

HULUMTIMI I NDRYSHIMEVE KIMIKE TË VAJIT NGA FARA E
KUNGULLIT PARA DHE PAS PJEKJES

TEMA PËR GRADËN MASTER I SHKENCËS NË INXHINIERI DHE
TEKNOLOGJI USHQIMORE

NGA

BLERINA KODRALIU



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

PRILL 2024

RESEARCH OF CHEMICAL CHANGES IN PUMPKIN SEED OIL
BEFORE AND AFTER ROASTING

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

BY

BLERINA KODRALIU



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

APRIL 2024

HULUMTIMI I NDRYSHIMEVE KIMIKE TË VAJIT NGA FARA E KUNGULLIT
PARA DHE PAS PJEKJES

TEMA E PREZANTUAR

NGA

BLERINA KODRALIU

NË

DEPARTAMENTIN E TEKNOLOGJISË

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

PRILL 2024



UNIVERSITETI I MITROVICËS „ISA BOLETINI”
FAKULTETI I TEKNOLOGJISË USHQIMORE
DEPARTAMENTI I TEKNOLOGJISË

Aprovuar prej komisionit:

_____ Kryetar

Ismet Mulliqi, Prof. Asoc. Dr

_____ Mentor

Aziz Behrami, Prof. Dr.

_____ Anëtar

Fatos Rexhepi, Prof. Asoc. Dr

Data e aprovimit: _____

RESEARCH OF CHEMICAL CHANGES IN PUMPKIN SEED OIL BEFORE AND
AFTER ROASTING

A THESIS PRESENTED

BY

BLERINA KODRALIU

IN

DEPARTMENT OF TECHNOLOGY

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

APRIL 2024



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

Approved from Commission:!

_____ Chairman
Ismet Mulliqi, Prof. Asoc. Dr

_____ Mentor
Aziz Behrami, Prof. Dr.

_____ Member
Fatos Rexhepi, Prof. Asoc.Dr

Date of approval: ___

ABSTRAKTI I PUNIMIT

Hulumtimi i ndryshimeve kimike të vajit nga fara e kungullit para dhe pas pjekjes

Nga

Blerina Kodraliu

Master i Shkencës në Inxhinieri dhe Teknologji Ushqimore

Fakulteti i Teknologjisë Ushqimore, Mitrovicë, 2024

Prof. Dr. Aziz Behrami, Mentor

Puna e këtij hulumtimi përfshin ndikimin e procesit të pjekjes të farave të kungullit në temperatura të ndryshme prej 90, 110, 120, 130 dhe 150°C dhe pa trajtim në 0°C, dhe trajtimi i vajit të tyre më pas në temperaturë të tymosjes, në stabilitetin oksidativ dhe përbërjen e acideve yndyrore të vajit. Për analizë u përdorën dy teknika analitike, spektroskopia FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) dhe GC/MS (gazkromatografia-spektrometria e masës). Parametrat fiziko-kimikë, veçanërisht densiteti dhe numri jodik, shfaqën një rritje të dukshme gjatë pjekjes, duke arritur vlerat e tyre maksimale midis 90 dhe 110°C. Spektroskopia FTIR luajti një rol vendimtar në sqarimin e mekanizmave pas ndryshimeve kimike në fara gjatë procesit të pjekjes. Kjo teknikë siguroi njohuri mbi përbërjet e krijuara gjatë pjekjes, duke treguar qartazi se cilët përbërës ishin përgjegjës për rritjen e stabilitetit termik të lipideve të vajit. Gjetjet sugjeruan se temperatura optimale për pjekjen e farave të kungullit është 110°C. Në këtë temperaturë, si reaksionet e oksidimit ashtu edhe ato Maillard kontribuojnë në formimin e komponimeve me efekte maksimale antioksiduese, duke rritur përfundimisht stabilitetin e lipideve të vajit. Reaksionet e degradimit Strecker dhe ato të peroksidimit lipid janë reaksione që ngjajnë gjatë pjekjes së farës së kungullit dhe këto reaksione japin produkte të cilat i japin aromë dhe shije karakteristike këtij vaji.

ABSTRACT OF THE THESIS

Research of chemical changes in pumpkin seed oil before and after roasting

By

Blerina Kodraliu

Master of Science in Food Engineering and Technology

Faculty of Food Technology, Mitrovica, 2024

Prof. Dr. Aziz Behrami, Mentor

The work of this research includes the influence of the roasting process of pumpkin seeds at different temperatures of 90, 110, 120, 130 and 150°C and without treatment at 0°C, and the treatment of their oil then at smoking temperature, in the oxidative stability and fatty acid composition of the oil. Two analytical techniques were used for analysis, FTIR spectroscopy (Fourier-transform infrared) and GC/MS (gas chromatography-mass spectrometry). Physicochemical parameters, especially density and iodine number, showed a noticeable increase during roasting, reaching their maximum values between 90 and 110°C. FTIR spectroscopy played a crucial role in elucidating the mechanisms behind chemical changes in seeds during the roasting process. This technique provided insight into the compounds formed during roasting, clearly indicating which compounds were responsible for increasing the thermal stability of oil lipids. The findings suggested that the optimum temperature for pumpkin seed roasting is 110°C. At this temperature, both oxidation and Maillard reactions contribute to the formation of compounds with maximum antioxidant effects, ultimately increasing the stability of oil lipids. The Strecker degradation and lipid peroxidation reactions are similar reactions during the roasting of pumpkin seeds, and these reactions give products that give the characteristic aroma and flavor to the oil.

PËRMBAJTJA

ABSTRAKTI I PUNIMIT	iii
ABSTRACT OF THE THESIS.....	iv
PËRMBAJTJA	v
LISTA E TABELAVE	viii
LISTA E FIGURAVE	ix
KAPITULLI I	1
1. HYRJE	1
KAPITULLI II	3
2. PËRBËRJA E VAJIT TË FARËS SË KUNGULLIT	3
2.1 Trigliceridet	3
2.2 Acidet yndyrore.....	4
2.3 Karbohidratet	5
2.4 Proteinat.....	5
2.5 Fitonutrientët/fenolikët	5
2.5.1 Tokoferolet	6
2.5.2 Vitamina A	7
2.5.3 Skualeni.....	7
2.6 Pigmentet	8
2.7 Mineralet.....	9
2.8 Vetitë ushqyese dhe shëndetësore të farave dhe vajrave të kungullit	10
2.9 Vaji për përmirësimin e gjumit dhe kundër depresionit	11
2.10 Procesi teknologjik i prodhimit të vajit të farës së kungullit	11
2.11 Trajtimi termik i farave të kungullit	12

2.11.1 Rëndësia e pjekjes të farave të kungullit	13
2.12 Komponimet volatile dhe reaksioni Maillard	14
2.13 Kapaciteti antioksidues dhe stabiliteti oksidativ	15
2.14 Degradimi termik i lipideve	16
2.15 Metodatat për analizën e vajrave	17
2.15.1 Numri jodik	17
2.15.2 Densiteti	17
2.15.3 Spektrofotometria në zonën infra të kuqe	18
2.15.4 Monitorimi i vajrave me FT-IR	18
2.15.4 Ligji bazë i absorbimit të rrezatimit (ligji i Berit)	20
2.15.5 Spektrometrat IK me dispergim të rrezatimit	21
2.15.6 Analiza Cilësore me SIK	22
2.15.7 Kromatografia e gaztë	24
2.15.8 Faza e lëvizshme në GC	24
2.15.9 Faza e palëvizshme	25
2.15.10 Kolonat kromatografike në GC	26
2.15.11 Injektimi i mostrës në kolonën e kromatografisë së gaztë	27
2.15.12 Teknikat e injektimit	28
2.15.13 Kromatografia GC/MS	29
2.15.14 Detektorët për kromatografinë e gaztë	30
2.16 Derivatizimi i mostrave	32
2.16 Analiza e të dhënave multivariable	32
2.16.1 Analiza e komponentit kryesor (PCA)	32
2.17 Përfundimet teorike	34
KAPITULLI III	35
3. METODOLOGJIA	35
3.1 Materialet dhe reagjentët e përdorur	36
3.2 Përcaktimi i densitetit	36
3.3 Përcaktimi i numrit jodik	37
3.4 Përgatitja e mostrave për detektim me FT-IR	37
3.5 Realizimi i punës eksperimentale me FT-IR	37

3.6 Përgatitja e mostrave për analizë me GC-MS.....	42
3.7 Përgatitja e MEAY për analizën e përbërjes së acideve yndyrore.....	42
3.8 Rezultatet e fituara nga analiza e vajit të farave të kungullit me GC-MS.....	43
KAPITULLI IV	49
4. DISKUTIMI I REZULTATEVE	49
4.1 Densiteti.....	49
4.2 Numri jodik.....	50
4.3 Krahësimi i pikeve vibracionale-Raporti 3444/2853 cm ⁻¹	50
4.4 Raporti 1745/2853 cm ⁻¹	52
4.5 Analiza kemometrike	52
4.6 Interpretimi i Rezultateve nga GC/MS.....	53
KAPITULLI V	55
5. PËRFUNDIMET	55
CONCLUSIONS	56
REFERENCAT	57

LISTA E TABELAVE

Tabela 2.1: Përbërjet e acideve yndyrore të farave të kungullit (C. pepo) dhe vajit të farës nga autorë të ndryshëm.....	4
Tabela 2.2: Përmbajtja fenolike në farat e kungullit [11].....	7
Tabela 2.3: Përmbajtja minerale e farave të kungullit siç raportohet nga autorë të të ndryshëm.....	10
Tabela 2.4: Shiritat e absorbimit të FTIR-it dhe grupet e tyre funksionale karakteristike.....	23
Tabela 3.1: Sasia e acideve yndyrore të vajit të kungullit të trajtuar në temperatura të ndryshme.....	47
Tabela 3.2: Acidet yndyrore të grupuar në ato të ngopur dhe të pangopur për vajin e farës së kungullit të trajtuar në temperatura të ndryshme të pjekjes.....	48

LISTA E FIGURAVE

Figura 2.1: Kungulli Cucurbita pepo L, varieteti Stirian.....	9
Figura 2.2: Aparatura e spektroskopisë infra e kuqe me transformim Fourier.....	19
Figura 2.3: Skema e një gaz-kromatografi (burimi, internet).....	24
Figura 2.4: Skema e injektimit split-splitless (burimi, internet).....	29
Figura 2.5: Pamja e aparaturës GC-MS.....	30
Figura 3.1: Densiteti i vajit të farës së kungullit, para (0) dhe pas pjekjes (90, 110, 130 dhe 150 °C), dhe para dhe pas trajtimit termik.....	38
Figura 3.2: Numri jodik i vajit të farës së kungullit, para (0) dhe pas pjekjes (90, 110, 130 dhe 150 °C), dhe para dhe pas trajtimit termik.....	39
Figura 3.3: Raporti 3444/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës.....	39
Figura 3.4: Raporti 3444/2853 në farat e pjekura në temperaturë 110°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës.....	40
Figura 3.5: Raporti 1745/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës.....	40
Figura 3.6: Raporti 1745/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës.....	41
Figura 3.7: Grafikët e rezultateve PCA të spektrave FTIR të marra nga vaji i kungullit pas trajtimit me fërgim (A-110°C, F-90°C, E-120°C, B-130°C, D-150°C dhe C-0°C).....	41
Figura 3.8: Matja e mostrës në peshore dhe përzierja e saj në përzierësin magnetik.....	43
Figura 3.9: Kromatogrami i vajit standard të farave të kungullit.....	44
Figura 3.10: Kromatogrami i vajit të farave të patrajtuara të kungullit.....	44
Figura 3.11: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 90°C.....	45
Figura 3.12: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 110°C.....	45

Figura 3.13: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 120 °C.....	46
Figura 3.14: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 130 °C.....	46
Figura 3.15: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 150 °C.....	47

KAPITULLI I

1. HYRJJE

Vaji i farave të kungullit (*Cucurbita pepo* L.) është një specialitet ushqimor i rajonit jugor të Austrisë (Stiria), i cili është miratuar nga Komisioni i Bashkimit Evropian si “emër gjeografik i mbrojtur”. Marka "Styrian Pumpkin Seed Oil" u prezantua për herë të parë në vitin 1995. Ajo premtion pastërti 100% të vajit të farës së kungullit. Ky varietet kungulli quhet *Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *Styriaca* dhe është rezultat i një mutacioni të natyrshëm dhe aksidental, që çoi në ndryshime morfologjike të jashtëzakonshme në strukturën e farës. Ky mutacion ka ndikuar që fara të ketë një shtresë jashtëzakonisht të hollë, duke i bërë farat pothuajse të zhveshura ose pa lëvozhgë. Kjo veçori e jashtëzakonshme jo vetëm që lehtëson prodhimin e vajit, por gjithashtu i jep këtij vaji një ngjyrë të gjelbër të errët. Përpos ngjyrës unike ky vaj si karakteristikë ka edhe aromën tipike arrore dhe shijen e pjekur, ku temperaturat midis 100 dhe 130 gradë Celsius përdoren gjatë procesit të pjekjes të farave. Farat e kungullit përmbajnë 400-540 g/kg vaj dhe për shkak të përbërjes së tij kimike, veçanërisht të acideve yndyrore rekomandohet që vaji i farës së kungullit Stirian të përdoret për gatime të ftohta; tradicionalisht, përdoret kryesisht për salcat e sallatave. [1]

Gjatë përpunimit industrial të farave të cilën përdoren për të prodhuar vajra të konsumueshëm, shpeshherë përdoret pjekja para ekstraktimit të vajit të tyre. Ky proces ndikon si në farat ashtu edhe në vajrat e tyre të ekstraktuara. Përveç ndryshimeve në makronutrientë si denaturimi/degradimi i proteinave, oksidimi i vajrave, piroliza e sheqerit dhe reaksionet Maillard, komponentë të vegjël si acidet yndyrore, sterolet, komponimet fenolike ndikohen gjithashtu nga pjekja. Në anën tjetër, studimet kanë treguar se kapaciteti antioksidues i farave të pjekura dhe stabiliteti oksidativ i vajrave të ekstraktuara mund të

jetë më i madh se ai i farave të papjekura. Këto përmirësime i atribuohen formimit të produkteve të reaksionit Maillard, inaktivizimit të enzimeve që shkatërrojnë vajin dhe lehtësimit të ekstraktimit të fitokimikateve si rezultat i pjekjes. [2] Prandaj, objektivi kryesor i këtij hulumtimi është të identifikojë temperaturën në të cilën ndodh reaksioni kryesor, qoftë ai i degradimit Strecker, reaksioni Maillard, peroksidimi i lipideve ose korrelacionet e mundshme midis tyre. Kjo do të arrihet përmes aplikimit të spektroskopisë FTIR. Për më tepër, do të kryhet një analizë krahasuese e mostrave të vajit, duke përfshirë parametrat fiziko-kimikë si vlera jodike dhe densiteti i vajit. GC/MS do të përdoret për të vlerësuar përbërjen e acideve yndyrore në trigliceridet e vajrave të fituara nga farat e kungullit. Ndërsa, qëllimi dytësor i këtij punimi përfshin vlerësimin e qëndrueshmërisë së vajit të farave të kungullit të papjekur dhe të pjekur në temperatura të ndryshme, në mënyrë që të konstatohet se në cilën temperaturë vaji i farave të kungullit demonstroi stabilitetin më të lartë.

KAPITULLI II

2. PËRBËRJA E VAJIT TË FARËS SË KUNGULLIT

2.1 Trigliceridet

Vajrat ushqimorë janë përzierje komplekse që përmbajnë një gamë të gjerë të komponentëve. Ato përbëhen kryesisht nga triacilglicerolet (TAGs) dhe sasi më të ulët të diacilgliceroleve, acideve yndyrore të lira (FA), fosfolipideve dhe përbërësve të tjerë të vegjël. Triacilglicerolet (TAGs), të njohura gjithashtu si trigliceride, janë komponentët më të rëndësishëm ushqimor (TG). Ato sigurojnë energji që ruhet në indet dhjamore, si dhe acide yndyrore esenciale (FA), vitamina të tretshme në yndyrë (A, D, E dhe K) dhe substanca të tjera jopolare. Ato përbëjnë një pjesë të rëndësishme të dietës njerëzore dhe marrja e tyre e pakontrolluar mund të çojë në disa çrregullime njerëzore si sëmundje koronare të zemrës, dislipidemia dhe obeziteti. Në anën tjetër, konsumimi i moderuar i tyre është themelor për një dietë të shëndetshme, sepse në mesin e lipideve përfshihen vitamina të ndryshme si vitamina D dhe vitamina E dhe acidet yndyrore esenciale, pjesëmarrja e të cilave shoqërohet me efekte pozitive antioksidante, antiateromatike dhe reduktim të sëmundjes nga kanceri. [3] Përqendrimi i përbërësve të triacilglicerolit, përkatësisht dioleopalmitinës, dipalmitolinoleinës, trioleinës, palmitoleolinoleinës, dioleolinoleinës, dilinoleopalmitinës dhe dilinoleoleinës në vajin e farave të kungullit u raportua se varion nga 5.8 në 18.8, 8.1-8.8, 6.1-8.8, 6.3-20.5, 15.0-16.1, 16.7 në 23.0, 4.6-15.4, dhe 6.7-19.4%, respektivisht. [4]

2.2 Acidet yndyrore

Farat e Cucurbita pepo subsp. pepo var. Styriaca përmbajnë më shumë se 80% të acideve yndyrore të pangopura (si pjesë e triglicerideve), me një përqindje veçanërisht të lartë të acideve yndyrore poli të pangopura. Duhet theksuar që vajrat bimorë përmbajnë rreth 95 deri 97% trigliceride të cilat ndër vete dallohen në formën dhe llojin e acideve yndyrore që i përmbajnë.

Përbërja e acideve yndyrore të farave të kungullit varet jo vetëm nga varieteti, por edhe nga kushtet e kultivimit, si dhe nga shkalla e pjekurisë së farërave. Acidet yndyrore dominuese që gjenden në vajra të ndryshëm të farës së kungullit janë acidi palmitik (16:0), acid stearik (18:0), acid oleik (18:1) dhe acid linoleik (18:1). [5]

Në vajin e farave të kungujve Stirian i cili prodhohet nga farat e C. pepo, përmbajtja mesatare e acidit linoleik, i cili është acidi yndyror më i bollshëm, është 54.2% (diapazoni: 35.6 deri 60.8)%, dhe acidi oleik është 26.6% (21.0 deri 46.9)%. Acidet yndyrore të ngopura ndodhen në përqendrimë më të ulëta, me një gamë të acidit palmitik prej (9.5 deri 15.9) % dhe një gamë të acidit stearik prej (3.1 deri 7.4)%. Përbërjet e acideve yndyrore të farave të kungullit (C. pepo) dhe vajit të farës nga autorë të ndryshëm janë paraqitur në figurën e mëposhtme.

