

AUTENTICITETI I VAJIT TË ULLIRIT BAZUAR NË SPEKTROSKOPINË
INFRA TË KUQE E KOMBINUAR ME ANALIZËN PCA

TEMA PËR GRADËN BACHELOR I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE
TEKNOLOGJI USHQIMORE

NGA

BERNA ZEJNULLAHU



UNIVERSITETI "ISA BOLETINI" MITROVICË
FAKULTETI TEKNOLOGJISË USHQIMORE
DEPARTAMENTI TEKNOLOGJISË

MITROVICË

SHKURT, 2025

AUTHENTICITY OF OLIVE OIL BASED ON INFRARED
SPECTROSCOPY COMBINED WITH PCA ANALYSIS

THESIS FOR THE BACHELOR'S DEGREE OF SCIENCE IN FOOD
ENGINEERING AND TECHNOLOGY

BY

BERNA ZEJNULLAHU



UNIVERSITY "ISA BOLETINI" MITROVICË
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

MITROVICË

FEBRUARY, 2025

AUTENTICITETI I VAJIT TË ULLIRIT BAZUAR NË SPEKTROSKOPINË INFRA TË
KUQE E KOMBINUAR ME ANALIZËN PCA

TEMA E PREZANTUAR NGA

NGA

BERNA ZEJNULLAHU

BACHELOR I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

NË

DEPARTAMENTIN E TEKNOLOGJISË

NË PLOTËSIMIN E PJESSHËM TË OBLIGIMEVE PËR TË FITUAR GRADËN
BACHELOR I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

SHKURT, 2025



UNIVERSITETI "ISA BOLETINI" MITROVICË
FAKULTETI TEKNOLOGJISË USHQIMORE
DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

Aprovuar prej komisionit:

_____ Kryetar

Mirsade Osmani, Prof.ass.dr.

_____ Mentor

Fatos Rexhepi, Prof.asoc.dr.

_____ Anëtar

Arbër Hyseni, Ass.dr.sc.

Data e aprovimit: _____

AUTHENTICITY OF OLIVE OIL BASED ON INFRARED SPECTROSCOPY
COMBINED WITH PCA ANALYSIS

A THESIS PRESENTED

BY

BERNA ZEJNULLAHU

BACHELOR OF SCIENCE IN FOOD ENGINEERING AND TECHNOLOGY

IN

DEPARTAMENT OF TECHNOLOGY

IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF SCIENCE IN FOOD ENGINEERING AND TECHNOLOGY

FEBRUARY, 2025



UNIVERSITY "ISA BOLETINI" MITROVICË
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTAMENT OF TECHNOLOGY

Approved from Commision:

_____ Chairman
Mirsade Osmani, Prof.ass.dr.

_____ Mentor
Fatos Rexhepi, Prof.asoc.dr.

_____ Member
Arbër Hyseni, Ass.dr.sc.

Date of approval: _____

DEDIKIM

Këtë punim ia dedikoj familjes sime, e cila ka qenë gjithmonë mbështetja ime e paluajtshme, si në aspektin emocional ashtu edhe në atë financiar. Besimi i tyre i pakushtëzuar dhe inkurajimi i pandërprerë kanë qenë burim i forcës dhe motivimi për mua gjatë gjithë viteve të mia të studimeve. Pa dashurinë dhe përkrahjen e tyre, kjo rrugë nuk do të ishte e mundur. Falënderimet e mia më të thella u drejtohen tyre për gjithçka kanë bërë dhe vazhdojnë të bëjnë për mua.

FALËNDERIM

Faleminderit dhe mirënjohje të veçantë i drejtohem mentorit tim, Prof.Asoc.Dr Fatos Rexhepi, për ndihmën, këshillat e vlefshme, përkushtimin dhe njohuritë e tij të gjera, të cilat luajtën një rol kyç në realizimin e këtij punimi në mënyrën më të plotë dhe më të mirë të mundur. Pa udhëheqjen dhe mbështetjen e tij, kjo rrugë do të ishte shumë më e vështirë.

Në fund, një falënderim i thellë i drejtohet familjes sime, e cila ka qenë gjithmonë shtysa dhe mbështetja ime e pandërprerë. Ata kanë qenë burim i pavdekshëm i motivit dhe forcës, veçanërisht në momentet kur ndjenja e motivimit mungonte. Falënderimet e mia më të sinqerta u drejtohen tyre për gjithçka kanë bërë dhe vazhdojnë të bëjnë për mua.

ABSTRAKTI I PUNIMIT

Autenticiteti i vajit të ullirit, bazuar në Spektroskopinë infra të kuqe e kombinuar me analizën

PCA

Nga

Berna Zejnullahu

Fakulteti Teknologjisë Ushqimore, Mitrovicë, 2025

Bachelor i Shkencës në Inxhinieri dhe Teknologji Ushqimore

Prof.asoc.dr Fatos Rexhepi, Mentor

Ky hulumtim synon të hetojë autenticitetin e vajit të ullirit duke përdorur spektroskopinë infra të kuqe (IR) të kombinuar me Analizën e Komponentëve Kryesorë (PCA). Sigurimi i autenticitetit të vajit të ullirit është thelbësor për ruajtjen e cilësisë, vlerës ushqyese dhe përputhshmërisë me rregulloret e tregut. Në këtë studim, u kryen një seri eksperimentesh për të vlerësuar se si spektroskopia IR dhe PCA mund të zbulojnë falsifikimin në mostrat e vajit të ullirit. Rezultatet e këtij studimi tregojnë se kombinimi i spektroskopisë IR dhe PCA është efektiv në dallimin e vajit të ullirit të pastër nga mostrat e falsifikuara. Në përfundim, rezultatet e këtij studimi sugjerojnë se spektroskopia IR e kombinuar me PCA është një metodë e besueshme për verifikimin e autenticitetit të vajit të ullirit.

ABSTRACT OF THESIS

Authenticity of Olive Oil Based on Infrared Spectroscopy Combined with PCA Analysis

By

Berna Zejnullahu

Bachelor of Science in Food Engineering and Technology

Faculty of Food Technology, Mitrovicë, 2025

Prof. Asoc. Dr. Fatos Rexhepi, Mentor

The research aims to investigate the authenticity of olive oil using infrared (IR) spectroscopy combined with Principal Component Analysis (PCA). Ensuring the authenticity of olive oil is crucial for maintaining its quality, nutritional value, and compliance with market regulations. In this study, a series of experiments was conducted to evaluate how IR spectroscopy and PCA can detect adulteration in olive oil samples. The results of this study show that the combination of IR spectroscopy and PCA effectively distinguishes pure olive oil from adulterated samples. In conclusion, the results of this study suggest that IR spectroscopy combined with PCA is a reliable method for verifying the authenticity of olive oil.

PËRMBAJTJA

<i>DEDIKIM</i>	iii
<i>FALËNDERIM</i>	iv
ABSTRAKTI I PUNIMIT	v
LISTA E TABELAVE	ix
LISTA E FIGURAVE.....	x
SHKURTESAT	xi
KAPITULLI I.....	1
1.HYRJA	1
KAPITULLI II.....	3
2. Acidet yndyrore dhe triglyceride	3
2.1 Struktura e acideve yndyrore dhe lipideve	4
2.2 Përbërja e vaji të ullirit.....	5
2.2.1 Trigliceridet.....	5
2.2.2 Mono- dhe diacilgliceridet	6
2.2.3 Hidrokarburet	7
2.2.4 Tokoferolet	7
2.2.5 Pigmentet.....	8
2.2.6 Sterolet	8
2.3 Ekstraktimi i vajt të ullirit.....	10
2.3.1 Ekstraktimi i vajt të ullirit nga ullinjtë.....	10
2.3.2 Metodat e ekstraktimit të vajt të ullirit	11
2.4 Vaji i lulediellit.....	14
2.4.1 Llojet e lulediellit	15
2.4.2 Varietetet e vajt të lulediellit	15
2.4.3 Përpunimi i farave të lulediellit.....	16
2.4.4 Rafinimi i vajt të lulediellit	16

2.5 Njohuri te pergjithshme per FT-IR.....	16
2.6 Spektri FT-IR ne vajin ushqimor	17
2.7 Monitorimi i vajrave me spektroskopine FT-IR.....	19
KAPITULLI III.....	21
3.METODOLOGJIA	21
3.1 Pjesa eksperimentale	21
3.2 Aparaturat dhe paisjet	21
3.3 Materialet dhe reagjentet e përdorur.....	21
3.4 Përgaditja e mostrës me FT-IR	22
3.4.1 Ecuria e punës eksperimentale.....	22
KAPITULLI IV	29
4.1 DISKUTIMI I REZULTATEVE	29
KAPITULLI V	31
5. PËRFUNDIME	31
CONCLUSIONS.....	33
BIBLIOGRAFIA	35

LISTA E TABELAVE

Tabela 2.1: Varietet e vajit të lulediellit.....	15
Tabela 2.2: Vleresimi i spektrave infra të kuqe të vajit të ullirit.....	19
Tabela 3.1: Krahasimi i Vajrave në Eksperimentet PLS (PLS-1 deri PLS-6) për Mostrat 1-7	28

LISTA E FIGURAVE

Figura 2.1: Struktura kimike të acidit oleik, linoleik, dhe linolenik.....	4
Figura 2.2: Shembull i formimit të një trigliceridi	6
Figura 2.3: Shembulli i α -tokoferol	7
Figura 2.4 Shembull i strukturës të beta-karotenit	8
Figura 2.5: Strukturat e 4α -metilsteroleve kryesore të pranishme në vajin e ullirit.....	9
Figura 2.6: Vaji i ullirit.....	13
Figura 2.7: Vaji i lulediellit.....	14
Figura 3.1: Spektrometer FT-IR.....	23
Figura 3.2: Analiza krahasuese e spektrave të vajrave.....	24
Figura 3.3: Spektri baze i derivatit të dytë të vajit të ullirit.....	24
Figura 3.4: Lakore kalibrimi nga regjioni i plotë $400-4000\text{ cm}^{-1}$ i spektrave normal (PLS – 1).....	25
Figura 3.5: Lakore kalibrimi nga regjioni $1585-1714\text{ cm}^{-1}$ i spektrit normal (PLS – 2).....	25
Figura 3.6: Lakore kalibrimi nga regjioni $1386-1456\text{ cm}^{-1}$ i spektrit normal (PSL – 3).....	26
Figura 3.7: Lakore kalibrimi nga regjioni i plotë $400-4000\text{ cm}^{-1}$ i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 4).....	26
Figura 3.8: Lakore kalibrimi nga regjioni $1585-1714\text{ cm}^{-1}$ i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 5).....	27
Figura 3.9: Lakore kalibrimi nga regjioni $1386-1456\text{ cm}^{-1}$ i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 6).....	27

SHKURTESAT

FT-IR.....Fourier Transform Infrared Spectroscopy

PCA..... Principal Component Analysis

EVOO.....Extra Virgin Olive Oil (Vaji i Ullirit Ekstra i Virgjër)

IR.....Infra të Kuqe

KAPITULLI I

1.HYRJA

Vaji i ullirit është vaji i nxjerrë nga fruti i pemës së ullirit, *Olea Europaea* [1]. I njohur për cilësitë e tij të shëndetshme dhe vlerat e larta nutricionalë, është një nga produktet më të vlerësuara në industrinë ushqimore. Megjithatë, për shkak të vlerës së tij të lartë ekonomike, vaji i ullirit shpesh është objekt i falsifikimit ose përzierjes me lloje të tjera vajesh me cilësi më të ulët, si vaji i farës së lulediellit ose vaji i palmës. Kjo jo vetëm që komprometon cilësinë e produktit, por gjithashtu rrezikon shëndetin e konsumatorëve. Prandaj, verifikimi i autenticitetit të vajit të ullirit është një çështje kritike, dhe spektroskopia infra e kuqe (FTIR) e kombinuar me analizën e komponentëve kryesorë (PCA) paraqet një qasje të fuqishme dhe jo-destruktive për këtë qëllim.

