përbërjes së tyre dhe

faktit që vajrat bimore janë të ndjeshme në hidrolizë dhe oksidim ngrit shumë pyetje rreth besueshmërisë të përdorimit të vlerës së acidit sikurse një përbërës që luan rol në caktimin dhe marrjen pjesë si përbërës i vajit në shpërbërje.

Vlerësimi i acideve yndyrore dhe përbërja e tyre në ambient me temperaturë të larta nuk e tregon saktësisht gjithmonë kualitetin vajrave bimore. Perkins zbuloi se shumica e acideve yndyrore të lira të formuara gjatë fërgimit (140^0C-240^0C) ishin të paqëndrueshme dhe u larguan nga vaji me avull. Testime me qëndrueshmërinë në nxehtësi të vajrave bimore dhe atyre minerale kanë treguar që hidroliza prodhon acide yndyrore më shumë sesa oksidimi. Si rezultat, aciditeti, i cili përdoret për të pasqyruar performancën e vajrave minerale, mund të mos jetë i përshtatshëm për vajrat bimore. Sidoqoftë, një vlerë kufi prej 2.4mg KOHg-1 në vajin bimor të vjetërsuar ishte sugjeruar pasi kjo do të thotë që përmbajtja e lagështirës në letrën izoluese është rreth 2%[20].

2.4.3 Numri peroksid

Numri peroksid (PV) është metoda më e zakonshme kimike për matjen e prishjes oksiduese të vajrave. Matja PV është një metodë e dobishme për monitorimin e prishjes oksiduese të vajrave, megjithëse normalisht duhet të kombinohet me një metodë të monitorimit të produkteve të oksidimit sekondar, për të siguruar një pasqyrë më të plotë të progresit të oksidimit. Siç është përmendur më parë, vajrat bimore oksidohen kur ekspozohen ndaj nxehtësisë dhe oksigjenit. Rritja e temperaturës favorizon oksidimin e vajrave bimore dhe më pas vlerën e peroksidit. Vlera e peroksidit tenton të rritet gjatë 20 orëve të para të skuqjes dhe pastaj zvogëlohet. Për më tepër, peroksidet në përgjithësi dekompozohen në rreth 150^0C, kështu që peroksidet nuk grumbullohet në temperatura mbi. Vlera e peroksidit tregon cilësinë ushqyese të vajrave bimore. Fakti që peroksidet dekompozohen më shpejt me rritjen e temperaturës dhe formojnë nënprodukte e bën këtë parametër jo më të mirin për vlerësimin e gjendjes së dekompozimit të vajit në temperatura të larta[11, 21].

KAPITULLI III

3. METODOLOGJIA

3.1 Materiali dhe metodat

Vaji i pastër natyral i peshkut është blerë në një farmaci lokale (Prishtinë, Kosovë). Vaji i oreganos i blerë në një farmaci lokale (Prishtinë, Kosovë).

Reagjenti i përdorur ishte *n-heptani, trifluorid* bor (14% BF3 (w/w) i tretur në metanol), *aceton, acid klorhidrik, hidroksid amoniumi, cikloheksan anhidrik 99,5%* ishin të klasës A.R dhe të blerë nga Merck Darmstadt Gjermani. *Eteri dietil, tolueni, kloroformi, eteri i naftës, metanoli dhe sulfati i natriumit anhydrous* janë blerë nga Carlo Erba.

Tretësira prej 7% BF3 u përgatit nga solucion tregtar 14% BF3 i tretur në metanol. Përzierja e tretësirës standarde të metil esterit të acideve yndyrore (FAME), C4:0 - C24:0 materiali referues i certifikuar l (CRM) u ble nga Merck. Përzierja e tretësirës FAME të tretur me 1ml n-heptan dhe u injektua në GC-FID. Mix FAME si një CRM u përdor për identifikimin e acideve yndyrore individuale në mostra duke krahasuar kohën e mbajtjes dhe zonën e pikut të acideve yndyrore individuale midis CRM dhe mostrave reale.

Për përcaktimin dhe sasinë e mostrave të vajit të peshkut (CRM për vajin e peshkut, blerë nga Sigma Aldrich). CRM-të u përgatitën me të njëjtën procedurë si mostrat.

3.2 Testet e stabilitetit oksidativ termik

Për testim u përgatitën tri përzierje të ndryshme të mëposhtme:

- Vaj peshku i pastër natyral pa asnjë shtesë,
- Vaj peshku dhe i shtuar 10% vaj esencial oregano,
- Vaj peshku dhe shtohet 20% vaj esencial organo.

Stabiliteti termik oksidativ i dy përzierjeve të përziera në krahasim me vajin e pastër natyror të peshkut (kontrolli). Të gjitha mostrat e përgatitura u ngrohën nga 100^0C në 140^0C për 10 minuta në kushte termike/gatimi.

Stabiliteti oksidativ i tre kampioneve u vlerësua duke përcaktuar parametrat e mëposhtëm: profilin e acidit yndyror me GC/FID, spektroskopinë FTIR që vlerëson dhe dienin dhe trienin e konjuguar nga UV/VIS.

3.2.1 Analiza e acideve yndyrore meGC/FID

Metilimi i acidit yndyror u krye sipas metodës zyrtare të përshkruar AOAC 996.06 dhe mostra direkte u injektua në GC/FID për përcaktimin e acidit yndyror.

GC/FID për përbërjen e analizës FAME në formulimet e vajit të peshkut para dhe pas trajtimit termik u kryen në një GC-FID (GC Agilent Technologies 7890 GC System, USA). Kolona kapilare e përdorur për ndarjen e acideve yndyrore ishte kolona HP88 (60m x 250mm x 0.2µm, Agilent Technologies, USA) si një fazë stacionare dhe një helium si gaz mbartës (shkalla e rrjedhjes 1.4ml). Mënyra e injektimit ishte në raport të ndarë 200:1, vëllimi i injektuar për secilën mostër ishte 1µL dhe temperatura e injektorit ishte 250^0C, por temperatura e detektorit ishte 300^0C. Gazi për përbërjen ishte azoti (shkalla e rrjedhjes: 23mL/min). Normat e rrjedhjes për H_2 dhe ajrin sintetik ishin 30mL/min. dhe 400mL/min., përkatësisht) Temperatura e aplikuar e sistemit të furrës GC/FID jepet në tabelën 3.1.

Analiza e çdo kampioni u përsërit dy herë në GC-FID dhe llogaritjet e rezultateve u bënë me softuerin Chemstation. Rezultatet u shprehën si përqindje (%) e acidit yndyror total.

Tabela3.1: Analiza në GC-FID, rezultatet janë paraqitur në përqindje.

Parametri	Shpejtësia e rrjedhjes ^{0}C/min	Temperatura ^{0}C	Koha e mbetjes min	Koha e zhvillimit min
Inicuese	/	70	1	1
Stadi 1	5	90	2	7
Stadi 2	8	150	3	20
Stadi 3	3	210	6	40

3.2.2 Spektroskopia FT-IR

Spektrat FTIR të mostrave u morën duke përdorur Shimadzu FTIR-Iraffinity-1 të pajisur me DLATGS si detektor dhe fluor kalciumi CaF_2 si dritare transparente dhe të lidhur me softuerin IR. Spektrat IR u regjistruan duke grumbulluar 64 skanime/kampion me një

rezolucion prej 4cm^{-1} në intervalin spektral prej 4000–650cm^{-1}. Një pikë vaji ra në dritaren CaF_2. Pas çdo skanimi, dritarja CaF_2 pastrohet me aceton.

3.2.3 Indekset e konjugimit

Absorbimi në 232nm dhe 270nm për përcaktimin e dieneve dhe trieneve të konjuguara u bë duke përgatitur mostrat e vajit 1% të tretura në cikloheksan anhidër dhe absorbanca u mat me spektrofotometrin UV-VIS.

Metodologjia- e përdorur në këtë punim është në funksion të realizimit të këtij qëllimi. Ajo kombinon të dhënat primare me ato sekondare. Sekondare të cilat janë bazuar në literatura të ndryshme si dhe primare të dhënat janë rezultat i rishikimit të rezultateve dhe studimeve rreth kësaj teme.

Rasti i studimit është mbështetetur në analizën e të dhënave të mbledhura nëpërmjet eksperimenteve të kryera.

Metodologjia e këtij hulumtimi nuk është e bazuar në ndonjë model të ndonjë hulumtimi të kryer më parë. Ky hulumtim është zhvilluar nga mostrat, mjetet e punës dhe procedura e punës. Pjesën eksperimentale e kam filluar përgjatë 7 ditëve ku kam bërë përgatitjen e mostrave (ngrohjen e tyre) pastaj i kam dërguar në Fakultetin e mjekësisë veterinare në Shkup për analizë, ku pas 10ditësh më janë kthyer edhe rezultatet, por nga secila moster kam ndarë nga 20*ml* dhe me këto i kam kryer analizat në Fakultetin e Mitrovicës, në laboratorin e kimisë organike. Si mostër janë marrë dy lloje vajrash: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos, pra të dhënat eksperimentale janë marrë nga mostrat e vajit ku nga mostrat e vajit është bërë përcaktimi i parametrave fiziko-kimik (numri jodik, numri peroksid dhe numri acidik).

Mjetet e punës që janë përdorur gjatë eksperimenteve janë:

- Gota laboratorike (250*ml*)
- Shiringa
- Menzura (100*ml*)
- 1820*ml* vaj peshku,
- 180*ml* vaj origano dhe
- Shishe plastike (220*ml*)

Demostrimi: Në fillim maten 220ml vaj peshku me menzur dhe nuk trajtohen me nxehtësi^{0}C, pastaj tri mostra me nga 220ml të cilat nxehen në temperaturë 100, 120, 140^{0}C për 10minuta . Ftohen dhe vendosen në shishe.