Tabela 2. 1: Përbërjet e acideve yndyrore të farave të kungullit (C. pepo) dhe vajit të farës nga autorë të ndryshëm

Acidet yndyrore	Farat e papjekura [6]	Vaji i farës [7]	Vaji i kungullit Stirian [8]
Acidi Miristik(14:00)	0.23 ± 0.06	0.233 ± 0.023	PR
Acidi Palmitik (16:00)	12.97 ± 0.72	14.828 ± 0.145	10.68 ± 0.42
Acidi Heptadekanoik (17:00)	PD	0.084 ± 0.004	PR
Acidi Stearik (18:00)	4.67 ± 0.15	6.676 ± 0.024	8.67 ± 0.27
Acidi Oleik (18:1)	32.40 ± 0.56	25.87 ± 0.27	38.42 ± 0.37
Acidi Linoleik (18:2)	36.40 ± 0.82	50.88 ± 0.106	39.84 ± 0.08
Acidi Arakidik (20:00)	0.39 ± 0.06	0.433 ± 0.053	PR
Acidi Eikosenoik (20:1n-9)	PD	0.0858 ± 0.017	PR
Acidi Linolenik (18:3n-3)	PD	0.183 ± 0.004	PR
Acidi Behenik (22:00)	0.37 ± 0.06	0.058 ± 0.057	PR
Acidi Palmitoleik (16:7)	PR	0.151 ± 0.003	0.58 ± 0.14

Acidi Vacenik (18:7)11- Acidi Oktadekenoik	PR	0.501 ± 0.11	PR
Acidi Erucik (22:9)	PR	0.055 ± 0.09	PR
Acidi Gadoleik (20:1)	PR	PR	1.14 ± 0.00
SFA	18.62 ± 0.64	PR	19.35 ± 0.16
MUFA	32.40 ± 1.66	PR	80.65 ± 0.16
PUFA	36.40 ± 0.82	PR	-

PD-Pa detektuar; PR- pa raportuar

2.3 Karbohidratet

Farat e kungullit përmbajnë afërsisht (25.19-28.03)% karbohidrate [9], [8]. Megjithatë, [6] ka gjetur se ka 12.22±7,47 g/100 g karbohidrate (në bazë të peshës së thatë) në farat e kungullit.

2.4 Proteinat

Përmbajtja e proteinave në farat e kungullit varion nga 24.50 në 32.00 g/100 g [6, 9, 10, 11] dhe afërsisht 55.40 g/100 g në miell farash pa yndyrë [12]. [13] kanë raportuar 29.65% përmbajtje proteine në përzierjen e farave të pjekura të kungullit. Proteinat e farës së kungullit përmbajnë nëntë aminoacide thelbësore. [14, 15] Farat Cucurbita pepo kanë përmbajtjen më të lartë të argininës (63.99±0.88 mg/kg) krahasuar me speciet e tjera si Cucurbita maxima dhe Cucurbita moschata. [6]

2.5 Fitonutrientët/fenolikët

Fitonutrientët janë përbërësit bioaktivë me veprime specifike biologjike që ndihmojnë në ruajtjen e shëndetit të njeriut. Shembujt e zakonshëm të fitonutrientëve janë fitosterolet, polifenolet, glukozinolatet, fitoestrogenet, flavonoidet, karotenoidet dhe terpenoidet. Disa studime farmakologjike kanë zbuluar vetitë e tyre antioksiduese, antimikrobike, antikancerogjene, kundër plakjes, antidiabetik, hipolipidemik, hipotensiv dhe efektet e tyre anti-inflamatore. [16, 17] arriti të izolojë Δ^7 -sterolet si përbërës kryesor të steroleve nga vaji i farës së kungullit i cili përbëhej nga $\Delta^{7,22,25}$ -stigmatatrienol (326 mg/kg), $\Delta^{7,22}$ -stigmastadien3 β -ol (spinasterol) (300 mg/kg), $\Delta^{7,25}$ -stigmastadienol plus Δ^7 -stigmastenol

(310 mg/kg), Δ^7 -avenasterol (164 mg/kg), dhe β -sitosterol (58 mg/kg). Në përgjithësi, β -sitosteroli është fitosteroli kryesor që kontribuon me (75.7-87.3) % i ndjekur nga kampesteroli (22,60 \pm 3,90 mg/100 g) dhe stigmasteroli (18,02 \pm 1,18 mg/100 g). Në përbërjen e farave dhe vajit të kungullit, fenolet janë një grup komponimesh veçanërisht i vlerësuar dhe i dëshirueshëm, të cilat, falë vetive të tyre të rëndësishme antioksiduese, kontribuojnë ndjeshëm në karakteristikat e favorshme ushqyese dhe kimike të vajit. Aktiviteti antioksidues i polifenoleve i atribuohet ekzistencës së strukturës fenolike o-dihidroksi, e cila ka një aftësi të madhe për të formuar kelate me jonet metalike dhe kështu pengon formimin e radikaleve të oksigjenit. Polifenolet posedojnë aktivitet antioksidues për radikalët alkoksil dhe peroksil dhe rigjenerojnë α -tokoferolin duke zvogëluar radikalën tokoferil. Përmbajtja fenolike e vajit të farës së kungullit tregohet në tabelën 2.2.

Meqenëse fitosterolet janë prezente në farat e kungullit Stirian si dhe në vajin përkatës të tij, mund të thuhet se këto komponentë, së bashku me përmbajtjen e lartë të acidit linoleik mund të ushtrojnë efekte të dobishme shëndetësore në lidhje me çrregullime të lidhura më yndyrna, si ateroskleroza.

2.5.1 Tokoferolet

Tokoferolet janë antioksidantë natyralë dhe përmbajtja e tyre ndryshon në varësi të llojit të vajit. Disa faktorë, si p.sh kushtet klimatike të kultivimit të kungullit, procesi i nxjerrjes së vajit dhe mënyra e përcaktimit të tokoferoleve ndikojnë në përmbajtje totale të tyre. [18] Farat e kungullit të vajit Stirian përmbajnë sasi të konsiderueshme të derivateve të vitaminës E tokoferol dhe tokotrienol. Izomerët mbizotërues të të dy klasave të tokolit janë γ -dhe α -izomerët, me tokoferole në nivele rreth 5-8 herë më të larta se tokotrienolet. Alfa-tokoferoli (vitamina E), parandalon oksidimin e lipideve të trupit duke përfshirë acidet yndyrore të pangopura dhe përbërësit lipidikë të qelizave dhe membranave të organeve. Tokoferoli është shoqëruar me reduktimin e sëmundjeve të zemrës, vonësën e sëmundjes së Alzheimerit dhe parandalimin e kancerit. [19]

Tabela 2.2: Përmbajtja fenolike në farat e kungullit [11]

Acidet fenolike	Sasia (mg/100 g)
Acidi galik	0.26 ± 0.02
Acidi protokatekuik	0.08 ± 0.02
Acidi p-hidroksibenzoik	0.20 ± 0.02
Acidi vanillik	0.60 ± 0.04
Acidi kafeik	0.41 ± 0.01
Acidi Syringik	Gjurmë
Acidi p-kumarik	0.17 ± 0.03
Acidi ferulik	0.15 ± 0.01

γ -tokoferoli ndodhet në përqendrim në rangun prej (41 deri 620)mg/kg, dhe α -tokoferol në rangun prej (0-140)mg/kg. Kjo do të thotë se përqendrimi i γ -tokoferolit është 5 deri në 10 herë më i lartë se ai i α -tokoferolit. E përqendrimi i β - dhe δ -tokoferolit është normalisht nën atë të α -tokoferolit.

2.5.2 Vitamina A

Derivatet e vitaminës E nuk janë substancat e vetme që gjenden në farat e kungullit dhe vajit Stirian. Përpos saj, vaji i farave të kungullit Stirian ka edhe vitaminë A dhe një shumëllojshmëri të karotenoideve. Luteina (71%) është karoteni më i zakonshëm në vajin e farës së kungullit Stirian, e ndjekur nga β -karoteni (12%) dhe kriptoksantina b (5.3%). [20]

2.5.3 Skualeni

Skualeni është një përbërje organike natyrale e prodhuar fillimisht nga bimët, kafshët dhe njerëzit. Është një prekursor triterpen i kolesterolit, hormoneve steroide dhe vitaminës D në biosintezën e tyre në trupin e njeriut. Për qëllime komerciale ky komponim është marrë kryesisht nga vaji i mëlçisë së peshkaqenit, megjithëse burimet bimore (kryesisht vajrat bimore) gjithashtu përdoren. Skualeni është propozuar të jetë një pjesë e rëndësishme e dietës mesdhetare pasi mund të jetë një substancë kimike parandaluese që mbron njerëzit nga kanceri. Përqendrimi i skualenit në vajin e farave të kungullit Stirian u raportua të jetë 0.92 deri në 1.29 mg/g. Meqenëse skualeni njihet si një substancë që ka efekte pozitive në

trajtimin e formave të caktuara të kancerit përmbajtja e lartë e këtij përbërësi kontribuon në vlerën ushqyese dhe medicinale të vajit nga farat e kungullit të fituar me presion të ftohtë. Kohët e fundit është bërë një tendencë që peshkaqenët të përdoren për të përpunuar mëlçinë e tyre me qëllim të prodhimit të suplementeve skualene. Mirëpo, shqetësimet mjedisore dhe të tjera aspekte mbi gjuetinë e peshkaqenëve kanë ndikuar që ekstraktimi i skualenit të bëhet nga burimet bimore. [21]

2.6 Pigmentet

Vaji i farës së kungullit Stirian me cilësi të lartë nxirret prej farave jeshile pa lëvore dhe ka një ngjyrë të gjelbër të errët, i cili tregon një fluoreshencë portokalli në të kuqe. Ngjyra e gjelbër dhe fluoreshenca e kuqërremtë e vajit vjen për shkak të pranisë së komponimeve të ndryshme të tipit tetrapirrol si protoklorofil (a dhe b) dhe protofeofitinë (a dhe b); kjo e fundit është një protoklorofil që i mungon joni i magnezit. Këto komponime janë të vendosura në indet e shtresës së brendshme të farës të Cucurbita pepo, por futen në vaj vetëm gjatë prodhimit të vajrave të farës së kungullit nga mutantët me lëvore të jashtme të pazhvilluar. Përveç ngjyrës së gjelbër, ka edhe pigmente të tjera, të verdha, në vajin e farës së kungullit. Ato janë karotenoide, ku luteina është përbërësi mbizotërues. Kur vaji i farës së kungullit priset, p.sh. nën ndikimin e dritës së diellit dhe oksidimit, pigmentet jeshile intensive shkatërrohen. Kjo zhdukje e pigmenteve jeshile përdoret si kriter për kontroll të shpejtë dhe të thjeshtë optik të cilësisë së vajrave të farës së kungullit. [22]

Përmbajtja e mbetur e farave pas presimit përmban të gjitha substancat që nuk treten në vaj (fibra, proteina dhe karbohidrate).

Një grup tjetër i substancave potencialisht fiziologjikisht aktive janë lignanet, veçanërisht sekoizolariciresinoli. Përqendrimi në fara u përcaktua të jetë 3.8 µg/g. Sidoqoftë, sekoisolariciresinoli shkatërrohet gjatë procesit të pjekjes. [23]



Figura 2.1: Kungulli Cucurbita pepo L, varieteti Stirian

2.7 Mineralet

Sipas [10] kaliumi (K) është gjetur të jetë elementi më i bollshëm në farat e kungullit. Në analizën radiokimike të kungullit me lëvozhgë të hollë (Cucurbita pepo L.) vaji i farës së kungullit tregoi përmbajtje të selenit prej 0,023-0,037 mg/kg. Ndërsa, përmbajtja e jodit ishte 0,005-0,013 mg/kg në fara. [24] Farat e kungullit përmbajnë sasi të mira të zinkut. Megjithatë, prania e fitatit në fara mund të formojë një komponim kompleks me zinkun në zorrën e hollë duke reduktuar biodisponibilitetin e zinkut. [25] Përmbajtja minerale e farave të kungullit siç raportohet nga autorë të ndryshëm janë përmbledhur në tabelën 2.3.

Stabiliteti oksidativ i vajrave ndikohet nga elementët gjurmë si Cu, Fe, Mn, Ni dhe Zn në mënyra të ndryshme. Për shkak të vetive të tyre prooksiduese dhe potencialit redoks, përqendrimet e larta të Fe dhe Cu përshpejtojnë shumë prishjen e vajit. Sipas [26] ka një korrelacion pozitiv midis shkallës së pjekjes dhe përmbajtjes së fosforit në vajra.

Vajrat e farave të kungullit janë një burim i pasur i zinkut. Zn është një mikronutrient thelbësor element për shëndetin e njeriut. Afërsisht 17.3% e popullsisë së botës kanë mungesë të zinkut. Zn është një element që është i pranishëm në shumicën e proceseve metabolike. Është element strukturor i proteinave dhe biomembranave, si dhe ka rol si kofaktor i enzimave të ndryshme, duke luajtur gjithashtu një rol në përmbushjen e funksioneve biologjike pa rrezikun e shfaqjes së oksidimit gjatë procesit të formimit të gjeneve dhe transferimit. Për arsye se është i përfshirë në shumë procese të ndryshme, mungesa e Zn mund të çojë shumë çrregullime në trupin e njeriut. Nuk ka organ të veçantë ku ruhet Zn në trupin e njeriut, prandaj sasi të mjaftueshme të zinkut duhet të merren nga ushqimet. Burimi kryesor i shumë metaleve në ushqim është toka. Zn gjendet në sasi shumë

Tabela 2.3: Përmbajtja minerale e farave të kungullit siç raportohet nga autorë të ndryshëm

Mineralet	mg/100 g [9]	mg/100 g [10]
Kaliumi	273.00	4646.06
Natriumi	170.00	PR
Kalciumi	9.78	106.74
Magnezi	67.41	PR
Fosfori	47.68	PR
Hekuri	3.75	5.39
Kobalti	2.17	PD
Mangani	0.06	PR
Zinku	14.14	7.91

më të ulëta në tokat gëlqerore dhe ranore kur krahasohen me argjilën dhe tokë vullkanike. Vajrat nga farat e kungullit janë poashtu një burim i pasur edhe për sa i përket përmbajtjes të selenit (Se). Ngjashëm me Zn, seleni është një mikronutrient shumë i rëndësishëm. Si për meshkujt ashtu edhe për femrat, konsumi i 55 mg/ditë selen është e nevojshme. Seleni nuk është vetëm një antioksidant, por është gjithashtu me rëndësi jetike për zhvillimin dhe funksionet e organeve. [27]

2.8 Vetitë ushqyese dhe shëndetësore të farave dhe vajrave të kungullit

Vajit të sotëm të kungullit i është dhënë statusi i "vajit të shëndetshëm". Kungulli është përdorur në mjekësinë tradicionale popullore që nga kohërat e lashta, dhe në dekadat e fundit, si farat ashtu edhe vaji janë testuar gjithnjë e më shumë. Ka të dhëna për vetitë e tyre të dobishme dhe efektin pozitiv në një numër sëmundjesh, të tilla si diabeti, hipertensioni, tumori, kolesterolit i lartë, etj. [28] Farat, falë përmbajtjes së tyre të celulozës, kanë një efekt pastrues, do të thotë ka rolin e "pastrimit" të trupit, dhe gjithashtu ka një efekt diuretik, ka një efekt qetësues dhe lehtësues. Në dimër, kur konsumohet fara e kungullit, falë vitaminave dhe mineraleve, rezistenca e trupit ndaj infeksioneve rritet dhe fitohet freski dhe gjallëri mendore. [29]

Vaji i farës së kungullit i përket grupit të vajrave me vlerë të lartë ushqyese për shkak të përbërjes së favorshme të acideve yndyrore dhe përbërësve të ndryshëm bioaktivë që tregojnë efekt pozitiv të caktuar në trupin e njeriut duke vepruar si: anti-inflamator, diuretik, antimikrobik, pastaj bllokojnë radikale të lira, lehtësojnë simptomat negative të

hiperplazisë beninje (zmadhimi) i prostatës, kanë një efekt të dobishëm në sistemin kardiovaskular, etj. [30,22]

Shumë fitosterole dhe fitostanole mendohet të kenë një efekt të uljes së kolesterolit. Përfshirja e fitosteroleve në dietë, sipas të gjitha llogarive, ka të njëjtën rëndësi për uljen e niveleve të kolesterolit si dhe reduktimin e marrjes së yndyrave të ngopura. Duke pasur parasysh që fitosterolet janë të pranishme si në farën e kungullit ashtu edhe në vajin e tij, mund të konsiderohet se këta përbërës së bashku me përmbajtjen e lartë të acidit linoleik mund të shfaqin efekte pozitive shëndetësore në sëmundje të tilla si arterioskleroza. [31,22]

2.9 Vaji për përmirësimin e gjumit dhe kundër depresionit

Konsumimi i 1-2 lugë vaji farash kungulli, të njohura si "Kushmanda Beeja", rekomandohet për të nxitur një gjumë më të mirë dhe më të shëndetshëm. Këto fara konsiderohen si një "substancë që nxit gjumin për shkak të përmbajtjes së tyre të pasur me magnez dhe zink. Përfshirja e përafërsisht 200 gram fara kungulli, ekuivalente me 1 gram triptofan, mund të rrisë cilësinë e gjumit. [53]

2.10 Procesi teknologjik i prodhimit të vajit të farës së kungullit

Llojet e farave nga kungujt mund të ndahen në dy lloje:

Farat të destinuara për ëmbëlsira si mesvakt ushqimor dhe farat vajore të cilat përdoren për ekstraktimin e vajit. Në metodën tradicionale të procesit të presimit në të nxehtë për ekstraktimin e vajit, farat e kungullit bluhën nëpër një mulli guri, ku vazhdohet me shtimin e ujit dhe kripës, e cila më pas përcjellet nga pjekja e farave në temperaturë 100–130°C. Kjo përzierje e nxehtë e farave më pas kalohet në presë për nxjerrjen e vajit. Sasia e kripës dhe e ujit shtohet në kombinime të veçanta të kohës dhe temperaturës për të nxjerrë më mirë vajin e farës së kungullit. Në Evropën Qendrore, vaji i farave të kungullit nxirret duke përdorur një metodë të shtypjes në të nxehtë. Megjithatë, me presim në të ftohtë, farat e thata shtypen mekanikisht pa përpunim termik. [32] Procesi teknologjik i prodhimit të vajit të farës së kungullit me presion të ftohtë përfshin si vijon:

Menjëherë para përpunimit, fara kalohet përmes një pastruesi magnetik në mënyrë që të hiqen pjesët metalike të cilat mund të dëmtojnë presën. Masa e farave pastrohet plotësisht nga të gjitha mbi papastërtitë organike dhe inorganike. Pas kësaj, farat e thata të pastruara, përmes shportës marrëse, futen drejtpërdrejt në presë. Presa në të njëjtën kohë bluan dhe shtyp materialin, nga i cili proces vjen deri te nxjerrja e vajit, i cili grumbullohet në enët marrëse dhe lihet për ca kohë në temperaturë e dhomës për precipitim natyral. Vaji pastaj filtrohet dhe mbushet në paketime të përshtatshme. Shishet e qelqit të errëta me një vëllim prej 250 deri në 500 ml janë më të përshtatshmet për vajin e kungullit.

Në prodhimin e vajrave me presion të ftohtë, pulpi i formuar prej farave të shtypura mund të përmbajë pas shtypjes së parë sasi relativisht të mëdha të vajit të mbetur. Për të rritur ekonominë e procesit ekziston mundësia e shtypjes së dyfishtë. Në këtë rast, merret përmbajtja nga shtypja e parë dhe shtypet përsëri.