Vaji i ullirit është i njohur për përmbajtjen e tij të lartë të acideve yndyrore mono të pangopura, veçanërisht acidit oleik, si dhe për praninë e antioksidantëve natyralë si polifenolët dhe tokoferolët. Këto komponentë i japin vajit të ullirit vetitë e tij të njohura shëndetësore, duke përfshirë uljen e rrezikut të sëmundjeve kardiovaskulare dhe inflamacionit. Megjithatë, përzierja e vajit të ullirit me vajra të lira ose me cilësi të ulët mund të zvogëlojë ndjeshëm këto përfitime. Prandaj, është e nevojshme të zhvillohen metoda të sakta dhe të besueshme për të identifikuar ndotjet dhe për të garantuar autenticitetin e vajit të ullirit.

Ky hulumtim synon të verifikojë autenticitetin e vajit të ullirit duke përdorur spektroskopinë infra të kuqe (FTIR) dhe analizën e komponentëve kryesorë (PCA) për disa arsye kryesore. Së pari, ai ka për qëllim mbrojtjen e konsumatorëve duke parandaluar falsifikimin dhe përzierjen e vajit të ullirit me vajra të lira ose me cilësi të ulët, duke siguruar një produkt të

sigurt dhe të shëndetshëm. Së dyti, hulumtimi synon të ruajë cilësinë e vajit të ullirit, duke garantuar që ai të mbetet i pastër dhe i pasur me acide yndyrore mono të pangopura dhe antioksidantë, të cilat janë thelbësore për përfitimet e tij shëndetësore.

Për më tepër, ky hulumtim zhvillon metoda të sakta dhe të besueshme duke përdorur FTIR dhe PCA si një qasje të shpejtë, të saktë dhe jo-destruktive për identifikimin e falsifikimeve. Kjo metodë lejon zbulimin e ndryshimeve të vogla në përbërjen kimike, duke e bërë atë ideale për verifikimin e autenticitetit. Një tjetër qëllim i hulumtimit është promovimi i një ushqimi të shëndetshëm, duke siguruar që konsumatorët të marrin një produkt të pastër dhe të lartë cilësor, duke kontribuar në shëndetin publik.

Së fundi, hulumtimi synon të rrisë besimin e konsumatorëve dhe të ruajë reputacionin e vajit të ullirit si një produkt premium. Në përgjithësi, ky hulumtim ka për qëllim të garantojë autenticitetin e vajit të ullirit, duke promovuar një ushqim të sigurt dhe të shëndetshëm për konsumatorët dhe duke kontribuar në praktikatat më të mira të industrisë ushqimore.

KAPITULLI II

2. Acidet yndyrore dhe triglyceride

Acidet yndyrore janë komponentë thelbësorë të yndyrnave, duke luajtur një rol kyç në strukturën dhe funksionimin e tyre. Ato gjenden në një shumëllojshmëri të gjerë burimesh ushqimore, duke përfshirë vajra të ndryshëm si dhe produkte të tjera të pasura me yndyrë. Acidet yndyrore përbëjnë një nga klasat kryesore të lipideve në dietën e njeriut dhe në natyrë ekzistojnë kryesisht në formën e estereve të glicerolit, pasi kanë origjinë nga triacilglicerolët [3].

Përveç burimeve natyrore, acidet yndyrore shtohen gjithashtu në produkte të përpunuara ushqimore për të siguruar që organizmi të marrë sasinë e nevojshme të këtyre komponimeve të rëndësishme. Këto acide luajnë një rol të rëndësishëm në shumë procese biologjike, duke përfshirë ruajtjen e energjisë, funksionimin e qelizave dhe mbështetjen e shëndetit të përgjithshëm.

Acidet yndyrore ndahen në lloje të ndryshme, secila me vetitë dhe funksionet e saj unike. Për shembull, acidi oleik, i cili gjendet në bollëk në vajin e ullirit, është i njohur për përfitimet e tij për shëndetin e zemrës dhe konsiderohet një pjesë e rëndësishme e një diete të shëndetshme. Acidet linoleik dhe palmatik janë dy lloje të tjera të rëndësishme të acideve yndyrore që gjenden në shumë produkte ushqimore. Ato luajnë një rol kritik në funksionimin e qelizave, duke përfshirë ndërtimin e membranave qelizore dhe prodhimin e energjisë.

Në përgjithësi, acidet yndyrore janë të domosdoshme për shëndetin e mirë dhe funksionimin optimal të trupit tonë, duke bërë që konsumimi i tyre në nivele të përshtatshme të jetë një

pjesë e rëndësishme e një diete të balancuar. Një shumëllojshmëri e acideve yndyrore gjendet në dietën e njerëzve, në gjakun e njerëzve dhe në qelizat dhe indet e njerëzve [4].

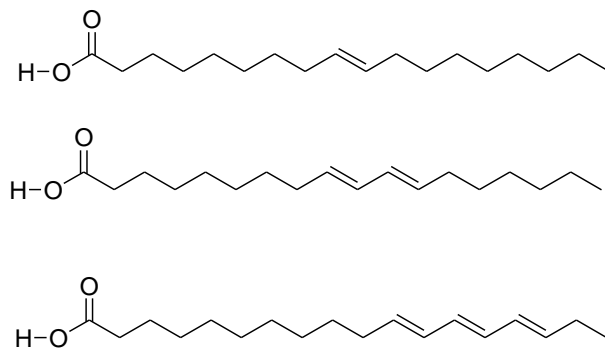


Figure 2.1. strukturat kimike te acidit oleik, linoleik dhe linolenik

2.1 Struktura e acideve yndyrore dhe lipideve

Struktura e acideve yndyrore karakterizohet nga një zinxhir karbonik linear me një grup karboksil (-COOH) në njërin skaj, i cili i jep atyre vetitë e një acidi. Acidet yndyrore janë acide alifatikë, zakonisht me zinxhir të drejtë dhe monokarboksilikë [5]. Ky grup funksional është përgjegjës për karakterin acid të këtyre molekulave. Acidet yndyrore janë komponentë kryesorë të yndyrave, vajrave dhe llojeve të tjera të lipideve, duke luajtur një rol kritik në biologjinë e organizmave të gjallë. Acidet yndyrore janë acide karboksilike që janë përbërës strukturorë të yndyrave, vajrave dhe të gjitha kategorive të tjera të lipideve[6].

Lipidet përbëjnë një grup të gjerë molekulash organike me rëndësi të madhe për organizmat e gjallë. Struktura kimike e lipideve është e ndryshueshme, por shumica e tyre përfshijnë një bërthamë të glicerolit, e cila lidhet me acidet karboksilike përmes lidhjeve esterike. Për shembull, në rastin e fosfolipideve, gliceroli lidhet me dy acide yndyrore dhe një grup fosfat,

i cili mund të lidhet më tej me një alkool. Kjo strukturë e veçantë i bën fosfolipidet komponentë kryesorë të membranave qelizore, duke siguruar fleksibilitet dhe integritet struktural.

Përveç kësaj, lipidet përfshijnë edhe steroidet, të cilat kanë një strukturë unike të bazuar në një skelet me katër unaza të ndërlidhura të karbonit. Steroidet, si kolesteroli, janë të rëndësishme për funksionimin e membranave qelizore dhe prodhimin e hormoneve.

Lipidet luajnë role të rëndësishme në shëndetin dhe funksionimin e organizmit. Ato jo vetëm që ofrojnë burime energjie, por edhe ndihmojnë në absorbimin e vitaminave të tretshme në yndyrë dhe marrin pjesë në procese të ndryshme fiziologjike, si sinjalizimi qelizor dhe ruajtja e energjisë. Në përgjithësi, lipidet janë të domosdoshme për mbajtjen e strukturës dhe funksionit të qelizave, si dhe për mirëqenë e përgjithshme të organizmit.

2.2 Përbërja e vaji të ullirit

Përbërja e vajt të ullirit përbëhet kryesisht nga triacilglicerolë (99%) dhe në masë më të vogël nga acidet yndyrore të lira, mono- dhe diacilglicerolë, si dhe një sërë lipideve si hidrokarburet, sterolat, alkoolet alifatike, tokoferolët dhe pigmented [7].

2.2.1 Trigliceridet

Trigliceridet përbëjnë afërsisht 98-99% të peshës totale të vajt të ullirit [8]. Trigliceridet janë një lloj lipidesh që krijohen nga lidhja e tre molekulave të acideve yndyrore me një molekulë gliceroli. Nga ana kimike, ato janë estere të formuara nga reaksioni i trihidroksilglicerolit me acide yndyrore.

Në thelb, trigliceridet janë molekula komplekse hidrokarbonike me një strukturë bazë relativisht të thjeshtë, por me një ndikim të konsiderueshëm në funksionimin e trupit. Një komponent kyç në strukturën e tyre është lidhja esterike, e cila krijohet kur një grup hidroksil (-OH) nga molekula e glicerolit reagon me një grup karboksil (-COOH) të një acidi yndyrore. Kjo lidhje esterike është pikërisht ajo që i jep triglicerideve aftësinë për të ruajtur energji dhe për të shërbyer si një burim i rëndësishëm energjie për organizmin.

Emri "triglicerid" vjen nga struktura e tyre, ku "tri-" tregon praninë e tre molekulave të acideve yndyrore të lidhura me një molekulë gliceroli. Kjo strukturë e bën ato të

përshatshme për ruajtjen e energjisë, pasi gjatë metabolizmit, trigliceridet mund të hidrolizohen në acide yndyrore dhe glicerol, të cilat më pas përdoren si burim energjie nga qelizat.

Një karakteristikë e rëndësishme e triglicerideve është se ato janë molekula hidrofobe, pra nuk treten në ujë. Kjo veti i bën ato të paafta për të qarkulluar lirshëm në gjak në formën e tyre origjinale. Për shkak të kësaj, trupi përdor mekanizma të veçanta, si formimi i lipoproteinave, për të transportuar trigliceridet nëpër qarkullimin e gjakut.