Maten: tri mostra me nga 198ml vaj peshku me menzur dhe vendosen në një gotë laboratorike, pastaj me anë të shiringes merren nga 22ml vaj oregano për secilen moster dhe vendosen në gotën laboratorike, përzihen mirë dhe nxehen në temperaturë 100, 120, 140^{0}C për 10minuta. Ftohen dhe vendosen në shishe.

Maten tri mostra me nga 176ml vaj peshku me menzur dhe vendosen në gotën laboratorike, pastaj me anë të shiringes merren nga 44ml vaj oregano për secilënmostër dhe vendosen në gotën laboratorike, përzihen mirë dhe nxehen në temperaturë 100, 120, 140^{0}C për 10minuta. Ftohen dhe vendosen në shishe. Me anë të këtyre mostrave kemi kryer analizat siç shihen edhe në figurat 3.1 a), b), c).

Figura 3.1: **Demostrimi-** Mostrat e vajit në temperatura të ndryshme.

3.3 Acidet yndyrore në mostra të vajit të peshkut

Për të detektuar acidet yndyrore të lira në mostrën e vajit të peshkut dhe vajit oregano është përdorur aparatura kromatografia e gaztë me detektor të jonizimi me flakë GC/FID.

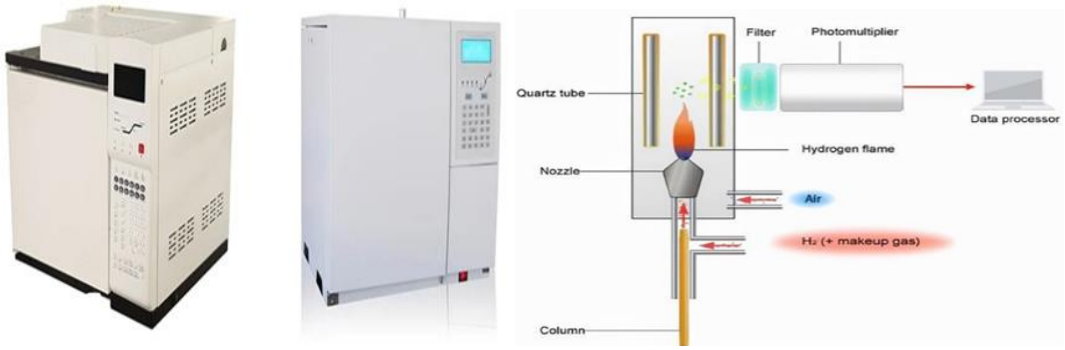

Figura 3.2: Kromatografia e gaztë me detektor jonizimi me flakë GC/FID [27].

Rezultatet e fituara për dy llojet e mostrave i kemi paraqitur me nivele të estereve të acideve yndyrore te tabela 3.2:

Tabela 3.2: Acidet yndyrore në nivele të estereve.

Acidet yndyrore	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Njësia
C10:0	0.12	0.15	0.16	0.1	0.2	0.14	0.11	0.24	0.12	0.18	%
C12:0	0.12	0.15	0.16	0.1	0.2	0.14	0.11	nd	0.12	0.18	%
C14:0	4.58	4.58	4.6	4.59	4.62	4.54	4.58	4.61	4.53	4.51	%
C14:1	0.11	0.12	0.12	0.13	nd	0.12	nd	nd	nd	nd	%
C15:0	0.37	0.37	0.37	0.38	0.39	0.37	0.37	0.38	0.37	0.37	%
C16:0	12.42	12.47	12.59	12.49	12.67	12.47	12.53	12.72	12.48	12.44	%
C16:1	6.74	6.95	7.05	6.76	7.2	7.07	7.11	7.19	7.2	7.12	%
C17:0	0.69	0.72	0.73	0.73	1.56	1.1	1.08	1.63	1.59	1.63	%
C17:1	0.54	0.54	0.56	0.54	0.59	0.56	0.57	0.62	0.57	0.56	%
C18:0	2.58	2.59	2.62	2.59	2.71	2.63	2.64	2.73	2.63	2.62	%
C18:1n9c	25.37	25.36	25.61	25.35	25.76	25.44	25.52	25.78	25.38	25.3	%
C18:2n6t	0.4	0.4	0.41	0.41	0.45	0.42	0.42	0.49	0.42	0.42	%
C18:2n6c	7.58	7.59	7.6	7.55	7.72	7.58	7.68	7.82	7.59	7.59	%
C18:3n6	0.77	0.77	0.78	0.77	0.78	0.78	0.79	0.81	0.78	0.79	%
C18:3n3	11.28	11.22	11.32	11.19	10.66	11.16	11.011	10.22	10.95	11.07	%
C20:2	1.44	1.42	1.39	1.45	1.45	1.4	1.143	1.52	1.42	1.41	%
C20:4n6	6.54	6.48	5.93	6.49	5.9	5.94	5.66	5.42	5.71	5.79	%
C20:5n3	3.58	3.54	3.49	3.58	3.46	3.52	3.54	3.39	3.51	3.48	%
C24: 1	0.51	0.45	0.47	0.5	nd	0.44	0.44	nd	0.44	0.44	%
C22:6n3	14.27	14.14	14.06	14.26	14.14	14.15	14.37	14.44	14.2	11.15	%
Metoda e referencave						AOAC 996.06					
AM						Q					

Ndërsa dy llojet e acideve yndyrore më të rëndësishme në rastin tonë i kemi paraqit edhe me anë të diagrameve siç shihen më poshtë:

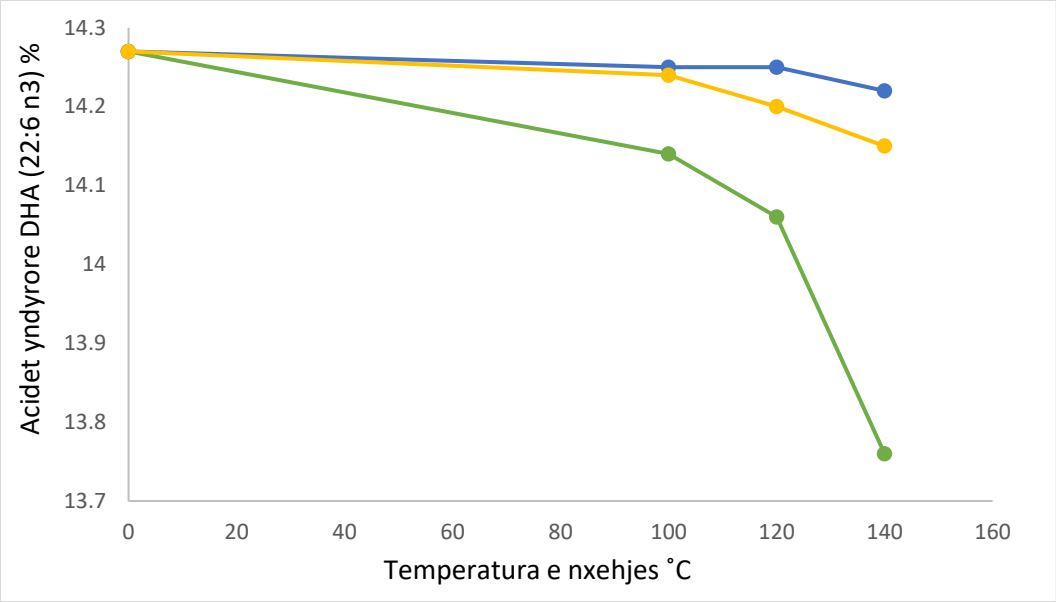

Figure 3.3. Acidet yndyrore DHA (C22:6n3), sipas temperaturave 100^0C, 120^0C dhe 140^0C.

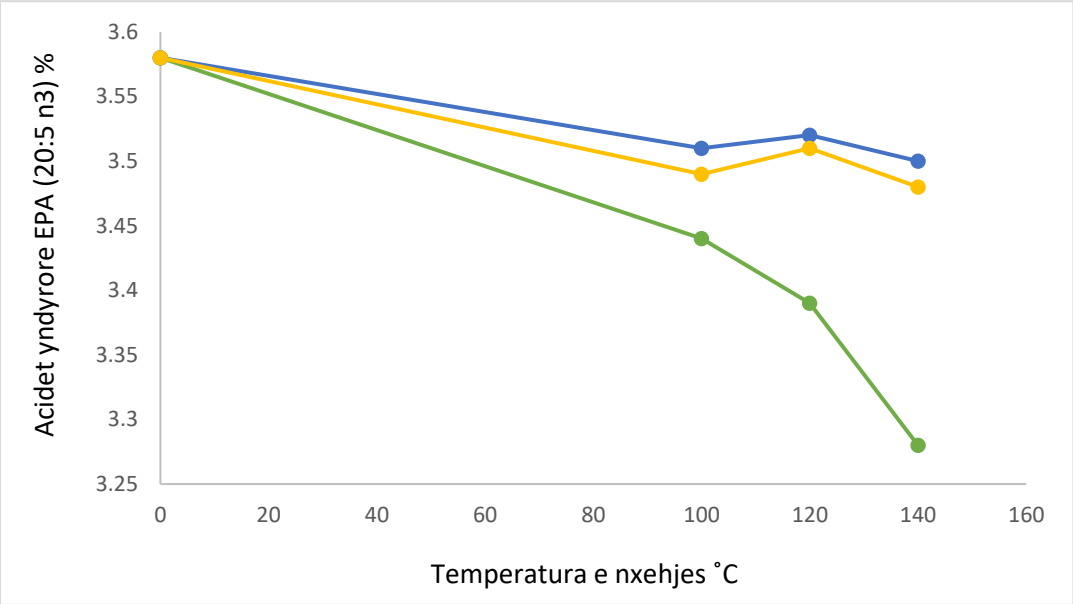

Figure 3.4: Acidet yndyrore EPA (C20:5n3), sipas temperaturave 100°C, 120°C dhe 140°C.