Procesi i prodhimit të vajit të virgjër të farës së kungullit bazohet, mbi të gjitha, në fara të bluara të përpunuara termikisht. Sipas teknologjisë tradicionale të prodhimit austriak të vajit nga farat e kungullit uji i freskët dhe kripa e kuzhinës i shtohen farave të bluara të kungullit për të formuar një pulp të butë. Pulpa piqet për rreth 60 minuta në një temperaturë prej 100 deri 130°C, gjë që shkakton proteina të koaguluara dhe nxit ndarjen më të mirë të fraksionit lipidik me anë të kompresimit. Përveç kësaj, procesi i pjekjes krijon një aromë tipike në produktin përfundimtar. Procesi i shtypjes nën terma izotermik nënkupton kushtet dhe presionet që variojnë midis 300 dhe 600 bar në shtypësin hidraulik, pas së cilit process nxirret vaji, me ngjyrë të kuqe-jeshile të errët. Pulpi pas shtypjes përmban një sasi të konsiderueshme vaji, dhe mund t'i nënshtrohet edhe një presimi tjetër. Por, vaji i marrë pas shtypjes së dytë mund të përdoret vetëm për produkte me cilësi më të ulët. [22, 33]

2.11 Trajtimi termik i farave të kungullit

Përpunimi termik ose pjekja-apo trajtimi me nxehtësi i pulpit bëhet në të ashtuquajturin tigan. Është një proces shumë kompleks në të cilin ndodhin ndryshime të rëndësishme në material dhe kështu mundëson ndarjen e vajit më të lehtë dhe më të plotë gjatë presimit. Efektet e rëndësishme teknologjike të trajtimit të nxehtësisë janë: proteina koaguluese, prishja e emulsionit të vajit në qeliza, këputja e membranave qelizore, ulja e viskozitetit të vajit, rritja e plasticitetit të materialeve, çaktivizimi i enzimave të ndjeshëm termikë. Përveç

ndryshimeve të përmendura, është veçanërisht e rëndësishme që shfaqen ndryshimet shqisore dhe gjithashtu vetitë karakteristike që i atribuohen vetive të një vaji ekstra të virgjër të nxjerrë nga pulpi i pjekur i farave të kungullit. Vaji merr një aromë, erë dhe shije arrose shumë karakteristike që ka përdorim të shumëllojshëm. Era dhe shija, domethënë aroma e vajit ekstra të virgjër është intensive, e këndshme dhe shumë e shprehur në farat e kungullit të pjekur. Aroma karakteristike e "arave të pjekura" është e lidhur ngushtë me procesin e nxjerrjes apo ekstraktimit së vajit, i cili përfshin trajtimin termik të farave të bluara. Temperatura relativisht e lartë dhe një kohë e caktuar pjekjeje (më shumë se 45 minuta) janë të nevojshme për të zhvilluar një aromë karakteristike dhe intensive të vajit. Në impiantet prodhuese të vogla, procesi i pjekjes zakonisht kryhet në mënyrë tradicionale në enë të hapura që janë të pajisura me një mikser dhe nxehen drejtpërdrejt. Është e nevojshme që pulpi të nxehet në një temperaturë prej rreth 90 °C deri 130°C për një kohë të shkurtër. [22]

2.11.1 Rëndësia e pjekjes të farave të kungullit

Gjatë përpunimit industrial të farave të cilën përdoren për të prodhuar vajra të konsumueshëm, shpeshherë përdoret pjekja para ekstraktimit të vajit të tyre. Ky proces ndikon si në farat ashtu edhe në vajrat e tyre të ekstraktuara. Përveç ndryshimeve në makronutrientë si denaturimi/degradimi i proteinave, oksidimi i vajrave, piroliza e sheqerit dhe reaksionet Maillard, komponentë të vegjël si acidet yndyrore, sterolet, komponimet fenolike ndikohen gjithashtu nga pjekja. Në anën tjetër, studimet kanë treguar se kapaciteti antioksidues i farave të pjekura dhe stabiliteti oksidativ i vajrave të ekstraktuara mund të jetë më i madh se ai i farave të papjekura. Këto përmirësime i atribuohen formimit të produkteve të reaksionit Maillard, inaktivizimit të enzimeve që shkatërrojnë vajin dhe lehtësimit të ekstraktimit të fitokimikateve si rezultat i pjekjes.

Pra, në përgjithësi pjekja e farave të kungullit siguron një aromë dhe shije arrose për shkak të disa arsyeve. Produktet e reaksionit Maillard, oksidimi i lipideve dhe proteinave, si dhe produktet e degradimit, janë disa prej këtyre faktorëve. Pirazinat, një grup komponimesh të formuara në fazën e fundit të reaksionit Maillard, mendohet të jenë përgjegjëse për aromën tipike arrose të farave pas pjekjes. [34] kreu një studim për të analizuar acidet

yndyrore, karotenoidët, në veçanti ziazantinën, luteinën, α - dhe γ -tokoferolin, në mostra komerciale të vajit të farave të kungullit dhe për të përcaktuar efektin e pjekjes para shtypjes së vajit në fraksionet volatile. Studimi tregoi se aroma e vajrave komercial ishte në proporcion me trajtimin termik. Gjithashtu, u vërejt se komponimet volatile të formuara gjatë reaksioneve kimike nga peroksidimi i lipideve, degradimi i Streckerit dhe nga reaksionet e Maillardit ndikohen nga temperatura e përdorur për pjekje. Pjekja në temperatura më të larta rezultoi në aromë të fortë. Në anën tjetër, temperaturat më të ulëta përmirësuan cilësinë terapeutike (profilin e α - dhe γ -tokoferolit dhe karotenoidëve) të vajit. [33] vunë re se për të përfutur aromën karakteristike arrorre të vajit nga farat e pjekura të kungullit është e nevojshme një para pjekje e farave të kungullit në temperaturë të paktën 90°C. Për prodhimin komercial të vajit, farat pjekën deri në 130°C. [2]

2.12 Komponimet volatile dhe reaksioni Maillard

Reaksioni Maillard është përgjegjës për shumicën e ndryshimeve fiziko-kimike që ndodhin në ushqimet gjatë pjekjes. Për më tepër, në përgjithësi, rritja e temperaturës së pjekjes rrit gjithashtu shpejtësinë e reaksionit Maillard. Pjekja shkakton një ndryshim të lehtë në përbërjen e aminoacideve të farave. Zvogëlimi i sasisë së koncentrimin të aminoacideve të lira në fara dhe zvogëlimi i monosakarideve dhe disakarideve është një tregues i zhvillimit të reaksionit Maillard.

Komponimet organike volatile në përgjithësi përcaktojnë aromën dhe shijen e një ushqimi. Në ushqimet e gatuar dhe të përpunuara, reaksionet Maillard midis aminoacideve dhe sheqernave reduktuese dhe degradimi i lipideve (oksidativ dhe termik) janë dy nga reaksionet më të rëndësishme për formimin e këtyre komponimeve. Të gjitha ushqimet, qofshin me origjinë shtazore apo bimore, përbëhen nga një përzierje komplekse përbërësish, duke përfshirë aminoacidet, karbohidratet dhe lipidet. Prandaj, në ushqime do të ishte e rrallë nëse njëri prej këtyre reaksioneve do të ndodhte i vetëm nga tjetri. Kështu që rrjedha e secilit reaksion pritet të modifikohet nga reaktantët, ndërmjetësit dhe produktet e reaksionit tjetër. Në thelb, kjo do të thotë se natyra e këtyre proceseve kimike që ndodhin në ushqim është shumë dinamike dhe e ndërlidhur ndërmjet tyre. Produktet e oksidimit të lipideve jo vetëm që shkaktojnë prishje, por gjithashtu nxisin edhe reaksione të ndryshme

prishëse në proteina, aminoacide dhe komponentë të tjerë ushqimor. Nga ana tjetër, produktet e reaksionit Maillard kanë aftësinë të veprojnë si antioksidantë dhe mund të përdoren për të parandaluar oksidimin e lipideve.

Reaksionet e degradimit Strecker dhe ato të Maillard të α -aminoacideve janë përgjegjëse për formimin e shumë komponime heterociklike me aroma karakteristike dhe erë të rëndë. Hapat e parë të reaksionit përfshijnë shtimin e grupit karbonil të një sheqeri reduktues në grupin amino të një aminoacidi, peptidi ose përbërësi tjetër. Ndërsa, degradimi Strecker përfshin deaminimin oksidativ dhe dekarboksilimin e një α -aminoacidi në prani të një përbërësi dikarbonil. Produktet e formuara nga ky reaksion janë një aldehid që përmban një atom karboni më pak sesa aminoacidi origjinal dhe një α -aminoketon. [2, 35]

2.13 Kapaciteti antioksidues dhe stabiliteti oksidativ

Antioksidantët ndodhen në mënyrë natyrale në ushqime, por ata gjithashtu mund të formohen si rezultat i reaksioneve kimike që ndodhin gjatë përpunimit të ushqimeve. Farat e pjekura zakonisht kanë një kapacitet më të lartë antioksidues. Efekti neto i pjekjes në kapacitetin total antioksidues të farave varet nga një ekuilibër midis degradimit termik të antioksiduesve të pranishëm në formë natyrale në farë dhe atij të formimit të antioksidantëve të rinj. Faza e hershme e pjekjes karakterizohet nga zvogëlimi i kapacitetit total antioksidues për shkak të humbjes së antioksidantëve të ndjeshëm ndaj nxehtësisë. Por, antioksidantët e rinj më pas formohen si rezultat i reaksionit Maillard, duke rritur kështu kapacitetin total antioksidues në fazat më të vona të pjekjes. Është raportuar në mënyrë të përsëritur se melanoidinët dhe melanoproteina kanë aktivitet antioksidues in vitro. Komponimet fenolike të lidhura mund të shfaqin aktivitet më të mirë antioksidues pas pjekjes. Megjithatë, kushtet e ashpra të pjekjes bëjnë që këto komponime të degradohen ose të oksidohen. Ndërkohë, disa komponime fenolike mund të inkorporohen në melanoidina. Stabiliteti oksidativ i vajit të ekstraktuar nga farat e pjekura është një kombinim i disa faktorëve të shkaktuar nga procesi i pjekjes. Inaktivizimi i enzimeve që shkatërrojnë vajin gjatë pjekjes është një prej arsyeve që shkakton një stabilitet oksidativ më të mirë të vajrave të fituara nga farat e pjekura. Megjithatë, çdo rritje e përmbajtjes së acideve yndyrore të lira gjatë pjekjes do të zvogëlojë stabilitetin oksidativ të vajit të ekstraktuar. Produktet e reaksionit Maillard me peshë molekulare të vogël mund të

transferohen në vaj gjatë ekstraktimit në një masë të caktuar. Dhe pikërisht këto produkte me kapacitetin e tyre antioksidues në bashkëpunim me antioksiduesit që ndodhen në vaj në formë natyrale, mund të ofrojë një mbrojtje më të mirë të vajit kundër degradimit oksidativ. Procesi i pjekjes, pra zakonisht përmirëson shkallën e ekstraktimit të antioksiduesve të pranishëm në mënyrë natyrale si tokolet dhe komponimet fenolike, të cilat mund të përmirësojnë edhe më tej stabilitetin oksidativ të vajit. [2]

2.14 Degradimi termik i lipideve

Stabiliteti oksidativ i vajrave paraqet rezistencën ndaj oksidimit gjatë procesimit dhe ruajtjes së vajit. [36] Rezistenca ndaj oksidimit mund të definohet si periudha kohore e nevojshme për të arritur pikën kritike të oksidimit, qoftë ky një ndryshim sensorial ose një përshpejtim i papritur i procesit oksidues. [37] Stabiliteti oksidativ është një tregues i rëndësishëm për të përcaktuar cilësinë dhe jetëgjatësinë e vajrave [38], pasi gjatë oksidimit prodhohen komponime me aromë të keqe me peshë molekulare të ulët. Këto komponime e bëjnë vajin më pak të pranueshëm ose të papranueshëm për konsumatorët ose për përdorim industrial si përbërës ushqimor. Oksidimi i vajrave shkatërron gjithashtu acidet yndyrore të rëndësishme dhe prodhon komponime toksike dhe polimerë të oksiduar. Oksidimi i vajrave është shumë i rëndësishëm në aspektin e shijes, cilësisë ushqimore dhe toksicitetit të vajrave të konsumueshëm. [39]

Acidi oleik, linoleik, linolenik dhe arakidonik janë acidet yndyrore kryesore të pangopura që përbëjnë lipidet e ushqimit. Një mekanizëm i radikaleve të lira është i përfshirë në zbërthimin oksidativ të këtyre zinxhirëve alkil të pangopur. Grupi i metilenit që ndodhet pranë lidhjes dyfishe është objektivi kryesor i sulmit oksidativ dhe hapi i parë në këtë proces është largimi i një atomi të hidrogjenit nga grupi metil. Para reagimit me oksigjenin, radikali i formuar mund të riorganizohet, duke formuar një shumëllojshmëri hidroperoksidesh. [35]

Gjatë pjekjes së vajit ndodhin reaksione termooksiduese ose lipidike dhe hidrolitike që rezultojnë në prishjen e vajit. Produktet kryesore të oksidimit që zhvillohen në triacilglicerole janë hidroperoksidet, të cilat më vonë mund të shpërbëhen për të prodhuar komponime me peshë molekulare më të ulët, si p.sh acidet yndyrore, alkoole, aldehidet

dhe ketonet, që përfundimisht çojnë në një produkt të prishur të vajit. Oksidimi i lipideve është një proces kryesor prishës i cili ka një rol të rëndësishëm në përcaktimin e cilësisë dhe vlerës së yndyrave dhe vajrave, veçanërisht në lidhje me shijen e keqe që formohet si rezultat i autooksidimit.

Kur vajrat i nënshtrohet trajtimit termik, zakonisht i nënshtrohen një përkeqësimi të konsiderueshëm ku formohen reaksione të ndërlikuara kimike. Ajri dhe uji bëjnë që vaji i cili i nënshtrohet nxehtësisë të priset më shpejt, gjë që rrit sasinë e molekulave polare, siç tregohet nga të dhënat mbi viskozitetin dhe densitetin e vajit.

2.15 Metodat për analizën e vajrave

2.15.1 Numri jodik

Niveli i pangopshmërisë në një yndyrë ose vaj vegjetal përcaktohet nga vlera e tij e jodit (IV). Kjo përcakton rezistencën e vajit ndaj oksidimit dhe bën të mundur vlerësimin cilësor të pangopurit të përgjithshëm të yndyrës. Vlerat e matura të jodit për vajin e mustardës dhe misrit u gjetën përkatësisht 8.10 g dhe 15.96 g. Stabiliteti i tij më i lartë i depozitimit oksidativ mund t'i atribuohet këtyre niveleve të ulëta të jodit.

Rritja e përqendrimeve të acideve yndyrore të lira dhe ulja e pangopurit të përgjithshëm të vajrave janë karakteristika të ndryshimeve oksidative dhe kimike që ndodhin tek vajrat gjatë ruajtjes.

Me të gjitha këto karakteristika fiziko-kimike nuk është e mundur të identifikohet pozicioni i lidhjeve të dyfishta që janë më të ndjeshme ndaj oksidimit sepse viskoziteti, densiteti, vlera perokside, vlera e jodit dhe vlerat e saponifikimit janë karakteristika cilësore të vajrave që ofrojnë një status të përgjithshëm të pangopshmërisë e nuk tregojnë pozicionin e lidhjeve të dyfishta ose sasinë e karbonit olefinik. [40]

2.15.2 Densiteti

Densiteti është një karakteristikë e rëndësishme fizike e çdo substance, dhe paraqet masën për njësi të vëllimit të asaj substance. Është një fakt i pranuar se dendësia e vajit vegjetal zvogëlohet në mënyrë lineare me rritjen e temperaturës. Kjo marrëdhënie mund të shprehet matematikisht si:

$$\rho = a + b \times T \quad (2.1)$$

ku ρ është densiteti i shprehur në $g\ cm^{-3}$, T është temperatura e shprehur në $^{\circ}C$, a është ndërprerja dhe b është kurba negative.[41]

Gjatë trajtimit të nxehtësisë së vajit, ndodhin transformime të triglicerideve, të tilla si oksidimi ose polimerizimi. Densiteti zvogëlohet me rritjen e nivelit të pangopshmërisë, dhe e kundërta ndodh, pra densiteti rritet me rritjen e nivelit të ngopshmërisë dhe polimerizimit. [6] Komponimet e oksiduara që formohen prej këtyre reaksioneve, si aldehidet, ketonet, hidroperoksidet ose komponime të tjera të panjohura polimere, mund të kenë peshë molekulare më të lartë ose më të ulët në krahasim me trigliceridet, ndryshimet kimike të të cilave do të kenë ndikim në ndryshimet e densitetit. Prandaj, kur studiohet qëndrueshmëria e vajrave gjatë ngrohjes, faktorë të tillë si ndryshimet e densitetit dhe formimi i produkteve të degradimit mund të ofrojnë njohuri për stabilitetin termik dhe oksidativ të vajit.

2.15.3 Spektrofotometria në zonën infra të kuqe

Spektrofotometria në zonën infra të kuqe (SIK) bazohet në absorbimin e rrezatimit elektromagnetik të zonës spektrale infra të kuqe nga molekulat. Zona IK përfshin rrezatimet elektromagnetike me gjatësi vale nga 0,78 deri në 1000 μm (ose me numër valor nga rreth 12800 deri në 10 cm^{-1}). Nganjëherë, metoda quhet edhe spektroskopia (ose spektrometria) infra e kuqe.

Zona spektrale IK, nga pikëpamja e tipit të aparaturave dhe e aplikimeve analitike, mund të ndahet në tri nënzona: IK e afërt ($\lambda=0,78-2,5\ \mu m$), IK e mesme ($=2,5-50\ \mu m$) dhe IK e largët (50-1000 μm).

2.15.4 Monitorimi i vajrave me FT-IR

Teknika të shumta janë përdorur për vlerësimin e oksidimit të vajit ushqimor, sepse oksidimi përfshin disa faza. Teknika të tilla përfshijnë:

-metodat kimike (vlera e peroksidit për monitorimin e fazave të hershme të oksidimit, acidit tiobarbiturik, dieneve të konjuguara, trieneve të konjuguara dhe vlera anisidine) dhe-metodat instrumentale duke përdorur metoda kromatografike dhe spektroskopike.

Matja e dieneve të konjuguara (CD) dhe trieneve të konjuguara (CTs) shpesh përdoret për të matur produktet e para të oksidimit të hidroperoksidit, ndërsa vlera p-anisidine (p-AV) është një nga metodat e përdorura për monitorimin e produkteve të oksidimit sekondar.

Metodat kimike të lartpërmendura japin një tregues për nivelin e oksidimit të vajrave ushqimor; megjithatë, këto metoda janë jopraktike ose shumë të mundimshme, konsumojnë kohë, shkatërrojnë vajra të vlerësuar dhe zakonisht përdorin një numër të madh të mostrave, aparate qelqi dhe reagjentë toksik. Prandaj, për të kapërcyer këto pengesa, ka shumë metoda të reja që janë propozuar për të zëvendësuar ose për të plotësuar metodat kimike. Një nga metodat e zhvilluara është spektroskopia infra e kuqe me transformim Fourier (FTIR), e cila përdoret për të monitoruar breza të caktuara absorbues, të cilët ndryshojnë gjatë oksidimit. Spektroskopia FT-IR është një teknikë e shpejtë, jo-shkatërruese me përgatitje minimale të mostrës. Kjo lejon përcaktimin cilësor të përbërjeve organike në bazë të formave tipike vibracionale që secili grup molekular shkakton, duke rezultuar në shfaqjen e brezave apo pikeve në spektrin infra të kuq në një frekuencë të caktuar, e cila është ndikuar më tej nga grupet funksionale përreth. Për më tepër, spektroskopia FT-IR është një mjet i shkëlqyer për analizën sasiore pasi intensitetet e



Figura 2. 2: Aparatura e spektroskopisë infra e kuqe me transformim Fourier

grupeve në spektër janë proporcionale me përqendrimin. Aparatura e spektroskopisë infra e kuqe me transformim Fourier është e paraqitur në figurën 2.2.