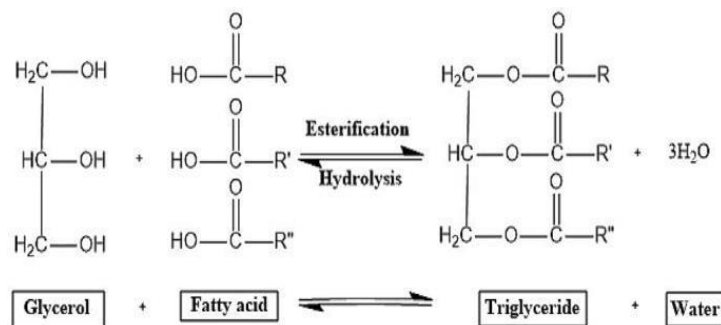


Figure 2.2. Shembull i formimit të një trigliceridi

2.2.2 Mono- dhe diacilgliceridet

Mono- dhe diacilgliceridet janë përbërës të vegjël në vajin e ullirit, të pranishëm zakonisht në sasi të vogla si ndërmjetës në shpërbërjen e triglicerideve, duke kontribuar në vetitë emulzifikuese dhe stabilitetin e vajit [9]. Pjesërisht të formuara gjatë biosintezës së triacilglicerideve ose si pasojë e reaksioneve hidrolitike, mono- dhe diacilgliceridet përbëjnë një pjesë të vogël të vajit të ullirit. Përqendrimi i diacilglicerideve në vajin e ullirit të virgjër varion nga 1–2.8%, ndërsa monoacilgliceridet janë të pranishme në sasi më të vogla se 0.25%. Kushtet e ruajtjes ndikojnë në shpërndarjen e acideve yndyrore, duke shkaktuar izomerizimin e 1,2-diacilglicerideve në 1,3-diacilgliceride, të cilat janë më të qëndrueshme. Ky ndryshim mund të japë informacion mbi moshën dhe kushtet e ruajtjes së vajit.

2.2.3 Hidrokarburet

Vaji i ullirit përmban sasi të konsiderueshme të dy hidrokarbureve: squaleni dhe β -karoteni.

Squaleni është një hidrokarbur alifatik shumë i pangopur (C₃₀H₅₀) me rëndësi biologjike, duke vepruar si pararendës i kolesterolit. Gjendet në vajin e mëlçisë së peshkqenit, indet njerëzore dhe disa vajra bimore. Squaleni në vajin e ullirit kontribuon në përfitimet shëndetësore të tij, duke përfshirë mundësinë e parandalimit të kancerit. Ai ka veti antidioksiduese të moderuara, por degradohet më shpejt se β -tokoferoli gjatë ruajtjes. Aktiviteti i dobët antioksidant i squalenit në vajin e ullirit mund të shpjegohet nga oksidimi konkurrues i lipideve të ndryshme të pranishme, çka çon në reduktimin e ritmit të oksidimit [10]. Squaleni përbën më shumë se 50% të fraksionit të pangjallshëm të vajit të ullirit, megjithëse përmbajtja e tij zvogëlohet ndjeshëm gjatë rafinimit.

Hidrokarburet e tjera në vajin e ullirit përfshijnë n-alkane C₁₄–C₃₀, n-alkene dhe terpene si α -farneseni, me një total prej 150–200 mg/kg. Gjithashtu janë të pranishme sasi të vogla të hidrokarbureve aromatike policiklike (p.sh., naftalena, fenantreni), megjithëse origjina e tyre (natyrore ose kontaminante) mbetet e paqartë.

2.2.4 Tokoferolet

Tokoferolët janë antioksidantët natyrorë që sinteizohen në nivele të ndryshme [11]. Janë vitamina të tretshme në yndyrë që luajnë një rol thelbësor në stabilitetin oksidativ të vajit dhe mbrojtjen kundër radikaleve të lira. Alfa-tokoferoli (α -tokoferol) është përbërësi kryesor i kësaj përzierjeje, duke përbërë rreth 95% të totalit, ndërsa beta- dhe gamma-tokoferolet përbëjnë pjesën tjetër. Përqendrimi i tokoferolit në vajin e ullirit ndryshon nga 5–300 mg/kg, me vlerat më të zakonshme që variojnë nga 100–300 mg/kg. Procesi i rafinimit zvogëlon ndjeshëm përmbajtjen e tokoferolit.

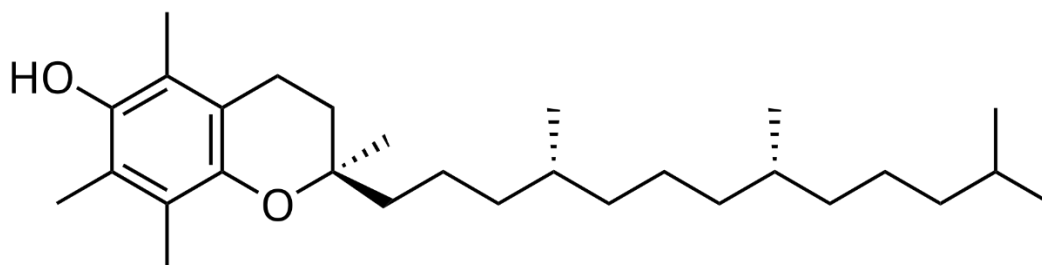


Figure 2.3. Shembulli i α -tokoferol

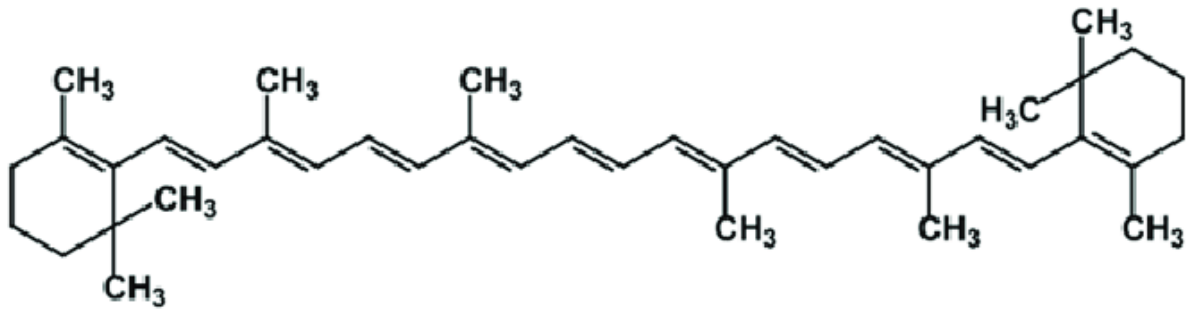


Figure 2.4. Shembull i strukturës të beta-karotenit

2.2.5 Pigmentet

Karotenoidet dhe klorofilet janë pigmentet kryesore në vajin e ullirit. Karotenoidet, si beta-karoteni dhe luteina, ndihmojnë në mbrojtjen kundër oksidimit nga drita, ndërsa klorofilet janë përgjegjëse për nuancat e gjelbërta të vajit. Megjithëse klorofilet kanë efekt antioksidues në mungesë të dritës, në prani të saj ato veprojnë si agjentë pro-oksidues, duke shkaktuar prishjen më të shpejtë të vajit.

2.2.6 Sterolet

Në vajin e ullirit, sterole përbëjnë pjesën më të madhe të fraksionit të papësueshëm [12]. Vaji i ullirit përmban katër klasa kryesore të steroleve: desmetilsterole, 4 α -metilsterole, 4,4-dimetilsterole (alkoole triterpenike) dhe dialkoole triterpenike. Desmetilsterolet janë më të bollshme, të pranishme në përqindje 100–200 mg/100 g vaj, ku β -sitosteroli përbën 75–90% të kësaj fraksioni. Sterole të tjera të rëndësishme përfshijnë Δ 5-avenasterol (5–36%) dhe kampesterol (~3%). Në sasi të vogla ose gjurmë, gjenden edhe sterole të tjera si kolesteroli, stigmasteroli dhe 7-avenasteroli. Rezistenca e vajit të ullirit ndaj oksidimit dhe polimerizimit gjatë pjekjes së thellë atribuohet pjesërisht vlerës së tij të ulët të jodit dhe pranisë së Δ 5-avenasterolit, i cili ngadalëson degradimin oksidativ.

4 α -Metilsterolet janë ndërmjetës në biosintezën e steroleve dhe gjenden në sasi më të vogla (20–70 mg/100 g vaj). Ato janë të vështira për t'u përcaktuar saktësisht për shkak të natyrës së tyre komplekse dhe pranisë si në formë të lirë ashtu edhe të esterifikuar. Përbërjet kryesore përfshijnë obtusifiol, cikloeukalenol, gramisterol dhe citrostadienol, së bashku me disa sterole të vegjël të identifikuar.

4,4-Dimetilsterolet (alkoole triterpenike) janë të pranishme në përqindje 100–150 mg/100 g vaj, me përqindje më të larta në vajin e mbetjeve të ullirit. Përbërjet kryesore përfshijnë β -

amin, butirospermol, cikloartenol dhe 24-metilencikloartanol. Ky fraksion është kompleks, me shumë përbërës të paidentifikuar ende. Dallime të rëndësishme në përbërje vërehen midis vajit të ullirit të virgjër dhe vajit të mbetjeve të ullirit, veçanërisht në përqindjet e 24-metilencikloartanolit dhe alkoolëve të tjerë triterpenikë.

Në përgjithësi, përbërja e steroleve në vajin e ullirit kontribuon në stabilitetin dhe rezistencën e tij ndaj degradimit, veçanërisht gjatë gatimit në temperatura të larta. Profili unik i steroleve, veçanërisht prania e 5-avenasterolit dhe alkoolëve triterpenikë, e dallon vajin e ullirit nga vajrat e tjera vegjetale.

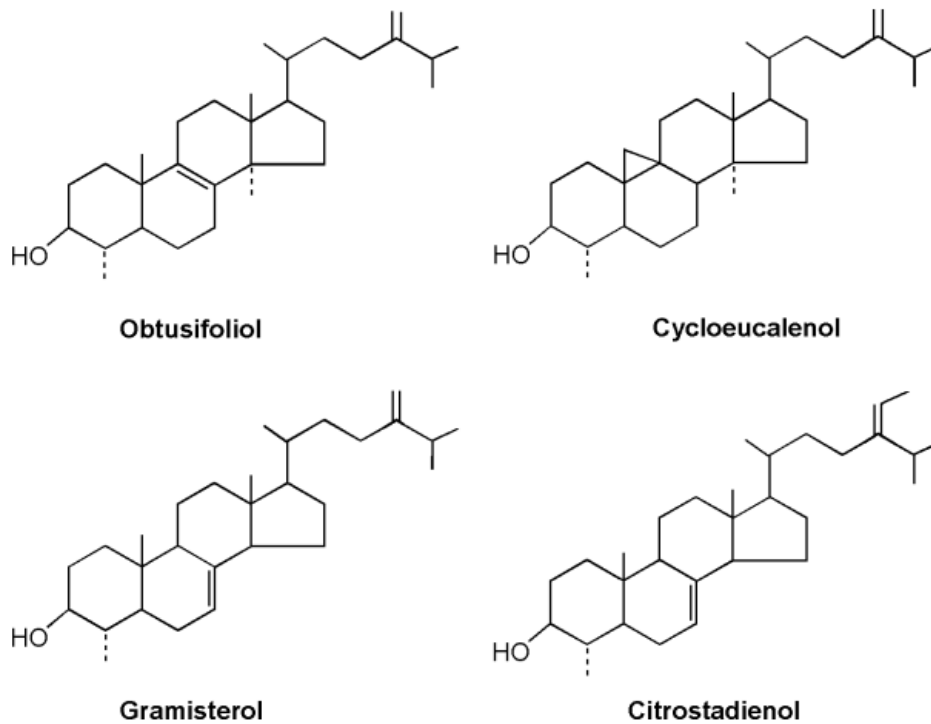


Figure 2.5. Strukturat e 4 α -metilsteroleve kryesore të pranishme në vajin e ullirit.

