IDENTIFIKIMI I FALSIFIKIMIT TË VAJIT TË ULLIRIT NË PËRZIERJE TERCIARE ME SPEKTROSKOPINË IK

TEMA PËR GRADËN BACHELOR I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE TEKNOLOGJI USHQIMORE

NGA

ARDIAN ADEMI

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

MITROVICË

TETOR, 2026

DETECTION OF OLIVE OIL ADULTERATION IN TERTIARY MIXTURE USING INFRARED SPECTROSCOPY

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

BY

ARDIAN ADEMI

UNIVERSITY “ISA BOLETINI” MITROVICË
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTAMENT OF TECHNOLOGY

MITROVICË

OCTOBER, 2026

IDENTIFIKIMI I FALSIFIKIMIT TË VAJIT TË ULLIRIT NË PËRZIERJE TERCIARE ME SPEKTROSKOPINË IK

TEMA E PREZANTUAR

NGA

ARDIAN ADEMI

NË

DEPARTAMENTIN E TEKNOLOGJISË

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

TETOR 2026

UNIVERSITETI “ISA BOLETINI” MITROVICË
FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE
DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

Aprovuar prej komisionit

_____ Kryetar

Sadija Kadriu Prof.dr

_____ Mentor

Fatos Rexhepi Prof.dr

_____ Anëtar

Arbër Hyseni Prof.ass.dr

Data e aprovimit:_____

DETECTION OF OLIVE OIL ADULTERATION IN TERTIARY MIXTURE USING INFRARED SPECTROSCOPY

A THESIS PRESENTED

BY

ARDIAN ADEMI

IN

DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

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

OCTOBER 2026

UNIVERISTY “ISA BOLETINI” MITROVICË
FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

Approved by Commission:

_____ Chairman of Commission

Sadija Kadriu Prof.dr

_____ Mentor

Fatos Rexhepi Prof.dr

_____ Member

Arbër Hyseni Prof.ass.dr

Date of approval:_____

DEDIKIM

Këtë punim diplome ia dedikoj familjes sime, për dashurinë, mbështetjen dhe besimin e pakushtëzuar që më kanë dhënë gjatë gjithë rrugëtimit tim akademik. Një falënderim i veçantë shkon për prindërit e mi, të cilët me sakrificën, durimin dhe përkrahjen e tyre më kanë motivuar të mos dorëzohem përballë vështirësive dhe të vazhdoj gjithmonë përpara. Kjo arritje është edhe e tyre, sepse pas çdo suksesi tim qëndron mbështetja dhe përkushtimi i tyre.

FALËNDERIM

Përfundimi i këtij punimi të diplomës shënon një nga momentet më të rëndësishme në rrugëtimin tim akademik. Ky sukses nuk do të ishte i mundur pa mbështetjen, përkrahjen dhe motivimin e njerëzve që më qëndruan pranë gjatë gjithë kësaj periudhe. Së pari, shpreh mirënjohjen time të thellë ndaj familjes sime, për dashurinë, përkrahjen, durimin dhe besimin e pakushtëzuar që më kanë dhënë gjatë gjithë rrugëtimit tim. Falënderoj nga zemra prindërit e mi, të cilët me sakrificat, këshillat dhe mbështetjen e tyre kanë qenë burimi im më i madh i motivimit dhe forcës për tëarritur deri në këtë ditë. Një falënderim i veçantë shkon për profesorin/mentorin tim Prof. dr.Fatos Rexhepi për udhëzimet, këshillat dhe ndihmën e ofruar gjatë realizimit të këtij punimi. Mirënjohje shpreh edhe për të gjithë profesorët dhe stafin akademik që kontribuan në formimin tim profesional dhe akademik. Në fund, falënderoj të gjithë miqtë, kolegët dhe personat e tjerë që më kanë mbështetur dhe inkurajuar gjatë këtij rrugëtimi. Secili prej jush ka pasur një rol të veçantë në arritjen e këtij suksesi.

ABSTRAKTI I PUNIMIT

Identifikimi i falsifikimit të vajit të ullirit në përzierje terciare me spektroskopinë ik

Nga

Ardian Ademi

Bachelor i Shkencës në Inxhinieri dhe Teknologji Ushqimore

Fakulteti i Teknologjisë Ushqimore, Mitrovicë, 2026

Prof. Dr. Fatos Rexhepi, Mentor

Ky punim ka për qëllim identifikimin dhe vlerësimin e falsifikimit të vajit të ullirit në përzierje terciare me vajra vegjetalë, duke përdorur spektroskopinë infra të kuqe me transformim Fourier (FTIR) të kombinuar me metoda kemometrike. Falsifikimi i vajit të ullirit përbën një problem të rëndësishëm në kontrollin e autenticitetit dhe cilësisë së produkteve ushqimore, veçanërisht për shkak të ngjashmërisë së përbërjes kimike të vajrave bimore. Në këtë studim janë analizuar spektrat FTIR të mostrave të vajit të ullirit, vajit të luledielit, vajit të misrit dhe përzierjeve të tyre, me qëllim identifikimin e ndryshimeve karakteristike në profilin spektral.Spektrat janë regjistruar në regjionin 4000–400 cm^{-1} dhe janë përpunuar përmes mbivendosjes dhe analizës statistikore. Për interpretimin dhe diferencimin e mostrave është përdorur analiza e komponentëve kryesorë (PCA), ndërsa për përcaktimin sasior të përbërësit të vajit të ullirit në përzierje është aplikuar regresioni i pjesshëm i katrorëve më të vegjël (PLSR). Rezultatet treguan se, megjithëse vajrat paraqesin ngjashmëri të konsiderueshme në spektrat FTIR për shkak të pranisë së përbashkët të triglicerideve, dallime të caktuara spektrale mundësojnë diferencimin e mostrave të pastra nga përzierjet. Regjioni 1000–1500 cm^{-1}, i konsideruar si një zonë e rëndësishme e "gjurmës së gishtërinjve", rezultoi i përshtatshëm për ndërtimin e modelit PLSR, duke arritur një linearitet të lartë me R^2 = 0.999. Në tabelën e mostrave të testuara, krahasimi ndërmjet përqindjeve reale dhe atyre të detektuara paraqiti një koeficient R^2= 0.977. Piku karakteristikë në rreth 1744 cm^{-1} që lidhet me vibrimin e grupit karbonil C=O të estereve të triglicerideve, si dhe brezat e tjerë karakteristikë të lidhjeve C–H dhe C=C, kontribuuan në interpretimin e profilit kimik të vajrave. Rezultatet e analizës tregojnë se kombinimi i FTIR me PCA dhe PLSR mund të përdoret si një qasje e shpejtë, praktike dhe jo-shkatërruese për dallimin e mostrave të vajit të ullirit nga përzierjet e vajrave vegjetalë dhe për vlerësimin e përbërjes së tyre.

ABSTRACT OF THE THESIS

Identification of Olive Oil Adulteration in Ternary Mixtures Using Infrared Spectroscopy

By

Ardian Ademi

Bachelor of Science in Food Engineering and Technology

Faculty of Food Technology, Mitrovicë, 2026

Prof. Dr. Fatos Rexhepi, Mentor

This thesis aims to identify and evaluate olive oil adulteration in ternary mixtures with vegetable oils using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy combined with chemometric methods. Olive oil adulteration represents an important issue in the control of the authenticity and quality of food products, particularly due to the similarity in the chemical composition of vegetable oils. In this study, FTIR spectra of olive oil, sunflower oil, corn oil, and their mixtures were analyzed in order to identify characteristic differences in their spectral profiles. The spectra were recorded in the range of 4000–400 cm^{-1} and processed through spectral overlay and statistical analysis. Principal Component Analysis (PCA) was used for the interpretation and differentiation of the samples, while Partial Least Squares Regression (PLSR) was applied for the quantitative determination of the olive oil component in the mixtures. The results showed that, although the oils exhibit considerable similarities in their FTIR spectra due to the common presence of triglycerides, certain spectral differences enable the differentiation of pure samples from mixtures. The 1000–1500 cm^{-1} region, considered an important "fingerprint" region, was found to be suitable for the development of the PLSR model, achieving a high degree of linearity with $R^2 = 0.999$. In the table of the tested samples, the comparison between the actual and detected percentages yielded a coefficient of $R^2 = 0.977$. The characteristic band at approximately 1744 cm^{-1}, associated with the vibration of the carbonyl C=O group of triglyceride esters, as well as other characteristic bands related to C–H and C=C bonds, contributed to the interpretation of the chemical profile of the oils. The results of the analysis indicate that the combination of FTIR with PCA and PLSR can be used as a rapid, practical, and non-destructive approach for differentiating olive oil samples from mixtures of vegetable oils and for evaluating their composition.

PËRMBAJTJA

DEDIKIM iii
FALËNDERIM iv
ABSTRAKTI I PUNIMIT v
ABSTRACT OF THE THESIS vi
LISTA E TABELAVE ix
LISTA E FIGURAVE..... x
KAPITULLI I..... 1
1. HYRJE 1
KAPITULLI II 3
2. NJOHURI TE PERGJITHSHME PER KIMINE E VAJIT TE ULLIRIT 3
2.1. Përbërja kimike e vajit të ullirit 4
2.1.2. Komponimet fenolike 6
2.1.3. Njohuri të përgjithshme për kiminë e vajit të luledielit.....7
2.2. Falsifikimi I vajit të ullirit 8
2.2.1. Llojet e falsifikimit të vajit të ullirit 9
2.2.2. Përzierja me vajra të ullirit me cilësi më të ulët 9
2.2.3. Falsifikimi me vajra të farave 10
2.3. Etiketimi mashtrues 10
2.3.1. Përdorimi I vajrave të mbeturinave ose të prishur 10
2.3.2. Rëndësia e kontrollit të autencitetit 11
2.3.3. Metodat kimike dhe fiziko-kimike…..…….11
2.4. Spektroskopia infra e kuqe me transformim fourier (FTIR) ……...11
2.4.1. Spektroskopia e rezonancës magnetike bërthamore (NMR)…….12
2.4.2. Metodat kromatografike ……...12
2.4.3. Analiza e falsifikimit të vajit të ullirit……..……..13
2.5. Interpretimi I rezultateve spektrale ……..……15

2.5.1. Roli I kemometrisë në detektimin e falsifikimit ……17
2.5.2. Analiza e vajit të falsifikuar me metodat ftir dhe kemometrike…..……...17
2.5.3. Rëndësia praktike e këtij hulumtimi ……..19
KAPITULLI III 21
3. METODOLOGJIA 21
3.1. Puna eksperimentaleale 21
3.2. Aparaturat dhe pajisjet e përdorur 21
3.3. Materialet dhe regjentët e përdorur …….21
3.4. Përgaditja e mostrave për analizë (FTIR) …….. 17
3.5. Ecuria e punës eksperimentale 22
KAPITULLI IV 27
4. DISKUTIMI I REZULTATEVE 27
KAPITULLI V 32
5. PËRFUNDIMET..... 32
CONCLUSIONS..... 34
REFERENCAT 36

LISTA E TABELAVE

Tabela 2.1: Karakteristikat vibracionale të lidhjeve kimike të vajit.....16
Tabela 3.1: Krahesimi i perqindjes së fituar dhe asaj të detektuar.....25

LISTA E FIGURAVE

Figura 2.1: Struktura kimike e një trigliceridi I përfituar nga gliceroli me 3 acide yndyrore.....4
Figura 2.2: Struktura kimike e një monogliceridi, digliceridi, trigliceridi.....5
Figura 3.1: Spektrat bazë të vajit të ullirit dhe përzierjes binare të vajit të luledielit dhe misrit……23
Figura 3.2: PCA I mostrave të pastërta dhe të përziera të vajrave bazuar në regjionin e plotë spektral……....24
Figura 3.3: PLSR kalibrimi multivariabil në regjionin 1000-1500 cm^{-1} me linearitet R^2=0.999.....24
Figura 3.4:Krahasimi I përqindjes së fituar dhe asaj të detektuar në mostra të testuara.....26

KAPITULLI I

1.HYRJE

Vaji i ullirit bën pjesë në vajrat bimorë që përbëjnë një nga grupet më të rëndësishme të lipideve, me origjinë natyrore dhe kanë rol të veqantë në ushqimin e njeriut. Emri lipid vjen nga fjala greke lipos që do të thotë yndyrë, termi lipid përfshin ne përgjithësi substancat natyrore [1].

Lipidet janë komponime organike që, së bashku me proteina dhe me sheqerna e përbëjnë pjesën kryesore të materies organike të botës së gjallë, Pra lipidet gjenden ne bimë, në shtazë dhe në mikroorganizma.