3.4 Parametrat fiziko-kimike për karakterizimin e vajit të peshkut dhe eksperimentet

Në mostrën e marr nga vaji i peshkut dhe përzierja vaj peshku-vaj oregano kemi përcaktuar edhe parametrat: *numrin jodik, numrin acidik dhe aciditetin si dhe numrin peroksid*, analiza të kryera në **Shkup** ndërsa në bazë të analizave të fituara është lexuar absorbanca me spektrofotometër UV-VIS dhe indeksi i thyerjes me refraktrometer, analiza të kryera në **UIBM**.

3.4.1 Puna eksperimentale në fakultetin e mjekësisë veterinare në Shkup (Nr. jodik, nr. acidik dhe nr. peroksid)

Për realizimin eksperimental të parametrave fiziko-kimike procedura, pajisjet dhe aparaturat e përdorura gjatë hulumtimit do të paraqiten në vijim.

Reagentët e përdorur në këtë studim kanë qenë të pastërtisë së lartë për përdorim në analizë.

1. Numri jodik

Reagentët dhe mjetet:

1. Kloroformi
2. Tretësirë e jodit Hübl: treten 30g $HgCl_2$ në 500ml etanol 95%; treten 2gJ_2 në pluhur në 500ml etanol 95%; përzihen të dy tretësirat dhe filtrohen. Përzihen tretësirat 24 orë para përdorimit dhe ruhen në enë të mbyllura mirë në një vend të errët. Përzierja e sapo përgatitur ndryshon shpejt.
3. Tretësirë 10% KJ (KJ duhet të jetë e pastër kimikisht, pa gjurmë kripërash jodi).
4. Tretësirë 0,1N $Na_2S_2O_3$.
5. Tretësirë niseshteje 0,5%.
6. Pipetë 25ml.
7. Biretë.
8. Kapak për marrjen e kampionit të vajit me peshë të caktuar dhe një ampulë xhami.
9. Enë Erlenmajer 250 - 300 ml me mbyllje të bluar.

*Rrjedhja e analizës:*Vendosim 0,1 deri në 0,2g yndyrë ose vaj në një ampulë qelqi plotësisht të pastër dhe të thatë dhe peshojmë me 0,01gram. Marrim kampionin së bashku me ampulën vendosim në Erlenmajer dhe shtojmë 15ml kloroform, e tundim butësisht derisa yndyra ose vaji të treten plotësisht. Më pas hedhim me pipetë saktësisht 25ml tretësirë jodi në tretësirën e yndyrës (vajit) në kloroform, e tundim dhe kështu qëndron për 18 orë në një vend të errët. (Nëse përzierja bëhet e turbullt pas shtimit të tretësirës së jodit, gjë që ndonjëherë ndodh për shkak të tretshmërisë së dobët të yndyrave në tretësirën alkoolike, duhet shtuar një sasi e caktuar kloroformi derisa të merret një tretësirë e pastër). Më pas shtojmë 15ml tretësirë KJ 10% dhe 150ml ujë të distiluar. Zgjidhja KJ shtohet për të parandaluar ndarjen e precipitatit të kuq të merkurit-jodur dhe për të lehtësuar tretjen e jodit në shtresën ujore. (Nëse pas tundjes ndahet një precipitat i kuq i jodidit të merkurit, duhet të shtohet një sasi e caktuar e tretësirës KJ derisa precipitati të tretet plotësisht). Pas kësaj, titrojm me tretësirë n/10 $Na_2S_2O_3$ derisa të shfaqet një ngjyrë paksa e verdhë. Më pas shtojmë 1ml tretësirë niseshteje dhe vazhdojmë titrimin me kujdes derisa tretësira e pikës së fundit të tretësirës së tiosulfatit të natriumit të zbardhet. Gjatë titrimit, është e nevojshme të tundet fuqishëm në mënyrë që të kalojë i gjithë jodi nga shtresa e kloroformit në shtresën e sipërme ujore. Paralelisht me trajtimin e kampionit, kryhet një eksperiment kontrolli (test bosh) me të njëjtat sasi të të gjithë reagentëve, por vetëm pa yndyrna dhe vajra. Kujdes i veçantë duhet treguar për të siguruar që sasia e tretësirës së jodit të jetë plotësisht e barabartë si në mostrat kryesore ashtu edhe në ato të kontrollit. Prandaj, tretësira e jodit matet dhe u shtohet të dy mostrave me të njëjtën pipetë dhe zbrazet saktësisht në të njëjtën mënyrë. Meqenëse 1ml tretësirë 0,1 N $Na_2S_2O_3$ përmban 0,015822 g $Na_2S_2O_3$ anhidër, është e lehtë të llogaritet nga ekuacioni bazë i jodometrisë i dhënë më sipër se 1ml tretësirë 0,1 N $Na_2S_2O_3$ i përgjigjet një sasie prej 0,011269 g jod. Bazuar në atë (a - b) 0,015822 g $Na_2S_2O_3$ korrespondon me (a - b) 0,01269 gram jod, që është sasia e jodit që i është shtuar lidhjeve të dyfishta në një sasi të matur yndyre ose vaji. Prandaj, formula për llogaritjen e numrit të jodit është:

$$Numri\ jodik = \frac{(a-b)\times F\times 0{,}01269\times 100}{c} \qquad (1.1)$$

Ku :

a = ml tretësirë 0,1 N $Na_2S_2O_3$ e përdorur për ekzaminimin e kontrollit.

b = ml tretësirë 0,1 N $Na_2S_2O_3$ e përdorur për kampionin.

F = faktori 0,1 N i tretësirës $Na_2S_2O_3$.

c = sasia e matur e vajit ose yndyrës në gram.

0,01269 = koeficienti i shndërrimit të tretësirës $Na_2S_2O_3$ në jod në g; d.m.th 1 ml tretësirë 0,1 N $Na_2S_2O_3$ është e barabartë me 0,01269 g. J

2. Numri i acidit

Reagentët dhe aksesorët:

1. Një përzierje e eterit etilik dhe alkoolit etilik (1: 1)
2. 0,1 N tretësirë NaOH
3. Treguesi i fenolftaleinës
4. Erlenmajer 150 - 250 ml
5. Buretë
6. Gota
7. Banja me ujë

Rrjedhja e analizës: Masim 3 -5 g yndyrë ose vaj në një enë Erlenmajer të thatë dhe të pastër. Shkrijmë yndyrat e ngurta në një banjë me ujë të nxehtë. Më pas shtohen 40-50 ml përzierje eterit etilik dhe alkoolit etilik, i cili më parë është neutralizuar me fenolftaleinë me tretësirë NaOH 0,1N. Tundim përmbajtjen e Erlenmajerit derisa yndyra të tretet plotësisht. Nëse yndyra nuk është tretur plotësisht, shtojmë pak më shumë (10 - 20ml) tretës dhe ngrohim ngadalë përmbajtjen e Erlenmajerit në një banjë uji, duke vendosur paraprakisht një ftohës ajri në hapjen e Erlenmajerit. Pas ftohjes në temperaturën e dhomës, shtojmë disa pika fenolftaleinë dhe titroni me tretësirë 0,1 N NaOH me ngjyrë pak rozë, e cila duhet të mbahet për të paktën një minutë. (Nëse përmbajtja e Erlenmajerit bëhet e turbullt gjatë titrimit, shtoni edhe 5-10ml përzierje alkooli dhe eteri dhe ngroheni me një ftohës ajri në një banjë uji në rreth 70^0C derisa përmbajtja të pastrohet. Pasi të ftohet në temperaturën e dhomës, vazhdon titrimi).

Shënim: Për yndyrnat me ngjyrë të errët, një solucion alkoolik 2% (2 ml) i alkali-blu 6B me një kalim ngjyre nga blu (në mjedis acid) në vjollcë (në mjedis neutral) në të kuqe (në mjedis bazë) shërben si tregues gjatë titrimit.

Llogaritja: Numri i mililitrave të bazës së përdorur për neutralizimin e acideve yndyrore të lira shumëzohet me titrin, i cili shprehet në miligramë KOH dhe pjesëtohet me sasinë e matur të yndyrës ose vajit në gram.

1ml N/10 NaOH është në gjendje të neutralizojë të njëjtën sasi të acideve të lira si1 ml N/10 KOH. Meqenëse 1L tretësirë N/10 KOH përmban 5,61g KOH, 1ml tretësirë N/10 KOH do të përmbajë 5,61mg KOH. Nga kjo rrjedh se 1ml bazë decinormale = 5,61mg KOH.

Prandaj, formula për llogaritjen e numrit të acidit është:

$$Numri\ \ acidik = \frac{A \times F \times 5{,}61}{Q} \qquad (1.2)$$

Ku:

A = mililitra 0,1 N zgjidhje NaOH e konsumuar

F = faktori 0,1 N tretje NaOH

Q = sasia e matur e yndyrës ose vajit në gram

Përveç numrit të acidit, shpesh përcaktohet edhe numri i neutralizimit. Kjo është sasia e KOH në mg e nevojshme për të neutralizuar të gjitha acidet e lira (organike dhe inorganike) në 1g vaj ose yndyrë. Në tabelën 3.3paraqiten rezultatet për numrin e acideve sipas mostrave, llogaritja sipas formulës më lart (1.2):

3.Numri i peroksidit

Reagentët:

1. Yndyrë, gjalpë ose vaj,
2. Tretësirë ujore e ngopur e KJ,
3. Acidi acetik akullnajor,
4. Kloroform,
5. Tretësirë 0,002N ose 0,1N $Na_2S_2O_3$,
6. Tretësirë niseshte 1%.

Mjetet laboratorike: Fols Erlenmajer (500ml).

Kursi i analizës: Peshojmë rreth 2g të mostrës, vendosim në një balonë Erlenmajer dhe shpërndajmë me 20ml përzierje: 2 pjesë (vëllimi) acid acetik glacial dhe një pjesë kloroform (2:1).Shtojmë 5ml tretësirë të ngopur të jodur kaliumit në tretësirë, përziejmë dhe e lëmë të qëndrojë për 10 minuta në temperaturën e dhomës. Gjatë këtij reaksioni lirohet jodi elementar (J_2). Pas kësaj, tretësirës i shtohen 30ml ujë të distiluar dhe përzihet, më pas titrohet me tretësirë 0,002N Na_2S_2 O_3 derisa faza ujore të marrë një ngjyrë pak të verdhë. Shtojmë 0,5 - 1ml tretësirë niseshteje, përziem dhe titrojm derisa të zhduket një pikë shtesë e ngjyrës blu të $Na_2S_2O_3$ të tretësirës. Paralelisht duhet të kryhet një test kontrolli, ku në vend të lipideve përdoret ujë i distiluar.