2.15.4 Ligji bazë i absorbimit të rrezatimit (ligji i Berit)

Ligji i Berit shpreh lidhjen ndërmjet shkallës së absorbimit të rrezatimit dhe të përqendrimit të grimcave absorbuese në mjedis. Ai është bazë për analizat sasiore me metodat fotometrike. Ndonëse ky ligj vlen për absorbimin e rrezatimeve elektromagnetike nga mjedise absorbuese homogjene të çfarëdoshme (gaz, lëng dhe trup i ngurtë), ne do të kufizohemi në tretësirat e lëndëve absorbuese.

Supozojmë se nëpër një enë qelqi me faqe paralele ku përmbahet tretësira e një lënde absorbuese kalon një rrezatim elektromagnetik monokromatik. Dobësimi i intensitetit të rrezatimit gjatë kalimit nëpër tretësirë mund të ndodh për disa shkaqe:

- Nga absorbimi prej molekulave të lëndës së tretur, I_a ;
- Nga absorbimi prej molekulave të tretësit, I_a' ;
- Nga shpërndarja e rrezatimit prej grimcave të ngurta që mund të ndodhen në tretësirë në trajtë pezullie, I_{shp} ;
- Nga pasqyrimi prej faqeve të enës në sipërfaqen ndarëse qelq-lëng dhe qelq-ajër, I_p .

Në qoftë se intensitetin e rrezatimit në hyrje të enës do t shënojmë me I_0 dhe intensitetin në dalje me I , atëherë vlen barazimi

$$I_0 = I + I_a + I_a' + I_{shp} + I_p \quad (2.1)$$

Vlerat e I_p janë shumë të vogla dhe mund të mos merren parasysh. Në tretësirat e kthjellëta, që përdoren për matjet fotometrike, vlen $I_{shp} = 0$. Absorbimi prej molekulave të tretësit I_a' është një madhësi konstante (në tretësirat e holluara), që synohet të bëhet zero nëpërmjet zgjedhjes së tretësit të përshtatshëm. Por, edhe në rastet kur tretësi absorbon rrezatimin në gjatësinë e valës së matjeve fotometrike, ndikimi i tij në vlerën e absorbimit nga lënda e tretur mënjanohet lehtë duke kryer, krahas matjes së shkallës së absorbimit nga tretësira e mostrës, edhe matjen e shkallës së absorbimit nga prova e bardhë (tretësira e lëndës absorbuese me përqendrim zero). Duke zbritur nga vlera e absorbimit të tretësirës vlerën që i takon absorbimit nga tretësi gjendet vlera e absorbimit që i takon vetëm lëndës absorbuese në tretësirë.

2.15.5 Spektrometrat IK me dispergim te rrezatimit

Aparaturat me dispergim të rrezatimit që përdoren në SIK janë specifike për këtë metodë. Emërtimet e pjesëve përbërëse dhe funksioni që ato kryejnë janë të ngjajshme me ato të SF UV-VIS, por ndërmjet tyre ka një dallim të rëndësishëm. Së pari, të gjitha pjesët e skemës optike në aparatet për SIK janë të ndërtuara prej materialesh që nuk absorbojnë rrezatimet IK. Për këtë qëllim, monokromatorët, pasqyrat, dritaret, kivetat për mbajtjen e mostrës etj, janë të ndërtuara prej kriprash të tilla si: LiF, KBr, NaCl, CsBr, TiCl, CaF₂ të cilat nuk absorbojnë rrezatimet IK. Këto lëndë janë të tretshme në ujë, prandaj pajisjet e ndërtuara prej tyre duhet të mbrohen me kujdes nga lagështia e ajrit.

Së dyti, në SIK përdoren tre tipa detektorësh: (i) detektorët termikë; (ii) detektorët piroelektrikë dhe (iii) detektorët fotoelektrikë me gjysmëpërçues.

Detektorët termikë bazohen në efektin ngrohës të rrezeve IK. Fuqia ngrohëse e tufës së rrezeve IK që bien në detektor është shumë e vogël, kështu që rritja e temperaturës është vetëm disa të mijta të gradës. Ndër detektorët termikë përmendim termociftin, termometrin e rezistencës (bolometër) etj. Detektorët termikë janë të thjeshtë, por ata kanë ndjeshmëri të ulët dhe shpejtësi përgjigjeje relativisht të vogël.

Detektorët piroelektrikë janë të ndërtuar prej materialesh piroelektrike, të cilat janë lëndë dielektrike me veti speciale termike dhe elektrike. Kur një lëndë e tillë vendoset në një fushë elektrike, atëherë ndodh një polarizim elektrik i induktuar që mbetet pas heqjes së fushës elektrike dhe madhësia e tij varet nga temperatura. Ndryshimi i temperaturës për shkak të rrezatimit IK do të shaktojë ndryshimin e ngarkesës elektrike, e cila mund të matet si rrymë elektrike. Detektorët pirolitikë kanë kohë përgjigjeje mjaft të shpejtë dhe ata kanë gjetur përdorime të gjera sidomos në aparatet SIK me transformim Fourier.

Detektorët me gjysmëpërçues janë të ndërtuar nga një film i hollë prej lënde gjysmëpërçuese (psh: sulfur plumbi, telurur merkuri/kadmiumi, antimonit indiumi). Absorbimi i rrezatimit IK nga këto lëndë shkakton dukurinë e fotoefektit të brendshëm. Këta detektorë kanë ndjeshmëri të lartë dhe kohë përgjigjeje shumë të vogël, por zonat e përdorimit të tyre janë të pakta.

Së treti, burimet e rrezatimit në aparatet e SIK janë të ndryshme nga ato që përdoren në SF UV-VIS. Zakonisht, burimet e rrezatimeve IK përmbajnë një lëndë të ngurtë në temperaturë 1500-2200°C, që emiton një rrezatim të vazhduar, të afërt me atë të trupit absolutisht të zi.

Përdorim të gjerë ka burimi i quajtur thupra e Nerstit, që është një shufër ose gyp (me diametër 1-2 mm dhe gjatësi 2 cm) i përbërë nga okside të ceriumit, zirkonit, toriumit dhe i triumit.

Së katërti, aparatet që përdoren në SIK janë kurdoherë me dy tufa optike, sepse është e domosdoshme të kompensohet absorbimi i rrezatimit IK nga ajri (CO₂ dhe avujt e ujit) dhe nga tretësi. Në përgjithësi, aparatet për SIK janë mjaft të ndërlikuara dhe me kosto të lartë, prandaj janë shumë më të rralla sesa aparatet SF UV-VIS.

Veçori tjetër e skemës optike të aparateve të SIK është se monokromatori vendoset pas celulës së mostrës. Në këtë mënyrë pengohet që pjesa e rrezatimit që shpërhapet nga mostra të mbërrijë në detektor (sepse shumica e saj nuk lejohet nga çarja e daljes së monokromatorit).

2.15.6 Analiza Cilësore me SIK

Tradicionalisht, përdorimi kryesor analitik i SIK ka qenë analiza cilësore e mostrave organike. Spektrat IK mund të përdoren në analizën cilësore për tri qëllime kryesore: për të provuar praninë e një komponimi në mostër, për të provuar shkallën e pastërtisë të një preparati dhe për të marrë informacion në lidhje me ndërtimin strukturor të një lënde organike.

Analiza cilësore e mostrave bazohet në vetinë që spektri IK i një lënde është karakteristike specifike e saj. Me fjalë të tjera, nuk mund të gjenden dy komponime kimike (me përjashtim të izomerëve optikë), që të kenë spektra IK krejtësisht të njëjtë. Veç kësaj, spektrat IK përmbajnë shumë detaje karakteristike për molekulën. Në këtë drejtim, spektrat IK mund të konsiderohen me të vërtetë si “shenja të gishtërinjëve” të komponimeve kimike. Prandaj, duke krahasuar spektrin IK të një mostre me spektrat IK të komponimeve të pastra, mund të identifikohet relativisht lehtë dhe me siguri prania ose mungesa e një komponimi kimik në mostër.

Në lidhje me analizën cilësore, në spektrat IK dallohen dy zona: zona me gjatësi vale 2.5-8 μm , që quhet “zona e frekuencave të grupeve”, në të cilën ndodhen shiritat e absorbimit të grupeve të atomeve të ndryshme, dhe zona me gjatësi vale 8-15 μm , që quhet “zona e shenjave të gishtërinjëve, sepse spektri në këtë zonë është karakteristikë për çdo molekulë. Në analizat cilësore, në fillim zakonisht bëhet identifikimi i pranisë së grupeve funksionale. Pastaj, bëhet krahasimi i spektrit të mostrës me spektrat e komponimeve të pastra, që përmbajnë ato grupe karakteristike që janë zbuluar në mostër. Disa prej frekuencave kryesore të grupeve funksionale për lipide janë paraqitur në tabelën 2.4. Përputhja e spektrit të mostrës me atë të një komponimi të caktuar përbën një provë relativisht të sigurtë të pranisë së këtij komponimi në mostër. Çdo komponim organik ka spektër IK unik. Analiza e spektrave IK ndjek disa rregulla të thjeshta të përgjithësuara të cilat janë:

1. Rajoni nga 1400-4000 cm^{-1} , është i dobishëm për identifikimin e grupeve të ndryshme funksionale.
2. Së pari shikohen pikat (kulmet) e mëdha. Ato në aspektin struktural zakonisht janë më të rëndësishme. [42]

Tabela 2. 4: Shiritat e absorbimit të FTIR-it dhe grupet e tyre funksionale karakteristike

Numrat valorë cm^{-1}	Grupi karakteristik dhe lloji i vibrimit të tij
3444	-O-H Vibrim zgjatës i grupit OH
3008	=C-H Vibrim simetrik zgjatës i lidhjeve dyfishe cis
2925	-CH(CH ₂) Vibrim asimetric zgjatës i grupit alifatik CH ₂
2854	-CH(CH ₂) Vibrim simetrik zgjatës i grupit alifatik CH ₂
1745	-C=O Vibrim zgjatës i grupeve funksionale karbonile estere të triglicerideve

2.15.7 Kromatografia e gaztë

Kromatografia e gaztë është një ndër teknikat kromatografike ku si fazë e lëvizshme është një gaz inert, që shpesh quhet gazi mbartës. Mostrat që analizohen me kromatografinë e gaztë, duhet të jenë në gjendje të gaztë ose të lëngët. Mostra injektohet në rrymën e gazit mbartës, i cili mbart atë me vete gjatë kalimit nëpër një kolonë të paketuar ose në një kolonë kapilare. Gjatë kalimit nëpër kolonë komponentët e mostrës bazuar në vetitë e tyre shpërndahen ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme.

2.15.8 Faza e lëvizshme në GC

Në përgjithësi, gazi inert që përdoret si faza e lëvizshme në kromatografinë e gaztë është He, Ar dhe N₂. Përdorimi i këtyre gazeve bazohet në avantazhin e të qenit inert si ndaj mostrës, ashtu edhe ndaj fazës së palëvizshme. Zgjedhja e secilit prej tyre varet nga tipi i detektorit që ka aparatura që përdoret. Në kolonat me paketim shpejtësia e fazës së lëvizshme zakonisht është në intervalin 15 deri në 150 ml/min, kurse në kolonat kapilare 1 deri në 25 ml/min. Shpejtësia e rrjedhjes matet me anë të një pajisje të vendosur në dalje të kolonës. Një skemë e thjeshtë e kromatografisë së gaztë është paraqitur në figurën 2.3.

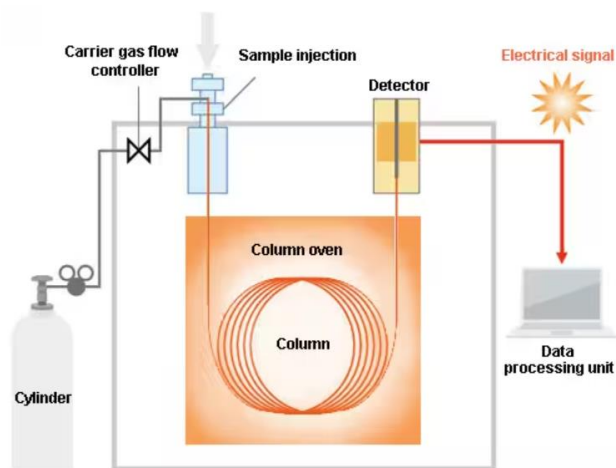


Figura 2. 3: Skema e një gaz-kromatografi (burimi, internet).

2.15.9 Faza e palëvizshme

Selektiviteti në kromatografinë e gaztë ndikohet nga zgjedhja e fazës së palëvizshme.

Radha e eluimit në kromatografinë gazë-fazë e lëngët përcaktohet, kryesisht, nga pika e vlimit të përbërësve dhe më pak nga bashkëveprimi i tyre me fazën e palëvizshme.

Komponimet me pika vlimi të ndryshme ndahen më me lehtësi. Nga ana tjetër, dy komponime me pika vlimi të afërta mund të ndahen vetëm nëse faza e palëvizshme bashkëvepron në mënyrë selektive me njërin prej tyre. Në përgjithësi, komponimet me veti jopolare ndahen më me lehtësi me një fazë të palëvizshme jopolare dhe komponimet polare ndahen më me lehtësi nëse përdoren faza të palëvizshme me natyrë polare. Faza e palëvizshme duhet të jetë kimikisht inerte, termikisht e qëndrueshme, jovolatile dhe me polaritet të përshtatshëm në lidhje me komponimet e pranishme në mostrën që do të analizohet. Faza e palëvizshme e polidimetil siloksan, e cila përmban vetëm grupe (-CH₃), është jopolare. Kur përdoret polidimetilsiloksan, rradha e eluimit përcaktohet nga pika e vlimit, ku komponimet me pikë vlimi të ulët eluohen të parët. Nëse zëvendësohen disa grupe metilike, rritet polariteti i fazës së palëvizshme dhe përmirësohet selektiviteti. Kështu, kur në strukturë ka 50% grupe metilike dhe 50% fenilpolisiloksan, do të thotë që 50% e grupeve janë grupe fenilike (-C₆H₅), faza e palëvizshme është me veti lehtësisht polare. Rritja e polaritetit realizohet duke futur grupe trifluorpropil (-C₃H₆CF₃) dhe cianopropil (-C₃H₆CN) ose duke përdorur një fazë të palëvizshme polietilen glikol.

Problem i rëndësishëm kur përdoret fazë e palëvizshme e lëngët, është dukuria e humbjes së fazës së palëvizshme gjatë përdorimit të kolonës. Minimizimi i kësaj dukurie mund të arrihet duke manipuluar me temperaturën.

Karakteristikë tjetër e rëndësishme e kolonave që përdoren në kromatografinë e gaztë lidhet me trashësinë e shtresës së fazës së palëvizshme.

Efikasiteti i ndarjes përmisohet me zvogëlimin e trashësisë së filmit të fazës së palëvizshme.

Filma më të trashë përdoren për ndarje të komponimeve me veti volatile më të larta, si në rastin e gazeve, kurse filma më të hollë përdoren për ndarjen e komponimeve pak volatile, si steroidet. Për të realizuar një selektivitet të caktuar, në disa raste zgjedhja e fazës së palëvizshme bazohet në vetitë kimike të saj.

2.15.10 Kolonat kromatografike në GC

Kolona kromatografike është vendi ku vendoset fizikisht faza e palëvizshme.

Ndërtimi i kolonës ndikon në shume aspekte që lidhen me procesin kromatografik.

Ajo ndikon në sasinë e mostrës që përdoret për analizë, në efikasitetin, në ndarjen e përbërësve të mostrës, numrin e analitëve që mund të ndahen me lehtësi dhe në kohën e nevojshme për ndarje. Në gaz-kromatografi mund të përdoren dy tipat e kolonave:

- kolonat me paketim, dhe
- kolonat kapilare.

Kolonat me paketim janë prej qelqi, inoksi, bakri ose alumini, me një gjatësi nga 2 deri në 6 metra dhe me diametër të brendshëm 2 deri në 4 mm. Kolona mbushet me materialin e grimtuar me përmasa nga 37 deri në 44 μm deri 250 deri në 345 μm .

Në përgjithësi, për paketimin e kolonave përdoret material i grimtuar i përgatitur nga toka diatomite, e cila përmban strukturë dyoksid silici. Ky është një material me porozitet të lartë, me sipërfaqe specifike 05 deri në 7.5 m^2/g dhe siguron kontakt shumë të mirë ndërmjet fazës së lëvizshme dhe asaj të palëvizshme. Në gjendje të hidrolizuar, në sipërfaqe të tij formohen grupet (-SiOH), të cilat sillen si qendra aktive për absorbimin e molekulave të analitëve të mostrës.

Kolonat me paketim lejojnë punën me vëllime relativisht më të mëdha mostre.

Zakonisht sasia e mostrës e cila injektohet gjatë analizës në kolonat me paketim, është 0.1 deri në 10 μl , numri i pjatave teorike që realizohen në kolonë është 3000 deri në 10000.

Kolonat kapilare të cilat ndryshe quhen edhe kolona tubolare dhe mund të jenë deri në 100 m të gjata me diametër të brendshëm rreth 150 deri në 300 μm . Përdoren dy lloje kolonash kapilare. Ato dallohen nga fakti që faza e palëvizshme vendoset në formën e një filmi të hollë direkt mbi sipërfaqen e brendshme të materialit të vetë kolonës ose vendoset mbi sipërfaqen e një materiali të ngurtë inert (p.sh toka diatomite) me të cilën është veshur sipërfaqja e brendshme e kolonës.

Kolonat kapilare kanë efikasitet ndarjeje më të mirë. Presioni i nevojshëm për të realizuar lëvizjen e fazës së lëvizshme nëpër një kolonë me paketim kufizon gjatësinë e saj. Nga ana tjetër, mungesa e materialit paketues lejon që kolona kapilare të përgatitet me gjatësi më të madhe. Mungesa e materialit paketues lejon që kolona kapilare të përgatitet me gjatësi më

të madhe. Dhe në krahasim me kolonat me paketim përmbajnë më shumë pjata teorike për çdo metër gjatësi.

2.15.11 Injektimi i mostrës në kolonën e kromatografisë së gaztë

Injektimi i mostrës në kolonën kromatografike kërkon të respektohen disa kushte.

Së pari, të gjithë përbërësit që injektohen në kolonë, duhet të jenë volatil. Së dyti, përqendrimi i komponimeve duhet të jetë në intervale të përshtatshme për metodën e kromatografisë së gaztë. Dhe së treti, injektimi i mostrës nuk duhet të ndikoj në procesin e ndarjes.