Në lipide bëjnë pjesë yndyrnat rezervë me prejardhje bimore dhe shtazore dhe yndyrnat strukturore (kompleksi i yndyrnave me proteina-lipoproteinat), të cilat janë përbërëse të rëndësishme të protoplazmës dhe të membranës qelizore.

Në lipide është e koncentruar sasia më e madhe e energjisë potenciale kimike. Lipidet i sintetizojnë organizmat bimorë dhe shtazorë, yndyra është shumë e pasur me karbon dhe me hidrogjen në krahasim me subtancat tjera primare ushqyese, 1g yndyrë ka më tepër material djegës se në 1g proteina ose sheqerna.

Nga ana e metabolizmit yndyra gjatë oksidimit jep dyfish më tepër ujë në krahasim me substancat e tjera ushqyese, për arsye se përmban sasi të madhe të hidrogjenit.

Lipidet janë përbërës të rëndësishëm të ushqimit jo vetëm për shkak të vlerës së tyre energjetike, por edhe për shkak të vitaminave të tretshme në yndyra dhe për shkak se sigurohen acidet yndyrore esenciale, të cilat gjenden në yndyrnat e ushqimit natyror.

Nga aspekti kimik lipidet janë grup i madh heterogjen i komponimeve organike, me strukturë dhe me veti të ndryshme. Karaketeristikë e vetme e përbashkët e lipideve është se ato nuk treten në ujë, por tretën në tretës organik si në: eter, kloroform, Tetraklorur

karboni dhe benzen, (ato pra mund të ekstraktohën nga organizmat bimorë apo shtazorë me anë të këtyre tretësve).

Tretëshmëria e lipideve ne tretës organik jo të tretshëm në ujë i dallon nga proteinat dhe karbohidratet te cilat janë të tretshme në ujë. Lipidet përfshijnë një numër të gjërë të komponimeve të ndryshme, duke përfshirë: acidet yndyrore, yndyrërat, fosfolipidet, glikolipidet, dyllërat, terpenet dhe steroidet [2].

Lipidet janë komponime shumë të rëndësishme të cilat kanë funksione të rëndësishme biologjike, si depozitorë kimik të energjisë, komponente strukturale të membranave qelizore dhe si shtresë mbrojtëse në disa organizma. Roli biokimik i lipideve është i shumëfishtë, është vërtetuar se 1g yndyrë me oksidim deri në CO_2 dhe H_2O jep 9.3 cal, lipidet janë tretës të mirë për vitamina liposolubile, (A, D, E, K), gjatë oksidimit të tyre përveq energjisë sigurohet edhe një sasi e konsiderueshme e ujit metabolik. Vaji i ullirit ka benefite shëndetësore që lidhet me komponentë që nxisin shëndetin, polifenolet, tokoferolet, karotenoidet duke përfshirë parandalimin e hipertensionit, obezitetit, diabetit të tipit 2, sëmundjeve kardiovaskulare, kancerit qrregullimeve inflamatore etj.

KAPITULLI II

2. NJOHURI TË PËRGJITHSHME PËR KIMINË E VAJIT TË ULLIRIT

Vaji i ullirit është një produkt ushqimor shumë i gjithanshëm i përfituar nga pema e ullirit (olea europaea L.), është i njohur për profilin e pasur ushqyes dhe karakteristikat e veqanta shqisore, vaji i ullirit me cilësi të lartë nxirret nga ullinjët e freskët dhe plotësisht të pjekur. Përberja e tij me acide yndyrore paraqet një ekuilibër të favorshëm ndërmjet yndyrnave të ngopura, mono të pangopura, dhe poli të pangopura.

Ndryshe nga shumica e vajrave të tjerë bimorë, vaji i ullirit mund të konsumohet në formën e tij të papërpunuar, duke ruajtur vitaminat dhe përbërjet fenolike të vlefshme, të cilat kontribuojnë në rëndësinë e tij ushqyese. Sasia dhe cilësia e vajit të ullirit ndikohen në masë të madhe nga varieteti i ullirit. vajrat e virgjër të ullirit prodhohen përmes metodave mekanike ose metodave të tjera fizike, pa përdorimin e nxehtësisë që do të ndryshonte përbërjen kimike të vajit. Ullinjët dhe vaji i tyre i nënshtrohen vetëm proceseve të larjes, dekantimit, centrifugimit dhe filtrimit [3].

Vaji ekstra i virgjër i ullirit konsiderohet si kategoria me cilësinë më të lartë ndër vajrat e ullirit.

Ai karakterizohet nga aciditet i lirë jo më shumë se 0.8 g për 100 g vaj, përbërja e tij është e pasur me polifenole, si hidroksitirozoli, të cilat kontribuojnë në aktivitetin e tij të fuqishëm antioksidues dhe në profilin karakteristik të shijes.

Vaji i virgjër i ullirit përfitohet përmes nxjerrjes mekanike ai i nënshtrohet vlerësimeve kimike dhe organoleptike për të përcaktuar cilësinë e tij, prania dhe përqendrimi i përbërjeve të avullueshme, si aldehidet, ketonet dhe alkoolet përdoren për vlerësimin e karakteristikave shqisore dhe për dallimin e vajit të virgjër nga vajrat me cilësi më të lartë ose më të ulët.

2.1. Përbërja kimike e vajit të ullirit

Vaji i ullirit përbëhet kryesisht nga triacilglicerole (trigliceride) dhe, në sasi më të vogla nga acide yndyrore të lira dhe rreth 0.5-1.5% përbërës jo-gliceridik. Vaji i virgjër i ullirit përbëhet kryesisht nga trigliceride, rreth 98-99% të peshës së përgjithshme të vajit, dhe përmban sasi të vogla të acideve yndyrore të lira, si dhe më shumë se 230 përbërje kimike, duke përfshirë alkoolet alifatike dhe triterpenike, sterolet, hidrokarburet, përbërjet përbërjet e avullueshme dhe antioksidantët [4].

Trigliceridet përbëjnë komponentin kryesor të vajit të ullirit, përmbajtja e tyre në vajin e ullirit është rreth 95-98%. Gliceroli është një triol, pra një alkool që përmban tri grupe funksionale hidroksile. Një acid yndyror është një zingjir i gjatë karboni, zakonisht me 12-24 atome karboni, i cili përmban një grup karboksilik. Secila prej tri molekulave të acideve yndyrore reagon me një nga grupet hidroksile të glicerolit përmes një procesi të quajtur esterifikim. Si rezultat formohet një molekulë e madhe triestere, e quajtur triglicerid.

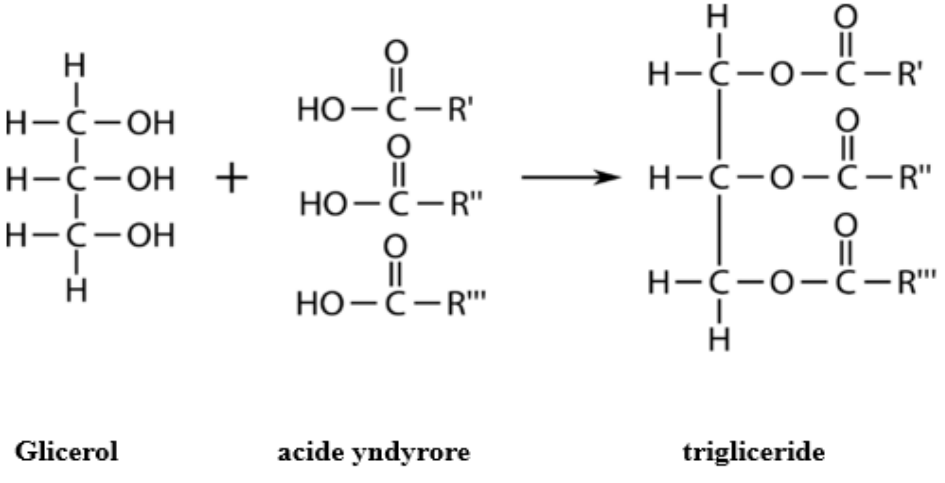


Figura 2.1: Struktura kimike e një trigliceridi i përfituar nga gliceroli me 3 acide yndyrore [30].

Kur acidet yndyrore janë të esterifikuara, vaji i ullirit konsiderohet me cilësi të mirë. Një molekulë triacilgliceroli mund të humbasë një acid yndyror dhe të shndërrohet në diacilglicerol (diglicerid). Nëse humbet edhe një acid tjetër yndyror, shndërrohet në monoacilglicerol (monoglicerid). Acidi yndyror që shkëputet quhet acid yndyror i lirë (FFA). Prania e tij e ulë cilësinë e vajit të ullirit, sepse rrit aciditetin.

Esterifikimi jo i plotë ose reaksionet e ndryshme mund të shkaktojnë praninë e digliceridеve dhe monogliceridеve.

Në vajin ekstra të virgjër të ullirit, përqendrimi i digliceridеve zakonisht varion nga 1 deri në 2.8% ndërsa përqendrimi i monogliceridеve është më i ulët se 0.25%. Ky vaj përbëhet nga acide yndyrore te ngopura acidi laurik (C12:0), miristik (C14:0), acidi palmitik (C16:0), acidi stearik (C18:0) dhe acide yndyrore të pangopura acidi palmitoleik (C16:1), acidi heptadecenoik (C17:1), acidi oleik (C18:1), acidi linoleik (C18:2), acidi linolenik (C18:3).

Digliceridet janë përbërës minor të vajit të ullirit dhe përbëjnë rreth 1-2% të përmbajtjes së tij. Ato përbëhen nga gliceroli i lidhur me dy acide yndyrore dhe mund të jenë 1,2-digliceride ose 1,3 -digliceride, në varësi të pozicionit të acideve yndyrore. Raporti ndërmjet 1,2 dhe 1,3 i digliceridеve mund të përdoret si tregues i freskisë së vajit. Vaji i ullirit ekstra i virgjër i freskët ka më shumë 1,2- digliceride, ndërsa me kalimin e kohës dhe degradimin e vajit rritet përqindja e 1,3- digliceride. Analiza e digliceridеve ndihmon në përcaktimin e vjetërsisë, ruajtjes jo të përshtatshme ose alduterimit të vajit. Monogliceridet formohen kur një triglicerid humb një tjetër acid yndyror pas formimit të digliceridit, në vajin ekstra të virgjër të ullirit përqendrimi i monogliceridеve është më i ulët se 0.25%.

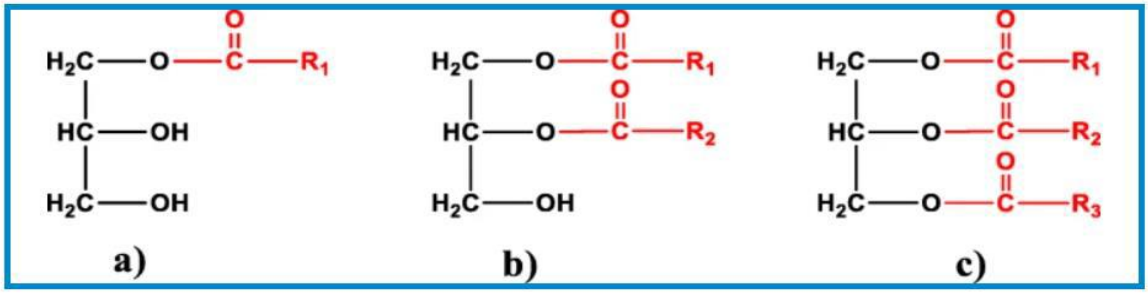


Figura: 2.2: Struktura kimike e një monogliceridi, digliceridi, trigliceridi [31].

2.1.2. Komponimet fenolike

Komponimet fenolike janë ndër përbërësit më bioaktivë të vajit të ullirit. Ato përfshijnë hidroksitirozolin, tirozolin, derivatet e secoiridoideve si dhe flavonoide dhe lignane. Këto komponime njihen për vetitë e tyre antioksiduese, anti-inflamatore dhe mbrojtëse për sistemin kardiovaskular. Në vajin e ullirit, komponimet fenolike ndikojnë në hidhësinë, pikantësinë, qëndrueshmërinë ndaj oksidimit dhe cilësinë shqisore të vajit. Përqendrimi i tyre ndikohet nga varieteti i ullirit, pjekuria e frutit, mënyra e përpunimit dhe kushtet e ruajtjes.