Numri peroksid shprehet në gram jod, i nxjerrë nga peroksidet KJ të pranishme në 100g vaj.

Llogaritja kryhet sipas formulës së mëposhtme:

$$P * b = \frac{(a-b)\times 0{,}0002538}{c} \times 100 \qquad (1.3)$$

Ku:

a = numri i ml të tiosulfatit të natriumit 0.002N të përdorur për titrimin e mostrës,

b = numri i ml 0,002N $Na_2S_2O_3$ i përdorur për testin e kontrollit,

c = pesha e kampionit në gram,

0,0002538 = koeficienti i shndërrimit të $Na_2S_2O_3$ të shpenzuar në jod.

Përcaktimi i numrit të peroksidit mund të kryhet me një procedurë paksa të ndryshme (sipas G. Litwack):Llogaritja e numrit peroksid për mostrat e analizuara i gjejmë te tabela 3.3, ku llogaritja bëhet sipas formulës(1.3).

Tabela 3.3: Vlera jodike, acidike dhe perokside sipas ndryshimeve të temperaturave të vajit të peshkut.

	VAJ PESHKU I PASTER	VAJ PESHKU ME 10% VAJ OREGANO	VAJ PESHKU ME 20% VAJ OREGANO
Vlera perokside (mmol/kg)			
Vaj i freskët	15.60	-	-
100˚C	15.90	12.90	10.60
120˚C	15.90	10.90	10.90
140˚C	15.80	11.20	10.40
Vlera jodike (g)			
Vaj i freskët	1.23	-	-
100 ˚C	1.07	1.01	0.95
120 ˚C	1.06	1.05	0.98
140 ˚C	0.98	0.94	1.04
Vlera acidike (mg/g)			
Vaj i freskët	0.35	-	-
100 ˚C	0.37	0.33	0.31
120 ˚C	0.36	0.34	0.34
140 ˚C	0.36	0.30	0.31

3.4.2 Puna eksperimentale në laboratorin e kimisë organike në UIBM

Për punën eksperimentale në UMIB kemi marr mostrat siç i kemi paraqitur në figurën 3.5dhe kemi përdorur aparaturën FTIR figura 3.5, me të cilën kemi analizuar të gjithë spektrat e të gjitha mostrave.

Figura 3.5: Puna eksperimentale: Mostrat për UIBM dhe apartura e përdorur FTIR.

FITR IRAffinity-1 me softwer IR-solution është përdorur për të përcaktuar grupet funksionale të përbërësve të vajit. Regjistrimi i spektrit është bërë në regjionin 400 deri 4000cm^{-1} sepse kemi përdorur vetëm qelq si mjet për vendosje të mostrës, sepse regjioni ku është interesi ynë më i madh siguron transparencë më të plot. Rezolucioni i punës së instrumentit ka qenë 4cm^{-1} dhe numri i skanimeve 16 dhe kemi nxjerr absorbancën. Qelulat për vendosjen e mostrës që janë përdorur janë dritaret e qelqit CaF_2, të cilat pastrohen me alkool 96% dhe aceton sepse nuk duhen të shihen fluksat në to.

Procedura: Mostrat vendosen një nga një në aparaturë. Fillimisht është përgatitur prapavija e aparaturës me qelqin e xhamit dhe pas kësaj është vendosur vaji që është marrë nga mostra e parë, ku në ekran pas disa sekondavefitojmë rezultatet e absorbimit, pra paraqiten spektrat kështu për të gjitha mostrat, procedura e analizave përsëritet për secilën mostër me rend. Spektrat për secilën mostër janë ruajtur dhe në fund kemi bërë krahasimin e tyre, rezultatet që shihen në kompjuter figura 3.6:

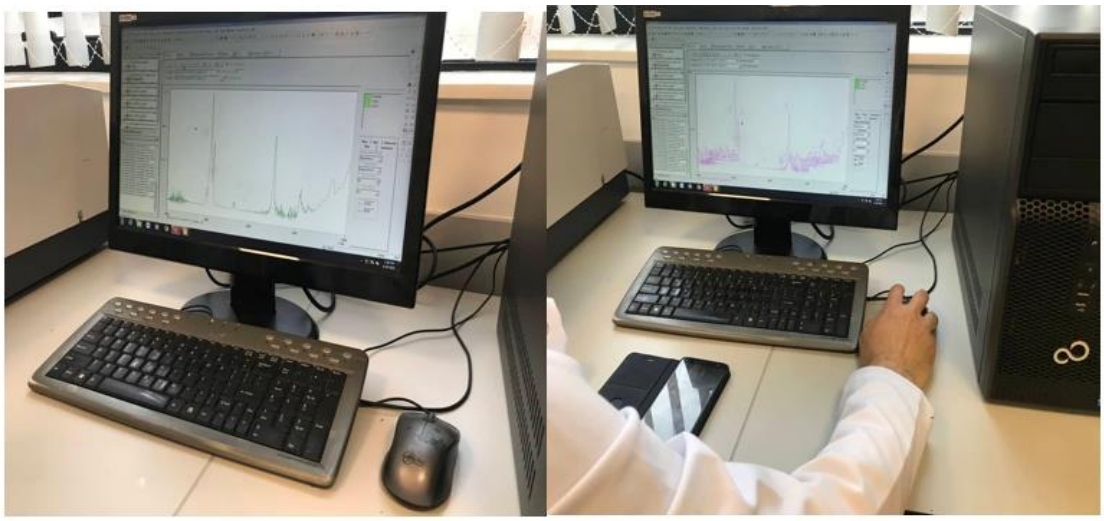

Figura 3.6: Spektrat sipas secilës mostër dhe krahasimi i tyre.

Spektrat e fituar në këtë rast për mostrën vaj peshku-vaj oregano 10% janë paraqitur në figurën 3.7 e mëposhtme:

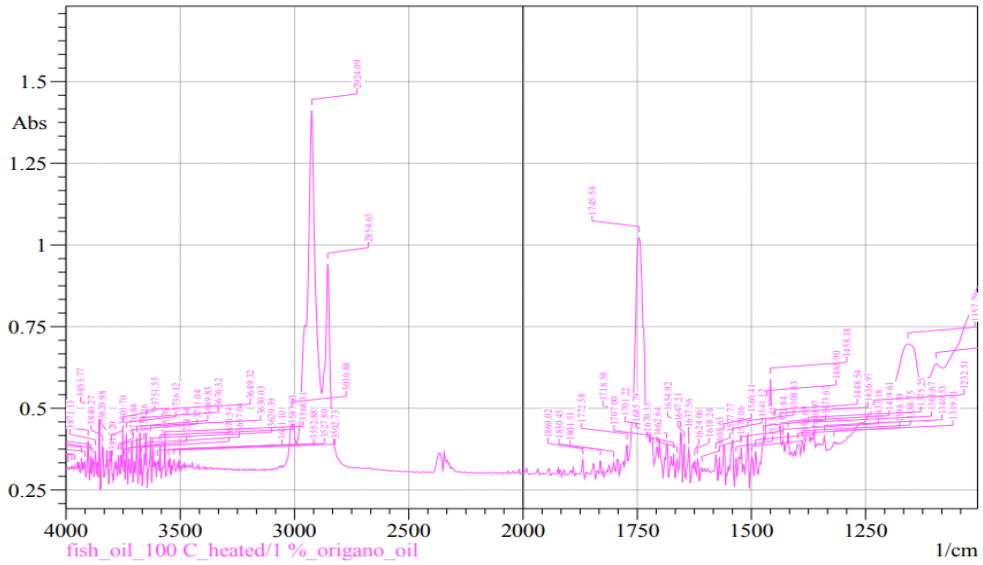

Figura 3.7: Krahasimi i spektrave për mostrën vaj peshku-vaj oregano 10%.

Me anë të diagrameve kemi paraqitur edhe raportin e intensiteteve të absorbancës në frekuenca të ndryshme për dy mostra, vajit të peshkut dhe vajit oregano: të patrajtuar dhe të trajtuara termikisht në kushte të ndryshme.

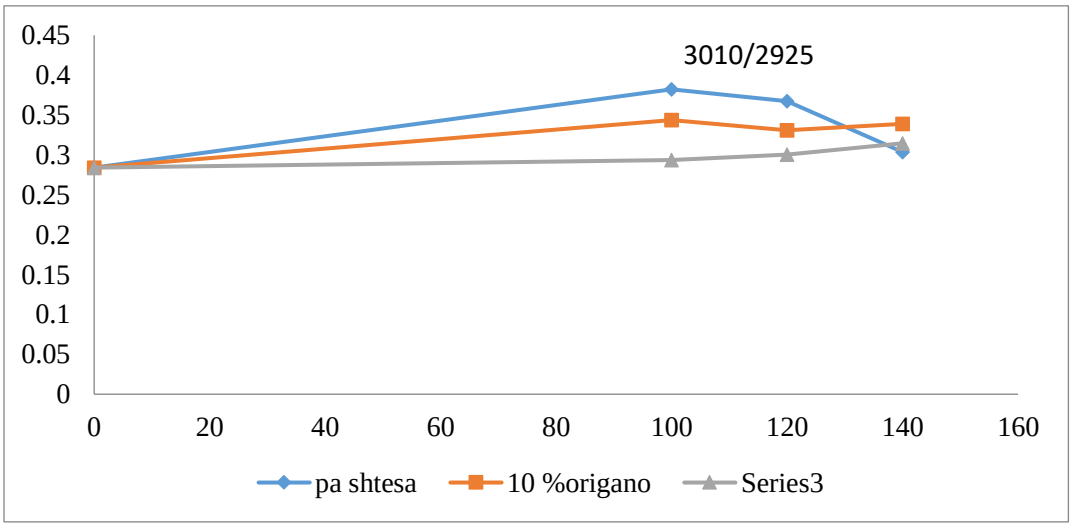

Figura3.8:Raporti i intensitetit të absorbancës në frekuencat 3010/2925, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%.