2.3 Ekstraktimi i vajit të ullirit

Ekstraktimi i vajit të ullirit është një proces thelbësor që ndikon drejtpërdrejt në cilësinë, pastërtinë dhe karakteristikat organoleptike të tij. Vaji i ullirit i virgjër merret ekskluzivisht përmes metodave mekanike ose fizike, duke garantuar që gjatë përpunimit të tij të mos përdoren tretës kimikë apo teknika rafinimi. Ky proces është projektuar për të ruajtur përbërësit natyrorë të vajit, veçanërisht polifenolet dhe antioksidantët, të cilët kontribuojnë në stabilitetin dhe vlerat e tij ushqyese.

Procesi i ekstraktimit fillon me korrjen dhe ruajtjen e ullinjve, ku cilësia e vajit varet nga freskia, pjekuria dhe trajtimi i tyre përpara përpunimit. Pas korrjes, ullinjtë shtypen për të formuar një pastë, duke përdorur mullinj tradicionalë me gur ose shtypëse moderne metalike, si ato me çekiç, rul apo disk. Pas shtypjes, pasta e ullirit i nënshtrohet malaksimit, një proces ku ajo përzihet butësisht për të nxitur bashkimin e pikave të vajit, duke rritur kështu efikasitetin e ekstraktimit [13].

Ndarja e vajit nga pasta realizohet përmes metodave të ndryshme, si shtypja mekanike, centrifugimi apo filtrimi selektiv. Pas ekstraktimit, vaji filtrohet për të hequr grimcat e ngurta dhe ruhet në kushte të kontrolluara, me qëllim parandalimin e oksidimit dhe degradimit të tij.

2.3.1 Ekstraktimi i vajit të ullirit nga ullinjtë

Ekstraktimi i vajit të ullirit është një proces thelbësor që ndikon drejtpërdrejt në cilësinë, pastërtinë dhe karakteristikat organoleptike të tij. Vaji i ullirit i virgjër përfitohet ekskluzivisht përmes metodave mekanike ose fizike, duke siguruar që gjatë përpunimit të tij të mos përdoren tretës kimikë apo metoda rafinimi. Ky proces synon të ruajë përbërësit natyrorë të vajit, veçanërisht polifenolet dhe antioksidantët, të cilët luajnë një rol kyç në stabilitetin dhe vetitë e tij ushqyese.

Procesi i përgjithshëm i ekstraktimit nis me korrjen dhe ruajtjen e ullinjve. Cilësia e vajit varet ndjeshëm nga freskia, pjekuria dhe trajtimi i ullinjve përpara përpunimit. Pas korrjes, ullinjtë shtypen për të formuar një pastë, duke përdorur mullinj tradicionalë me gur apo shtypëse moderne metalike, si shtypëse me çekiç, rul ose disk. Pas shtypjes, pasta e përftuar i nënshtrohet malaksimit, një proces i cili përfshin përzierjen e saj të butë, duke mundësuar bashkimin e pikave të vajit dhe përmirësimin e efikasitetit të ekstraktimit.

Ndarja e vajit nga pasta kryhet përmes metodave të ndryshme, si shtypja mekanike, centrifugimi apo filtrimi selektiv. Pas ekstraktimit, vaji filtrohet për të eliminuar grimcat e

ngurta dhe ruhet në kushte të kontrolluara, me qëllim parandalimin e oksidimit dhe degradimit të tij.

2.3.2 Metodat e ekstraktimit të vajit të ullirit

Ekstraktimi me presion është një nga teknikat më të hershme për përftimin e vajit të ullirit, e cila bazohet në shtypjen mekanike për të ndarë vajin nga masa e përpunuar e ullinjve. Në këtë metodë, pasta vendoset midis shtresave të fibrave dhe i nënshtrohet një presioni të lartë, i cili çliron një fazë të lëngshme të përbërë nga vaj dhe ujë. Mbetja e ngurtë, e njohur si pomace, mund të përpunohet më tej për të nxjerrë sasi të mbetura të vajit. Mbetja e ullirit është një prodhim kryesor i përpunimit të vajit të ullirit [15]. Megjithëse kjo metodë mund të prodhojë vaj me cilësi të lartë kur ullinjtë janë të freskët dhe filtrat pastrohen në mënyrë të rregullt, ajo është më pak efektive në krahasim me teknikat bashkëkohore të ekstraktimit. Për më tepër, kërkon më shumë punë dhe ka një rrezik më të lartë kontaminimi nëse filtrat nuk pastrohen siç duhet midis serive të prodhimit.

Centrifugimi përfaqëson një teknikë më moderne dhe efektive, e cila ka zëvendësuar në masë të madhe metodën tradicionale të presionit. Në një sistem centrifugimi me tre faza, pasta e ullirit përzihet me një sasi të vogël uji dhe më pas përpunohet në një centrifugë horizontale, e cila ndan përbërësit në tre shtresa: vaj, ujë dhe mbetje të ngurta. Megjithëse kjo metodë është më e shpejtë dhe më e efektive se shtypja mekanike, ajo kërkon shtimin e ujit, çka mund të çojë në humbjen e polifenoleve dhe antioksidantëve natyrorë. Për më tepër, prodhimi i sasive të mëdha të ujërave të ndotura përbën një sfidë mjedisore [15].

Një alternativë më miqësore ndaj mjedisit është sistemi me dekantues me dy faza, i cili eliminon nevojën për ujë shtesë, duke reduktuar ndjeshëm prodhimin e ujërave të ndotura. Kjo metodë përfshin ndarjen e drejtpërdrejtë të vajit nga një përzierje e ujit dhe lëvozhgave të ullirit, duke ruajtur një përmbajtje më të lartë të antioksidantëve dhe duke përmirësuar stabilitetin e vajit. Megjithatë, pomace e përfutur nga kjo metodë përmban një nivel të lartë lagështie, çka e bën transportin dhe përpunimin e saj më të ndërlikuar dhe më të kushtueshëm.

Një tjetër metodë ekstraktimi është perkolimi (filtrimi selektiv), e cila bazohet në ndryshimet e tensionit sipërfaqësor midis vajit dhe ujit për të realizuar ndarjen e tyre. Kjo teknikë përfshin përdorimin e një pllake çeliku, e cila vendoset mbi pastën e ullirit, duke bërë që vaji të ngjitet në të, për t'u ndarë më pas përmes një procesi centrifugimi të vazhdueshëm. Megjithëse kjo metodë mund të prodhojë vaj me pastërti të lartë dhe kërkon përpunim

minimal, ajo nuk është e përdorur gjerësisht për shkak të efikasitetit të saj të kufizuar në krahasim me centrifugimin.

2.3.3 Klasifikimi i vajit të ullirit

Përshkrimet dhe përkufizimet e mëposhtme janë të përfshira në Rregulloren e BE-së 356/1992, bazuar në Marrëveshjen Ndërkombëtare të Vajit të Ullirit dhe Ullinjve të Tryezës nga viti 1986, e adoptuar nga vendet prodhuese të vajit të ullirit.

- Vaji i Ullirit të Virgjër: Vaji i përftuar nga fruti i ullirit (*Olea europaea*) vetëm me metoda mekanike ose fizike, në kushte (veçanërisht termike) që nuk shkaktojnë ndryshime në vaj dhe që nuk ka qenë objekt i trajtimit tjetër përveç larjes, dekantimit, centrifugimit dhe filtrimit. Cilësia e vajit të ullirit të virgjër varet nga faktorë të ndryshëm si lloji i ullirit, kultivimi i pemës së ullirit dhe operacionet e korrjes, ruajtjes dhe përpunimit të ullirit [16].
- Vaji Ekstra i Virgjër i Ullirit: Vaji ekstra i virgjër i ullirit (EVOO) përftohet direkt nga ullinjte, lëng i pastër ulliri. Ai konsiderohet vaji me cilësinë më të lartë dhe, në përgjithësi, karakterizohet për të pasur një aciditet të ulët, deri në 0.8%, dhe një notë sensoriale më të lartë se 6.5 pikë, duke pasur kështu aromë dhe shije të përsosur [17].
- Vaji i Virgjër i Ullirit i Mirë: Ka shije dhe erë absolutisht të përsosur dhe aciditet maksimal, në terma të acidit oleik, prej 2 g/100 g.
- Vaji Gjysëm i Mirë i Virgjër i Ullirit (ose i Zakonshëm): Ka shije dhe erë të këndshme dhe aciditet maksimal, në terma të acidit oleik, prej 3.3 g/100 g, me një tolerancë prej 10%.
- Vaji i Virgjër i Ullirit i Papërshtatshëm për Konsum: Ky vaj, i quajtur *lampante*, është i destinuar për rafinim ose qëllime teknike. Ka shije dhe/ose erë të pakëndshme dhe aciditet më të lartë se 3.3 g/100 g.
- Vaji i Ullirit i Rafinuar: Përftohet nga vaji i virgjër i ullirit përmes proceseve rafinimi që nuk ndryshojnë strukturën fillestare të triglicerideve. Ka aciditet maksimal prej 0.5 g/100 g.
- Vaji i Ullirit: Përbëhet nga një përzierje e vajit të virgjër të ullirit (përveç *lampante*) dhe vajit të rafinuar të ullirit. Ka aciditet maksimal prej 1.5 g/100 g.

- Vaji i Papërpunuar i Mbetjeve të Ullirit: Përftohet nga trajtimi i mbetjeve të ullirit me tretës, duke përjashtuar vajrat e përfutuara nga proceset e ri-esterifikimit dhe përzierjet me vajra të tjerë.
- Vaji i Rafinuar i Mbetjeve të Ullirit: Përftohet nga vaji i papërpunuar i mbetjeve të ullirit përmes rafinimit, pa ndryshuar strukturën fillestare të triglicerideve. Ka aciditet maksimal prej 0.5 g/100 g.

Vaji i Mbetjeve të Ullirit: Përbëhet nga një përzierje e vajit të rafinuar të mbetjeve të ullirit dhe vajit të virgjër të ullirit (përveç *lampante*). Ka aciditet maksimal prej 1.5 g/100 g.



Figure 2.6. Vaji i ullirit

2.4 Vaji i lulediellit

Vaji i lulediellit është një nga vajrat bimore më të përdorura në industrinë ushqimore, i vlerësuar për shijen e tij të lehtë, pikën e lartë të tymit dhe përfitimet ushqyese. Ai përbëhet kryesisht nga trigliceridet, me një profil të acideve yndyrore që ndryshon sipas kultivarit, duke përfshirë varietete me përmbajtje të lartë të acidit linoleik, oleik dhe mid-oleik. I pasur me antioksidantë natyralë si vitamina E dhe sterole, vaji i lulediellit është një zgjedhje e preferuar për gatim, skuqje dhe prodhimin e ushqimeve të përpunuara. Në teknologjinë ushqimore, proceset e rafinimit—të tilla si degomimi, zbardhimi dhe deodorimi—përmirësojnë qëndrueshmërinë dhe cilësinë e tij, duke e bërë të përshtatshëm për aplikime të ndryshme, si prodhimi i margarinës, emulsioneve dhe ushqimeve të thata. Nga një perspektivë kimike, hulumtimet e vazhdueshme fokusohen në përmirësimin e stabilitetit oksidativ, modifikimin e përbërjes së acideve yndyrore dhe zhvillimin e teknikave të qëndrueshme të përpunimit për të përmbushur kërkesat e industrisë dhe konsumatorëve.