Ngjyra e vajit të ullirit vjen nga prania e pigmenteve natyrore që i përkasin grupit të karotenoideve, klorofileve dhe derivateve të tyre. Pigmentet janë përgjegjëse për ngjyrën karakteristike të vajit të ullirit dhe përbërja e tyre kimike ndryshon gjatë ciklit jetësor të vajit. Këto pigmente, prodhohen vetëm nga bimët dhe konsumohen nga njerëzit përmes ushqimit, ndahen në dy kategori karotenoide dhe derivate të klorofilit. Vaji i ullirit përmban një shumëllojshmëri karotenoidesh, si β-karoteni, luteina, violoksantina, neoksantina dhe ksantofile në sasi më të vogla. Gjithashtu përmban derivate të klorofilit, duke përfshirë klorofilin A dhe B, feofitinat A dhe B dhe derivate të ndryshme në sasi më të vogla. Karotenoidet e vajit të ullirit dhe ksantofilët janë antioksidantë natyrorë dhe kanë veti të dobishme për shëndetin e njeriut. Luteina mbron retinën e syrit nga dëmtimet oksiduese, ndërsa β-karoteni mund të kontribuojë në uljen e rrezikut të sëmundjeve të zemrës.

Klorofilet janë përgjegjëse për ngjyrën e gjelbër në të verdhë të vajit të ullirit. Ato përdoren gjithashtu si tregues për vlerësimin e cilësisë dhe vjetërsisë së vajit. Përqendrimet e ulëta të feofitinave dhe pirofeofitinës tregojnë se vaji është i freskët dhe i ruajtur mirë, ndërsa përqendrimet e larta të këtyre komponimeve tregojnë se vaji është i vjetër ose është ruajtur në kushte të papërshtatshme [5-7].

Tokoferolet janë komponime me veti antioksiduese dhe i përkasin grupit të tetë substancave që njihen së bashku si familja e vitaminës E. Nga këto substanca, vetëm katër gjenden në vajin e ullirit, më i pranishmi është α-tokoferoli, i cili përbën 90% të përmbajtjes së përgjithshme të tokoferoleve. Përqendrimi i tij është mbi 100 mg/kg dhe mund të arrijë deri në 300 mg/kg. Përmbajtja e tokoferoleve në vajin e ullirit ndikohet nga shkalla e pjekurisë së frutit dhe metoda e nxjerrjes së vajit, hidrogjenizimi dhe rafinimi këto procese mund ta zvoglojnë ndjeshëm përqendrimin e tyre. Nivelet e pigmenteve tokoferoleve dhe

skualenit mund të ndryshojnë ndjeshëm në varësi të origjinës gjeografike, varietetit të ullirit, praktikave të kultivimit, shkallës së pjekurisë së frutit gjatë vjeljes.

Alkoolet dhe sterolet janë të pranishme në vajin e ullirit në formë të lirë ose si estere. Llojet kryesore që gjenden janë alkoolet yndyrore dhe alkoolet diterpenoide. Në fraksionin e paqëndrueshëm të vajit të ullirit gjenden alkoolë dhe alkenolë, alkoolet kryesore yndyrore në vajin e ullirit përfshijnë eikozanolin, tetrakozanolin, heksakozanolin dhe oktakozanolin. Klasifikimi i vajrave të ullirit në kategori të ndryshme bëhet duke përcaktuar përmbajtjen e alkooleve yndyrore të esterifikuara me acide yndyrore.

2.1.3. Njohuri të përgjithshme për kiminë e vajit të luledielit

Vaji i luledielit është një nga vajrat bimorë më të përhapur dhe më të përdorur globalisht, si në industrinë ushqimore, ashtu edhe në atë farmaceutike, kozmetike dhe energjetike. Ai përfitohet nga farat e bimës *Helianthus annuus* dhe përbëhet kryesisht nga lipide neutrale të llojit trigliceride. Kjo strukturë e pasur dhe natyrore e bën vajin e luledielit një sistem shumëfunksional në aspektin kimik, fizik dhe biologjik [8].

Komponentët kryesorë të vajit të luledielit janë acidet yndyrore, të cilat janë të lidhura në formën e triglicerideve. Acidet yndyrore që gjenden në përbërje në pjesën më të madhe janë të pangopura, veqanërisht acidi linoleik (C18:2) dhe acidi oleik (C18:1). Përmbajtja e acidit linoleik mund të variojë midis 55% dhe 75%, varësisht nga lloji i kultivarit dhe kushtet klimatike. Përveq tij, acidi oleik mund të jetë i pranishëm në përqindje më të ulët në vajrat konvencionale, por ka varietet të vajit të luledielit me përmbajtje të lartë të acidit oleik më shumë se 80%, të cilat janë selektuar posaqërisht për qëndrueshmëri më të mirë ndaj oksidimit.

Acidet yndyrore të ngopura janë të pranishëm në sasi më të vogla dhe përfshijnë acidin palmitik (C16:0) dhe acidin stearik (C18:0). Këta përbërës ndihmojnë në përcaktimin e pikës së ngrirjes dhe viskozitetit të vajit.

Struktura kimike e triglicerideve, e përbërë nga një molekulë glicerol e esterifikuar me tri acide yndyrore, është përgjegjëse për vetitë themelore të vajit.

2.2. Falsifikimi i vajit të ullirit

Vaji i ullirit ekstra i virgjër (EVOO) shpesh quhet “ari i lëngshëm” për shkak të aromës, shijes dhe përfitimeve shëndetsore. Për konsumatorin identifikimi i një përzierje të tillë vetëm ne bazë të pamjes, ngjyrës ose shijes mund të jetë i vështirë. Për këtë arsye nevojiten metoda analitike të specializuara për kontrollin e autencitetit. Një nga metodat moderne që përdoret për falsifikimin e vajit të ullirit është spektroskopia ik me transformim fourier (FTIR) dhe metoda kemometrike.

Ndër vajrat që mund të përdoren që mund të përdoren për falsifikim janë vaji i rafinuar i ullirit dhe vaji i bërsisë së ullirit (pomace oil). Vaji i bërsisë nxirret nga mbetjet e tulit dhe bërthamave pas nxjerrjes së parë të vajit dhe dukshëm është më i lirë. Për shkak se këto vajra kanë origjinë të ngjashme me vajin e ullirit, zbulimi i përzierjes mund të jetë më i vështirë.

Përzierja e vajrave me cilësi më të ulët mund të zvoglojë vlerën ushqyese dhe të dëmtojë karakteristikat organoleptike, si shijen, aromën dhe ngjyren e vajit. Një nga metodat moderne që përdoret për identifikimin e falsifikimit të vajit të ullirit është spektroskopia infra e kuqe me transformim fourier (ftir). Kjo metodë bazohet në ndërveprimin e rrezatimit infra të kuq me molekulat e mostrës. Lidhjet kimike pësojnë vibrime dhe këto vibrime paraqiten në formë të spektrit infra të kuq. Falsifikimi i vajit të ullirit është një nga çështjet e rëndësishme që lidhen me autenticitetin dhe kontrollin e cilësisë së këtij produkti me vlerë të lartë ekonomike. Një nga format e falsifikimit është përzierja e vajit të ullirit me vajra të tjerë ushqimorë, veçanërisht me vajra me kosto më të ulët. Për shkak të ngjashmërisë në përbërjen kimike të vajrave, zbulimi i përzierjeve mund të jetë i vështirë me vëzhgim të drejtpërdrejtë. Për këtë arsye, teknikat spektroskopike, veçanërisht spektroskopia FTIR, janë studiuar si metoda të shpejta, jo-shkatërruese dhe me përgatitje minimale të mostrës për kontrollin e autenticitetit të vajit të ullirit. Spektri FTIR përmban informacion mbi strukturën dhe konformacionin e përbërësve lipidikë dhe mund të evidentojë ndryshime që lidhen me gjatësinë e zinxhirëve, shkallën e pangopjes, lidhjet esterike dhe konfigurimin cis/trans të lidhjeve dyfishe [9-11].

Vaji ekstra i virgjër i ullirit (EVOO) është një produkt ushqimor me vlerë të lartë ushqyese, ekonomike dhe tregtare. Cilësia e lartë, karakteristikat e veçanta shqisore dhe çmimi relativisht i lartë i tij e bëjnë vajin e ullirit një nga produktet ushqimore që mund të jetë objekt i falsifikimit. Falsifikimi kryhet kryesisht për përfitime ekonomike, duke zëvendësuar ose përzier vajin e ullirit me vajra më të lirë dhe me cilësi më të ulët.

Falsifikimi i vajit të ullirit nënkupton ndryshimin e qëllimshëm të përbërjes, cilësisë ose origjinës së produktit, si dhe paraqitjen e tij me një deklarim të pasaktë në etiketë. Për konsumatorin, identifikimi i falsifikimit vetëm nëpërmjet pamjes, ngjyrës, aromës ose shijes mund të jetë i vështirë. Për këtë arsye, kontrolli i autenticitetit kërkon përdorimin e metodave analitike të përshtatshme.

Falsifikimi mund të ndikojë në cilësinë ushqyese dhe në karakteristikat organoleptike të vajit, si aroma, shija dhe ngjyra. Për më tepër, paraqitja e një produkti të falsifikuar si vaj ekstra i virgjër i ullirit cenon besimin e konsumatorit dhe integritetin e tregut.

2.2.1. Llojet e falsifikimit të vajit të ullirit

Format kryesore të falsifikimit të vajit të ullirit përfshijnë:

- përzierjen me vajra të ullirit me cilësi më të ulët.
- shtimin e vajrave të farave.
- etiketimin mashtrues.
- përdorimin e vajrave të mbeturinave ose vajrave të prishur [12].

2.2.2. Përzierja me vajra të ullirit me cilësi më të ulët

Një nga format e falsifikimit është përzierja e vajit ekstra të virgjër të ullirit me vajra të ullirit me cilësi më të ulët, si vaji i rafinuar i ullirit dhe vaji i bërsisë së ullirit (pomace oil). Këto vajra kanë origjinë të ngjashme me vajin e ullirit dhe për këtë arsye falsifikimi me to mund të jetë më i vështirë për t'u identifikuar. Vaji i bërsisë përfitohet nga mbetjet e tulit dhe bërthamave pas nxjerrjes së vajit dhe ka një kosto më të ulët [13].

Përzierja me vajra me cilësi më të ulët mund të ulë cilësinë ushqyese dhe të ndryshojë karakteristikat organoleptike të produktit. Për shkak të ngjashmërisë së përbërjes bazë të

vajrave me origjinë nga ulliri, identifikimi i tyre mund të kërkojë metoda analitike më të avancuara.

2.2.3. Falsifikimi me vajra të farave

Shtimi i vajrave të farave është një nga format më të zakonshme të falsifikimit. Në vajin e ullirit mund të shtohen vajra si vaji i luledielli, soja, misri, kanola ose palma. Këto vajra janë përgjithësisht më të lirë dhe për këtë arsye përdorimi i tyre mund të sjellë përfitim ekonomik për falsifikuesin.

Vajrat e farave ndryshojnë nga vaji i ullirit në përbërjen e acideve yndyrore. Në përgjithësi, vajrat e farave mund të kenë përmbajtje më të lartë të acideve yndyrore poli të pangopura, veçanërisht acidit linoleik dhe linolenik, ndërsa vaji i ullirit karakterizohet nga përmbajtja e lartë e acidit oleik. Ndryshimet në përmbajtjen e steroleve dhe triacilgliceroleve mund të përdoren gjithashtu si tregues të falsifikimit [14].

Në kuadër të kësaj teme, veçanërisht i rëndësishëm është falsifikimi në formën e përzierjeve terciare, ku në një mostër mund të jenë të pranishme tre lloje vajrash. Përzierje të tilla krijojnë një matricë më komplekse dhe kërkojnë metoda analitike që mund të dallojnë ndryshimet e vogla në profilin kimik të mostrës.

2.3. Etiketimi mashtrues

Etiketimi mashtrues përfshin paraqitjen e një vaji me cilësi, origjinë ose kategori tjetër nga ajo që është në të vërtetë. Një vaj mund të etiketohet si “extra virgin” edhe kur përmban vajra me cilësi më të ulët ose përzierje me vajra të tjerë. Ky lloj falsifikimi është veçanërisht problematik sepse konsumatori mbështetet në informacionin e deklaruar në etiketë gjatë zgjedhjes së produktit [15].

2.3.1. Përdorimi i vajrave të mbeturinave ose të prishur

Një formë tjetër e falsifikimit është përzierja e vajit të ullirit me vajra të mbeturinave ose vajra të degraduar. Vaji i gatimit i përdorur disa herë mund të pësojë degradim si pasojë e proceseve të oksidimit dhe ngrohjes së përsëritur. Përzierja e tij me vajin e ullirit mund të ulë cilësinë ushqyese dhe shqisore të produktit dhe mund të paraqesë rrezik për sigurinë e konsumatorit [16].