Kromatografia e gaztë mund të përdoret për të ndarë komponimet në mostra komplekse. Por jo të gjithë tipat e mostrave që analizohen me kromatografi të gaztë, mund të injektohen direkt në aparaturë. Që të lëvizin nëpër kolonë, përbërësit e mostrës duhet të karakterizohen nga një volatilitet i caktuar. Përbërësit me volatilitet të ulët mund të mbahen aq fort nga kolona sa që eluimi i tyre ndodh me një shpejtësi aq të vogël sa që interferon në analizën e mostrës tjetër. Gjithashtu, përbërësit jovolatilë kondesojnë në kolonë dhe, si rrjedhim përkeqsojnë performancën e saj.

Për të mënjeluar futjen në kolonë të komponentëve jovolatilë që mund të përmbajë mostra, mund të bëhet ndarja nga mostra e përbërësve volatile, duke përdorur ndonjë nga teknikat e ekstraktimit. Për këtë qëllim, zakonisht rekomandohet ekstraktimi lëng-lëng që qëndron në ekstraktimin e komponimeve nga një matricë e lëngët me anë të kolorurit të metilit ose me ndonjë tretës tjetër organik.

Përbërësit jovolatil duhet të shëndrrohen kimikisht në komponime volatile para se të analizohen. P.sh, aminoacidet nuk kanë volatilitet të mjaftueshëm që të analizohen direkt me gaz-kromatograf. Por ato mund të veprojnë me 1-butanol dhe klorur acetili dhe të prodhojnë një aminoacid volatil (N-triflouroacetil-n-butilester).

Problem të rëndësishëm për mostrën që do të analizohet me gaz-kromatografi përbën niveli i përqendrimeve të përbërësve të saj. Nëse përqendrimi i tyre është shumë i vogël, mostra duhet të përqëndrohet, në mënyrë që gjatë analizës të merret një sinjal i mjaftueshëm. Ka mënyra të ndryshme për të përqëndruar mostrat e holluara. Nëse analiza kromatografike paraprihet nga një proces ekstraktimi, atëherë, në të njëjtën kohë, mund të arrihet edhe

përqendrimi i mostrës. Por, edhe përqendrimet shumë të larta shfaqin probleme të tjera në analizën kromatografike. Nëse analiti është shumë i përqendruar, ai mund të mbingarkojë kolonën dhe ndarja e përbërësve të saj është e pamundur. Në raste të tilla, kur përqendrimet janë mbi nivelet e parashikuara, bëhet hollimi i mostrës me tretës volatil, si p.sh me klorur metileni. Injektimi i mostrës në kolonë bëhet me një mikroshiringë në krye të kolonës, ku vendoset një septum gome.

2.15.12 Teknikat e injektimit

Në kolonat kapilare përdoret një tip i veçantë injektorit për të menjanuar mbingarkimin e kolonës me mostër. Në kolonat kapilare injektimi mund të kryhet në dy mënyra.

Njëra (split injection), qëndron në injektimin e një vëllimi të vogël të mostrës dhe vetëm 0.1 deri në 1% e saj kalon në kolonë ndërsa pjesa tjetër derdhet me mbetjet. Injektioni është një nga hapat më kritikë në analizën e acideve yndyrore nga GC, veçanërisht në lidhje me saktësinë.

Në teknikat e injeksionit split, mostra futet në një dhomë të nxehtë injeksioni (250-300°C), dhe vetëm një pjesë e vogël e avullit të gazit hyn në kolonën kapilare, ndërsa pjesa tjetër shfryhet (raporti i ndarjes ndaj ajrit, varion midis 1:10 deri në 1:200).

Kjo teknikë ofron avantazhe që mostrat me përqendrime të larta të analitit mund të injektohen pa rrezik të mbingarkesës së fazës stacionare. Disavantazhi kryesor kur përdorim injeksionin split është transferimi jo i plotë i komponimeve me pikë më të lartë të vlimit.

Mënyra tjetër e injektimit (splitless injection) - përdoret kryesisht për analizat gjurmë dhe lejon të kalojë në kolonë gjithë sasia e injektuar, pra një sasi më e madhe mostre.

Rreth 80% e mostrës arinë në kolonë. Më i përshtatshëm për analiza në gjurmë, ku analiti në interes është <0.01% i mostrës. Në këtë rast kolona mbahet në një temperaturë 20 deri në 25 °C nën pikën e vlimit të tretësit. Pasi tretësi hyn në kolonë, e cila ka një temperaturë nën temperaturën e vlimit të tij, kondensohet, duke formuar një pengesë në të cilën kapen përbërësit e mostrës dhe, njëkohësisht ndodh edhe përqendrimi i tyre. Pas një kohë të caktuar, temperatura e kolonës rritet dhe fillon procesi i ndarjes së përbërësve. Kjo mënyrë injektimi lejon që një sasi më e madhe e mostrës të kalojë në kolonën kromatografike.

The split / splitless injector

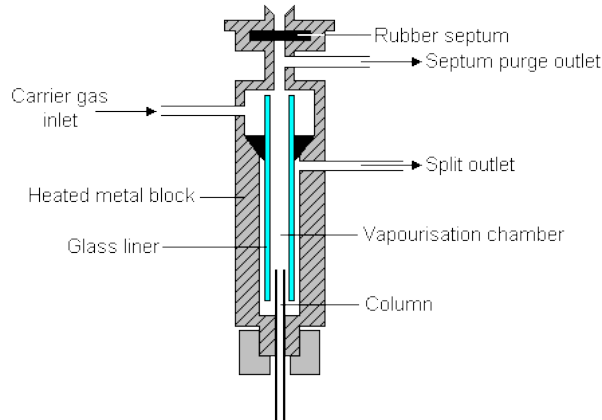


Figura 2.4: Skema e injektimit split-splitless (burimi, internet)

Kjo teknikë ka avantazhin e tejkalimit të problemit të diskriminimit të mostrës, dhe gjithashtu përmirëson ndjeshmërinë mbi teknikën e ndarjes sepse më shumë mostra hyn në kolonë. Disavantazhi kryesor i kësaj teknike është se ajo është e ndjeshme ndaj adsorbimit ose degradimit termik të analizës për shkak të kohërave më të gjata të qëndrimit në shtresën e hyrjes.

Për mostrat që shpërbëhen me lehtësi mund të përdoret edhe një mënyrë e vecantë injektimi, e cila qëndron në injektimin mostrës pa trajtim termik paraprak.

Pra, pasi mostra injektohet në kolonën kromatografike, temperatura fillon të rritet sipas një programi të caktuar, por sidoqoftë, avullimi i mostrës bëhet në një temperaturë të ulët të përshtatshme. [31] Kjo metodë e injektimit është paraqitur në figurën 2.4.

2.15.13 Kromatografia GC/MS

GC mund të ndajë komponimet e paqëndrueshme dhe gjysmë të paqëndrueshme me rezolucion i madh, por nuk mund t'i identifikojë ato. MS mund të ofrojë informacion të detajuar strukturor për shumicën e komponimeve në mënyrë që ato të mund të identifikohen saktësisht, por nuk mund t'i ndajë ato lehtësisht. Prandaj, nuk ishte për t'u habitur që kombinimi i dy teknikave u sugjerua menjëherë pas zhvillimit të GC në mesin e viteve 1950. Kromatografia e gaztë dhe spektrometria e masës janë, në shumë mënyra,



Figura 2.5: Pamja e aparaturës GC-MS

teknika shumë të pajtueshme. Në të dyja teknikat, mostra është në fazën e gaztë dhe të dyja teknikat kanë të bëjnë me të njëjtën sasi të mostrës (zakonisht më pak se 1 ng). Një pamje e kësaj aparature është e paraqitur në figurën 2.5.

Ndër aplikacionet e tjera, GC-MS përdoret gjerësisht për sasinë e ndotësve në ujërat e pijshëm dhe të ndotur. Përdoret gjithashtu për përcaktimin sasior të barnave dhe metabolitëve të tyre në gjak dhe urinë. Si aplikimet farmakologjike ashtu edhe ato mjekoligjore janë të rëndësishme. [43]

2.15.14 Detektorët për kromatografinë e gaztë

Ka një numër të madh detektorësh të ndryshëm të disponueshëm për kromatografinë e gaztë dhe secili ka një fushë specifike aplikimi për të cilën është më e përshtatshme. Megjithatë, detektorët për kromatografinë e gaztë më të përdorura janë ndoshta detektori i jonizimit të flakës, detektori i fosforit të azotit, detektori i kapjes së elektroneve dhe detektori i kalorimetrit. Nga këta katër, detektori më i popullarizuar dhe, pa dyshim, më i dobishëm është detektori i jonizimit të flakës (DJF). DJF ka diapazonin më të gjerë dinamik

linear (rreth pesë rende të madhësisë), një ndjeshmëri prej rreth 10-11 g/sek dhe është relativisht imun ndaj ndryshimeve në kushtet e ambientit. Disavantazhi i tij kryesor është nevoja për tre furnizime të veçanta të gazit të kontrolluar nga rrjedha. Për shkak se përgjigja e tij është proporcionale me masën që hyn në të për njësi të kohës, është ideal për t'u përdorur me kolona tubulare të hapura dhe kolona të paketuara me diametër të vogël. Një rrjedhje gazi pastrues mund të përdoret për të zvogëluar efektin e vëllimit të kanalit dhe sensorit në shpërndarjen e pikut. Sensori është i thjeshtë në ndërtim dhe elektronika shoqëruese përbëhet nga amplifikatorë linearë bazë me rezistencë të lartë. Optika jonike nuk është kritike dhe kështu mund të prodhohet me kosto shumë të lira.

Detektori tjetër më i popullarizuar është ndoshta detektori i fosforit të azotit (DFA) i cili është një modifikim i DJF. Është i ndjeshëm, por specifik në përgjigje, dhe në dizajn dhe kosto i ngjan DJF-it në shumë mënyra. Ka ndjeshmëri të krahasueshme me DJF, por një diapazon dinamik linear më të vogël. Ai gjithashtu vuan nga i njëjti disavantazh si DJF në atë që kërkon tre furnizime me gaz. Fatkeqësisht, siç u diskutua në një kapitull të mëparshëm, rruaza e alkalit që ofron përgjigjen e saj specifike ka një jetë të kufizuar dhe duhet të zëvendësohet rregullisht. Elektronika ndihmëse është gjithashtu e ngjashme në formë me ato të DJF. Meqenëse shumë përbërës që përfshihen në rregulloret legislative përmbajnë azot ose fosfor, detektori DFA përdoret shpesh për qëllime mjeko-ligjore.

Detektori i kapjes së elektroneve (DKE) është një tjetër detektor specifik me një ndjeshmëri jashtëzakonisht të lartë dhe prandaj është në kërkesë të madhe për analizën gjurmë. Ky detektor ka avantazhin se mund të funksionojë me një furnizim të vetëm me gaz, por modelet më të vjetra përdorin një burim radioaktiv. Kohët e fundit pajisja është treguar se funksionon mirë duke përdorur një plazmë heliumi. Megjithatë, ky lloj i DKE-së vetëm relativisht kohët e fundit është vënë në dispozicion komercialisht dhe megjithëse, deri më tani, ka rezultuar shumë i suksesshëm, stabiliteti i tij afatgjatë dhe performanca mbetet për t'u vendosur. Sidoqoftë, plazma e heliumit e DKE-së duket se ka një performancë të përmirësuar në krahasim me përdorimin e një burimi radioaktiv. Detektori nuk ndikohet fort nga ndryshimet në kushtet e ambientit, ka një ndjeshmëri shumë të lartë dhe një diapazon dinamik linear që, në varësi të gjeometrisë së elektrodës, mund të shtrihet mbi tre renditje të madhësisë.

Detektori i katerometrit përdoret gjerësisht në analizën e gazit dhe për këtë qëllim është detektori më i popullarizuar. Ka ndjeshmëri të moderuar, e cila, megjithatë, është mjaft e përshtatshme për shumicën e aplikacioneve të analizës së gazit. Ai ka një gamë dinamike lineare që mbulon rreth tre rreth të madhësisë dhe ka avantazh të dallueshëm të kërkesës së vetëm një furnizimi me gaz të kontrolluar nga rrjedha. Fatkeqësisht, ai është shumë i ndjeshëm ndaj ndryshimeve në shpejtësinë e rrjedhës dhe temperaturës së ambientit dhe për këtë arsye duhet të jetë i mirë termostatuar. Është kompakt, i fortë, kërkon pajisje elektronike ndihmëse shumë të thjeshta dhe kështu mund të jetë relativisht i lirë. [44]

2.16 Derivatizimi i mostrave

Ka shumë përbërës të cilët nuk mund të analizohen lehtë nga GC, ose sepse nuk janë mjaftueshëm volatil ose sepse bishtojnë keq dhe tërhiqen shumë nga fazat e palëvizshme. Derivatizimi përpara analizës për të formuar produkte të avullueshme (volatile) mundëson që të analizohen shumë klasa të përbëra. Arsyet kryesore për derivatizimin janë:

- të rritet volatiliteti i mostrës;
- të zvogëlohet degradimi termik i mostrës duke rritur qëndrueshmërinë termike;
- për të rritur përgjigjen e detektorit duke përfshirë në grupet funksionale derivative të cilat prodhojnë një sinjal më të lartë detektori si CF_3 ; grupe për detektorë të kapjes së elektroneve; dhe
- për të përmirësuar ndarjen dhe për të zvogëluar bishtimin.

Metodat e derivatizimit mund të klasifikohen në tre grupe në përputhje me reagjentët e përdorur dhe reaksionin e arritur, përkatësisht sililimin, acilimin dhe esterifikimin ose alkilimin. Në shumë raste, derivatet formohen sa më shpejt që mostra dhe reagjenti të përzihen në një tretës. [45]

2.16 Analiza e të dhënave multivariable

2.16.1 Analiza e komponentit kryesor (PCA)

Analiza multivariable e të dhënave, paraqet hulumtimin e shumë variablave, njëkohësisht, për të kuptuar marrëdhëniet që mund të ekzistojnë midis tyre. Kimia analitike dhe analizat kimike në laboratore janë të lidhura kryesisht me zhvillimin e kimisë si disiplinë shkencore

dhe me përparimin në teknika dhe instrumente, sepse edhe një analit i thjeshtë shpesh përfaqëson një sistem shumëkomponent. Rezultati i analizave është një grup i madh të dhënash dhe struktura e saj përshkruhet nga një numër i variablave që kontribuojnë në informacionin e përgjithshëm rreth objektit që po hetohet. Trajtimi i këtyre të dhënave kryhet nga kimimetria, ku analiza statistikore shumëdimensionale dhe vizualizimi grafik përfaqësojnë një nga pjesët më të rëndësishme të saj. [46] PCA është një metodë kimimetricke e cila transformon shkallën e madhe origjinale të variablave në një numër më të vogël të variablave të ndryshëm të quajtur komponentë kryesorë (PC). PC-të shprehen në terma të përqindjes së variablave të shpjeguar dhe çdo PC përshkruan ndryshueshmërinë apo variabilitetin spektral midis mostrave në rend zbritës. Kështu, PC i parë (PC1) tregon më së shumti variancë në të dhëna; PC2 tregon variancën e dytë më të lartë në të dhëna dhe kështu me radhë. [47]

Analiza e komponentit kryesor (PCA), është një nga mjetet themelore dhe më të dobishme në degën e analizës multivariable. Është një metodë eksploruese, e cila ofron gjithmonë një pasqyrë të problemit të studiuar dhe shpesh lejon nxjerrjen e konkluzioneve të rëndësishme dhe për vendimet që mund të merren më pas në bazë të rezultateve të vëzhguara. Poashtu, PCA-ja mund të përdoret për qëllime të reduktimit të veçorive dhe zhurmës dhe përbën bazën për njohjen e teknikave të njohjes së modeleve komplekse.

PCA bazohet në supozimin se një variabilitet i lartë (d.m.th. një vlerë e lartë variance) është sinonim me sasi të lartë të informacionit. Për këtë arsye, algoritmet PCA kërkojnë drejtimin maksimal të variancës, në hapësirën shumëdimensionale të të dhënave origjinale, mundësisht duke kaluar përmes qendrës së të dhënave, që do të thotë se të dhënat duhet të jenë të paktën mesatarisht të përqendruara në kolonë. [48]

Shumicën e kohës, vetëm disa PC janë të mjaftueshme për të përfaqësuar të gjitha të dhënat. Prandaj, duke përdorur një grafik të rezultateve dy-dimensionale (2-D) ose tre-dimensionale, është e mundur të vizualizohet i gjithë grupi i mostrave sipas pikave në një grafik të vetëm, ku secila pikë përfaqëson një mostër. Si rezultat, informacioni për ndarjen e klasave merret duke grumbulluar mostra të ngjashme nga grafiku i pikëve. Një rritje në ndarjen hapësinore midis dy pikave në një grafik pikësh korrespondon me një rritje të pangjashmërisë midis këtyre dy mostrave, d.m.th., spektrat e absorbimit në rastin e spektrave FTIR. [49, 50]

2.17 Përfundimet teorike

Vaji nga farat e kungullit (*Cucurbita pepo* L.), të ekstraktuar me presim të ftohtë, konsiderohet të jetë burim i shumë komponentëve bioaktivë, duke ndikuar kështu pozitivisht në shëndetin e njeriut. Gjatë përpunimit industrial të farave të cilën përdoren për të prodhuar vajra të konsumueshëm, shpeshherë përdoret pjekja para ekstraktimit të vajit të tyre. Ky proces ndikon si në farat ashtu edhe në vajrat e tyre të ekstraktuara. Përveç ndryshimeve në makronutrientë si denaturimi/degradimi i proteinave, oksidimi i vajrave, piroliza e sheqerit dhe reaksionet Maillard, komponentë të vegjël si acidet yndyrore, steroidet, komponimet fenolike ndikohen gjithashtu nga pjekja. Në anën tjetër, studimet kanë treguar se kapaciteti antioksidues i farave të pjekura dhe stabiliteti oksidativ i vajrave të ekstraktuara mund të jetë më i madh se ai i farave të papjekura. Këto përmirësime i atribuohen formimit të produkteve të reaksionit Maillard, inaktivizimit të enzimeve që shkatërrojnë vajin dhe lehtësimin të ekstraktimit të fitokimikateve si rezultat i pjekjes.

Disa nga këto reaksione janë identifikuar si reaksionet e Maillardit, reaksionet e degradimit Strecker dhe peroksidimi i lipideve, por akoma nuk dihet rendi i zhvillimit të tyre dhe a janë në varësi njëri nga tjetri.

Temperatura dhe koha e pjekjes janë trajtuar në shumë hulumtime, por temperatura mbi 130°C nuk rekomandohet për shkak të formimit të disa komponimeve të padëshiruara.

Teknika e analizës së vajrave GC/MS është metodë e standardizuar për karakterizimin e lipideve (triglicerideve), por ajo jep të dhëna vetëm për ato trigliceride që ende kanë mbetur të pa ndryshuara kimikisht dhe nuk jep të dhëna për trigliceridet që janë shndërruar në komponime të tjera si pasojë e oksidimit

ose shpërbërjes dhe këto komponime duket të jenë të shumta.

Spektroskopia IK ka disa avantazhe sepse jep sinjale për të gjitha grupet funksionale dhe nuk imponohet nevoja e standardeve, por përdorimi i drejtpërdrejtë i saj nuk ofron rezultate të dëshiruara për shkak të interferencave që vijnë nga komponimet e ndryshme por që mund të përmbajnë grupe të njëjta funksionale.