Figure 2.7. Vaji i lulediellit

2.4.1 Llojet e lulediellit

Luledielli (*Helianthus annuus*) klasifikohet si aken, një lloj i veçantë fruti i pandarë me një bazë të mprehtë dhe një majë të rrumbullakët. Fruti ka një gjatësi prej afërsisht 10–15 mm dhe një prerje tërthore katërkëndëshe. Pericarp (lëvozhga) përbëhet nga qeliza të zgjatura dhe me pigment, ndërsa nën të gjenden disa shtresa qelizash sklerenkime me mure të gërmuara dhe fibra me strukturë të ngjashme. Nën këto shtresa ndodhet mbështjellësi i farës (testa). Lëvozhga përbën zakonisht 20–25% të peshës totale të farës, ndërsa përbërja ushqyese e farave të lulediellit ndryshon sipas varietetit, me:

- Përmbajtje të vajit: 44–51%
- Përmbajtje të proteinave: 17–19%
- Lëvozhga: 20–22%
- Mbetjet e fibrave: 15–20%
- Përmbajtje të hirit: 0.4%

2.4.2 Varietetet e vajit të lulediellit

Përbërja e vajit të lulediellit ndryshon sipas kultivarit:

- Vaji Tradicional i Lulediellit – Ka përmbajtje të lartë të acidit linoleik (65–70%), duke e bërë të përshtatshëm për gatimin e zakonshëm.
- Vaji i Lulediellit me Përmbajtje të Lartë të Acidit Oleik – Përmban mbi 80% acid oleik dhe vetëm 5–9% acid linoleik, duke ofruar stabilitet më të lartë oksidativ.
- Vaji i Lulediellit me Përmbajtje Mesatare të Acidit Oleik – Përmban 55–75% acid oleik dhe 15–35% acid linoleik, duke balancuar stabilitetin dhe acidet yndyrore esenciale.

Figure 2.1. Varietetet e vajit të lulediellit

Lloji i Vajit të Lulediellit	Përmbajtja e Acidit Linoleik (%)	Përmbajtja e Acidit Oleik (%)	Stabiliteti Oksidativ
Tradicional	65-70%	20-30%	E ulet
Me përmbajtje të lartë oleike	5-9%	>80%	E larte
Me përmbajtje mesatare oleike	15-33%	55-75%	Mesatare

2.4.3 Përpunimi i farave të lulediellit

Procesi i përpunimit të farave të lulediellit është thelbësor për të marrë vaj të papërpunuar me cilësi të lartë. Duhet të ruhet niveli i duhur i lagështisë (10% për ruajtje afatshkurtër, 8% për afatgjatë) për të parandaluar mykun dhe aktivitetin enzimatik që dëmton cilësinë e vajit.

Procesi i përpunimit përfshin disa hapa kryesorë:

1. Pastrimi dhe heqja e lëvozhgave – Farat pastrohen për të hequr mbeturinat dhe më pas hiqen lëvozhgat për të ndarë bërthamën, duke përmirësuar përmbajtjen e proteinave.
2. Thërrmimi dhe ngrohja – Bërthamat thyhen, shtypen në flake dhe ngrohen për të lehtësuar nxjerrjen e vajit.
3. Nxjerrja e vajit – Flaket e gatuar kalojnë nëpër një ekspeler ose ekspandues, ku nxirret shumica e vajit. Vaji i mbetur nxirret përmes tretësit n-heksan.
4. Filtrimi dhe ruajtja – Vaji i nxjerrë filtrohet, ftohet dhe ruhet, ndërsa mbetjet kalojnë në një proces dezolventizimi përpara se të ruhen për ushqim për kafshët.

2.4.4 Rafinimi i vajit të lulediellit

Vaji i papërpunuar i lulediellit i nënshtrohet proceseve të rafinimit, zbardhimit, dimërimit (heqjes së dyllit) dhe deodorizimit për t'u bërë i përshtatshëm për konsum ushqimor. Ky proces eliminon papastërtitë makro (të matshme në përqindje) dhe papastërtitë mikro (të pranishme në nivele ppm ose ppb), të cilat ndikojnë në stabilitetin dhe cilësinë e vajit.

Rafinimi mund të kryhet me proces të pjesshëm ose të vazhdueshëm, megjithëse rafinimi i pjesshëm është tashmë i rrallë në vendet e zhvilluara. Vaji i papërpunuar ruhet zakonisht në rezervuarë të mëdhenj, shpesh me spirale ngrohjeje opsionale. Mungesa e përzierjes mekanike mund të shkaktojë sedimentimin e dyllit, fosfolipideve dhe lagështisë, duke rritur humbjet gjatë rafinimit. Për këtë arsye, ruajtja dhe trajtimi i duhur janë thelbësorë për të ruajtur cilësinë e vajit.

2.5 Njohuri te pergjithshme per FT-IR

Spektrometri i parë IR u zhvillua në vitin 1835 dhe shpejt u bë një mjet i çmuar për karakterizimin kimik. Ky dizajn i hershëm përdori një metodë shpërndarjeje për të ndarë

dritën IR në frekuencat e saj përbërëse (gjerësitë e valëve), me secilën frekuencë që detektohej njëpasnjërisht. Spektroskopia infra të kuqe ka treguar vazhdimisht se është një teknikë e fuqishme për identifikimin e materialeve organike.

Spektroskopia infra të kuqe (IR) është një nga metodat më të përdorura spektroskopike në laboratorët analitikë për analiza kualitative dhe sasiore. Ajo masin ndërveprimin e rrezatimit IR me një mostër për të siguruar identifikimin kimik. Tre zonat kryesore të studiuara nga IR janë afër-IR 14000-4000 cm^{-1} , IR i mesëm 4000-400 cm^{-1} dhe larg- IR 400-10 cm^{-1} [18].

Për të kryer një analizë FTIR, një mostër e përgatitur vendoset në një spektrometër FTIR, ku ajo ekspozohet ndaj rrezatimit IR. Pasi rrezatimi kalon përmes mostrës, rrezatimi i transmetuar detektohet dhe konvertohet në një spektër që shfaq intensitetin si funksion të frekuencës. Ky spektër përmban informacione të detajuara mbi vibracionet molekulare dhe lidhjet kimike të substancës që po hetohet.

Aplikimi i spektroskopisë FTIR përfshin fusha të shumta shkencore dhe industriale, duke përfshirë kiminë, biologjinë, mjekësinë, inxhinierinë dhe më shumë. Në laboratorët analitikë, FTIR përdoret shpesh për të identifikuar substanca të panjohura, për të vlerësuar cilësinë e produkteve kimike dhe për të monitoruar reaksionet kimike. Frekuencat e absorbuara të rrezatimit IR janë unike për secilën përbërje kimike, duke ofruar informacione të sakta mbi përbërjen dhe strukturën molekulare të tyre.

Në industrinë e prodhimit, spektroskopia FTIR përdoret për kontrollin e cilësisë, verifikimin e autencitetit dhe për të zbuluar variacione në proceset e prodhimit. Versatiliteti dhe saktësia e saj e bëjnë atë një mjet thelbësor për sigurimin e integritetit të produktit dhe optimizimin e proceseve industriale.

2.6 Spektri FT-IR ne vajin ushqimor

Spektri FT-IR është një mjet i vlefshëm për analizimin e përbërjes dhe cilësisë së vajit ushqimor. Kjo metodë mundëson identifikimin e komponentëve të ndryshëm të vajit duke u bazuar në zonat karakteristike të absorbimit të rrezatimit infra të kuq. Përmes kësaj analize, mund të vlerësohet përbërja kimike e vajit, duke përfshirë praniën e yndyrnave, acideve yndyrore dhe përbërjeve të tjera. Gjithashtu, spektri FT-IR ndihmon në vlerësimin e ndikimit të proceseve oksiduese në cilësinë e vajit.

Spektroskopia FT-IR (Fourier Transform Infrared) ofron informacion të detajuar mbi përbërjen kimike të vajrave ushqimorë. Gjatë analizës, mostra ekspozohet ndaj rrezatimit infra të kuq, i cili shkakton dridhje karakteristike në molekulat e substancave përbërëse. Spektri që rezulton shfaq kulme absorbimi të cilat përputhen me dridhjet specifike të lidhjeve kimike, duke mundësuar identifikimin e përbërësve të pranishëm në mostër.

Në rastin e vajrave ushqimorë, spektri FT-IR zbulon pika karakteristike të absorbimit të lidhjeve funksionale që përbëjnë strukturën kimike të vajit. Disa nga frekuencat më të zakonshme të identifikuar në spektroskopinë FT-IR për lidhje kimike të rëndësishme përfshijnë:

- Vibrimet shtrirëse C-H të karbonit të ngopur, të cilat shfaqen në intervalin $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, ndërsa për karbonin e pangopur ato ndodhen mbi 3000 cm^{-1} .
- Vibrimet shtrirëse të grupit karbonil (C=O), të cilat vërehen rreth 1700 cm^{-1} .
- Pozicioni dhe intensiteti i këtyre kulmeve mund të japin informacion të vlefshëm për llojet e acideve yndyrore të pranishme në vaj, si dhe për çdo produkt të mundshëm oksidimi apo degradimi.

Për marrjen e spektrit FT-IR, zakonisht përdoret një film i hollë i mostrës së vajit, i përgatitur me ndihmën e një matrice të përshtatshme. Mostra vendoset në ndarjen e spektrometrit FT-IR dhe ekspozohet ndaj rrezatimit infra të kuq, i cili kalon përmes saj për të prodhuar spektrin e absorbimit.

Disa nga frekuencat karakteristike të identifikuar në spektrin FT-IR për lidhjet kimike më të zakonshme janë:

- Pika karakteristike për lidhjen =C-H (cis) rreth 3006 cm^{-1} , që tregon shkallën e pangopjes së yndyrnave.
- Lidhja -HC=CH- (trans), e cila shfaqet rreth 968 cm^{-1} .
- Vibrimet e zingjirit të karbonit (afërsisht 723 cm^{-1}) lidhet me shkallën e oksidimit [19]

Figure 2.2. Vlerësimi i spektrave infra të kuqe të vajit të ullirit

Frekuenca (cm ⁻¹)	Përshkrimi
3470	Mbivibrimi i absorbimit të karbonilit të esterit të glicerinës (C=O) [34, 35]
3444	O-H stretching vibrimi hidroperkosideve [34]
3009	C-H stretching i vibrimit simetrik të lidhjeve të dyfishta cis (HC=CH) [36, 35]
2922 dhe 2853	Vibrimet asimetrike dhe simetrike të shtrirjes së lidhjeve C-H të grupit alifatik CH ₂ të boshtit të acidit yndyror [38]
2956 dhe 2871	Vibrimet simetrike dhe asimetrike të shtrirjes së lidhjeve C-H të grupit alifatik CH ₃ [36, 38]
1744	Vibrimi shtrirës i grupeve funksionale ester karbonil të triglicerideve (O-C=O) [36]
1711	Vibrimi shtrirës i grupit karbonil të acidit yndyror të lirë (C=O) [35, 38]
1654	C=C vibrimi i shtrirjes cis-olefins (cis RHC=CHR) [37, 36]
1463 dhe 1458	Vibrimet e përkuljes së C-H të CH ₂ dhe CH ₃ grupi alifatik [35]
1418	Vibrime lëkundëse të C-H lidhjeve të olefineve cis-disubstituara [36, 35]
1397	Vibrimet e përkuljes në plan të C-H lidhjeve të grupit cis-olefinik [37, 36, 35]
1378	Vibrime simetrike e përkuljes së lidhjeve C-H të grupit CH ₂ [36]
1237 dhe 1160	Vibrime dhe lëkundja e shtrirjes së grupit C-O ester CH ₂ [38]
1118 dhe 1099	Vibrimet e shtrirjes së grupit C-O ester
966	Dridhja e përkuljes jashtë planit të grupit trans-HC=CH- i olefineve disubstituara [38]
914	Vibrimet e përkuljes jashtë planit të grupit cis-HC=CH- [38]
722	Shkëputja e drejttimeve të lëkundjeve alifatike CH ₂ dhe vibrimet jashtë planit të olefineve cis-disubstituara [36, 35]

2.7 Monitorimi i vajrave me spektroskopine FT-IR

Monitorimi i vajrave ushqimorë me anë të spektroskopisë së transformimit Fourier (FT-IR) është një metodë e fuqishme për analizimin e përbërjes kimike dhe përcjelljen e ndryshimeve të cilësisë së tyre me kalimin e kohës.