2.3.2. Rëndësia e kontrollit të autenticitetit

Kontrolli i autenticitetit të vajit të ullirit ka rëndësi për mbrojtjen e konsumatorit, garantimin e cilësisë së produktit dhe parandalimin e mashtrimit ekonomik. Për shkak të ngjashmërisë së disa vajrave në aspektin fizik dhe kimik, analizat e thjeshta nuk janë gjithmonë të mjaftueshme për identifikimin e falsifikimit.

Për këtë arsye, janë zhvilluar metoda të ndryshme analitike, duke përfshirë metodat kimike dhe fiziko-kimike, analizat organoleptike, kromatografinë dhe metodat spektroskopike. Integrimi i këtyre teknikave me metodat kemometrike mundëson analizimin dhe klasifikimin e mostrave komplekse [17].

2.3.3. Metodat kimike dhe fiziko-kimike

Metodat kimike dhe fiziko-kimike bazohen në përcaktimin e përbërësve karakteristikë të vajit. Në këto analiza mund të përcaktohen profili i acideve yndyrore, triacilgliceroleve, fitosteroleve, skualenit dhe komponimeve fenolike. Këto parametra mund të përdoren për të identifikuar devijimet nga profili karakteristik i vajit të ullirit [18].

Kromatografia e gaztë (GC) dhe kromatografia e lëngët (LC) janë ndër teknikat që përdoren për përcaktimin e komponentëve të ndryshëm të vajrave. Megjithatë, këto metoda mund të kërkojnë përgatitje më komplekse të mostrës dhe pajisje të specializuara.

2.4. Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR)

Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR) është një metodë analitike që bazohet në ndërveprimin e rrezatimit infra të kuq me molekulat e mostrës. Rrezatimi infra i kuq shkakton vibrime karakteristike të lidhjeve kimike dhe, në këtë mënyrë, spektri i përftuar përmban informacion mbi përbërjen kimike të mostrës.

Në FTIR, interferometri përdoret për të regjistruar njëkohësisht informacionin nga rrezatimi infra i kuq. Të dhënat e përftuara përpunohen matematikisht përmes transformimit Fourier për të krijuar spektrin e absorbancës. Kjo e bën teknikën të shpejtë dhe të përshtatshme për analiza të shumta në kontrollin e cilësisë ushqimore [19].

FTIR është veçanërisht e përshtatshme për studimin e vajrave, sepse përbërësit kryesorë të tyre përmbajnë lidhje kimike që japin sinjale karakteristike në spektrin infra të kuq. Ndryshimet në përbërjen e acideve yndyrore dhe komponentëve të tjerë mund të shkaktojnë ndryshime në profilin spektral të mostrës .

Në detektimin e falsifikimit të vajit të ullirit, FTIR mund të përdoret si metodë e shpejtë dhe jo-shkatërruese. Kombinimi i FTIR me analizën kemometrike është studiuar si metodë jo-target për detektimin e vajrave të përzier me vajin e ullirit. Megjithatë, për përdorim të besueshëm kërkohet standardizim dhe validim i procedurave të marrjes së mostrës, regjistrimit të spektrave dhe përpunimit të të dhënave [20-22].

Për temën e këtij punimi, rëndësi të veçantë ka përdorimi i FTIR për detektimin e falsifikimit në përzierje terciare të vajit të ullirit. Spektrat e mostrave të vajit të pastër dhe të përzierjeve mund të krahasohen për të identifikuar ndryshimet spektrale që lidhen me praninë e vajrave adulterues.

2.4.1. Spektroskopia e rezonancës magnetike bërthamore (NMR)

Spektroskopia NMR bazohet në vetitë magnetike të bërthamave të caktuara atomike. Kjo teknikë mund të përdoret për të marrë informacion mbi strukturën dhe mjedisin kimik të molekulave. Në autentifikimin e vajit ekstra të virgjër të ullirit, NMR mund të përdoret për analizimin e profileve të acideve yndyrore dhe komponimeve fenolike [23].

2.4.2. Metodat kromatografike

Metodat kromatografike janë të rëndësishme për identifikimin dhe përcaktimin sasior të komponentëve të vajit. Kromatografia e gaztë (GC), shpesh e kombinuar me detektorë të përshtatshëm, mund të përdoret për analizimin e acideve yndyrore dhe komponentëve të tjerë. Kromatografia e lëngët (LC) përdoret gjithashtu për analizimin e komponentëve specifikë të vajrave.

Metodat elektrokimike, përfshirë voltametrinë, mund të përdoren për karakterizimin dhe dallimin e vajrave. voltametria ciklike është përdorur së bashku me analiza kemometrike për të dalluar vajin ekstra të virgjër autentik nga vajrat e falsifikuar dhe të rafinuar.

Spektrat e vajrave mund të përmbajnë një numër të madh të të dhënave dhe dallimet ndërmjet mostrave mund të jenë të vogla. Për këtë arsye, analizat kemometrike janë të rëndësishme për përpunimin dhe interpretimin e të dhënave spektroskopike.

Kemometria mundëson përdorimin e metodave statistikore dhe matematikore për klasifikimin, krahasimin dhe identifikimin e modeleve në të dhënat analitike. Në studimet e vajit të ullirit, metoda të tilla mund të kombinohen me FTIR për të dalluar mostrat autentike nga mostrat e falsifikuara.

Në këtë kontekst, spektri FTIR mund të konsiderohet si një "gjurmë spektrale" e mostrës. Kur një vaj i ullirit përzihet me vajra të tjerë, profili i tij spektral mund të ndryshojë. Analiza statistikore e këtyre ndryshimeve mund të ndihmojë në klasifikimin e mostrave dhe në identifikimin e përzierjeve [24].

Përzierjet terciare paraqesin një sistem më kompleks sesa përzierjet binare, pasi përmbajnë tre komponentë vajorë. Në raste të tilla, ndryshimet në spektrin infra të kuq mund të jenë më të vështira për t'u interpretuar vetëm nëpërmjet vëzhgimit vizual.

FTIR paraqet interes të veçantë për këtë qëllim për shkak të shpejtësisë së analizës, mundësisë së analizës me përgatitje relativisht të thjeshtë të mostrës dhe karakterit jo-shkatërrues. Megjithatë, për identifikim të besueshëm të përzierjeve komplekse, përdorimi i FTIR së bashku me analiza kemometrike është veçanërisht i rëndësishëm. Literatura thekson se standardizimi i marrjes së mostrave, regjistrimit të spektrave dhe përpunimit të të dhënave është i nevojshëm për rezultate të qëndrueshme dhe të krahasueshme.

Në kuadër të këtij punimi, spektroskopia FTIR do të përdoret për të analizuar dhe dalluar vajin e ullirit nga përzierjet terciare, duke u mbështetur në ndryshimet e profilit spektral të mostrave. Kjo qasje mund të kontribuojë në zhvillimin e një metode të shpejtë dhe efikase për kontrollin e autenticitetit të vajit të ullirit.

2.4.3. Analiza e falsifikimit të vajit të ullirit

Falsifikimi i vajit të ullirit përbën një problem të rëndësishëm në industrinë ushqimore, kryesisht për shkak të vlerës së lartë ekonomike të vajit ekstra të virgjër të ullirit. Një nga format më të zakonshme të falsifikimit është përzierja e vajit të ullirit me vajra më të lirë dhe me cilësi më të ulët. Kjo praktikë mund të ndikojë në autenticitetin, cilësinë ushqyese dhe vlerën ekonomike të produktit.

.Analiza e falsifikimit bazohet në identifikimin e ndryshimeve në përbërjen kimike të vajit. Parametra të tillë si profili i acideve yndyrore, triacilglicerolët, fitosterolët, skualeni dhe komponimet fenolike mund të përdoren si tregues për dallimin e vajit autentik nga vaji i falsifikuar. Metodat kromatografike, veçanërisht kromatografia e gaztë (GC) dhe kromatografia e lëngët (LC), janë përdorur gjerësisht për këtë qëllim.

Një rëndësi të veçantë në analizën e falsifikimit kanë metodat spektroskopike. Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier **(**FTIR**)** është studiuar gjerësisht si një

metodë e shpejtë, jo-shkatërruese dhe me përgatitje minimale të mostrës. Spektri i vajit përmban informacion karakteristik për lidhjet kimike dhe përbërjen e tij molekulare. Kur vaji i ullirit përzihet me një vaj tjetër, ndryshimet në përbërje mund të shfaqen në profilin spektral dhe të përdoren për identifikimin e falsifikimit.

Përpunimi i spektrave FTIR shpesh kombinohet me metoda kemometrike, të cilat mundësojnë analizimin e një numri të madh të të dhënave dhe identifikimin e modeleve ndërmjet mostrave. Metoda të tilla mund të përdoren për klasifikimin e vajrave dhe për përcaktimin e përqendrimit të vajit adulterues. Studimet kanë treguar se kombinimi i FTIR me kemometri është veçanërisht premtues për detektimin e përzierjeve të vajit të ullirit me vajra të tjerë bimorë [25].

Në rastin e përzierjeve terciare**,** analiza është më komplekse sepse mostra përmban tre lloje vajrash. Për këtë arsye, përdorimi i spektroskopisë FTIR së bashku me metoda statistikore dhe kemometrike mund të jetë i përshtatshëm për dallimin e modeleve spektrale dhe identifikimin e falsifikimit. Literatura e fundit e konsideron integrimin e teknikave spektroskopike me kemometrinë një qasje të rëndësishme për përmirësimin e saktësisë dhe besueshmërisë së analizës së autenticitetit të vajit të ullirit.

Spektroskopia infra e kuqe (IR) është një metodë e analizës kimike që studion mënyrën se si molekulat ndërveprojnë me rrezatimin infra të kuq. Rrezatimi infra i kuq përfshin gjatësi valore nga 780 nm deri në 1 mm në spektrin elektromagnetik. Gjatë këtij ndërveprimi, molekulat pësojnë vibrime karakteristike, të cilat japin informacion mbi përbërjen kimike të substancës.

Në spektroskopinë tradicionale IR, frekuencat regjistroheshin njëra pas tjetrës, duke e bërë procesin më të ngadalshëm. Në ditët e sotme përdoret kryesisht spektroskopia FTIR, e cila përdor një interferometër për të regjistruar në mënyrë të njëkohshme informacionin nga të gjitha gjatësitë valore të rrezatimit infra të kuq. Kjo e bën metodën më të shpejtë dhe më të saktë, duke përmirësuar edhe raportin sinjal–zhurmë.

FTIR prodhon interferograme, të cilat përpunohen matematikisht përmes transformimit të shpejtë të Furierit (FFT), duke shndërruar sinjalin e interferogramit në një spektër në funksion të frekuencës së valës (cm^{-1}). Ky proces mundëson identifikimin e brezave karakteristikë të absorbimit, të cilët lidhen me vibrimet e ndryshme të lidhjeve kimike në molekulat e mostrës. Spektri i përftuar përdoret më pas për karakterizimin e përbërjes

kimike të vajit dhe për identifikimin e ndryshimeve që mund të shfaqen si rezultat i përzierjes ose falsifikimit me vajra të tjerë.

2.5. Interpretimi i rezultateve spektrale

Spektroskopia infra të kuqe (IR) është një teknikë analitike që lejon analizën cilësore të përbërjes kimike të vajrave ushqimore duke u bazuar në përthithjen e rrezatimit infra të kuq nga lidhjet kimike brenda molekulave organike. Çdo lidhje vibruese përthith rrezatim në një frekuencë karakteristike, gjë që rezulton në një spektrum absorbance që përfaqëson një "gjurmë gishtash" specifike për përbërësin kimik. Interpretimi i këtij spektri bazohet në identifikimin e pikave karakteristike (brezave të absorbimit) që i përkasin grupeve funksionale të ndryshme të pranishme në matricën lipidike.

Për vajrat ushqimore, të cilat përbëhen kryesisht nga trigliceride, spektri IR paraqet disa zona karakteristike:

• Zona 3000–2800 cm^{-1}: Kjo zonë përfaqëson shtrirjen simetrike dhe asimetrike të lidhjeve C–H në grupet metil ($-CH_3$) dhe metilen ($-CH_2-$). Këto janë të pranishme në zinxhirët alifatikë të acideve yndyrore.

• ~3000-3020 cm^{-1}: Absorbanca në këtë pikë është e lidhur me vibrimin e shtrirjes =C–H në acide yndyrore të pangopura, duke treguar praninë e lidhjeve dyfishe cis. Intensiteti i këtij brezi është tregues i përmbajtjes së acideve yndyrore të pangopura.

• ~1740 cm^{-1}: Një nga pikat më të rëndësishme për identifikimin e esterëve (triglicerideve), që i përket shtrirjes së grupit karbonil (C=O). Ky brez është i theksuar dhe simetrik në vajrat natyralë dhe është i ndjeshëm ndaj oksidimit.