Puna eksperimentale e këtij punimi synon të bëjë vlerësimin e qëndrueshmërisë së vajit të farave të kungullit të papjekur dhe të pjekur në temperatura të ndryshme, në mënyrë që të konstatohet se në cilën temperaturë vaji i farave të kungullit demonstroi stabilitetin më të lartë.

KAPITULLI III

3. METODOLOGJIA

Puna eksperimentale e këtij punimi është realizuar në laboratorin e kimisë organike pranë FTU-së. Aparaturat, mjetet, reagjentët dhe materialet e përdorura janë të treguara më poshtë:

- ❖ FTIR Shimadzu IRAffinity-1
- ❖ Qelula CaF₂
- ❖ Menzurë
- ❖ Enë normale
- ❖ Pipeta
- ❖ Peshore laboratorike, AS 310.R2 PARTNER
- ❖ Përzierës magnetik, VELP SCIENTIFICA
- ❖ Gota laboratorike
- ❖ Resho elektrike
- ❖ Furrë elektrike
- ❖ Viallsa, Agilent technologies
- ❖ Shpatull laboratorike
- ❖ Kromatograf i Gaztë, Agilent Technologies
- ❖ MS Detektor Triple-Axis Agilent Technologies
- ❖ Kolona- DB 23, 60 m x 250 µm x 0.25 µm
- ❖ Shishe R.D 5 ml

3.1 Materialet dhe reagjentët e përdorur

Mostrat e marra për analizë janë:

1. Vaj kungulli nga farat e papjekura (i pa trajtuar)
2. Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 90°
3. Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 110°
4. Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 120°
5. Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 130°
6. Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 150°
7. Standardi i vajit të kungullit, Fam.Nistelberger (vaj original Austriak i përfutur në mënyrë tradicionale).

Ndërsa reagjentët e përdorur janë:

- Jodobromina (IBr)
- Acidi glacial acetik (CH₃COOH)
- Joduri i kaliumit (KI)
- Tiosulfati i natriumit (Na₂S₂O₃)

Të gjithë reagjentët kimikë më lart janë blerë nga Sigma–Aldrich, prodhuar në Gjermani.

- ❖ Aceton 99%, Biochem
- ❖ Heksan, CHROMASOLV, ≥97%, LC-MS, Honeywell Riedel-de Hawn
- ❖ Metoksid Natriumi, (CH₃ONa) EMD Millipore Corporation.
- ❖ Alkool 95%, ΑΑΚΑΑΟΝΑ

3.2 Përcaktimi i densitetit

Densiteti i të gjitha mostrave të vajit, para fërgimit dhe pas fërgimit të tyre u përcaktua me anë të shishes për përcaktim të densitetit relativ të njohur si shishja R.D me kapacitet 5 mL.

[51]

3.3 Përcaktimi i numrit jodik

Ecuria e përcaktimit të numrit jodik të mostrave me interes gjatë këtij hulumtimi është realizuar si vijon:

Mostra e vajit me peshë të njohur është trajtuar me jodobrominë (IBr), në tretësirë të acidit acetik. Jodobromina e pa reaguuar, pastaj reagon me jodur kaliumi, i cili e shndërron atë në jod, ku më pas i cili do të përcaktohet me titrim me tretësirë standarde të përgatitur të tiosulfatit të natriumit. Llogaritja e numrit jodik bëhet përmes ekuacionit:

$$IV = (b - v) * C * 126,9 * 100 \quad (3.1)$$

Ku: b është vëllimi i tiosulfatit të përdorur për mostrën standard, v është vëllimi i tiosulfatit për mostrën e përdorur, C është përqendrimi i tretësirës së përgatitur nga tiosulfati, w është pesha e mostrës të vërtetë të vajit dhe 126,9 është pesha molekulare e jodit. [52]

3.4 Përgatitja e mostrave për detektim me FT-IR

Për analizën me FT-IR janë marrë disa mostra të vajit të farave të kungullit të trajtuara nëpër temperature të ndryshme. Farat janë të llojit të varietetit stirian, ku para pjekjes është bërë kryposja e lëngët e tyre dhe në fund është bërë ekstraktimi i vajit me anë të presimit në të ftohtë duke përdorur presën Koçmaksan, KMS10, Izmir, Turkey. Vajrat e fituar janë:

- ✚ Vaj kungulli nga farat e papjekura (i pa trajtuar)
- ✚ Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 90° për 30 minuta
- ✚ Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 110° për 30 minuta
- ✚ Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 120° për 30 minuta
- ✚ Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 130° për 30 minuta
- ✚ Vaj kungulli nga farat e trajtuara në temperaturë 150° për 30 minuta

3.5 Realizimi i punës eksperimentale me FT-IR

Pasi është fituar vajit i farave të kungullit i pjekur paraprakisht në temperature të ndryshme, puna eksperimentale e mëtejme ka përfshirë përdorimin e pajisjes spektroskopike FT-IR përmes të cilës është bërë regjistrimi dhe analiza e spektrave të mostrave. Spektrat janë regjistruar në regjionin 750 deri në 4000 cm^{-1} duke përdorur dritaret e CaF_2 , të cilat kanë ofruar transparencë deri në 1000 cm^{-1} ku është zgjedhur absorbanca si parametër i matjes.

Rezolucioni i punës së aparaturës është caktuar në 4 cm^{-1} dhe numri i skanimeve ka qenë 16. Për regjistrim të spektrave në FT-IR dhe krahasim të tyre për llojet e mostrave të marra për shqyrtim është marrë një sasi e vogël e vajit të secilës mostër dhe është vendosur në mes dy qelulave të CaF_2 me diametër 2 cm dhe trashësi 0.3 cm duke krijuar kështu një shtresë të hollë, e cila pastaj është vendosur brenda aparaturës FTIR Shimadzu IRAffinity-1. Në fund të secilit skanim është bërë pastrimi i dritareve me alkool 96 % ose acetone dhe tharja është realizuar me një pëlhurë të butë.

Spektrat dhe grafikët e fituar për mostrat e analizuara janë paraqitur në figurat e mëposhtme.

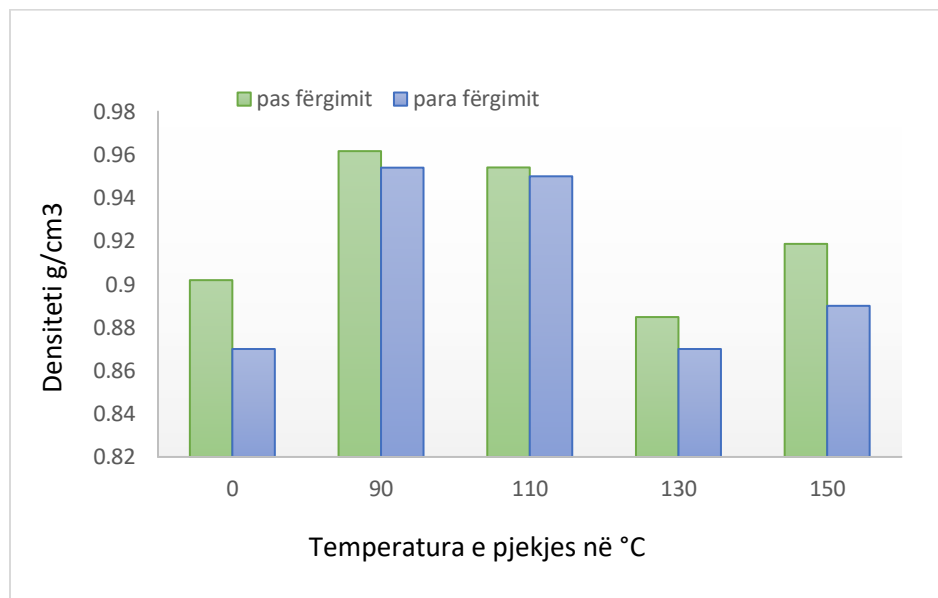


Figura 3.1: Densiteti i vajit të farës së kungullit, para (0) dhe pas pjekjes (90, 110, 130 dhe 150 °C), dhe para dhe pas trajtimit termik.

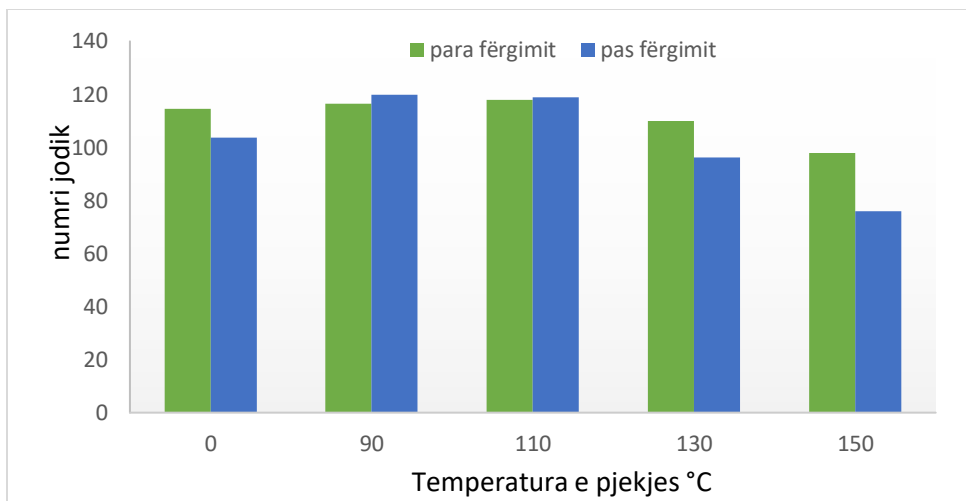


Figura 3.2: Numri jodik i vajit të farës së kungullit, para (0) dhe pas pjekjes (90, 110, 130 dhe 150 °C), dhe para dhe pas trajtimit termik.

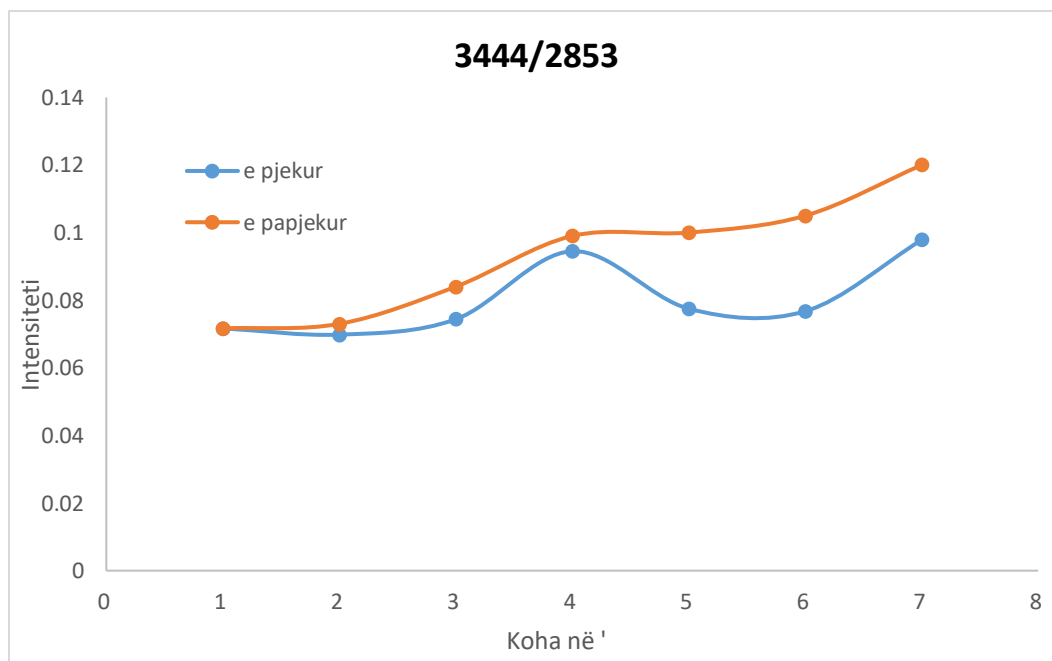


Figura 3.3: Raporti 3444/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës

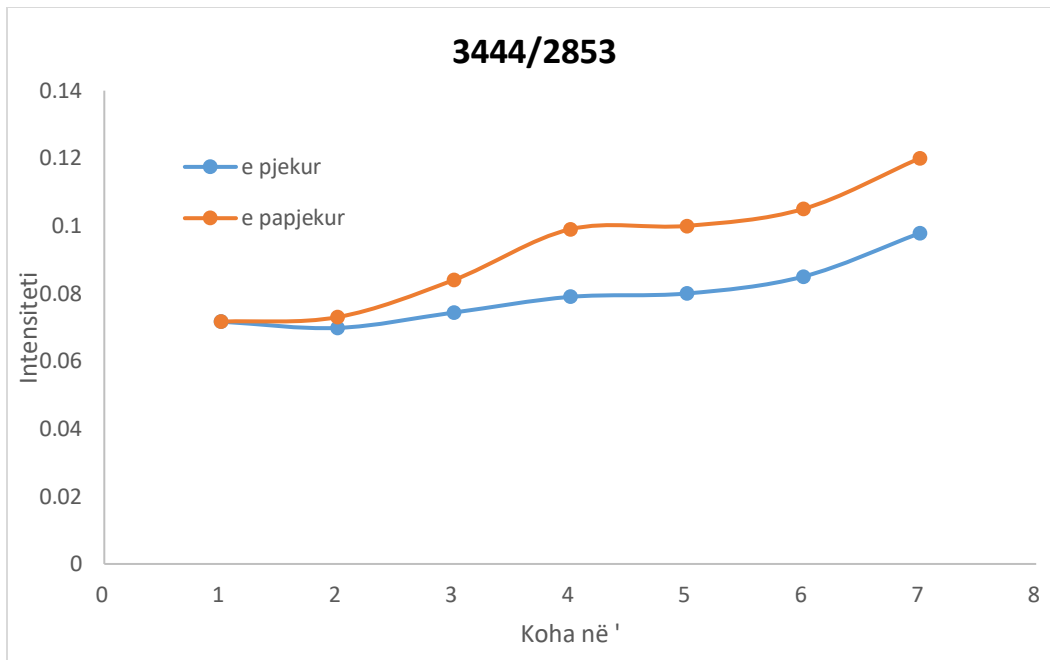


Figura 3.4: Raporti 3444/2853 në farat e pjekura në temperaturë 110°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës

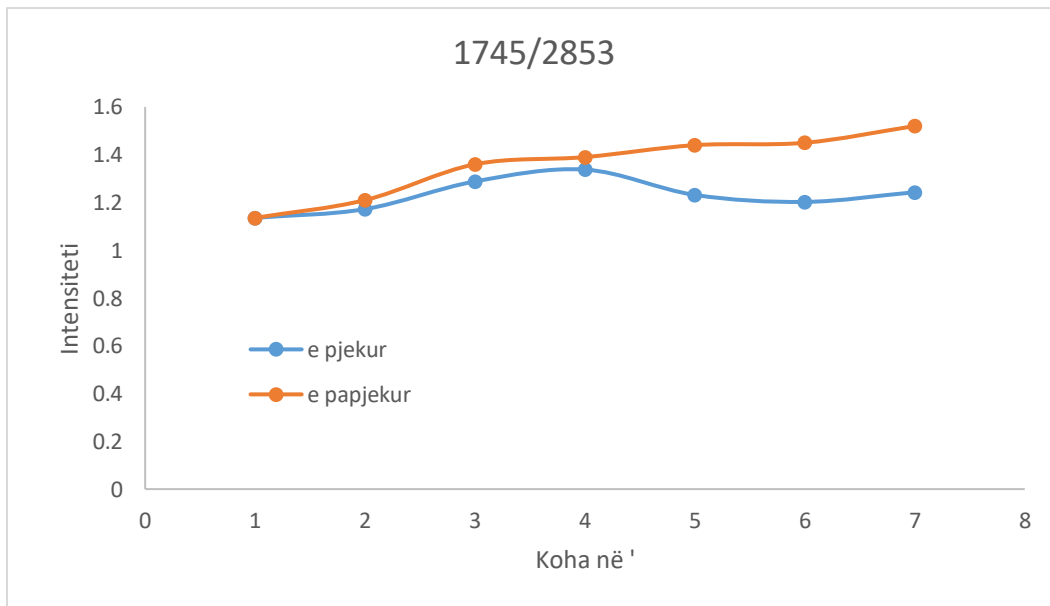


Figura 3.5: Raporti 1745/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës

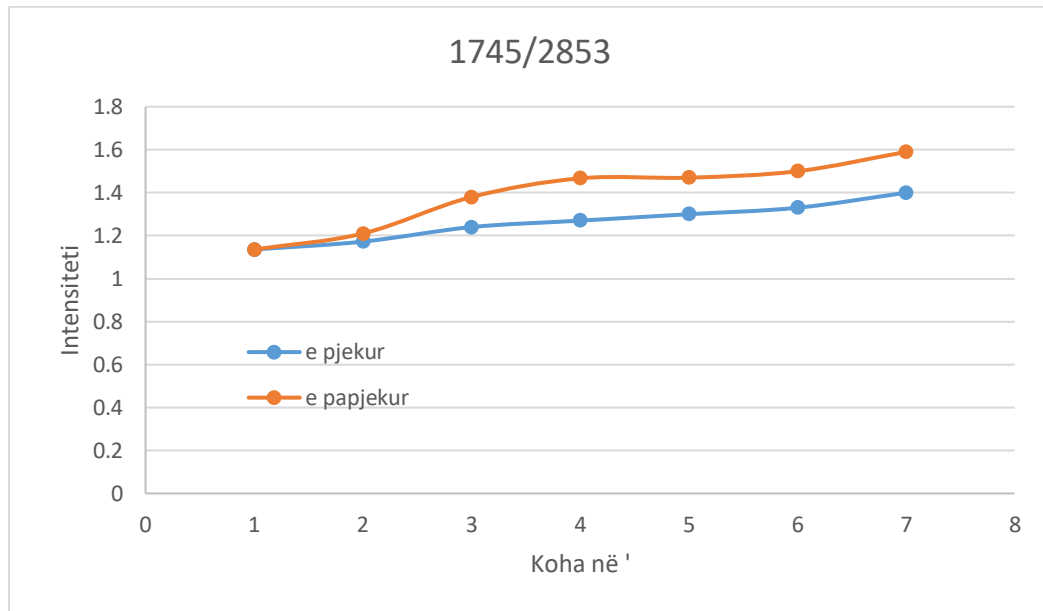


Figura 3.6: Raporti 1745/2853 në farat e pjekura në temperaturë 90°C dhe 0°C, pas trajtimit termik përgjatë kohës

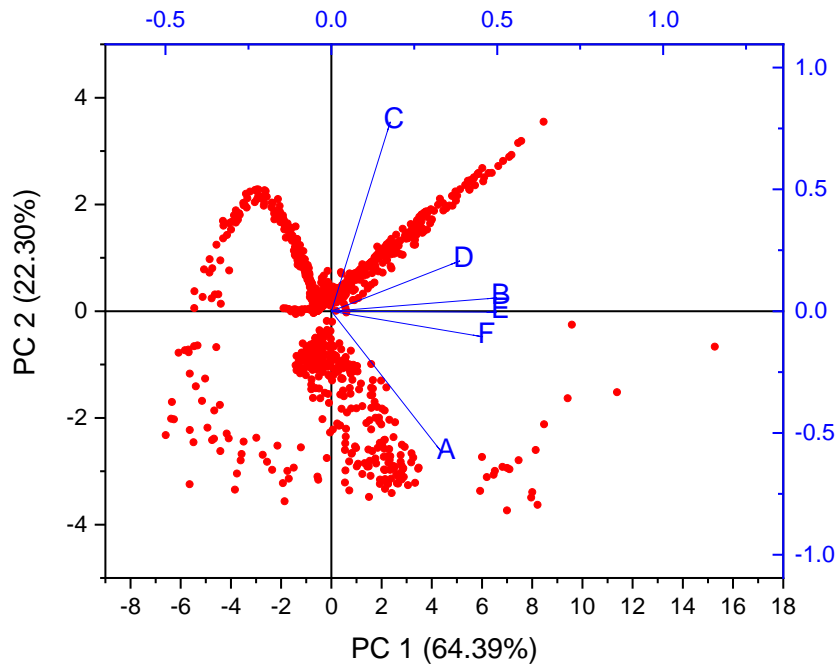


Figura 3.7: Grafikët e rezultateve PCA të spektrave FTIR të marra nga vaji i kungullit pas trajtimit me fërgim (A-110°C, F-90°C, E-120°C, B-130°C, D-150°C dhe C-0°C)

3.6 Përgatitja e mostrave për analizë me GC-MS

Për analizën me GC-MS janë marrë gjithsej 6 mostra të vajit të farave të kungullit. Mostrat e farave të kungullit janë marrë nga qyteti i Pejës nga varieteti *Cucurbita pepo L*, ku është bërë kryposja e lëngët e tyre dhe pastaj i janë nënshtruar temperaturave të ndryshme dhe në fund është bërë ekstraktimi i vajit me anë të presimit në të ftohtë duke përdorur presën Koçmaksan, KMS10, Izmir, Turkey.