Spektroskopia FT-IR përdoret si një mjet analitik efikas për: (a) të përcaktojë falsifikimin e vajit ekstra të virgjër të ullirit me vajra bimore me çmim më të ulët (vaj luledielli, vaj soje, vaj susami, vaj misri) dhe (b) për të monitoruar procesin e oksidimit të mostrave të vajit të misrit gjatë ngrohjes dhe/ose ekspozimit ndaj rrezatimit ultraviolet. [20]

Spektroskopia infra të kuqe me transformim Fourier është veçanërisht e dobishme për monitorimin e shiriteve të absorbimit që ndryshojnë gjatë procesit të oksidimit. Kjo metodë

mundëson identifikimin e komponimeve organike në bazë të modeleve të tyre karakteristike të vibrimit, të cilat shfaqen si kulme ose breza në spektrin infra të kuq në frekuenca specifike. Këto frekuenca mund të ndikohet nga grupet funksionale përreth, duke çuar në zhvendosje të mundshme të pozitës së absorbimit.

Spektrat e mesëm infra të kuq janë përdorur gjerësisht për karakterizimin e vajrave dhe yndyrnave ushqyese, pasi ato ndryshojnë në intensitet dhe frekuencë bazuar në natyrën dhe përbërjen specifike të mostrës.

Në kontekstin e monitorimit të vajrave, analiza FT-IR ofron informacion të vlefshëm mbi përbërjen kimike, duke ndihmuar në identifikimin e specieve të ndryshme kimike dhe ndjekjen e ndryshimeve të tyre me kalimin e kohës. Kjo metodë është veçanërisht e rëndësishme për të vlerësuar stabilitetin dhe degradimin e vajrave për shkak të proceseve oksiduese apo faktorëve të tjerë mjedisorë.

KAPITULLI III

3.METODOLOGJIA

3.1 Pjesa eksperimentale

Gjatë kryerjes së eksperimentit për të hulumtuar autenticitetin e vajit të ullirit, bazuar në Spektroskopine infra të kuqe e kombinuar me analizen PCA, janë përdorur një sërë pajisjesh dhe reagjentësh për të siguruar një proces eksperimental të plotë dhe të besueshëm.

Pjesa eksperimentale për këtë hulumtim është kryer në laboratorët e fakultetit të Teknologjisë Ushqimore.

Për përfundimin e punës eksperimentale, janë përdorur pajisje dhe materiale të specializuara për të siguruar një kryerje të saktë dhe të besueshme të eksperimentit të cilat janë si në vijim:

3.2 Aparaturat dhe paisjet

- Epruveta
- Pipeta
- FTIR Shimadzu IRAffinity-1
- ATR i tipit ZnSe
- FTIR-Spektrofotometër

3.3 Materialet dhe reagjentet e përdorur

- Vaj ulliri
- Vaj luledielli

- Aceton

3.4 Përgaditja e mostrës me FT-IR

Janë marrë 17 mostra për studim, ku shtatë prej tyre kanë qenë mostra të pastra të vajit, ndërsa dhjetë mostra të vajit të ullirit të paster të përzier me vaj luledielli.

Mostrat që janë marrë për analizë janë:

1. Bionativa
2. Lundra i pastër
3. Monini
4. Vaj Dhermiu
5. Vaj Berati
6. Vaj luledielli
7. Vaj lokal Shqiperie

3.4.1 Ecuria e punës eksperimentale

Puna eksperimentale është realizuar duke përdorur aparaturën FT-IR përmes së cilës është bërë inçizimi dhe analiza e spektrave të mostrave. Inçizimi i spektrave është bërë në regjionin 400-4000 cm^{-1} është zgjedhur të matet transmittanca. Rezolucioni i punës së instrumentit ka qenë 4 cm^{-1} dhe numri i skanimeve ka qenë 17.

Para vendosjes së mostrës në aparaturë është bërë skanimi i prapavijës me qëllim eliminimin e perbersve që mund të vijnë nga analiza e ajrit. Në fund të secilit skanim është bërë pastrimi i kristalit ATR me aceton dhe në fund janë tharë me palomë e ndjeshme.

Secila mostër është vendosur me rend një nga një në aparaturë, ku në ekran pas disa sekondave kemi fituar spektrat e absorbimit.

Të gjithë spektrat për secilën mostër janë ruajtur dhe më pas është bërë mbimbulimi i spektrave për të bërë krahasimin e tyre me ane të programit të veçantë për përpunim i spektrave OriginPro-10.1, ku janë paraqitur në figurat në vazhdim.



Figure 3.1. Spektrometer FT-IR

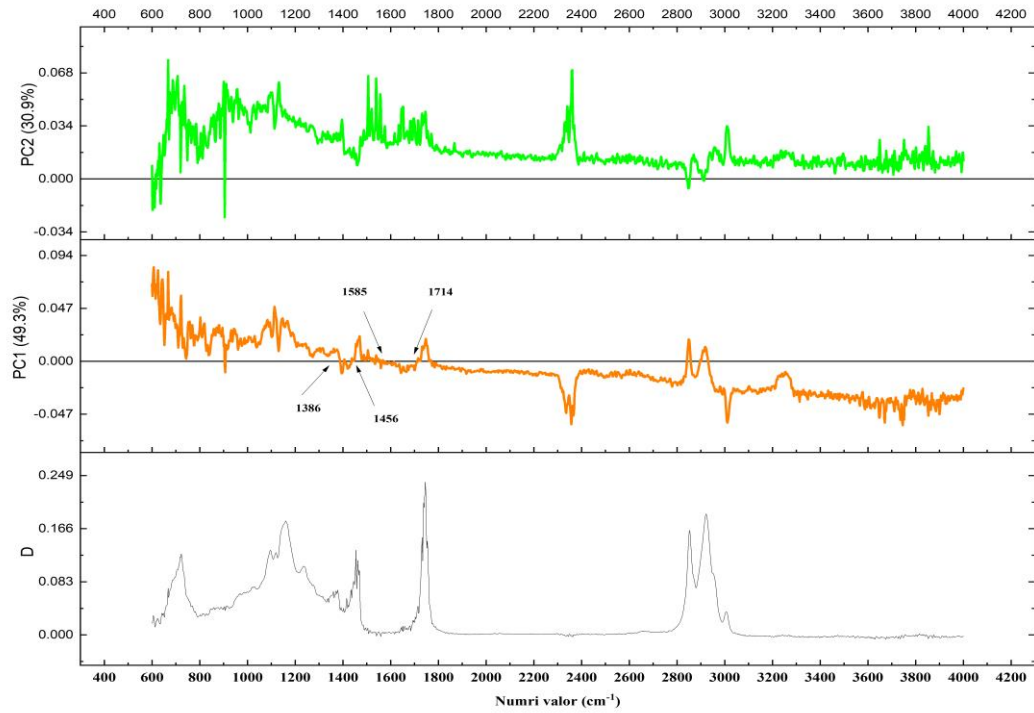


Figure 3.2. Analiza krahasuese e spektrave të vajrave

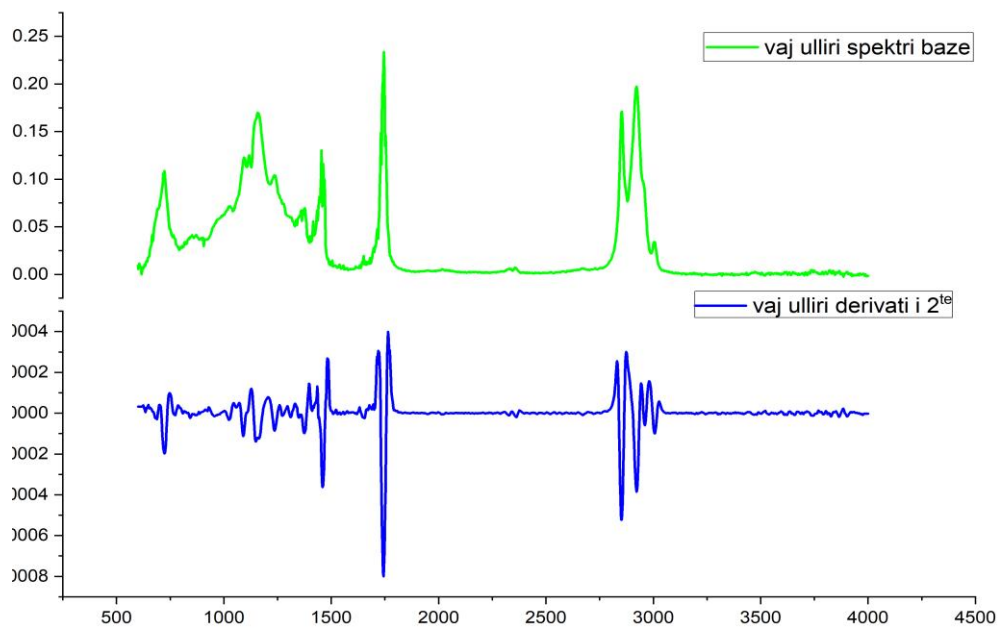


Figure 3.3. Spektri baze i derivatit të dytë të vajit të ullirit

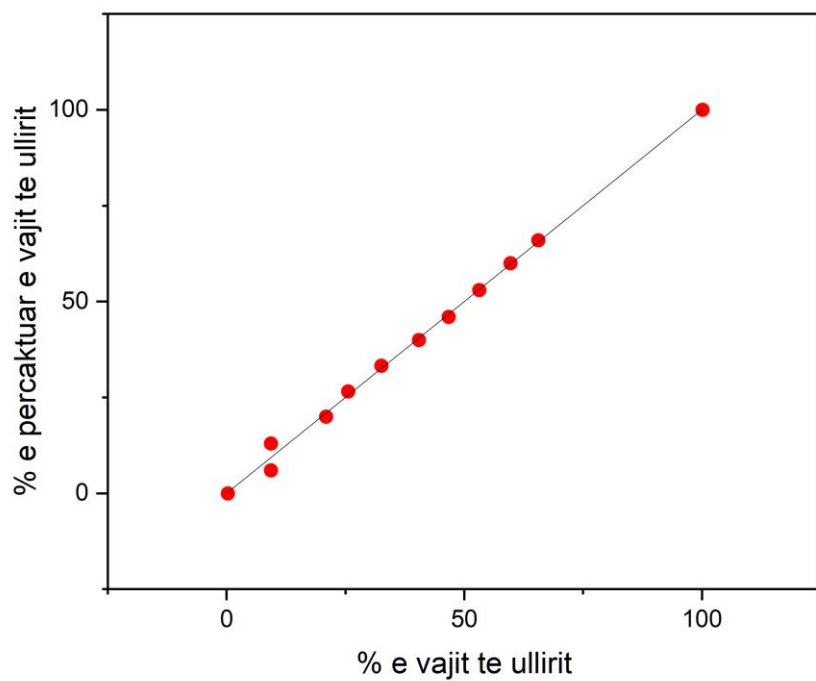


Figure 3.4. Lakore kalibrimi nga regjioni i plotë 400-4000 cm^{-1} i spektrave normal (PLS – 1)