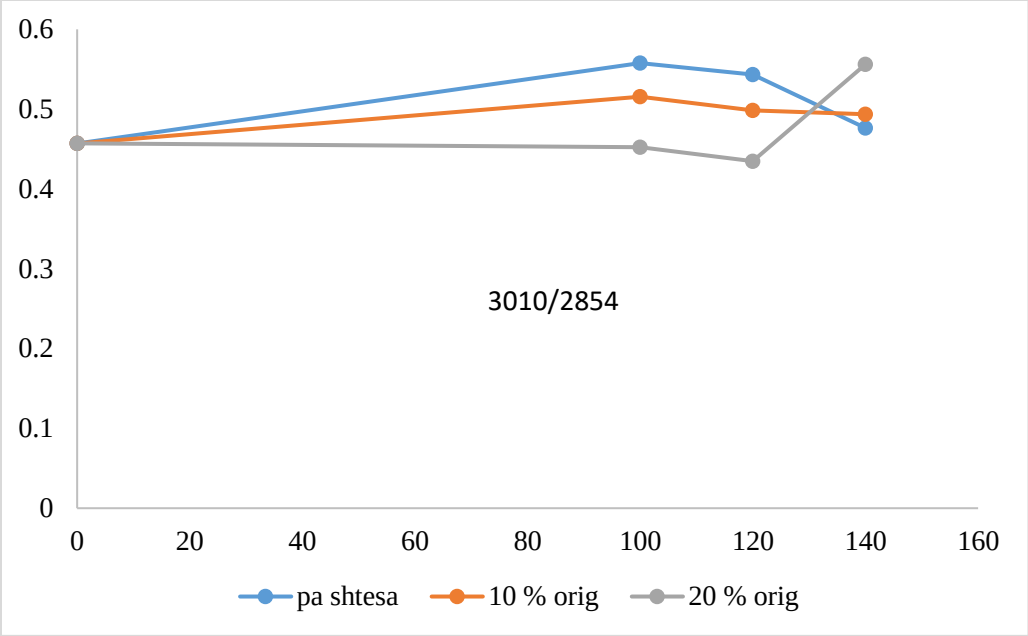

Figura 3.9:Raporti i i intensitetit të absorbancës në frekuencat 3010/2854, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%.

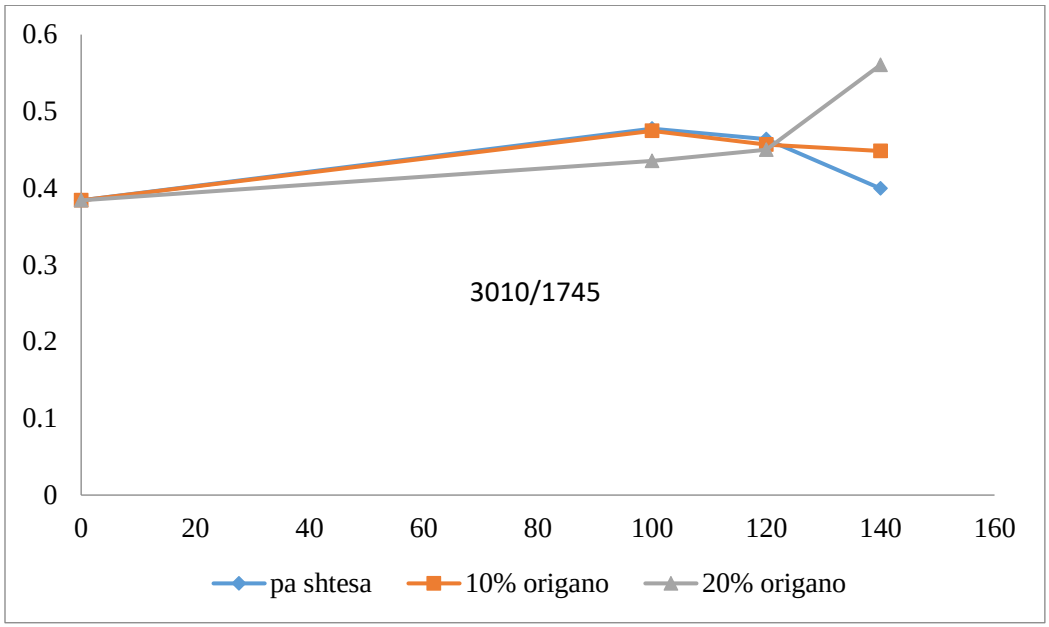

Figura3.10:Raporti i i intensitetit të absorbancës në frekuencat 3010/1745, për dy mostrat: vaji i peshkut dhe vaji i oreganos me 10% dhe 20%.

Ndërsa krahasimi i spektrave sipas regjioneve dhe temperaturave të trajtuara disa prej tyre i kemi paraqitur si më poshtë:

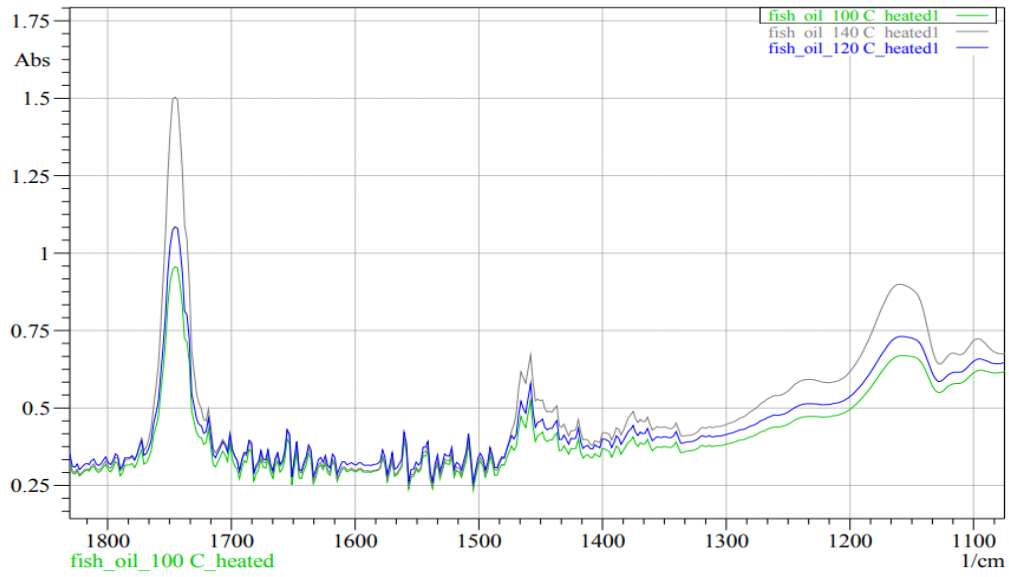

Figura 3.11:Krahasimi i spektrave të fituar të vajit të peshkut në temperaturë 100^0C në regjionin $1100cm^{-1}$ deri në $1800cm^{-1}$.

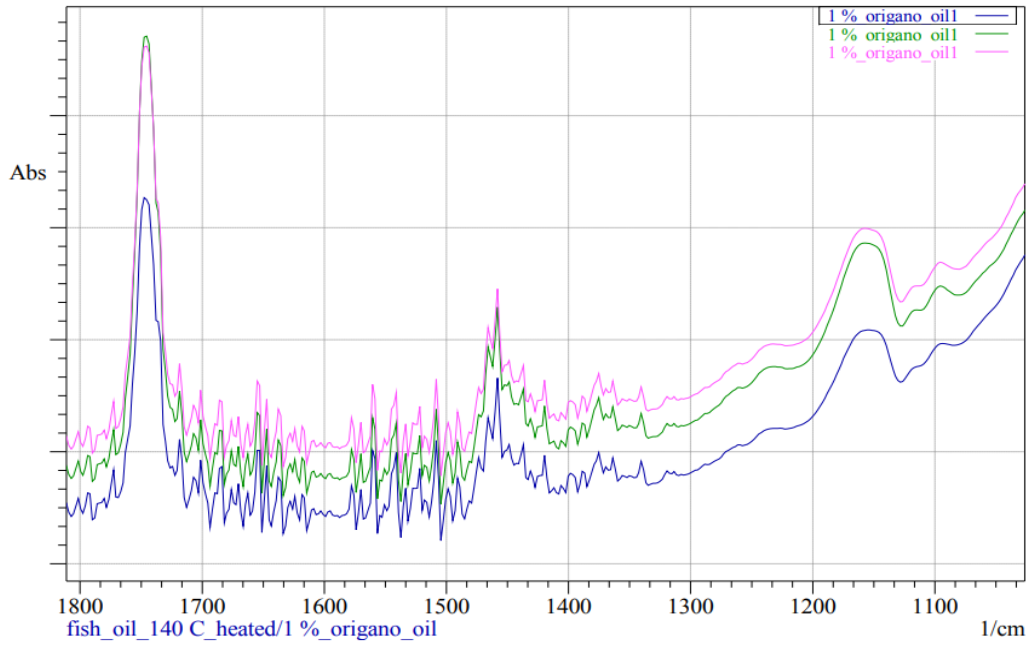

Figura 3.12: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano10% në temperaturë 140°C në regjionin 1100cm -1 deri në 1800cm -1.