• ~1465 dhe 1377 cm^{-1}: Këto pika lidhen me përkuljen e lidhjeve C–H në grupet metil dhe metilen dhe përdoren për të vlerësuar përbërjen e zinxhirëve alifatikë.

• ~1235–1160 cm^{-1}: Këto brez janë të lidhura me vibrimet e tensionit të lidhjes C–O në grupet estere, të pranishme në strukturën e triglicerideve.

• Zona 872 cm^{-1}: Kjo pikë i atribuohet vibrimit të përkuljes së zinxhirit të gjatë metilenik, veçanërisht në vajrat me acide yndyrore me varg të gjatë dhe strukturë të rregullt [26].

Tabela 2.1: karakteristikat vibracionale të lidhjeve kimike të vajit.

Frekuenca (cm^{-1})	Grupi funksional	Lloji i vibrimit
3007	=C–H (cis)	Vibrim i shtrirjes së =C–H (cis)
2922	$–CH_2$	Vibrim asimetrik i $–CH_2$
2852	$–CH_2$	Vibrim simetrik i $–CH_2$
1744	–C=O	Vibrim i grupit karbonil në esteret e trigliceridеve
1655	C=C	Vibrim i lidhjeve C=C të olefinave cis, i lidhur me acidet yndyrore të pangopura
1118 dhe 1092	C–O	Vibrime të shtrirjes së lidhjes C–O të grupit ester
966	–HC=CH–	Përkulje jashtë planit e grupit trans –HC=CH–, e lidhur me lidhjet dyfishe trans
914	–HC=CH–	Përkulje jashtë planit e grupit cis –HC=CH–
872	-HC=CH-	Vibrim jashtë-planar -HC=CH-, i lidhur me strukturat e acideve yndyrore të pangopura

2.5.1. Roli i kemometrisë në detektimin e falsifikimit

Spektrat e vajrave mund të përmbajnë një numër të madh të të dhënave dhe dallimet ndërmjet mostrave mund të jenë të vogla. Për këtë arsye, analizat kemometrike janë të rëndësishme për përpunimin dhe interpretimin e të dhënave spektroskopike.

Kemometria mundëson përdorimin e metodave statistikore dhe matematikore për klasifikimin, krahasimin dhe identifikimin e modeleve në të dhënat analitike. Në studimet e vajit të ullirit, metoda të tilla mund të kombinohen me FTIR për të dalluar mostrat autentike nga mostrat e falsifikuara [27].

Në këtë kontekst, spektri FTIR mund të konsiderohet si një "gjurmë spektrale**"** e mostrës. Kur një vaj i ullirit përzihet me vajra të tjerë, profili i tij spektral mund të ndryshojë. Analiza statistikore e këtyre ndryshimeve mund të ndihmojë në klasifikimin e mostrave dhe në identifikimin e përzierjeve.

2.5.2. Analiza e vajit te falsifikuar me metodat ftir dhe kemometrike

Përzierjet terciare paraqesin sisteme më komplekse krahasuar me përzierjet binare, pasi përmbajnë tre komponentë vajorë, spektrat e të cilëve mund të mbivendosen në një masë të konsiderueshme. Për këtë arsye, ndryshimet që shkaktohen në spektrin infra të kuq nga ndryshimi i përqendrimit të secilit komponent mund të jenë të vështira për t'u identifikuar dhe interpretuar vetëm nëpërmjet vëzhgimit vizual të spektrave.

Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR) paraqet interes të veçantë për analizën e vajrave për shkak të shpejtësisë së analizës, sasisë së vogël të mostrës së nevojshme dhe përgatitjes relativisht të thjeshtë të saj. Veçanërisht përdorimi i teknikës ATR-FTIR mundëson regjistrimin e drejtpërdrejtë të spektrave të mostrave të vajit, duke e bërë këtë teknikë të përshtatshme për zhvillimin e metodave të shpejta të kontrollit të autenticitetit.

Megjithatë, për shkak të ngjashmërisë së përbërjes kimike të vajrave bimore, shumë prej brezave karakteristikë të absorbimit shfaqen në rajone të njëjta ose të përafërta të spektrit FTIR. Si rezultat, falsifikimi i vajit të ullirit, veçanërisht në sistemet me më shumë se dy komponentë, jo gjithmonë mund të përcaktohet në mënyrë të besueshme vetëm nga intensiteti ose pozicioni i brezave individualë. Për këtë arsye, kombinimi i FTIR me metodat kemometrike është veçanërisht i rëndësishëm për nxjerrjen e informacionit analitik nga ndryshimet komplekse të profilit spektral.

Kemometria është një fushë ndërdisiplinore që kombinon metodat statistikore, matematikore dhe kimike për përpunimin dhe interpretimin e të dhënave analitike. Në analizën e vajit të ullirit, metodat kemometrike kanë rëndësi të veçantë, pasi mundësojnë analizimin e një numri të madh variablash të gjeneruara nga teknikat instrumentale, përfshirë metodat spektroskopike dhe kromatografike.

Përdorimi i kemometrisë është veçanërisht i rëndësishëm për vlerësimin e cilësisë dhe autenticitetit, si dhe për zbulimin dhe përcaktimin sasior të falsifikimit të vajit të ullirit. Profili kimik i vajit mund të ndikohet nga faktorë të ndryshëm, si varieteti i ullirit, origjina gjeografike, kushtet e kultivimit, procesi i prodhimit dhe kushtet e ruajtjes. Njëkohësisht, shtimi i vajrave të tjerë në vajin e ullirit shkakton ndryshime në profilin e tij kimik dhe, rrjedhimisht, edhe në karakteristikat e spektrit FTIR. Këto ndryshime spektrale mund të shfrytëzohen nga modelet kemometrike për identifikimin dhe përcaktimin sasior të falsifikimit [28].

Performanca e modeleve PLSR mund të vlerësohet nëpërmjet parametrave statistikorë si koeficienti i përcaktimit (R^2), gabimi mesatar kuadratik i kalibrimit (RMSEC), gabimi i validimit të kryqëzuar (RMSECV) dhe gabimi mesatar kuadratik i parashikimit (RMSEP). Përdorimi i një grupi të pavarur të mostrave për parashikim është veçanërisht i rëndësishëm për vlerësimin e aftësisë së modelit për të parashikuar mostra që nuk janë përdorur gjatë ndërtimit të tij.

Në kuadër të këtij punimi, ATR-FTIR i kombinuar me PCA dhe PLSR do të përdoret për analizën e vajit të ullirit dhe përzierjeve terciare të tij me vajra të tjerë. PCA do të shërbejë për analizën eksploruese të të dhënave, evidentimin e tendencave të grupimit dhe identifikimin e variacionit spektral, ndërsa PLSR do të përdoret për zhvillimin e modeleve sasiore për parashikimin e përbërjes së përzierjeve. Vëmendje e veçantë do t'i kushtohet përzgjedhjes së rajoneve spektrale, parapërpunimit të spektrave dhe validimit të modeleve të zhvilluara.

Prandaj, kombinimi ATR-FTIR–PCA–PLSR paraqet një qasje premtuese për kontrollin e autenticitetit të vajit të ullirit dhe analizën e përzierjeve terciare. Kjo qasje mund të mundësojë analizë të shpejtë të mostrave dhe të sigurojë informacion jo vetëm për dallimet ndërmjet mostrave, por edhe për nivelin e falsifikimit, duke ofruar potencial për zhvillimin e një metode efikase për kontrollin rutinë të autenticitetit të vajit të ullirit.

2.5.3. Rëndësia praktike e këtij hulumtimi

Ky hulumtim paraqet një qasje moderne dhe shumë të vlefshme për analizën e vajrave ushqimorë, me aplikime të drejtpërdrejta në kontrollin cilësor dhe sasior të produkteve ushqimore, veçanërisht në sektorin e vajrave të ngrënshëm me përbërje të përzier. Rëndësia praktike e këtij studimi mund të përmblidhet në disa drejtime kyçe:

1. Detektimi i përzierjeve dhe falsifikimeve në vajrat ushqimorë Rezultatet e këtij studimi dëshmojnë se spektroskopia FTIR, në kombinim me modelimin PLSR, mund të përdoret si një metodë efikase për të detektuar përqindjen e përbërësve individualë në vajrat e përzier, siç është vaji I ullirit në përzierje me vaj luledielli edhe misri. Kjo është veçanërisht e rëndësishme për tregun, ku produktet e falsifikuara janë një problem i zakonshëm dhe i vështirë për t'u zbuluar me metoda të thjeshta.

2.Analizë jo-shkatërruese dhe me efikasitet të lartë kohor Në dallim nga metodat tradicionale si kromatografia ose analiza kimike e titrimit, që janë të lodhshme, kërkojnë kohë dhe shpesh shkatërrojnë mostrën, kjo metodë ofron një analizë të shpejtë, jo-shkatërruese dhe me kosto më të ulët. Kjo e bën të përshtatshme për përdorim të përditshëm në laboratorët e industrisë ushqimore dhe në inspektimet e cilësisë.

3. Aplikim potencial në linjat e prodhimit dhe sistemet e kontrollit të cilësisë Duke qenë se FTIR mund të automatizohet dhe të integrohet në linjat e prodhimit, kjo teknologji ofron potencial real për monitorimin në kohë reale të përbërjes së vajrave gjatë procesit të prodhimit. Kjo do të ndihmonte prodhuesit të ruajnë konsistencën e produkteve dhe të shmangin devijimet nga formulimi standard.

4. Kontribut në standardizimin dhe gjurmueshmërinë e produkteve ushqimore Aplikimi i kësaj metode ndihmon në përmirësimin e transparencës dhe besueshmërisë në tregun e vajrave, duke siguruar që produktet përputhen me deklarimet në etiketë dhe duke forcuar mekanizmat e kontrollit zyrtar. Kjo është një ndihmesë e rëndësishme për autoritetet mbikëqyrëse dhe për konsumatorët.

5. Zbatueshmëri në kërkime të mëtejshme dhe në zhvillimin e metodave të reja analitike. Ky studim krijon një bazë solide për zgjerime të mëtejshme në hulumtime shkencore, si p.sh.: analiza e stabilitetit oksidativ, përmbajtjes së acideve yndyrore të lira, detektimi i oksidimit apo rafinimit të tepërt. Gjithashtu, mund të përdoret për të zhvilluar modele më të avancuara të inteligjencës artificiale për parashikim të karakteristikave të cilësisë.

6. Përfitime në fushën e sigurisë ushqimore dhe shëndetit publik Duke siguruar produkte të pastra, të padëmtuara dhe me përbërje të saktë, kjo metodë kontribuon drejtpërdrejt në rritjen e sigurisë ushqimore, veçanërisht për konsumatorët që kanë nevoja të veçanta dietike (si ndjeshmëri ndaj yndyrnave të caktuara) [29].

KAPITULLI III

3. METODOLOGJIA

3.1. Puna eksperimentale

Puna eksperimentale është kryer në laboratorin hulumtues të Fakultetit të Teknologjisë Ushqimore (FTU) pranë Universitetit të Mitrovicës "Isa Boletini" (UMIB). Të gjitha analizat janë zhvilluar në kushte laboratorike me pajisje dhe metoda te ndjeshme që sigurojnë saktësi dhe përsëritshmëri të të dhënave.

3.2. Aparaturat dhe pajisjet e përdorur

Për realizimin e analizës spektroskopike janë përdorur këto pajisje:

- FTIR spektrometër: Shimadzu IRAffinity-1
- Sistem analize ATR: Kristal ZnSe (selenid zinku), i cili lejon analizën direkte të mostrave të lëngshme pa përgatitje të ndërlikuar.

3.3. Materialet dhe reagjentët e përdorur

- Vaj luledielli komercial
- Vaj misri komercial
- Vaj ulliri origjinal nga prodhues lokal ne regjionin e Fierit Shqiperi
- Aceton (i përdorur për pastrimin e kristalit ATR pas çdo matjeje për të shmangur ndotjen ndërmjet mostrave)

3.4. Përgatitja e mostrave për analizë FTIR

Vaji I misrit dhe luledielli jane perzier ne raporte (1:1) dhe janë përgatit përzierje terciare te vajit të ullirit në përqindje të caktuar i holluar me përzierje vajore.

Përgatitja e mostrave për analizën FTIR është bërë në mënyrë të drejtpërdrejtë, duke vendosur një sasi të vogël të mostrës së vajit mbi sipërfaqen e kristalit ATR. Pas çdo matjeje, sipërfaqja e kristalit është pastruar me aceton për të ruajtur pastërtinë dhe besueshmërinë e spektrave të regjistruar.