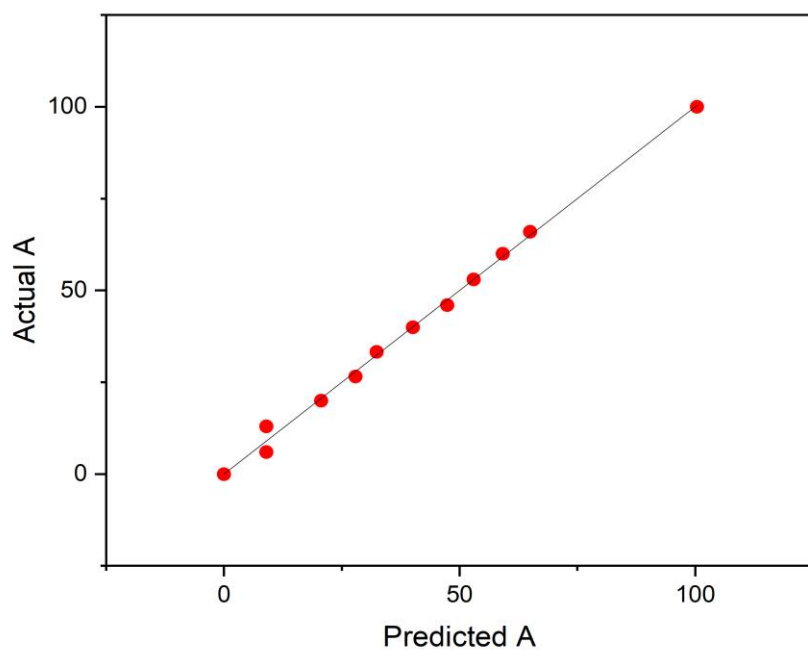


Figure 3.5. Lakore kalibrimi nga regjioni 1585-1714 cm^{-1} i spektrit normal (PLS – 2)

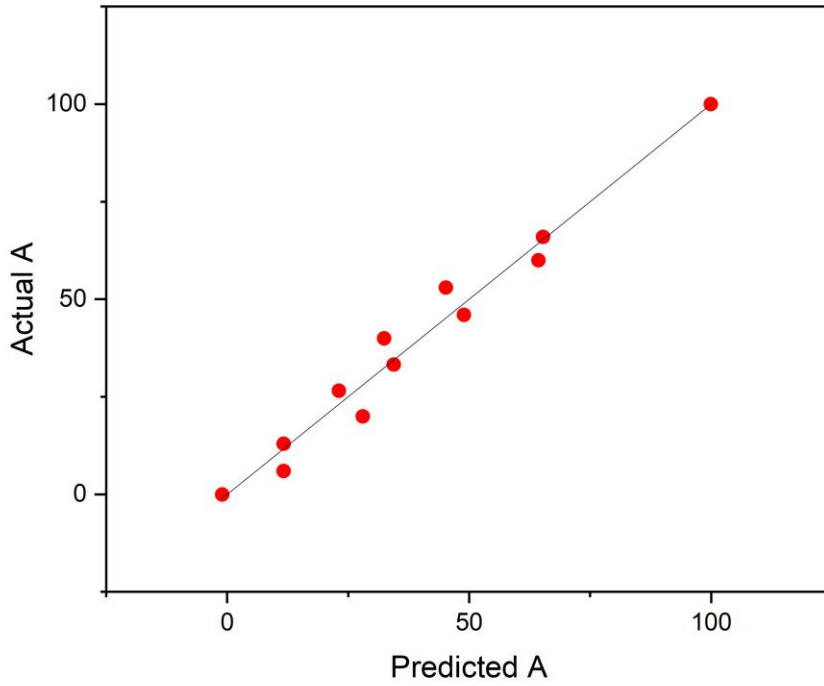


Figure 3.6. Lakore kalibrimi nga regjioni 1386-1456 cm-1 i spektrit normal (PSL – 3)

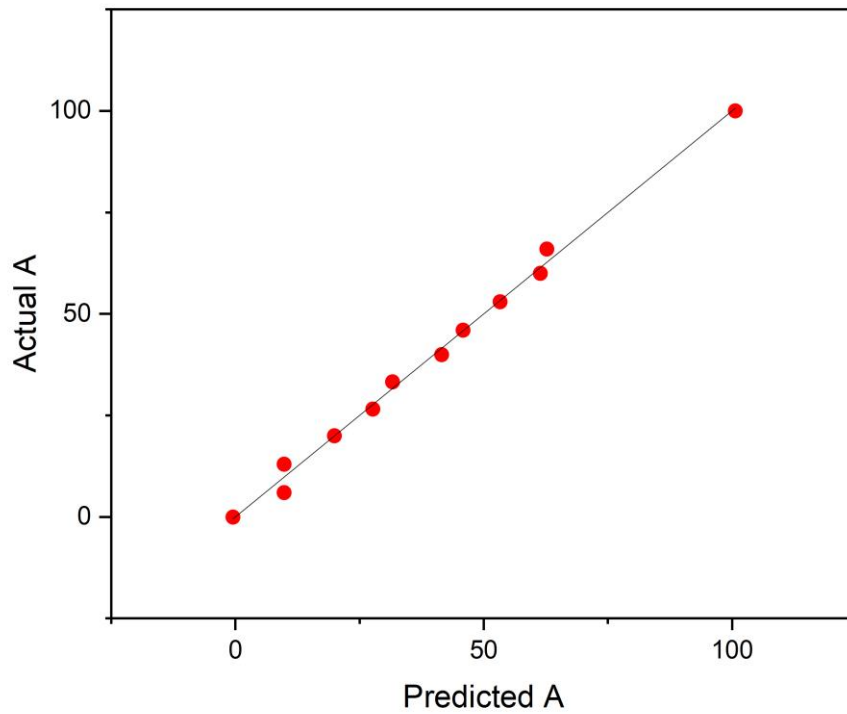


Figure 3.7. Lakore kalibrimi nga regjioni i plotë 400-4000 cm-1 i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 4)

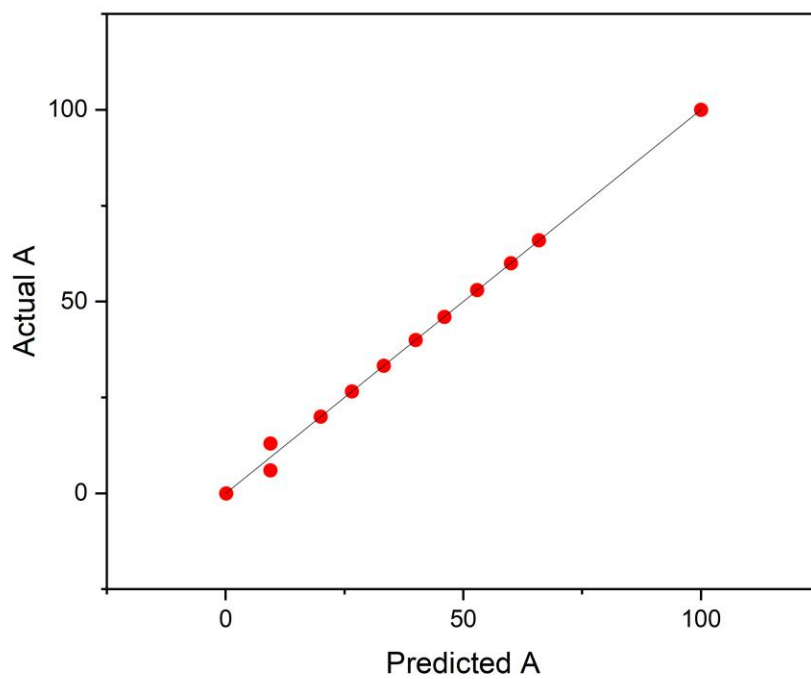


Figure 3.8. Lakore kalibrimi nga regjioni 1585-1714 cm⁻¹ i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 5)

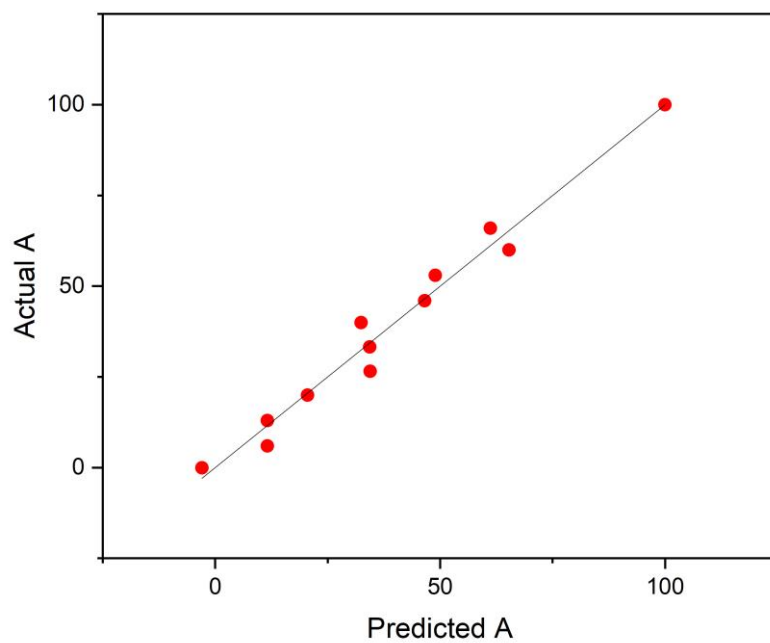


Figure 3.9 Lakore kalibrimi nga regjioni 1386-1456 cm⁻¹ i spektrit të derivatit të dytë (PLS – 6)

Table 3.1. Krahasimi i Vajrave në Eksperimentet PLS (PLS-1 deri PLS-6) për Mostrat (1 deri 7)

Llojet e vajrave të përdorur në ekspermiemnt	PLS-1	PLS-2	PLS-3	PLS-4	PLS-5	PLS-6
Mostra 1	63.69276	79	93.23	81.92622	52.82745	100.84
Mostra 2	56.9346	75.3	91	83.29256	74.91948	100.31
Mostra 3	100.13232	100.37	99.9	100.63808	100.04539	99.94
Mostra 4	25.2628	13.57	19.7	19.3923	6.44741	15.8
Mostra 5	61.1901	100.96	77.6	46.47413	70.95669	77.37
Mostra 6	0.29185	6.8	-1	-0.46654	0.13422	-2.93
Mostra 7	13.79152	11.55	6.53	4.67493	15.84574	-2.46

KAPITULLI IV

4.1 DISKUTIMI I REZULTATEVE

Në Figurën 3.2 është paraqitur analiza krahasuese e spektrave të vajrave me përqindje të ndryshme të vajit të ullirit, duke u raportuar ndaj spektrit referencë të vajit të ullirit të pastër. Mostrat janë përpunuar duke përdorur spektroskopinë me Analizën e Komponentëve Kryesorë (PCA), e cila mundëson identifikimin e ngjashmërive dhe diferencave midis spektrave. Për më tepër, kjo metodë siguron një analizë të detajuar të rajoneve spektrale ku ndryshimet janë më të dukshme. Në këtë studim, është përcaktuar se dy rajonet kryesore me variacione të qarta ndodhen në intervalet $1585\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$ dhe $1386\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$. Këto rajone do të përdoren në analizën e mëtejshme për identifikimin dhe përcaktimin sasior të përqindjes së vajit të ullirit, duke aplikuar metodën kalibruese multivariabile.