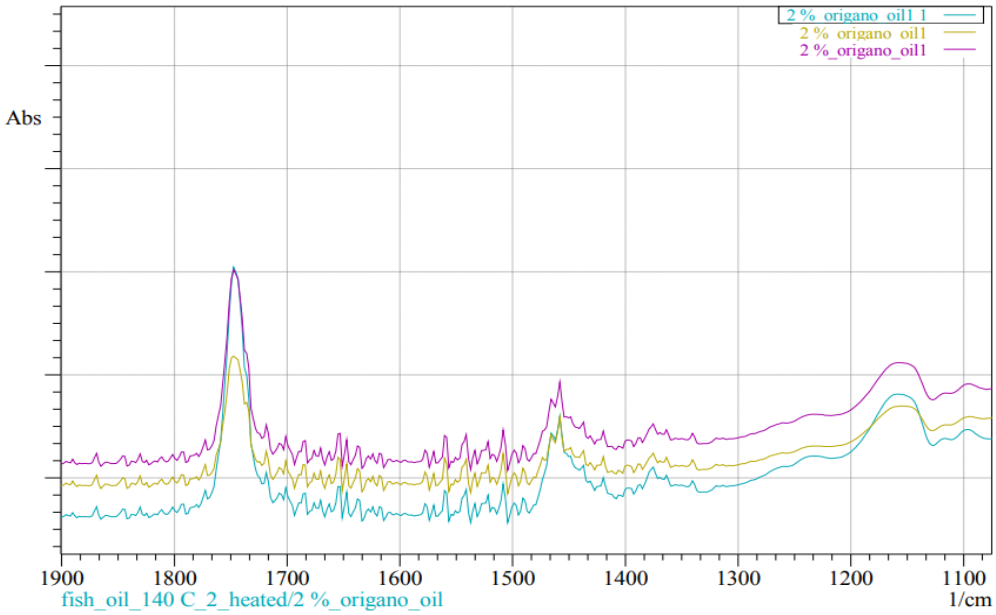

Figura3.13: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano 20% në temperaturë 140°C në regjionin 1100cm^{-1} deri në 1800cm^{-1}.

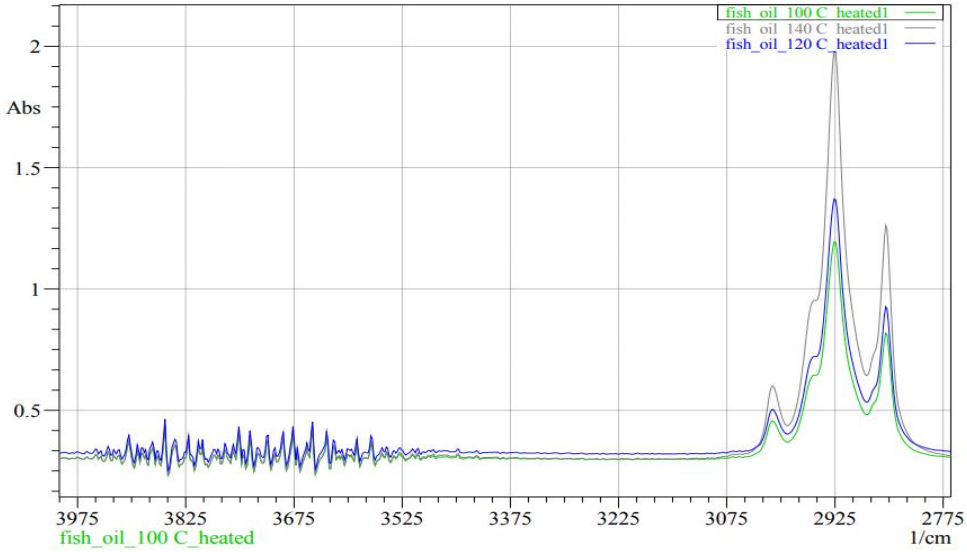

Figura 3.14: Krahasimi i spektrave të fituar të vajit të peshkut në temperaturë 100°C në regjionin 2775cm^{-1} deri në 3975cm^{-1}.

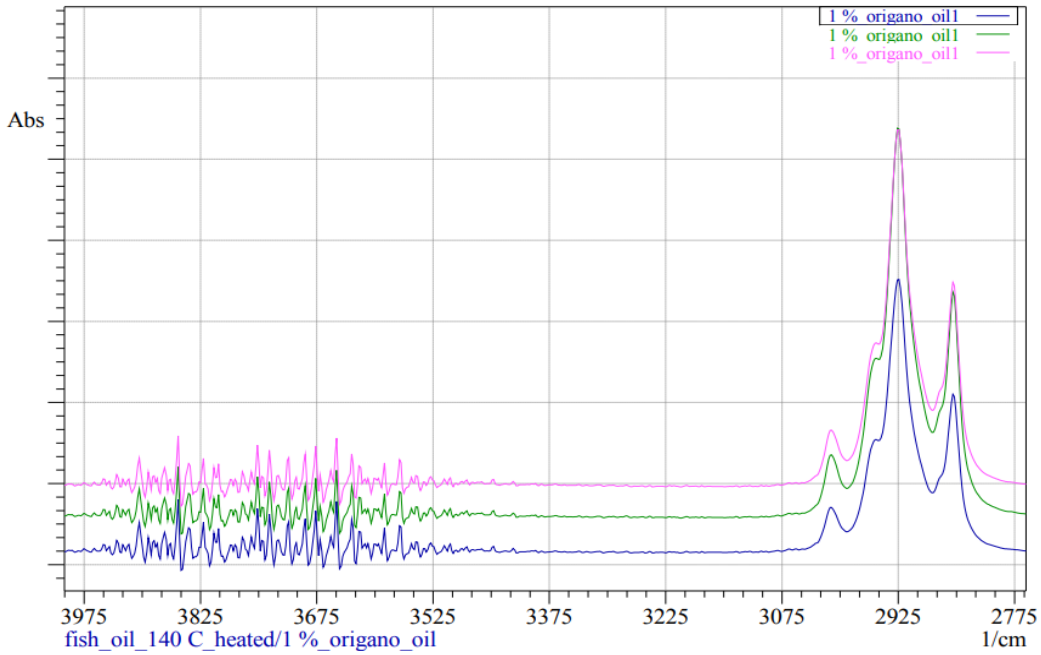

Figura3.15. Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano 10% në temperaturë 140°C në regjionin 2775cm^{-1} deri në 3975cm^{-1}.

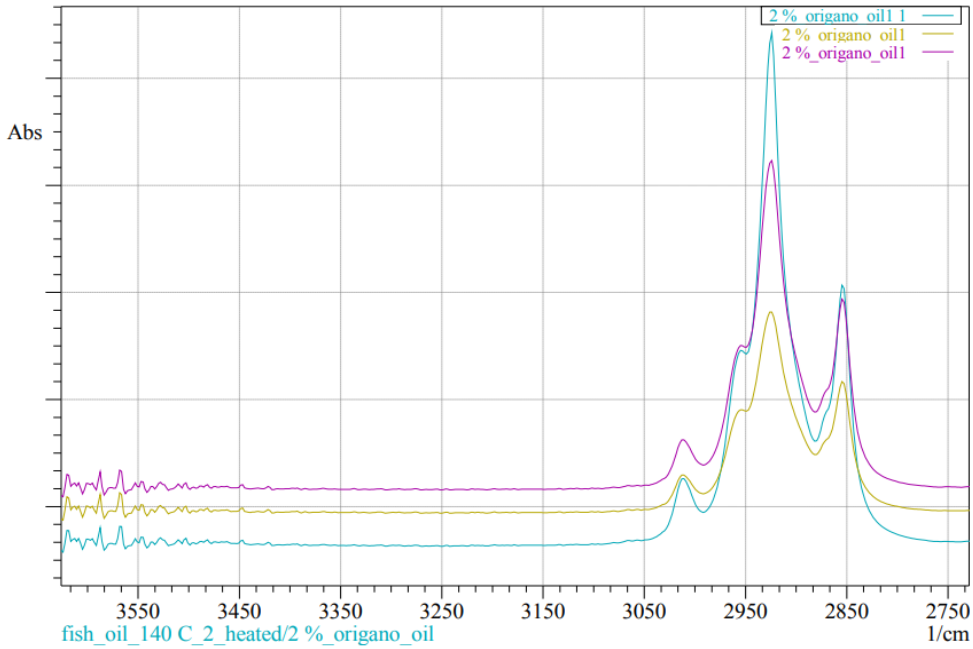

Figura 3.16: Krahasimi i spektrave të fituar të përzierjes vaj peshku-vaj oregano 20% në temperaturë 140°C në regjionin 2750 cm $^{-1}$ deri në 3550cm^{-1}.

Nga mostrat e analizuara kemi arrit të matim absorbancën me ndihmën e aparaturës spektrofotometrin UV-VIS, ku rezultatet e fituara i kemi paraqitur në tabelën 3.4:

Tabela 3.4: Absorbanca sipas mostrave të analizuara në temperatura të ndryshme.

Mostrat e analizuara	**Absorbanca**
Vaj peshku në 0°C	0,437
Vaj peshku i nxehur në 100^{0}C	0,3611
Vaj peshku i nxehur në 120^{0}C	0,3851
Vaj peshku i nxehur në 140^{0}C	0,3850
Vaj peshku + vaj oregano (90+10%) i nx. në 100^{0}C	0,5323
Vaj peshku+vaj oregano (90+10%) i nx. në 120^{0}C	0,4641
Vaj peshku+vaj oregano (90+10%) i nx. në 140^{0}C	0,5050
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 100^{0}C	0,4964
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 120^{0}C	0,5026
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 140^{0}C	0,4837

Figura 3.17: Gjatësia valore e absorbancës me spektrofotometrin UV-VIS.

Procedura: Në fillim bëhet kalibrimi i aparatit, merren kivetat ku njëra shërben për provën e verbër (në të nuk vendoset mostra) ndërsa në kiveten tjetër në të cilën vendoset mostra në aparat vendoset ka pjesa e lëmuar (jo e vrazhdë), pastaj rregullohet gjatësia valore dhe shtypet butoni START në ekran të kompjuterit shfaqet absorbanca. Merret mostra e parë

dhe vendoset në kivet të pastër të tharë pastaj kiveta vendoset në aparaturë dhe në ekran pas disa sekondave në gjatësinë valore 420nm shfaqet absorbanca si në figurën. Duhet theksuar se për çdo mostër përdoret kiveta tjetër (kiveta duhet të përdoret vetëm për një matje).