Vajrat e fituar janë:

- ✚ Vaj i farave të patrajuara termikisht të kungullit
- ✚ Vaj i farave të trajtuara në temperaturë 90 °C për 30 minuta
- ✚ Vaj i farave të trajtuara në temperaturë 110 °C për 30 minuta
- ✚ Vaj i farave të trajtuara në temperaturë 120 °C për 30 minuta
- ✚ Vaj i farave të trajtuara në temperaturë 130 °C për 30 minuta
- ✚ Vaj i farave të trajtuara në temperaturë 150 °C për 30 minuta
- ✚ Standardi i vajit të farave të kungullit

3.7 Përgatitja e MEAY për analizën e përbërjes së acideve yndyrore

Metil esteret e acideve yndyrore (MEAY) u përgatitën duke ndjekur metodën standarde 5509 (ISO) 1978 me disa modifikime të vogla të cilat janë të detajuara si më poshtë: Masa e peshuar prej 25 mg e mostrës së vajit u tret në 10 ml heksan dhe u tund për afro 1 minutë në përziësin magnetik. Më pas 1 ml metoksid natriumi, i tretur në metanol me përqendrim $5,4 \text{ mol/dm}^3$ u shtua në secilën nga mostrat e vajit dhe tundja vazhdoi dhe për 60 sekondat e ardhshme. Pastaj, mostrat e esterifikuara u vendosën nëpër viallsa ku u bënë gati për analizën me GC/MS ((gaz kromatografi/masë spektrometri). GC/MS e përdorur për analizën e MEAY u realizua duke përdorur një kromatograf gazi 7890A të pajisur me autosampler modeli 7693 dhe një detektor MS 5975C (Agilent, Santa Clara, CA, USA). Kolona kapilare e përdorur ishte DB-23 (50%-cianopropil)-metilpolisiloksani si fazë stacionare me dimensione 60 m x 0,25 μm x 0,25 μm) dhe heliumi si gaz bartës.



Figura 3.8: Matja e mostrës në peshore dhe përzierja e saj në përzierësin magnetik

Metoda e injektimit ishte split-splitless, modaliteti i raportit të ndarjes së mostrës ishte 1:25 dhe vëllimi i injektimit ishte 3 μL për çdo mostër të analizuar. Temperaturat e sistemit GC ishin si më poshtë: temperatura e injektorit 250°C; temperatura e linjës së transferimit 280°C; programi i temperaturës së furrës: 50 °C (2.8 min)–25 °C /min–200 °C (0 min) –3 °C/min–230°C (15 min).

3.8 Rezultatet e fituara nga analiza e vajit të farave të kungullit me GC-MS

Rezultatet e fituara nga analiza e vajit të farave të kungullit me GC-MS janë të paraqitura më poshtë:

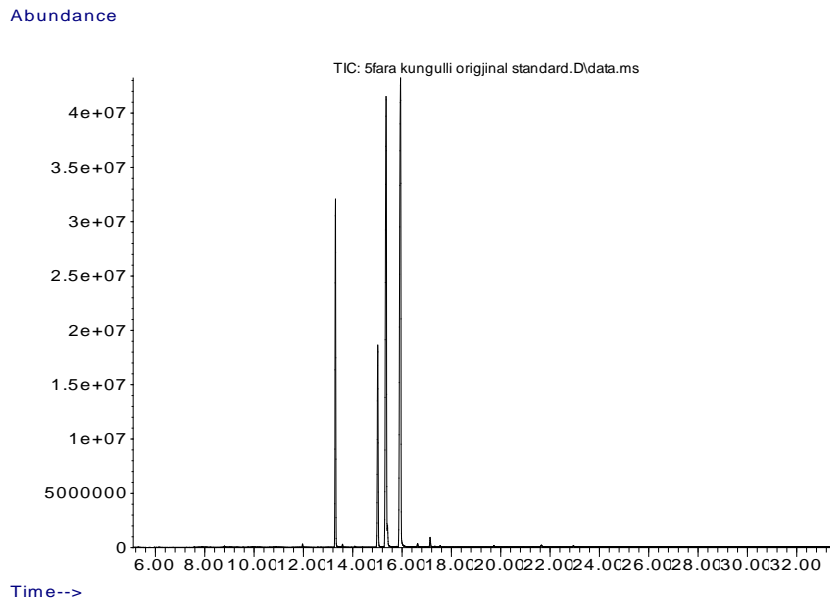


Figura 3.9: Kromatogrami i vajit standard të farave të kungullit

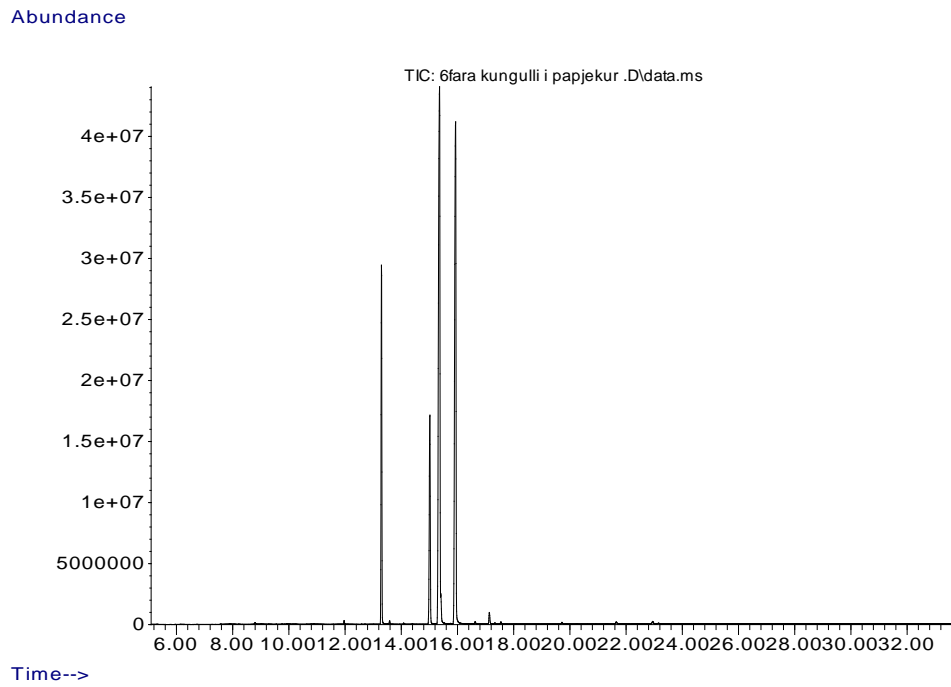


Figura 3.10: Kromatogrami i vajit të farave të patrajtuara të kungullit

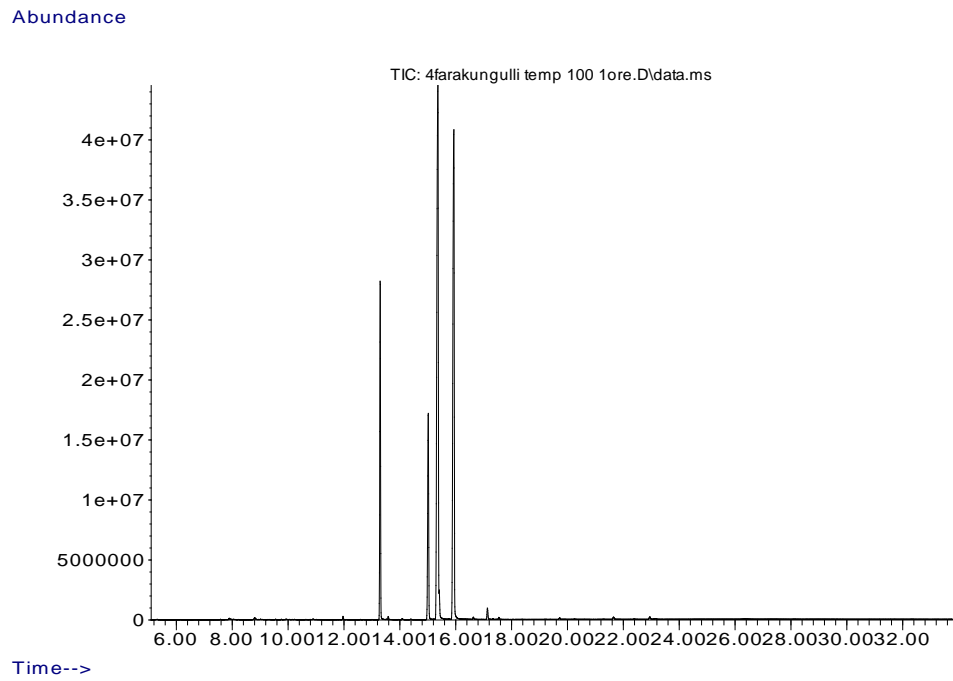


Figura 3.11: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 90°C

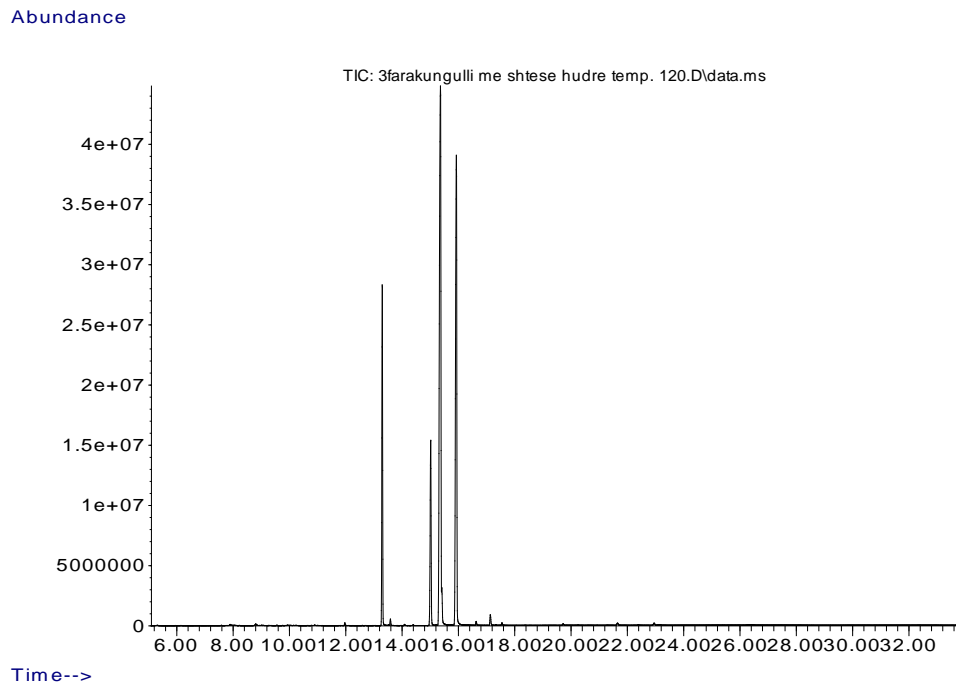
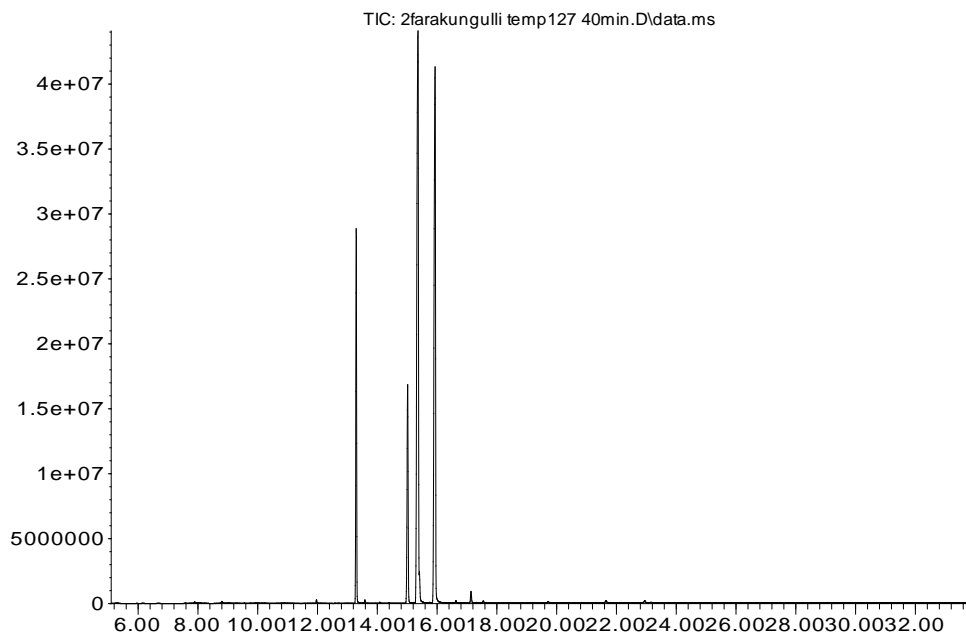


Figura 3.12: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 110°C

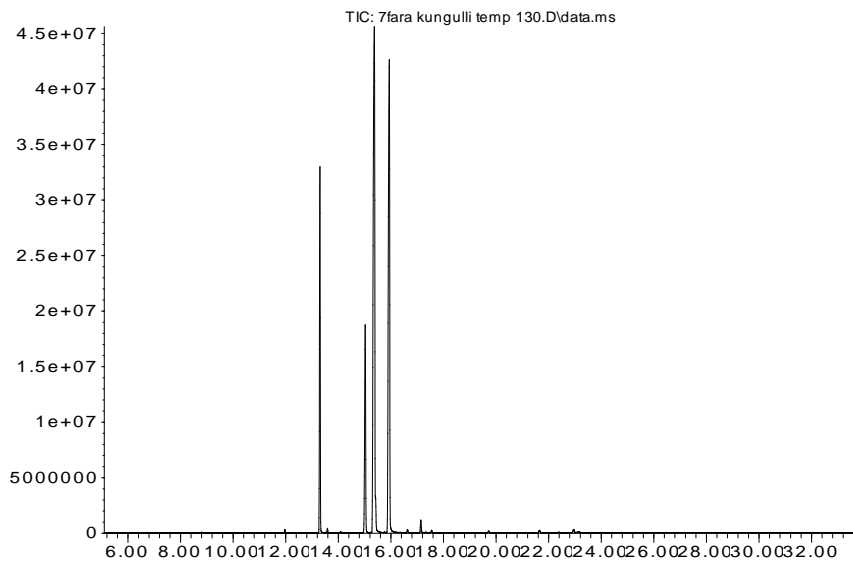
Abundance



Time-->

Figura 3.13: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 120 °C

Abundance



Time-->

Figura 3.14: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 130 °C

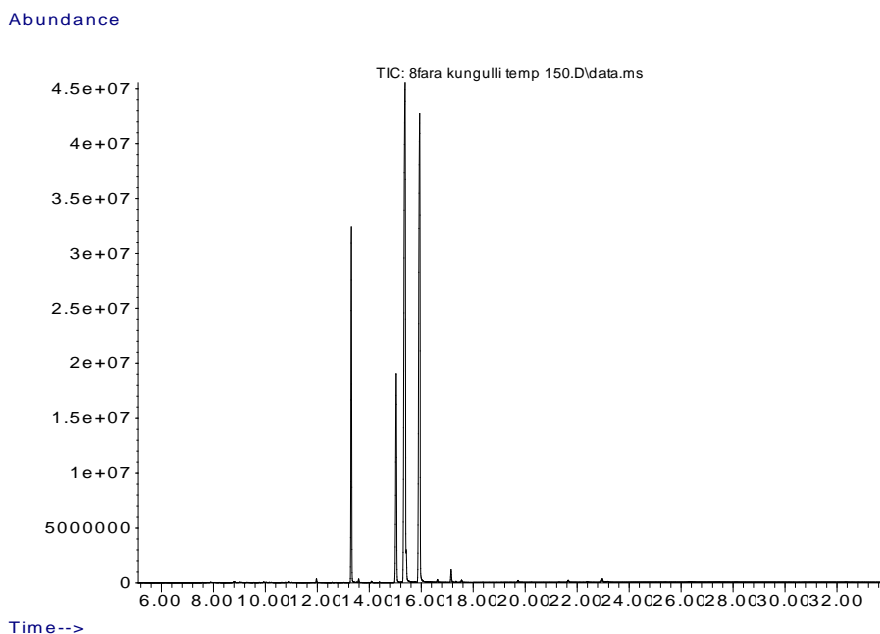


Figura 3.15: Kromatogrami i vajit të farave të kungullit në 150 °C

Tabela 3. 1: Sasia e acideve yndyrore të vajit të kungullit të trajtuar në temperatura të ndryshme

%	Stand.	PT	90 °C	110 °C	120 °C	130 °C	150 °C
C12:0 Acidi laurik	0.012	0.013	0.011	0.010	0.011	0.010	0.012
C14:0 Acidi miristik	0.101	0.101	0.094	0.084	0.094	0.094	0.105
C15:0 Acidi pentadekanoid	0.010	0.009	0.008	0.006	0.008	0.008	0.009
C16:0 Acidi palmitic	12.414	11.464	11.231	11.650	11.283	11.530	11.479
C16:1 9-Acidi palmitoleik	0.109	0.118	0.108	0.12	0.109	0.147	0.124
C17:0 Acidi heptadekanoid	0.064	0.067	0.066	0.068	0.061	0.069	0.073
C18:0 Acidi stearik	9.952	9.689	9.733	8.884	9.590	9.721	10.062
C18:2 Acidi linol	46.729	41.330	41.275	38.277	41.716	40.360	41.192
C18:1c Acidi oleic	29.890	36.541	36.812	40.019	36.490	37.316	36.191
C18:3n3 Acidi alfa linolenik	0.223	0.133	0.131	0.247	0.128	0.183	0.167
C20:0 Acidi arahidik	0.491	0.529	0.525	0.513	0.504	0.555	0.580

Tabela 3. 2: Acidet yndyrore të grupuar në ato të ngopur dhe të pangopur për vajin e farës së kungullit të trajtuar në temperatura të ndryshme të pjekjes

Temperatura e pjekjes (C)				
	PT	110	120	150
SFA	21.87	21.546	21.98	22.31
MUFA	36.66	36.6	37.46	36.31
PFA	41.46	41.84	40.54	40.36
P/S (raporti)	1.93	1.94	1.89	1.82

KAPITULLI IV

4. DISKUTIMI I REZULTATEVE

4.1 Densiteti

Gjatë trajtimit të vajit, ndodhin transformime të triglicerideve, të tilla si oksidimi ose polimerizimi. Densiteti zvogëlohet me rritjen e nivelit të pangopshmërisë, dhe e kundërta ndodh, pra densiteti rritet me rritjen e nivelit të ngopshmërisë dhe polimerizimit [6]. Komponimet e oksiduara që formohen prej këtyre reaksioneve, si aldehidet, ketonet, hidroperoksidet ose komponime të tjera të panjohura polimere, mund të kenë peshë molekulare më të lartë ose më të ulët në krahasim me trigliceridet, ndryshimet kimike të të cilave do të kenë ndikim në ndryshimet e densitetit.