3.5. Ecuria e punës eksperimentale

Puna eksperimentale është realizuar duke përdorur spektroskopinë infra të kuqe me transformim Fourier (FT-IR), metodë që mundëson analizën cilësore dhe sasiore të lidhjeve kimike përmes regjistrimit të spektrit të absorbancës në kampionet e testuara. Në këtë studim, është përdorur pajisja FTIR Shimadzu IRAffinity-1, e pajisur me aksesor ATR (Attenuated Total Reflectance) me kristal ZnSe, e cila lejon analizën direkte të lëngjeve pa përgatitje shtesë kimike. Spektrat janë regjistruar në regjionin 400–4000 cm^{-1}, që përfshin zonën e grupeve funksionale si dhe zonën e "gjurmës së gishtrinjeve" (fingerprint region), ku shumica e lidhjeve kimike organike paraqesin pike karakteristike. Për të siguruar cilësi të lartë të sinjalit, çdo mostër është skanuar 16 herë dhe është përdorur një rezolucion prej 4 cm^{-1} gjatë matjes. Ky kombinim siguron një raport të mirë sinjal/zhurmë (S/N), i domosdoshëm për interpretim të saktë të spektrit. Për të minimizuar ndikimin e përbërësve të jashtëm, para çdo matjeje është kryer një skanim i prapavijës (background scan). Ky hap është i rëndësishëm për të përjashtuar ndërhyrjet qëmund të vijnë nga avujt e ujit, dioksidi i karbonit apo substanca të tjera të pranishme në atmosferën laboratorike, të cilat mund të ndikojnë në saktësinë e spektrit të kampionit. Pas analizës së çdo mostre, kristali ATR është pastruar me aceton, një tretës organik i shpejtë që avullon lehtësisht. Pas pastrimit, kristali është tharë me kujdes me letër të butë laboratorike për të shmangur dëmtimet mekanike dhe për të eliminuar çdo mbetje nga mostra e mëparshme. Ky proces është ndjekur rreptësisht pas çdo matjeje për të siguruar integritetin analitik dhe për të shmangur ndotjen ndërmostrore. Të gjithë spektrat e regjistruar janë ruajtur në format digjital, dhe për krahasim janë mbivendosur (overlay) përmes softuerit OriginPro 10.1, i cili është përdorur për përpunimin dhe vizualizimin e të dhënave spektroskopike. Përmes këtij përpunimi është bërë e mundur të identifikohen devijimet e mundshme ndërmjet mostrave, të interpretohen pikat karakteristike të absorbancës dhe të zbulohet

prania e mundshme e përzierjeve apo ndryshimeve strukturore në kampione. Rezultatet e këtij përpunimi janë paraqitur në formë figurash në pjesët që vijojnë të këtij punimi, duke shërbyer si bazë për analizat interpretative dhe krahasuese të mëtejshme.

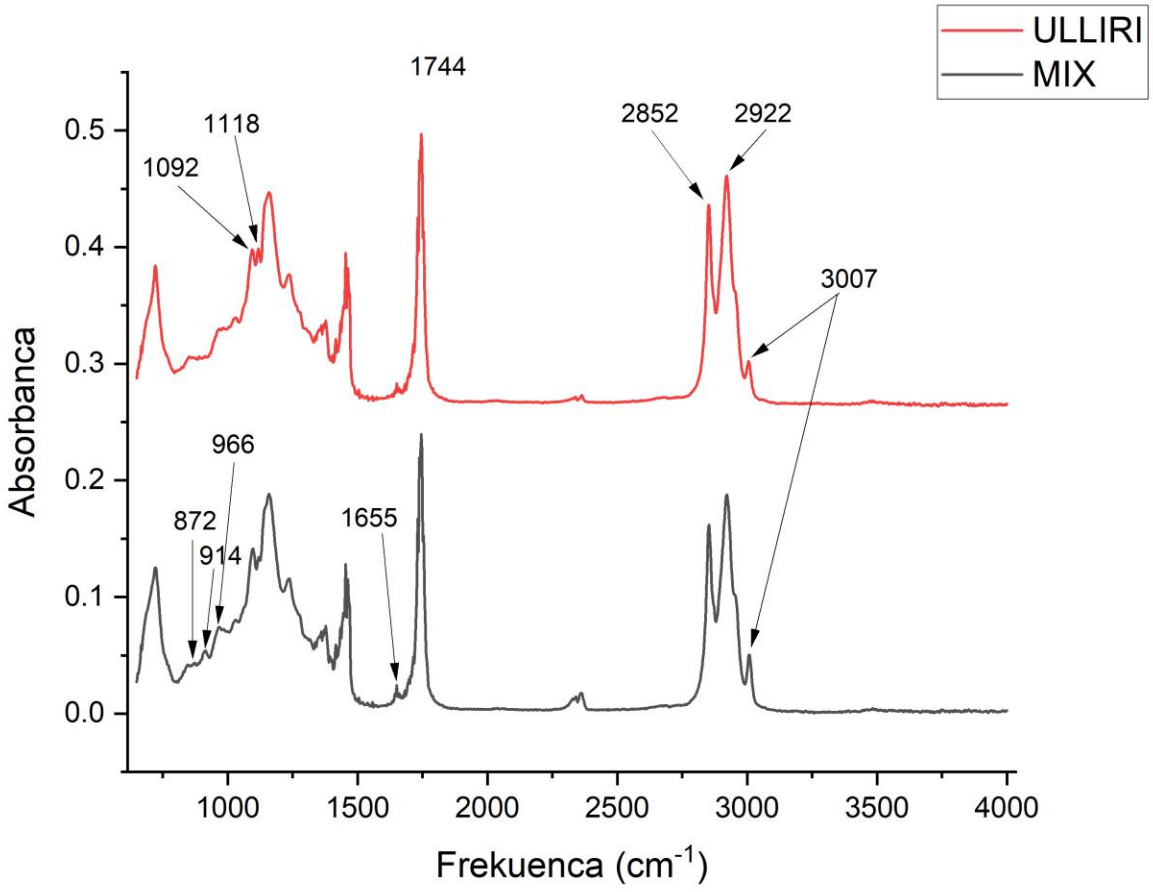


Figura 3.1: Spektrat bazë të vajit të ullirit dhe perzierjes binare te vajit të luledielit dhe misrit.

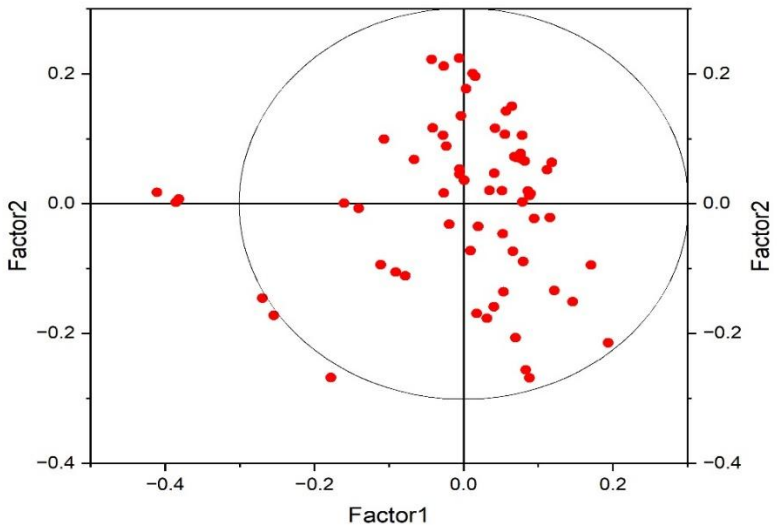


Figura 3.2: PCA i mostrave te pasterta dhe te perziera te vajrave bazuar ne regjionin e plote spektral.

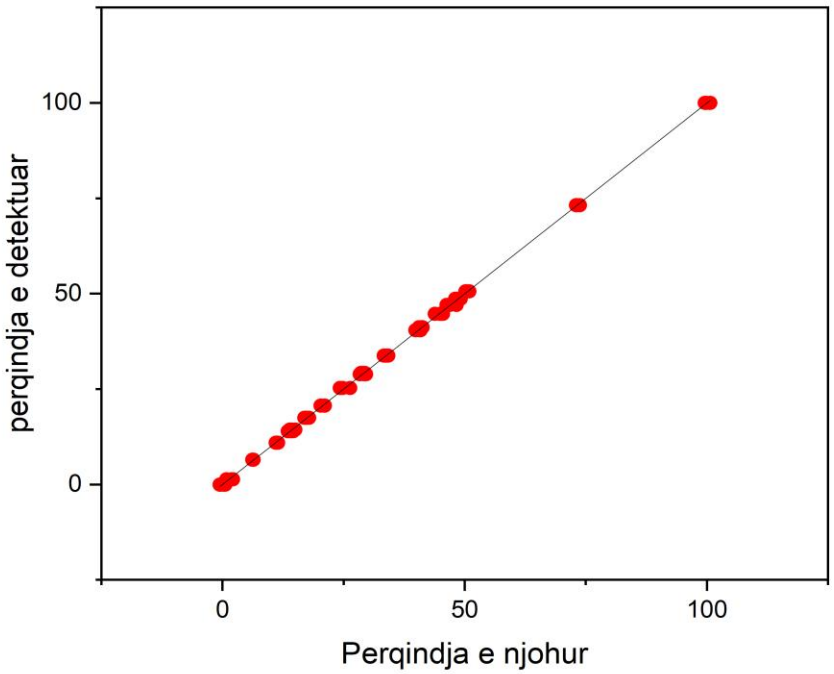


Figura 3.3: PLSR kalibrimi multivariabil ne regjionin 1000-1500 cm^{-1} me linearitet R^2=0.999.

Tabela 3.1: Krahasimi i përqindjes së fituar dhe asaj te detektuar.

.

Mostra	Përqindja Reale e përgatitur	R^2 0.977 (1000-1500)
M1	1.37	-1.117629995
M2	6.5	-0.7218314828
M3	10.99	7.168314048
M4	17.51	20.36758896
M5	13.97	12.45241329
M6	14.43	15.03126113
M7	29.25	29.74470906
M8	20.7	16.15689645
M9	25.321	28.15182487
M10	28.92	33.47121744
M11	40.45	36.26981891
M12	33.81	32.75088685
M13	41.22	45.02005874
M14	44.74	46.46926332
M15	47.09	41.31657354
M16	48.68	43.78560499
M17	50.64	48.75465822
M18	73.21	69.41590603
VLD/VM (1:1)	0	6.810490737
VLD	0	-3.425862871
VM	0	-1.11079211
VU	100	103.3208497

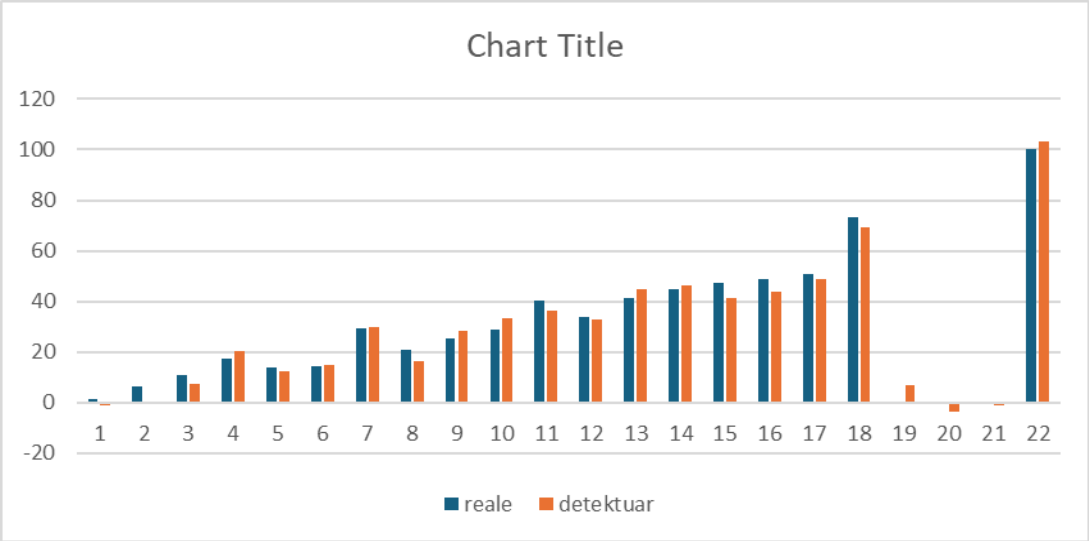


Figura 3.4: Krahasimi i përqindjes së fituar dhe asaj te detektuar në mostra të testuara.