Po ashtu nga mostrat e analizuara kemi nxjerrur edhe indeksin e thyerjes siç shihet në tabelën 3.5:

Tabela 3.5: Indeksi i thyerjes sipas mostrave të analizuara dhe temperaturave të ndryshme.

Mostrat e analizuara	**Indeksi i thyerjes**
Vaj peshku në 0°C	1,4776
Vaj peshku i nxehur në 100^{0}C	1,4789
Vaj peshku i nxehur në 120^{0}C	1,4782
Vaj peshku i nxehur në 140^{0}C	1,4799
Vaj peshku + vaj oregano (90+10%) i nx. në 100^{0}C	1,4786
Vaj peshku+vaj oregano (90+10%) i nx. në 120^{0}C	1,4792
Vaj peshku+vaj oregano (90+10%) i nx. në 140^{0}C	1,4800
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 100^{0}C	1,4784
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 120^{0}C	1,4772
Vaj peshku+vaj oregano (80+20%) i nx. në 140^{0}C	1,4757
Vaj origano në 0^{0}C	1,4714

Ku indeksi i thyerjes është një konstantë e rëndësishme e yndyrnave përmes së cilës mund të zbulohen falsifikime të ndryshme si dhe prania e yndyrnave të huaja. Në rastin tonë indeksi i thyerjes është përcaktuar me anë të refraktometrit Abbe, ku së bashku me mostrat është paraqitur në figurën 3.18 ku jepet edhe rezultati.

Procedura: Në fillim bëhet kalibrimi i refraktometrit pastaj hapet pjesa e aparaturës dhe në xham vendosen 2 pika nga mostra, mbyllet xhami në tub dhe në momentin kur hija vjen në mes matet indeksi i thyerjes që shfaqet në ekran siç shihet në figurën 3.18. Kështu veprohet me secilën mostër, por duhet që pas çdo matje në pjesën ku vendoset mostra (pra xhami) të pastrohet pastaj të vendoset mostra tjetër.

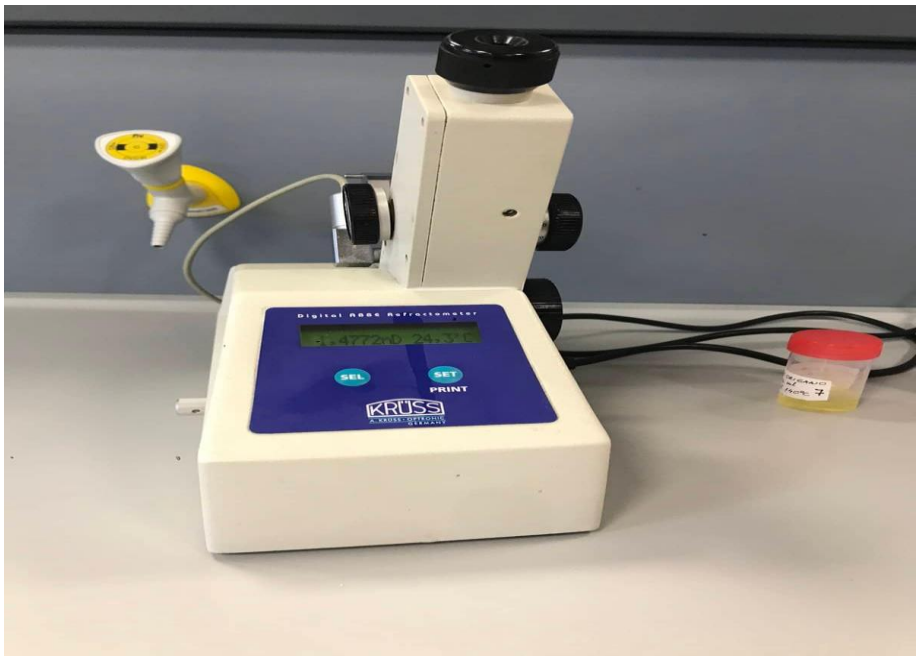

Figura 3.18: Rezultatet e indeksit të thyerjes me refraktometrin Abbe.

KAPITULLI IV

4. DISKUTIMI I REZULTATEVE

Në bazë të analizave të kryera me FTIR, Spektroskopia UV/VIS, Kromatografi dhe metoda tjera analitike kemi përcjellur ndryshimin e vajit të peshkut, përzierjes vaj peshku-vaj oregano 10%, 20% për të konstatuar oksidimin ose jo të lipideve.

Për ti përcjellë mostrat paraprakisht të trajtuara termikisht në temperaturën nga 100^0C deri 140^0C mostrat janë analizuar me kromatografin e gaztë me detektor jonizimi në flakë dhe në tabelën 3.1 janë paraqit sasia e acideve yndyrore pas esterifikimit të domosdoshëm për analizë kromatografike. Por nga rezultatet e fituara shihet se dallime më të mëdha shfaqin acidi 22:6 (DHA) dhe 20:5 (EPA). Figurat 3.3 dhe 3.4 paraqesin ndryshimin sasior të acideve të përmendura yndyrore dhe shihet se në rastin kur mostra e vajit të peshkut është e pastër pa prezencë të vajit esencial pas temperaturës 100 ˚C ndryshimi sasior i tyre është vrullshëm që nënkupton se ai është konvertuar në komponime të tjera ose në acide yndyrore të ngopura ose edhe komponime të tjera të oksiduara. E njëjta nuk ngjan me mostrën ku ka sasi e caktuar e vajit esencial oregano me ç‘rast është e nënkuptueshme se kemi të bëjmë veprim antioksidues dhe mbrojtës i acideve yndyrore të pangopura.

Përveç me kromatografi të njëjtat mostra i kemi testuar edhe me parametrat konvencional titullimetrik siç është numri peroksid, jodik dhe acidik (tabela 3.3) por ndryshimet më të mëdha ngjajnë në numrin peroksid dhe atë jodik gjë që është e kuptueshme se reaksionet dominuese rezultojnë të jenë oksidimi i lipideve sepse oksidimi ndërlidhet me oksidimin e lidhjes dyfishe dhe formimin e hidroperoksideve dhe komponimeve të tjera të oksiduara.

Ndërsa aciditeti nuk ndryshon shumë kjo nënkupton se realisht nuk kemi dekompozim të trigliceridëve qe do të sjelle lirim i acideve të lira yndyrore dhe për pasoj do të kishim rritje rapide të numrit acidik.

Por ashtu edhe siç pritej dy metodat e përmendura nuk dhanë sqarime në detale për mekanizmin e pritshëm të reaksionit por vetëm dëshmuan sjelljen e ndryshme të mostrave të vajit të peshkut që përmbajnë vaj esencial oregano gjatë procesit të trajtimit termik.

Për këtë arsye e kemi përfshi edhe testin e spektroskipisë IK e cila na jep piket karakteristike të mostrave të testuara dhe këto pike u takojnë grupeve funksionale të përbërësve të vajit. Grupet më të zakonshme të lipideve që vajrat i kanë si përbërës kryesor janë grupi i karbonit të pangopur $= C - H$i cili vibrimin karakteristik të tij e ka në frekuencën nga 3005 deri 3012cm^{-1} që në rastin tonë është shfaq në 3010cm^{-1} dhe grupet alifatike të karbonit të ngopur në frekuencat 2925 dhe 2854cm^{-1} të cilat i takojnë karbonit të ngopur në grupet metil ($CH3$)dhe metilenike (-$CH2$).

Rrjedhimisht pozita e frekuencës e tregon strukturën konkrete të grupeve por edhe zhvendosja e vogël nga vlera referente nënkupton se atomet ose grupet atomike që ato janë të lidhura ndikojnë në vibrimin e këtij grupi. Pra vlera përkatëse e frekuencës tregon aspektin cilësor ndërsa intenziteti i pikut tregon aspektin sasior. Por për ta përshkruar mekanizmin e reaksionit që ngjan është dëshmuar se është më mirë që të përdoret raporti i frekuencave sepse ky raport nuk ndikohet nga sasia e mostrës së vendosur në qelul dhe më e rëndësishmja është që përderisa grupi i karbonit të pangopur shpërbëhet (nëse ngjan shpërbërja e tij gjatë trajtimit termik) ai shëndrohet në karbon të ngopur pra si rrjedhojë nëse njëri grup shpërbëhet zvogëlohet intensiteti i pikut të atij grupi dhe rritet intensiteti i pikut tjetër (Guillen & Cabo, 2000).

Për këtë arsye ne i kemi aplikuar raportet e intensitetit të pikëve ashtu siç është paraqitur në figurën 3.8 paraqitet raporti i intensitetit të pikëve 3010/2925 raport i cili nëse shënon zvogëlim tregon se ngjan procesi i shpërbërjes së lidhjes dyfishe gjegjësisht oksidimi i lipideve sepse vargjet alifatike në trigliceride oksidohen dhe si rrjedhoje e humbin lidhjen dyfishe.

Në figurën 3.8 ky raport shënon zvogëlim nga temperatura 100^{0}C deri 140^{0}C dhe ky zvogëlim është më i shprehur te mostra e vajit të peshkut të pastër për dallim nga mostrat që kanë përmbajtje të vajit oregano që vërehet një stagnim me çka është e qartë procesi i oksidimit ngjan në nivel më të ultë gjë që tregon se ka ndodh oksidimi por me i vogël.

Në figurën 3.9 sërish kemi raportin 3010/2854 gjegjësisht këtu e kemi grupin metilik mirëpo kjo është vetëm konfirmim i dyfishtë sepse shpërbërja e lidhjes dyfishe shëndrrohet

ose në grup metilik ose në atë metilenik dhe është detyrë hulumtuese që të përcjellët në dy format e mundshme të oksidimit të lidhjes dyfishe. Edhe në këtë figurë kemi ndryshimin e njëjtë si në figurën 3.8 pra vlejnë të njëjtat diskutime.