Gjatë procesit të analizës, mund të përdoren si spektrat bazë ashtu edhe spektrat e derivuar të rendit të parë, të dytë e më tej. Në këtë kontekst, në Figurën 3.2 paraqitet krahasimi midis spektrit bazë dhe spektrit të derivuar të rendit të dytë. Përdorimi i spektrit të derivuar synon eliminimin e pikave spektrale të panevojshme dhe përzgjedhjen e rajoneve me interes analitik, duke rritur saktësinë dhe besueshmërinë e interpretimit spektral.

Në figurën 3.4. është paraqitur lakorja kalibruese multivaribile PLSR, të gjeneruar me softuerin OriginPro version 10.1, për intervalin e plotë $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Lineariteti i lakores është i shkëlqyer, duke e bërë atë të përshtatshme për analizat e vajit.

Në figurën 3.5. është paraqitur lakorja kalibruese multivariable PLSR me softuerin OriginPro version 10.1. për intervalin spektroskopik $1585\text{-}1714\text{ cm}^{-1}$ të spektrave bazë. Lineariteti i lakores është i lartë dhe i qendrueshëm, duke e bërë atë të përshtatshme për analizën e vajit.

Ndersa ne figuren 3.6 është paraqitur lakorja kalibruese multivariable PSLR me softuerin OriginPro 10.1, për intervalin spektroskopik $1386-1456\text{ cm}^{-1}$. Lineariteti paraqet devijime të konsiderueshme, gjë që mund të kufizoj saktësinë e analizave.

Figura 3.7 paraqet lakoren e kalibrimit të gjeneruar nga regjioni i plotë $400-4000\text{ cm}^{-1}$ i spektrit të derivatit të dytë. Lineariteti i lartë tregon përputhshmëri të mirë të modelit kalibrues me të dhënat eksperimentale.

Figura 3.8 paraqet lakoren e kalibrimit për regjionin $1585-1714\text{ cm}^{-1}$ të spektrit të derivatit të dytë. Lineariteti i saj është i lartë dhe i qëndrueshëm, duke e bërë atë të përshtatshme për aplikime analitike të sakta.

Figura 3.9 paraqet lakoren e kalibrimit për regjionin $1386-1456\text{ cm}^{-1}$. Lineariteti i lakores për këtë regjion është i dobët, çka mund të ndikojë negativisht në besueshmërinë e rezultateve të analizës.

Sipas analizave të realizuara, regjioni $1585-1714\text{ cm}^{-1}$ është identifikuar si ai ku lineariteti është optimal në të gjitha kombinimet, përfshirë si spektrat bazë, ashtu edhe ato të derivuar.

KAPITULLI V

5. PËRFUNDIME

Bazuar në hulumtimet tona, kemi arritur në përfundimet e mëposhtme:

1. Përdorimi i kombinimit të teknikës FTIR-ATR dhe metodës PLSR për analizën e vajrave
 - Spektroskopia me transformim Fourier në infra të kuqe (FTIR) e kombinuar me reflektancën e atenuar totale (ATR) është një metodë analitike shumë e saktë për studimin e vajrave.
 - Kjo metodë mundëson identifikimin e ndryshimeve spektrale midis vajit të ullirit dhe vajit të lulediellit, duke lejuar klasifikimin e tyre të saktë.
 - Për më tepër, duke përdorur regresionin me kuadrate të pjesshme (PLSR), kjo metodë mund të përcaktojë saktësisht përqindjen e vajit të ullirit në përzierje me vajin e lulediellit.
 - PLSR është një teknikë statistikore që krijon një model matematikor bazuar në të dhënat spektrale, duke bërë të mundur parashikimin e përbërjes së vajit në kampionë të panjohur.
2. Përparësitë e metodës së përdorur
 - Metoda e FTIR-ATR është e thjeshtë dhe e shpejtë, sepse nuk kërkon përgatitje të veçantë të mostrave për analizë.
 - Ekologjike, pasi nuk përdor tretës kimikë të dëmshëm, duke reduktuar ndikimin në mjedis.

- Me kosto minimale, duke qenë se analizat realizohen me një pajisje të vetme dhe nuk kërkojnë reagentë shtesë apo procese komplekse laboratorike.
- E lehtë për t'u implementuar, sepse mund të përdoret edhe nga laboratorë me burime të kufizuara dhe nuk kërkon trajnim të avancuar për operatorët.

3. Rezultatet e analizave të mostrave të vajit

- Nga mostrat e testuara të vajit të importuar, është vërejtur se këto produkte tregojnë nivel të lartë pastërtie, domethënë nuk përmbajnë përzierje me vajra të tjerë.
- Në të gjitha rastet e testuara ku kishte prezencë të vajit të lulediellit, nuk është vërejtur asnjë sasi e vajit të ullirit. Kjo tregon se produktet e analizuara janë të sakta në deklarin e përbërjes së tyre dhe nuk ka pasur mashtrime ose shtesa të padëshiruara të vajrave të tjerë.

Këto përfundime tregojnë se kombinimi i metodave FTIR-ATR dhe PLSR është një alternativë shumë e besueshme dhe efiçiente për analizën e vajrave, me aplikim të gjerë në kontrollin e cilësisë dhe identifikimin e përzierjeve në industrinë ushqimore.

CONCLUSIONS

Based on our research, we have reached the following conclusions:

1. Use of the FTIR-ATR technique combined with the PLSR method for oil analysis
 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) combined with Attenuated Total Reflectance (ATR) is a highly accurate analytical method for studying oils.
 - This method enables the identification of spectral differences between olive oil and sunflower oil, allowing for their precise classification.
 - Furthermore, by using Partial Least Squares Regression (PLSR), this method can accurately determine the percentage of olive oil in a mixture with sunflower oil.
 - PLSR is a statistical technique that creates a mathematical model based on spectral data, making it possible to predict the oil composition in unknown samples.
2. Advantages of the applied method
 - The FTIR-ATR method is simple and fast, as it does not require special sample preparation for analysis.
 - Eco-friendly, since it does not use harmful chemical solvents, reducing environmental impact.
 - Low-cost, as the analyses are performed with a single device and do not require additional reagents or complex laboratory procedures.
 - Easy to implement, as it can be used by laboratories with limited resources and does not require advanced training for operators.
3. Results of oil sample analyses

- The tested samples of imported oil showed a high level of purity, meaning they do not contain mixtures with other oils.
- In all tested cases where sunflower oil was present, no traces of olive oil were detected. This indicates that the analyzed products accurately reflect their declared composition and that no adulteration or unwanted oil additions were found.

These findings demonstrate that the combination of FTIR-ATR and PLSR methods is a highly reliable and efficient alternative for oil analysis, with broad applications in quality control and the detection of oil mixtures in the food industry.

BIBLIOGRAFIJA

1. Kiritsakis, A., & Markakis, P. (1988). Olive oil: a review. *Advances in food Research*, 31, 453-482.
2. Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Stryer, L. (2015). *Biochemistry* (8th ed.). W.H. Freeman and Company.
3. Dutton H. J.; 1979, "Hydrogenation of fats and its significance". In: ERAKEN EA AND DUTTON HJ (Eds), Geometrical and positional isomers. Champaign, IL: American Oil Chemists Society.
4. Calder, P. C. (2015). Functional roles of fatty acids and their effects on human health. *Journal of parenteral and enteral nutrition*, 39, 18S-32S.
5. Scrimgeour, C. M., & Harwood, J. L. (2007). Fatty acid and lipid structure. In *The lipid handbook with CD-ROM* (pp. 15-50). CRC Press.
6. "Chemistry 2e" by Paul Flowers, Klaus Theopold, Richard Langley, William R. Robinson
7. Boskou, D., Blekas, G., & Tsimidou, M. (2006). Olive oil composition. In *Olive oil* (pp. 41-72). AOCS press.
8. Boskou, D. (2015). *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*. AOCS Press.
9. Boskou, D. (2015). *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*. AOCS Press.
10. Psomiadou, E., & Tsimidou, M. (1999). On the role of squalene in olive oil stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 4025-4032.
11. Špika, M. J., Kraljić, K., & Škevin, D. (2016). Tocopherols: Chemical structure, bioactivity, and variability in Croatian virgin olive oils. *Products from olive tree*, 317.

12. Kyçyk, O., Aguilera, M. P., Gaforio, J. J., Jiménez, A., & Beltrán, G. (2016). Sterol composition of virgin olive oil of forty-three olive cultivars from the World Collection Olive Germplasm Bank of Cordoba. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(12), 4143-4150.
13. De Bruno, A., Romeo, R., Piscopo, A., & Poiana, M. (2021). Antioxidant quantification in different portions obtained during olive oil extraction process in an olive oil press mill. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 101(3), 1119-1126.
14. Nunes, M. A., Costa, A. S., Bessada, S., Santos, J., Puga, H., Alves, R. C., ... & Oliveira, M. B. P. (2018). Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: A study regarding its lipid-and water-soluble components. *Science of the total environment*, 644, 229-236.
15. Ramírez-Tortosa, M. C., Granados, S., & Quiles, J. L. (2006). Chemical composition, types and characteristics of olive oil. In *Olive oil and health* (pp. 45-62). Wallingford UK: CABI.
16. Di Giovacchino, L., Sestili, S., & Di Vincenzo, D. (2002). Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 587-601.
17. Jimenez-Lopez, C., Carpena, M., Lourenço-Lopes, C., Gallardo-Gomez, M., Lorenzo, J. M., Barba, F. J., ... & Simal-Gandara, J. (2020). Bioactive compounds and quality of extra virgin olive oil. *Foods*, 9(8), 1014.
18. H. -U. Gremlich, "Infrared and Raman Spectroscopy," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2000
19. Lai YW, Kemsley EK and Wilson RH, Quantitative analysis of potential adulterants of extra virgin olive oil using infrared spectroscopy. *Food Chem* 53:95±98 (1995).
20. Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., & Tegou, E. (2006). Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica chimica acta*, 573, 459-465.