KAPITULLI IV

4. DISKUTIMI I REZULTATEVE

Spektroskopia FTIR është përdorur në këtë studim për të analizuar dhe diferencuar përbërjen e vajit të luledielit dhe atij të ullirit, si dhe për të ndërtuar modele kalibruese për përqindjen e vajit të ullirit në përzierje. Në figurën 3.1 paraqiten spektrat bazë të këtyre dy vajrave në regjionin 4000–400 $cm^{-1.}$

Analiza e spektrave FTIR të paraqitur në grafik lejon identifikimin dhe dallimin e pastër midis mostrës së vajit të pastër të ullirit ("ULLIRI") dhe mostrës së përzier ("MIX"), e cila përbëhet nga vaji i luledielit dhe vaji i misrit. Duke qenë se të dyja matricat përbëhen kryesisht nga trigliceridet (triesterë të glicerolit me acide yndyrore), spektrat e tyre shfaqin një profil të ngjashëm makroskopik. Megjithatë, ndryshimet delikate në intensitetin e majave reflektojnë saktësisht profilet e ndryshme të acideve yndyrore që karakterizojnë vajrat e farave në krahasim me vajin e frutit të ullirit.

Në rajonin e frekuencave të larta, një pikë kyçe diferencimi është maja në 3007 cm^{-1}, e cila i atribuohet vibrimit shtrirës (stretching) të lidhjes =C-H në alkenet me konfiguracion *cis* (cis-CH=CH-). Kjo bandë lidhet drejtpërdrejt me shkallën e pangopshmërisë së vajit. Vaji i luledielit dhe ai i misrit janë jashtëzakonisht të pasur me acide yndyrore të shumë-pangopura (si acidi linoleik / Omega-6), ndërsa vaji i pastër i ullirit dominohet nga acidi oleik, i cili është mono-i pangopur. Për këtë arsye, absorbanca në 3007 cm^{-1} shfaqet më e lartë dhe më e theksuar te mostra "MIX" sesa te vaji i pastër i ullirit, duke dëshmuar përqendrimin më të madh të lidhjeve të dyfishta te vajrat e farave.

Menjëherë pas kësaj zone, shfaqen dy maja jashtëzakonisht të fuqishme në 2922 cm^{-1} dhe 2852 cm^{-1}, të cilat korrespondojnë respektivisht med vibrimet shtrirëse asimetrike dhe simetrike të grupeve alifatike -CH_2- (metilen). Këto maja konfirmojnë praninë e zinxhirëve të gjatë hidrokarburë që formojnë skeletin e acideve yndyrore për të dyja mostrat. Ndërsa maja e fortë dhe e mprehtë në 1744 cm^{-1} vjen si pasojë e vibrimit shtrirës të lidhjes C=O (karbonil) të grupeve ester, duke vërtetuar natyrën triestere të trigliceride në të dyja mostrat. Në frekuencën 1655 cm^{-1}, vibrimi shtrirës i lidhjes së dyfishtë karbon-karbon (C=C) shfaq gjithashtu një rritje të lehtë te mostra "MIX" për shkak të pranisë së shtuar të vajit të luledielit dhe misrit. Në rajonin e gjurmëve të gishtave (*fingerprint*), dallohen dy breza të mbivendosur në 1118 cm^{-1} dhe 1092 $cm^{-1,}$ të cilët janë karakteristikë e vibrimeve shtrirëse të lidhjes C-O të grupeve ester. Forma dhe intensiteti i këtyre majave ndryshojnë midis dy mostrave, pasi ato janë mjaft të ndjeshme ndaj paketimit strukturor dhe llojit të trigliceride specifike që formojnë vajrat e farave përballë vajit të ullirit. Më tej, piku në 966 cm^{-1}, e cila lidhet me vibrimin përkulës (bending) jashtë planit të lidhjes C-H në lidhjet e dyfishta *trans*, shërben si një tjetër tregues i rafinimit apo trajtimit termik që shpesh kalojnë vajrat e përzier të luledielit dhe misrit, krahasuar me vajin e ullirit të shtypur në të ftohtë. Majat e fundit në 914 cm^{-1} dhe 872 cm^{-1} plotësojnë profilin spektral me vibrime përkulëse të skeletit hidrokarbur.

Figura 3.2 paraqet analizën e komponentëve kryesorë (PCA) të mostrave të pastra dhe të përziera të vajrave, bazuar në regjionin e plotë spektral. PCA është përdorur për përpunimin e të dhënave spektrale dhe për paraqitjen e ngjashmërive dhe dallimeve ndërmjet mostrave në një hapësirë me numër më të vogël komponentësh.

Nga shpërndarja e mostrave në grafikun PCA vërehen ndryshime ndërmjet mostrave të pastra dhe atyre të përziera. Këto ndryshime lidhen me dallimet në profilet e tyre spektrale, të cilat pasqyrojnë ndryshimet në përbërjen kimike të vajrave. Afërsia ndërmjet mostrave tregon ngjashmëri më të madhe në karakteristikat spektrale, ndërsa ndarja e tyre tregon ndryshime më të theksuara.

Përdorimi i PCA është veçanërisht i rëndësishëm në këtë studim, pasi përzierjet terciare përmbajnë më shumë se një komponent dhe ndryshimet e tyre spektrale mund të jenë të vështira për t'u identifikuar vetëm përmes vëzhgimit të spektrit FTIR. Prandaj, rezultatet e PCA tregojnë se informacioni spektral mund të shfrytëzohet për diferencimin e mostrave të vajrave dhe për evidentimin e ndryshimeve që lidhen me përzierjen e vajit të ullirit me vajra të tjerë.

Figura 3.3 paraqet modelin e regresionit me katrorë të pjesshëm (PLSR), të ndërtuar në regjionin spektral 1000–1500 cm^{-1}. Në këtë model është përfituar koeficienti i determinimit $R^2 = 0.999$, i cili tregon një marrëdhënie shumë të fortë ndërmjet vlerave të përdorura në kalibrim dhe vlerave të parashikuara nga modeli.

Vlera e lartë e R^2 tregon se regjioni 1000–1500 cm^{-1} përmban informacion spektral të dobishëm për ndërtimin e modelit dhe për parashikimin e përqindjes së komponentit në mostrat e përziera. Kjo e bën këtë regjion të përshtatshëm për analizën sasiore të mostrave në kuadër të këtij studimi. Megjithatë, $R^2 = 0.999$ duhet të interpretohet si rezultat i kalibrimit të modelit dhe jo si dëshmi e vetme e saktësisë së përgjithshme të metodës. Për këtë arsye, rëndësi të veçantë ka edhe krahasimi i vlerave reale me vlerat e detektuara në mostrat e testuara. paraqet në mënyrë grafike krahasimin ndërmjet përqindjeve reale të përgatitura dhe përqindjeve të detektuara në mostrat e testuara.

Paraqitja grafike e rezultateve mundëson vlerësimin më të qartë të përputhjes ndërmjet vlerave reale dhe atyre të parashikuara nga modeli PLSR. Në mostrat ku vlerat e detektuara janë më afër vlerave reale, modeli tregon një parashikim më të përafërt me përbërjen e përgatitur të mostrës. Ndërsa, largimet më të mëdha ndërmjet dy vlerave tregojnë devijime në parashikim.

Në përgjithësi, figura tregon trendin e marrëdhënies ndërmjet përqindjes së përgatitur dhe asaj të detektuar. Rezultatet e paraqitura në këtë grafik janë në përputhje me të dhënat e Tabelës 3.1 dhe me vlerën e $R^2 = 0.977$ të raportuar për regjionin 1000–1500 cm^{-1}. Kjo mbështet përdorimin e FTIR të kombinuar me PLSR për analizën e përzierjeve të vajrave dhe për vlerësimin e përqindjes së vajit të ullirit në mostrat e testuara.

Në tërësi, rezultatet e marra nga PCA dhe PLSR tregojnë se kombinimi i spektroskopisë FTIR me metodat kemometrike mundëson shfrytëzimin e informacionit spektral jo vetëm për diferencimin e mostrave, por edhe për parashikimin sasior të komponentëve të pranishëm në përzierjet e vajrave. Kjo qasje është e përshtatshme për studimin e falsifikimit të vajit të ullirit, veçanërisht në rastet kur ndryshimet ndërmjet vajrave janë të vogla dhe nuk mund të vlerësohen vetëm përmes interpretimit vizual të spektrave.

Figura 3.4 paraqet marrëdhënien ndërmjet përqindjes së njohur të mostrave dhe përqindjes së detektuar nga modeli. Në boshtin horizontal paraqitet përqindja e njohur, ndërsa në boshtin vertikal paraqitet përqindja e detektuar.

Nga shpërndarja e pikave vërehet se shumica e rezultateve janë të vendosura pranë vijës së marrëdhënies ideale ndërmjet vlerës së njohur dhe asaj të detektuar. Kjo tregon se ekziston një

përputhje relativisht e mirë ndërmjet përqindjeve të përgatitura dhe rezultateve të parashikuara nga modeli.

Në përqindjet e ulëta vërehen disa devijime më të theksuara nga vija ideale, ndërsa me rritjen e përqindjes së komponentit pikat përgjithësisht ndjekin trendin linear. Kjo tregon se modeli është në gjendje të ndjekë ndryshimin e përqindjes së komponentit në mostrat e analizuara.

Rezultatet e paraqitura në grafik janë në përputhje me të dhënat e Tabelës 3.1, ku për regjionin spektral 1000–1500 cm^{-1} është raportuar R^2= 0.977. Vlera e R^2 tregon një marrëdhënie të fortë ndërmjet vlerave të njohura dhe atyre të detektuara.

Megjithatë, devijimet e disa pikave nga vija ideale tregojnë se parashikimi nuk është plotësisht identik me përqindjen reale. Këto ndryshime janë veçanërisht të dukshme në disa mostra me përqendrime të ulëta dhe në mostrat me përqindje më të lartë.

Tabela 3.1 paraqet krahasimin ndërmjet përqindjes reale të përgatitur të mostrave dhe përqindjes së detektuar nga modeli PLSR në regjionin 1000–1500 cm^{-1}. Për këtë regjion është raportuar R^2 = 0.977, duke treguar një marrëdhënie të fortë ndërmjet vlerave reale dhe atyre të parashikuara. Nga rezultatet vërehet se për disa mostra vlerat e detektuara janë shumë afër përqindjeve reale. Për shembull, për mostrën M7, vlera reale është 29.25%, ndërsa vlera e detektuar është 29.74%. Po ashtu, për M14, vlera reale është 44.74%, ndërsa ajo e detektuar është 46.47%. Këto rezultate tregojnë një përputhje relativisht të mirë ndërmjet përqindjes së përgatitur dhe asaj të parashikuar nga modeli.

Në disa mostra janë vërejtur devijime më të mëdha. Për shembull, M10 ka vlerë reale 28.92%, ndërsa vlera e detektuar është 33.47%; M13/ ka vlerë reale 41.22%, ndërsa vlera e detektuar është 45.02%. Gjithashtu, në përqendrimet shumë të ulëta, modeli ka dhënë edhe vlera negative, si -1.12% për M1 dhe -0.72% për M2.

Vlerat negative nuk kanë kuptim fizik si përqindje reale të vajit, por paraqesin rezultat matematik të parashikimit të modelit jashtë ose pranë kufirit të kalibrimit. Kjo tregon se modeli ka kufizime në parashikimin e përqendrimeve shumë të ulëta dhe se rezultatet duhet të interpretohen në lidhje me intervalin e kalibrimit.

Në pjesën tjetër të tabelës, përqindja reale 73.21% për mostrën M18 është parashikuar si 69.42%, ndërsa për vajin e ullirit (VU), ku vlera reale është 100%, modeli ka dhënë 103.32%. Për mostrat kontrolluese VLD/VM, VLD dhe VM, për të cilat vlera reale është 0%, modeli ka dhënë respektivisht 6.81%, -3.43% dhe -1.11%.

Në përgjithësi, rezultatet e Tabelës 3.1 tregojnë se modeli PLSR është në gjendje të përshkruajë marrëdhënien ndërmjet të dhënave spektrale dhe përqindjes së komponentit në mostrat e analizuara. Megjithatë, devijimet e vërejtura, veçanërisht në përqendrimet e ulëta dhe në mostrat kontrolluese, tregojnë se modeli duhet të interpretohet me kujdes dhe se validimi i mëtejshëm do të ishte i nevojshëm për vlerësimin e performancës së tij analitike.