Një grup tjetër karakteristik i lipideve është grupi karbonil ($C = O$) në frekuencën rreth 1745cm^{1} i klasës estere në një triglicerid dhe përcjellja e stabilitetit të trigliceridit në tërësi është mjaft me rëndësi sepse nëse do ta përcjellim vetëm karbonin me lidhje dyfishe dhe njëfishe realisht këto nuk janë vetëm në trigliceride por teorikisht mund të jenë edhe në komponime të tjera.

Prandaj përcjellja e ndryshimit kimik në një triglicerid është i një rëndësie të veçantë sepse qartë do të konfirmohet a ka ndryshim në strukturën e një trigliceridi ose jo dhe këtë zakonisht e bëjmë me kombinimin e frekuencave 3010cm^{-1} dhe 1745cm^{-1} dhe mbasi frekuenca 3010cm^{-1} i takon karbonit me lidhje dyfishe atëherë lehtë e kuptojmë se ky raport do të përdoret si indikator për ta përcjellë lidhjen dyfishe brenda molekulës trigliceride.

Në figurën 3.10 shihet se stabiliteti i trigliceridit te mostra e vajit të pastër është i pandryshueshëm deri në temperaturën 120˚C por pas kësaj temperature raporti në mënyre rapide shënon rrënje, por kjo nuk ngjan edhe me dy mostrat tjera ku ka pranin e vajit esencial oregano. Pra prania e këtij vaji e ka frenuar në masë të caktuar oksidimin e trigliceridëve dhe mund të konstatohet se roli antioksidues tashmë është arritur.

Spektroskopia UV/VIS është përdorur për ti testuar mostrat në gjatësinë valore 420nm që përdoret si indikatorë i zhvillimit të reaksioneve Maillard dhe nga absorbancat e matura nuk vërehen ndryshime enorme të mëdha që do të mund ta krijonte dyshimin e zhvillimit të reaksioneve Maillard.

Ndërsa te indeksi irefrakcionit vërehen ndryshime që mund të vërehen se nuk janë të mëdha por bazuar në vlerat e regjionit normal shihet të ketë shmangie nga vlerat normale dhe nëse dihet që ky parametër është në proporcion me numrin jodik atëherë nëse do të konvertohen në vlera te numrit jodik do të shihen dallime të mëdha ndërmjet vajit të pastër dhe ati me shtesa dhe kjo vetëm e vërteton faktin se oksidimi i lipideve ngjan në pozicionet e lidhjes dyfishe të molekulave trigliceride.

KAPITULLI V

5. PËRFUNDIME

Bazuar në hulumtimin tonë vijmë deri në përfundimet vijuese:

- Metoda e spektroskopisë IK jep mjaft informacione të dobishme që mund të aplikon disa parametra si indikatorë të reaksionit të oksidimit dhe gjithnjë si metodë komplementare e asaj të kromatografisë dhe parametrave fiziko-kimik.
- Raportet e frekuencave IR të aplikuara mund të jenë mjaft të dobishme për ta sqaruar mekanizmin e reaksioneve që ngjajnë gjatë trajtimit termik të vajrave.
- Shtesa e vajit esencial të oreganos jep rezultate pozitive për ta frenuar procesin e zakonshëm të peroksidimit të lipideve pra rroli i tij antioksidues është shumë efikas.
- Reaksioni që zakonisht ngjan është reaksioni i oksidimit në pozicionet e lidhjes dyfishe dhe nuk ngjajnë reaksionet Maillard dhe as ato të degradimit të trigliceridëve.
- Shtesa prej 10% duket të jetë më se e mjaftueshme për ta frenuar oksidimin e padëshiruar të trigliceridëve dhe në anën tjetër të ruhet përbërja e përgjithshme e vajit të peshkut e pandryshuar.
- Metoda e kromatografisë GC/FID është metodë mjaft e avancuar dhe e ndryshme por ajo i përcakton acidet yndyrore pas esterifikimit të trigliceridëve dhe kjo nuk jep informacion për natyrën e trigliceridëve.
- Metoda GC/FID e bart rrezikun që disa acide yndyrore të ndryshojnë kimikisht gjatë analizës.
- Kombinimi i metodave të analizës GC/FID me ato të FTIR është më së e nevojshme për ta kuptuar strukturën reale të lipideve.

CONCLUSIONS

Based on our research we come to the following conclusions:

- The IK spectroscopy method provides a lot of useful information that can apply some parameters as indicators of oxidation and physical reactions as a complementary body to that of chromatography and chemistry parameters.
- The applied IR frequency ratios can be quite useful to clarify the mechanism of similar reactions during the thermal treatment of oils.
- The addition of oregano essential oil gives positive results to inhibit the first process of lipid peroxidation, so its antioxidant role is very efficient.
- The reaction that usually resembles is the oxidation reaction at the positions of the double bond and neither the Maillard reactions nor the degradation of triglycerides.
- The addition of 10% appears to be more than sufficient to prevent unwanted oxidation of triglycerides and in turn to keep the overall composition of the fish oil unchanged.
- The GC/FID chromatography method is a very advanced and different method, but it determines fatty acids after esterification of triglycerides and this does not provide information about the nature of triglycerides.
- The GC/FID method carries the risk that some fatty acids may change chemically during analysis.
- The combination of GC/FID analysis methods with those of FTIR is most necessary to understand the real structure of lipids.

REFERENCAT

[1] Përse ju duhet vaji i peshkut tani për shëndet të mirë, AgroWeb, 2021. Https://agroweb.org/shendet/perse-vaji-peshkut-tani-per-shendet/**Marrë:** 12.07.2022

[2] S. Das, B.N. Paul, J. Sengupta and A.K. Datta, Beneficial effects of fish oil to human health: a review, 2009.

[3] Connor dhe William, Importance of n-3 fatty acids in health and disease, 2000.

[4] Mediana Nikolloska Vaska Slabejkoska, Të Ushqyerit, Për Vitin IV Drejtimi Kimi – Teknologji-Teknik i Ushqimit, 2020

[5] Acidet yndyrore të pangopura, Jobrb, 2019. **Marrë:** 20.07.2022 Https://jobrb.ru/sq/polinenasyshchennye-zhirnye-kisloty-v-kakih-produktah-nahoditsya/

[6] Angaye S.S, Maduelosi N.J. Comparative Study of the Physicochemical Properties of Some Refined Vegetable Oils Sold in Mile One Market and Some Departamental Stores in Port Harcourt, Rivers State, Nigeria, 2015.

[7] Acidet yndyrore të pangopura: karakteristikat, struktura, funksionet, shembuj. Https://sq.warbletoncouncil.org/acidos-grasos-insaturados-2056**Marrë:** 20.07.2022

[8] Cui, L. Pro- and Antioxidant Effects of Phospholipids on Lipid Oxidation in Bulk Oil, University of Massachusetts – Amherst, 2015.

[9] Mistry B and Min DB, Oxidized flavor compounds in edible oils, In: Off- flavors in foods. Amsterdam, Holland: Elsevier Co. 171 p

[10] Lawson HW, Food oils and fats: Technology, utilization, and nutrition. New York, Chapman & Hall.

[11] Gomnaa, Kokouvi Edem N'Tsoukpoea,Nolwenn Le Pierrèsb, Yézouma Coulibalya, Review of vegetable oils behaviour at high temperature for solar plants: Stability, properties and current applications, 2019.

[12] Omga: Acidet yndyrore me kaq shumë përfitime shëndetësore, 2020 **Marrë:** 23.07.2022 Http://farmacidaja.com/omega-acidet-yndyrore-me-kaq-shume-perfitime-per-shendetin/

[13] Lorena Ciko, Studimi i ndikimit të metodës së ekstraktimit në përbërjen kimike të ekstraktit të disa bimëve aromatike dhe medicinale, Disertacion për marrjen e gradës shkencore Doktor i Shkencave, 2017.

[14] Vasjari. M, Shehu. A, Baraj. B & Çullaj. A. Metodat instrumentale të analizës, Tiranë, 2013.

[15] Rohman A, Che Man Y.B. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Authentication of Functional Food Oils, 2011
Https://doi.org/10.1080/05704928.2011.619020**Marrë:** 25.08.2022

[16] Van de Voort F.R. Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis.
Https://doi.org/10.1016/0963-9969(92)90115-L**Marrë:** 25.08.2022

[17] Spektrometri Vizibel & Ultraviolet, 2019.
Https://krijon.al/sq/category/spektroskopi-molekulare/**Marrë:** 23.07.2022

[18] Jonida Salihila, Karakterizimi kimik i ekstrakteve të disa bimëve mjekësore të vendit tonë me teknika kromatografike, Disertacion për marrjen e gradës shkencore Doktor i Shkencave, 2019.

[19] Gupta R.CH, Kanvar G. Determination of Iodine Numbers of Edible Oils.

[20] Vitz E, Moore J.W, Shorb J, Prat-Restina X, Wendorff T, Hahn A. Foods- Acid Value and the Quality of Fats and Oils. **Marrë:** 23.07.2022
14.10.1: Foods- Acid Value and the Quality of Fats and Oils - Chemistry libretexts

[21] Gordon M.H. 7 Factors affecting lipid oxidation, 2004

[22] Andoni, A. Çomo, Koncepte të Kinetikës Kimike dhe Katalizës, 2013, Botimet "Eneas", ISBN 978-9928-110-36-7.

[23] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis And Kinetics, 2003, WILEY-VCH.

[24] https://www.youtube.com/watch?v=TV_T_zEUPe4.

[25]
(https://www.google.com/search?q=infrared+spectroscopy&tbm=isch&hl=en&chips=q:infra+red+spectroscopy,g_1:instrumentation&client=avasta1&sa=X&ved=2ahUKEwiNqZbg0vLwAhU84rsIHXx0BlIQ4lYoAHoECAEQGA&biw=149 9&bih=694).

[26] https://no.wikipedia.org/wiki/Gasskromatografi

[27] https://antiteck.com/gas-chromatography-detector-2/.