KAPITULLI V

5. PËRFUNDIMET

1. Spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR) rezultoi si një metodë e përshtatshme për analizimin dhe karakterizimin e vajit të ullirit dhe përzierjeve të tij me vajra vegjetalë. Spektrat e regjistruar në regjionin 4000–400 cm^{-1} mundësuan identifikimin e brezave karakteristikë që lidhen me strukturën kimike të përbërësve të vajrave.
2. Vajrat e analizuar paraqitën ngjashmëri të konsiderueshme në profilet spektrale, kryesisht për shkak të pranisë së përbashkët të trigliceride ve. Megjithatë, u vërejtën dallime në intensitetin dhe karakteristikat e disa brezave, të cilat mund të përdoren për diferencimin e mostrave të vajit të ullirit nga përzierjet me vajra të tjerë vegjetalë.
3. Brezat karakteristikë të identifikuar, veçanërisht brezi rreth 1744 cm^{-1}, i cili lidhet me vibrimin e grupit karbonil C=O të estereve të trigliceride ve, si dhe brezat që lidhen me lidhjet C–H dhe C=C, kontribuuan në karakterizimin e profilit kimik të mostrave të analizuara.
4. Analiza e Komponentëve Kryesorë (PCA) mundësoi paraqitjen dhe diferencimin e mostrave sipas ngjashmërive dhe ndryshimeve në të dhënat e tyre spektrale. Kjo tregon se kombinimi i informacionit spektral me analizën statistikore mund të jetë i dobishëm për identifikimin e mostrave të pastra dhe të përziera.
5. Regjioni 1000–1500 cm^{-1}, i konsideruar si një zonë e rëndësishme e "gjurmës së gishtërinjve", rezultoi i përshtatshëm për ndërtimin e modelit të regresionit. Modeli PLSR paraqiti një linearitet shumë të lartë, me koeficient përcaktimi $R^2 = 0.999$, duke treguar lidhje të fortë ndërmjet të dhënave spektrale dhe përqindjes së komponentit të vajit të ullirit në përzierje.

6. Krahasimi ndërmjet përqindjeve reale të përgatitura dhe përqindjeve të detektuara në mostrat e testuara paraqiti një koeficient $R^2 = 0.977$. Ky rezultat tregon për një përputhje të lartë ndërmjet vlerave të përgatitura dhe atyre të parashikuara nga modeli, duke mbështetur përdorimin e metodës për vlerësimin sasior të përbërjes së përzierjeve të analizuara.
7. Rezultatet e këtij studimi tregojnë se kombinimi i FTIR me metodat kemometrike, veçanërisht PCA dhe PLSR, ofron mundësi për identifikimin dhe vlerësimin e përzierjeve të vajit të ullirit me vajra vegjetalë. Kjo qasje mund të sigurojë informacion si për karakteristikat spektrale ashtu edhe për përbërjen e mostrave.
8. Në krahasim me metodat që kërkojnë procedura më të ndërlikuara të përgatitjes së mostrave, qasja e përdorur në këtë punim paraqet një mënyrë të shpejtë, praktike dhe jo-shkatërruese për analizimin e mostrave të vajrave. Përdorimi i informacionit spektral së bashku me metodat statistikore rrit mundësinë e identifikimit të dallimeve ndërmjet vajrave të pastër dhe përzierjeve të tyre.
9. Në përgjithësi, rezultatet e hulumtimit mbështesin potencialin e spektroskopisë FTIR të kombinuar me analizën kemometrike si një qasje të dobishme për kontrollin e autenticitetit dhe identifikimin e falsifikimit të vajit të ullirit. Kjo metodologji mund të jetë e rëndësishme për studime të mëtejshme që synojnë zhvillimin e metodave më të avancuara për kontrollin e cilësisë dhe autenticitetit të vajrave ushqimorë.

Në përfundim, FTIR e kombinuar me PCA dhe PLSR rezultoi e përshtatshme për karakterizimin, diferencimin dhe vlerësimin e përbërjes së mostrave të vajit të ullirit dhe përzierjeve të analizuara, duke ofruar një qasje analitike të shpejtë dhe jo-shkatërruese për studimin e falsifikimit të vajit të ullirit.

CONCLUSIONS

1. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy proved to be a suitable method for the analysis and characterization of olive oil and its mixtures with vegetable oils. The spectra recorded in the 4000–400 cm^{-1} region enabled the identification of characteristic bands associated with the chemical structure of the oil components.
2. The analyzed oils exhibited considerable similarities in their spectral profiles, mainly due to the common presence of triglycerides. However, differences were observed in the intensity and characteristics of certain bands, which can be used to differentiate olive oil samples from mixtures with other vegetable oils.
3. The identified characteristic bands, particularly the band at approximately 1744 cm^{-1}, which is associated with the vibration of the carbonyl C=O group of triglyceride esters, as well as the bands related to C–H and C=C bonds, contributed to the characterization of the chemical profile of the analyzed samples.
4. Principal Component Analysis (PCA) enabled the visualization and differentiation of the samples according to similarities and differences in their spectral data. This indicates that the combination of spectral information with statistical analysis can be useful for the identification of pure and mixed samples.
5. The 1000–1500 cm^{-1} region, considered an important "fingerprint" region, proved suitable for the development of the regression model. The PLSR model showed a very high degree of linearity, with a coefficient of determination of $R^2 = 0.999$, indicating a strong relationship between the spectral data and the percentage of the olive oil component in the mixtures.
6. The comparison between the actual prepared percentages and the detected percentages in the tested samples yielded a coefficient of $R^2 = 0.977$. This result indicates a high degree of agreement between the prepared values and those predicted by the model, supporting

the use of the method for the quantitative evaluation of the composition of the analyzed mixtures.

7. The results of this study demonstrate that the combination of FTIR with chemometric methods, particularly PCA and PLSR, provides an opportunity for the identification and evaluation of olive oil mixtures with vegetable oils. This approach can provide information regarding both the spectral characteristics and the composition of the samples.
8. Compared with methods that require more complex sample-preparation procedures, the approach used in this study provides a rapid, practical, and non-destructive method for the analysis of oil samples. The use of spectral information together with statistical methods enhances the possibility of identifying differences between pure oils and their mixtures.
9. Overall, the research results support the potential of FTIR spectroscopy combined with chemometric analysis as a useful approach for controlling authenticity and identifying olive oil adulteration. This methodology may be important for further studies aimed at developing more advanced methods for the quality control and authenticity assessment of edible oils.

In conclusion, FTIR combined with PCA and PLSR proved suitable for the characterization, differentiation, and evaluation of the composition of olive oil samples and the analyzed mixtures, providing a rapid and non-destructive analytical approach for the study of olive oil adulteration.

REFERENCAT

1. Boskou, D., Blekas, G., & Tsimidou, M. (2006). Olive oil composition. In Olive oil (pp. 41-72). AOCS press.
2. National Research Council, Commission on Life Sciences, & Committee on Diet. (1989). Diet and health: implications for reducing chronic disease risk. International Olive Council (IOC). *Olive oils – Designations and definitions of olive oils*. International Olive Council.
3. 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.
4. Gouvinhas, I., Machado, N., Sobreira, C., Domínguez-Perles, R., Gomes, S., Rosa, E., & Barros, A. I. (2017). Critical review on the significance of olive phytochemicals in plant physiology and human health. *Molecules*, *22*(11), 1986.
5. Guillaume, C., Gertz, C., & Ravetti, L. (2014). Pyropheophytin a and 1, 2-diacyl-glycerols over time under different storage conditions in natural olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *91*(5), 697-709.
6. Psomiadou, E., & Tsimidou, M. (2001). Pigments in Greek virgin olive oils: occurrence and levels. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *81*(7), 640-647.
7. Lazzerini, C., & Cifelli, M. (2016). Pigments in extra-virgin olive oil: Authenticity and. *Products from olive tree*, 99.
8. Martínez-Force, E., Dunford, N. T., & Salas, J. J. (Eds.). (2015). *Sunflower: chemistry, production, processing, and utilization*. Elsevier.
9. Meenu, M., Cai, Q., & Xu, B. (2019). A critical review on analytical techniques to detect adulteration of extra virgin olive oil. *Trends in Food Science & Technology*, *91*, 391-408.
10. Sun, X., Lin, W., Li, X., Shen, Q., & Luo, H. (2015). Detection and quantification of extra virgin olive oil adulteration with edible oils by FT-IR spectroscopy and chemometrics. *Analytical Methods*, *7*(9), 3939-3945.
11. Ordoudi, S. A., Strani, L., & Cocchi, M. (2023). Toward the non-targeted detection of adulterated virgin olive oil with edible oils via FTIR spectroscopy & chemometrics: research methodology trends, gaps and future perspectives. *Molecules*, *28*(1), 337.

12. Casadei, E., Valli, E., Panni, F., Donarski, J., Gubern, J. F., Lucci, P., ... & Toschi, T. G. (2021). Emerging trends in olive oil fraud and possible countermeasures. *Food Control*, *124*, 107902.
13. García-González, D. L., Aparicio-Ruiz, R., & Aparicio, R. (2008). Virgin olive oil-Chemical implications on quality and health. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *110*(7), 602-607.
14. Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M., & Kaselimis, K. (2004). Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food chemistry*, *84*(3), 463-474.
15. Conte, L., Bendini, A., Valli, E., Lucci, P., Moret, S., Maquet, A., ... & Toschi, T. G. (2020). Olive oil quality and authenticity: A review of current EU legislation, standards, relevant methods of analyses, their drawbacks and recommendations for the future. *Trends in Food Science & Technology*, *105*, 483-493.
16. Choe, E., & Min, D. B. (2007). Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of food science*, *72*(5), R77-R86.
17. González-Domínguez, R., Sayago, A., & Fernández-Recamales, Á. (2022). An overview on the application of chemometrics tools in food authenticity and traceability. *Foods*, *11*(23), 3940.
18. Cheng, K., Zhou, T., Wang, W., Zhang, J., Zhou, X., Hu, B., & Zhang, T. (2026). Phytosterol profiling as a tool for edible oil authentication: challenges and prospects. *Foods*, *15*(6), 1101.
19. Van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, *25*(5), 397-403.
20. Valli, E., Bendini, A., Berardinelli, A., Ragni, L., Riccò, B., Grossi, M., & Gallina Toschi, T. (2016). Rapid and innovative instrumental approaches for quality and authenticity of olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *118*(11), 1601-1619.
21. Meng, X., Yin, C., Yuan, L., Zhang, Y., Ju, Y., Xin, K., ... & Hu, L. (2023). Rapid detection of adulteration of olive oil with soybean oil combined with chemometrics by Fourier transform infrared, visible-near-infrared and excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy: A comparative study. *Food Chemistry*, *405*, 134828.
22. Gouvinhas, I., De Almeida, J. M., Carvalho, T., Machado, N., & Barros, A. I. (2015). Discrimination and characterisation of extra virgin olive oils from three cultivars in different

maturation stages using Fourier transform infrared spectroscopy in tandem with chemometrics. *Food chemistry*, *174*, 226-232.

23. Alonso-Salces, R. M., Héberger, K., Holland, M. V., Moreno-Rojas, J. M., Mariani, C., Bellan, G., ... & Guillou, C. (2010). Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes. *Food Chemistry*, *118*(4), 956-965.
24. Jiang, H., Jiang, X., Ru, Y., Chen, Q., Wang, J., Xu, L., & Zhou, H. (2022). Detection and visualization of soybean protein powder in ground beef using visible and near-infrared hyperspectral imaging. *Infrared Physics & Technology*, *127*, 104401.
25. del Mar Contreras, M., Arroyo-Manzanares, N., Arce, C., & Arce, L. (2019). HS-GC-IMS and chemometric data treatment for food authenticity assessment: Olive oil mapping and classification through two different devices as an example. *Food Control*, *98*, 82-93.
26. Muik, B., Lendl, B., Molina-Díaz, A., & Ayora-Cañada, M. J. (2005). Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. *Chemistry and physics of lipids*, *134*(2), 173-182.
27. Oliveri, P., & Downey, G. (2012). Multivariate class modeling for the verification of food-authenticity claims. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *35*, 74-86.
28. Zahran, H. A., Fayez, S., Zayed, A., Azab, M. A., Fayek, N. M., Zhang, L., ... & Farag, M. A. (2025). Integrated metabolomic profiling of olive oil, olive mill wastewater, and pomace from Egyptian cultivars based on UHPLC-MS/MS and NMR coupled with chemometrics. *Journal of Advanced Research*.
29. Mousa, M. A., Wang, Y., Antora, S. A., Al-Qurashi, A. D., Ibrahim, O. H., He, H. J., ... & Kamruzzaman, M. (2022). An overview of recent advances and applications of FT-IR spectroscopy for quality, authenticity, and adulteration detection in edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *62*(29), 8009-8027.
30. Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Dijkstra, A. J. (2007). *The lipid handbook with CD-ROM*. CRC press.
31. Lark, M. A., Douglas, M., & Choi, J. (2018). *Biology 2e*.