Figura 3.1 tregon sjelljen e densitetit të vajit, të fituar nga presimi në të ftohtë i farave të kungullit, para dhe pas pjekjes në temperatura të ndryshme dhe pas trajtimit termik të vajit të tyre. Në mostrën e parë (0), kemi vaj që origjinën e ka nga farat e papjekura, dendësia është më e ulët dhe gradualisht rritet në nivelin maksimal në pjekjen e farës temperaturë 90°C. Nga këto ndryshime të densitetit, mund të konfirmohet se mostra e pjekur në 90°C përmban nivel më të lartë të përbërjeve të oksiduara në krahasim me mostrën e papjekur. [6] Nga ky këndvështrim, gjatë pjekjes deri në 90°C, mund të themi se ndodh peroksidimi i lipideve, i cili rezulton në komponime lipidike me peshë molekulare më të lartë në fazën e parë, nga e cila më pas mund të zbërthehen dhe të prodhojnë komponime të tjera të oksiduara me peshë molekulare më të ulët (aldehide, ketone, alkoole). Kjo do të rriste përqendrimin e acideve yndyrore të ngopura dhe rrjedhimisht, densitetin e vajit. [51]

Mostrat e vajit të farave të pjekura sidomos ato në 90 dhe 110 °C, kanë paraqitur densitet të ngjashëm. Megjithatë, mostrat të pjekura në 130 dhe 150 °C kanë një densitet më të ulët. Kjo mund të shpjegohet me rritjen e përbërjeve më të vogla në përzierje, gjë që tregon për

formimin e komponimeve të panjohura nga reaksionet komplekse, të cilat ndodhin në farat e kungullit gjatë pjekjes në temperatura më të larta. E vetmja mostër e vajit që shfaqti diferencë më të vogël në densitet, para dhe pas trajtimit termik ishte ajo e pjekur në 110°C. Të gjitha mostrat e tjera treguan një densitet më të lartë pas trajtimit termik, ndoshta për shkak të rritjes së nivelit të ngopshmërisë gjatë trajtimit termik ose oksidimit të lipideve të tyre.

4.2 Numri jodik

Figura 3.2 tregon numrin jodik të mostrave të vajit si përpara ashtu edhe pas trajtimit termik të tyre për të përcaktuar shkallën e pangopshmërisë së lipideve. Për të verifikuar qëndrueshmërinë e vajit, numri jodik u analizua si para ashtu edhe pas trajtimit termik të mostrave të cilat burojnë nga fara që janë pjekur në temperatura të ndryshme. Ka pasur një rënie të ndjeshme të numrit jodik në mostrat e pjekura në temperatura më të larta (130 dhe 150 °C) krahasuar me mostrën e papjekur (0) dhe mostrat e pjekura në 90 dhe 110 °C. Mostra e farës së papjekur paraqet vlerë që është e ngjashme me mostrat që janë pjekur në 90 dhe 110°C përpara trajtimit termik. Kjo është dëshmi se niveli i pangopshmërisë përfundimisht është i ndryshëm. Ndërsa në mostrat e vajit pas trajtimit termik vlerat e numrit jodik bien, me përjashtim të disa mostrave, vecanërisht në temperaturën 110°C, ku numri jodik pas trajtimit termik rritet pak, gjë që tregon për stabilitetin më të madh krahasuar me mostrat e papjekura të farave të kungullit.

4.3 Krahësimi i pikeve vibracionale-Raporti 3444/2853 cm⁻¹

Produktet në fazën e parë të oksidimit që zhvillohen në triacilglicerole janë hidroperoksidet, të cilat më vonë mund të shpërbëhen për të prodhuar komponime me peshë molekulare më të ulët, si p.sh acidet yndyrore, alkoolet, aldehidet dhe ketonet, që përfundimisht çojnë në një produkt të vajit të prishur. [51] Spektrat infra të kuq të mostrave të vajit, të marra pas procesit të pjekjes së farave të kungullit, u përdorën si tregues për oksidimin e lipideve dhe si bazë për llogaritjen e raportit të pikut 3444/2853 cm⁻¹ dhe 1745/2853 cm⁻¹. Pjekja në temperatura të larta përpos që siguron aromë dhe shije të mirë të vajit, poashtu paraqet edhe përfitim në aspektin e stabilitetit oksidativ të vajit. Figura 3.3

paraqet raportin $3444/2853\text{ cm}^{-1}$ mes dy vajrave të kungullit, para dhe pas trajtimit të fërgimit për 30 minuta. Por, paraprakisht njëra prej mostrave të vajit (kurba me ngjyrë të kaltër) është pjekur në temperaturë 90°C dhe tjetra (kurba me ngjyrë të portokalltë) nuk është pjekur fare. Numrat e paraqitur në boshtin x korrespondojnë me kohën e zgjatjes së fërgimit, ku numri 1 paraqet temperaturën në 0, 2 në 5 minuta, 3 në 15 minuta e kështu me radhë. Siç shihet nga figura, ky raport u rrit pas ngrohjes si në vajin me fara të pjekura ashtu edhe në atë të papjekura, por vlera e pjerrësisë së kurbës së vajit të farave të papjekura është më e madhe se ajo e kurbës së vajit të farave të pjekura. Nëse figura vrojtohet më me kujdes mund të vërehet se në dy vajrat në 5 minuta të fërgimit nuk është se ka ndonjë dallim të madh apo rritje të raportit. Megjithatë raporti $3743/2853\text{ cm}^{-1}$ të vaji me fara të papjekura është rritur pak në krahasim më atë të pjekur pas 10 minutave fërgim. Por, rritje të konsiderueshme vaji në të dy rastet paraqet pas 15 minutash trajtimi termik. Kjo mund të shpjegohet me avullimin e përbërjeve të paqëndrueshme apo volatile që, në përgjithësi, tregon se niveli i përbërjes së pangopur është rritur. Por, pas 25 minutave trajtimi, vaji i fituar nga farat e pjekura paraprakisht shfaq stabilitet më të madh sesa ai i farës së papjekur. Pra, mund të themi se kurba e vajit të kungullit të pjekur në temperaturë 90°C mbetet konstante, duke treguar një vazhdimësi të qëndrueshme dhe duke sugjeruar stabilitet më të lartë me kalimin e kohës në krahasim me vajin e papjekur, ku raporti pëson rritje dhe në grafik kjo shfaqet me zmadhim të pjerrësisë së kurbës. Ani pse, pas 30 minutave të dyja kurbat shkojnë drejt rritjes së pjerrësisë së tyre, prapë kurba e vajit të pjekur shfaq stabilitet më të madh. Mund të themi se këto rezultate treguan se përqendrimi i produkteve të oksidimit primar u rrit së bashku me kohën e fërgimit në të dy vajrat dhe kjo rritje ishte më dramatike dhe filloi më herët në vajin e kungullit me fara të papjekura sesa te ai me fara të pjekura në temperaturë 90°C .

E njëjta situatë paraqitet edhe në figurën 3.4 për vajin e kungullit të farave të papjekura, por dallon te kurba e vajit të trajtuar në temperaturë 110°C , ku duket se në këtë temperaturë vaji gjatë fërgimit ka shfaqur stabilitet më të madh.

4.4 Raporti 1745/2853 cm⁻¹

Gjatë oksidimit të lipideve, dekompozimi i produkteve të oksidimit primar shkakton formimin e llojeve të ndryshme të produkteve dytësore të oksidimit si esteret, acidet, ketonet dhe aldehidet. Komponentët e saposhfaqur që rezultojnë nga degradimi i lipideve reflektohen nga ndryshimet në karakteristikat e frekuencës në 1745 cm⁻¹, që përfaqëson grupin karbonil të triglicerideve. Prandaj, raporti 1745/2853 cm⁻¹ në spektrin FTIR është një tregues thelbësor për vlerësimin e stabilitetit të vajit, duke ofruar njohuri të vlefshme për shkallën e ngopshmërisë dhe ndryshimet strukturore brenda matricës së vajit të përfaqësuar nga trigliceridet si komponentë shumicë dhe të cilat mund të shpërbëhen gjatë trajtimit termik.

Figurat 3.5 dhe 3.6 paraqesin ngjashmëri me grafikët e vajit të kungullit në figurat 3.3 dhe 3.4. Nga kjo mund të vijmë në përfundim se vaji i kungullit me fara të pjekura në temperaturë 90 dhe 110°C paraqet stabilitet më të madh krahasuar me vajin e kungullit të fituar nga fara të papjekura fare.

4.5 Analiza kemometrike

Në këtë studim, për të monitoruar diskriminimin e vajrave në intervale të ndryshme të kohës së fërgimit, u aplikua PCA (Principal Component Analzsis). PCA është një metodë kemometrike e cila transformon numrin e madh origjinale të variablave në një numër më të vogël të ndryshoreve të ndryshme të quajtura komponentë kryesor (PC). [47]

Siç vërehet në figurën 3.7, mostrat e nënshtruara ndaj fërgimit në temperaturat 90, 110°C formuan një grup të veçantë në anën negative të PC1, që përfaqëson 64.39% të variancës totale. Kjo mbeti e qëndrueshme gjatë gjithë studimit. Në anën tjetër, mostrat e ekspozuara ndaj temperaturave më të larta prej 120, 130, 150°C, si dhe mostra e patrajtuar (në 0°C), paraqiten të grumbulluara së bashku në anën pozitive të PC1.

Ky model grumbullimi sugjeron një dallim të qartë në përbërje dhe strukturë midis mostrave të ngrohura në temperatura më të ulëta dhe atyre të ekspozuara ndaj temperaturave më të larta. Pozicionimi i mostrave në boshtin PC1 tregon se ndryshimet në përbërjen dhe strukturën e vajit ishin më të theksuara me rritjen e temperaturave të ngrohjes. Për më tepër, ndarja në anën pozitive të PC1 sugjeron që mostrat që burojnë nga fara e pjekur në 120, 130, 150°C, madje edhe mostra e papjekur, kanë ngjashmëri në

përbërjen e tyre molekulare, kjo për faktin që fara e pjekur në temperaturat e mesme kanë dominim të komponimeve të formuara dhe të cilat rezultojnë të kenë veprim të lartë antioksidues.

Pra, gjatë hulumtimit të mostrave të vajit dhe reagimit të tyre me kalimin e kohës, ngjashëm me modelin e vëzhguar në figurën 3.7, mostrat e fërguara në 90, 110°C mbetën të grumbulluara së bashku, duke treguar ndryshime minimale në përbërje dhe strukturë gjatë fazave fillestare të fërgimit. Megjithatë, ndryshimet dramatike në përbërje dhe strukturë u bënë më të dukshme pas një kohëzgjatjeje të trajtimit termik.

Për ta përmbledhur, rezultatet e PCA theksojnë se si temperatura ndikon në mënyrën se si mostrat grupohen së bashku. Grupet e veçanta që formohen zbulojnë njohuri të vlefshme se si këto mostra të grupuara së bashku japin vajin i cili ka ndryshime në përbërje dhe strukturë të vajit ndërsa i njëjti tregon stabilitet më të lartë, veti kjo e testuar gjatë fërgimit të tij.

4.6 Interpretimi i Rezultateve nga GC/MS

Analiza me GC/MS është me ndjeshmëri më të lartë, por e meta kryesore është se ajo i shndërron trigliceridet në estere përkatëse të thjeshta dhe ky veprim i nxjerr rezultatet në formën e acideve yndyrore që paraprakisht kanë qenë në formën e një trigliceridi. Konsiderohet se pjesa më e rëndësishme është të dihet lloji i acideve yndyrore që i ka pasur trigliceridi por, në anën tjetër trajtimi termik i aplikuar e bart rrezikun që acidet yndyrore të kenë pësuar ndryshim me çka ndryshohet gjendja reale.

Pavarësisht kësaj, teknika e GC/MS konsiderohet si teknikë mjaft e avancuar, andaj në rastin tonë ne do ta përdorim si metodë krahasuese për ta përcaktuar sa më saktë që të jetë e mundur ndryshimet që kanë pësuar kryesisht trigliceridet por edhe përbërësit e tjerë.

Në tabelën 3.1. janë paraqitur përqindja e acideve yndyrore të cilat siç shihet gjatë pjekjes së farës edhe lehtësisht ndryshojnë, pra rriten ose zvogëlohen dhe këto ndryshime më të shprehura janë te acidet yndyrore të mono dhe poli të pangopura gjë që është indikacion i qartë për reaksionet që ndodhin në një triglicerid, por kryesisht te lidhjet dyfishe të vargjeve alifatike.

Për arsye që ndryshimet nuk mund të përcjellen sepse nuk dihet nëse acidi yndyror mono i pangopur është shndërruar në poli apo të ngopur andaj kemi zgjedhur që ta bëjmë grupimin e acideve yndyrore të ngopura, mono të pangopura dhe poli të pangopura dhe i kemi marrë së bashku ato poli të pangopura dhe mono të pangopura të emëtuara të tilla si të pangopura. Pra, qëllimi është që të përcjellet si ndryshojnë ato të të njëjtit lloj ashtu që në tabelën 3.2 shihet se ndryshime më të dukshme vërehen në acidet yndyrore poli të pangopura dhe mono të pangopura ndërsa ato të ngopura nuk ka ndryshime të dukshme (e pritshme) sepse ato me lidhje dyfishe më lehtë e kanë që të hyjnë në reaksione të caktuara. Më pas është përdorur edhe raporti P/S i cili i përshkruan raportin ndërmjet acideve yndyrore poli të pangopura dhe atyre të ngopura dhe realisht ky raport është i rëndësishëm sepse nëse lidhjet dyfishe shpërbëhen gjatë oksidimit si reaksioni më i zakonshëm atëherë ato lidhje shndërrohen në lidhje njëfishe me ç'rast produkte të tyre mund të jenë aldehidet, ketonet, hidroperoksidet, alkoolet ose shpesh të klasifikuara si produkte primare të oksidimit dhe sekondare të oksidimit. Pra, sipas kësaj nëse raporti P/S shënon rënie atëherë ndodh oksidimi, por nëse ndodh rritja e këtij raporti atëherë nuk ndodh oksidimi por dominojnë reaksione të tjera të tilla si reaksionet e Maillardit dhe ato të degradimit Strecker. Ky raport nuk ka zvogëlim të madh deri në mostrën e vajit që vjen nga farat e pjekura të kungullit në temperaturën 120°C dhe kjo është në korelacion me të gjeturat nga hulumtimi me FTIR, ku pikërisht në mostrat e farës së pjekur në të njëjtën temperaturë ishte identifikuar struktura karakteristike e proteinave, andaj mund të konstatohet se deri në atë temperaturë të pjekjes dominojnë reaksionet e tjera të mundshme si ato të degradimit Strecker dhe reaksionet Maillard të cilat përfshijnë interaksione ndërmjet karbohidrateve dhe proteinave si reaksione dominuese pa i përjashtuar ato të oksidimit të lipideve si reaksione minore, por këto të fundit pretendohet se fillojnë të zhvillohen dhe të bëhen dominuese në mostrat e vajit që burojnë nga farat e pjekura në temperaturë rreth 150°C.

KAPITULLI V

5. PËRFUNDIMET

Duke pasur për bazë se gjatë hulumtimit mbi transformimet kimike të farave të kungullit para dhe pas pjekjes, i cili është realizuar në mostrat e vajit të presuar nga këto fara janë përdorur disa metoda të përmendura më lart për monitorimin e këtyre ndryshimeve, ku njëra prej tyre është FTIR, ndërsa tjetra një metodë më e avancuar (GC/MS), kemi arritur në përfundimet e mëposhtme:

- Metoda e GC/MS mundëson që të aplikohet si një metodë konfirmuese me ç'rast identifikohet se ngjajnë reaksione transformuese gjatë procesit të pjekjes së farës së kungullit; kjo e njëjta e verifikuar edhe me metodën e FTIR.
- Dy metodat nuk janë ndërmjet tyre metoda konkurruese, por ato e plotësojnë njëra tjetrën me qëllimin e gjurmimit sa më të thelluar për reaksionet që ngjajnë gjatë pjekjes së farës së kungullit.
- Reaksionet e degradimit Strecker dhe ato të peroksidimit lipid janë reaksione që ngjajnë gjatë pjekjes së farës së kungullit dhe këto reaksione japin produkte të cilat i japin aromë dhe shije karakteristike vajit, i cili buron nga fara e kungullit të pjekur.
- Aplikimi i raporteve të frekuencave jep mundësinë që në mënyrë sasiore të përcjelllet kahja dhe stadi i reaksionit oksidativ si dhe të përcjelllet stabiliteti i lipideve i cili është indikator kyç në stabilitetin e vajit.
- Spektroskopia FTIR e përdorur në këtë studim rezultoi të jetë një metodë e përshtatshme për analizën e ndryshimeve strukturore në vajin e kungullit gjatë ngrohjes. Kjo metodologji paraqet avantazh ndaj metodave konvencionale që mundëson analiza të shpejta, specifike, jo invazive dhe pa nevojë të përgatitjes të veçantë të mostrës.

CONCLUSIONS

Having as a basis that during the research on the chemical transformations of pumpkin seeds before and after roasting, which was carried out in the samples of oil pressed from these seeds, several methods mentioned above were used to monitor these changes, where one of them is FTIR, while the other is a more advanced method (GC/MS), we have reached the following conclusions:

- The GC/MS method enables it to be applied as a confirmatory method, in which case it is identified that similar transformation reactions occur during the pumpkin seed roasting process; this same also verified with the FTIR method.
- The two methods are not competing methods, but they complement each other with the aim of tracking as deeply as possible the similar reactions during pumpkin seed roasting.
- Strecker degradation and lipid peroxidation reactions are similar reactions during the roasting of pumpkin seeds and these reactions give products that give the characteristic aroma and taste to the oil, which originates from the roasted pumpkin seeds.
- The application of frequency ratios gives the opportunity to quantitatively track the direction and stage of the oxidative reaction, as well as to track the stability of lipids, which is a key indicator of oil stability.
- FTIR spectroscopy used in this study proved to be a suitable method for the analysis of structural changes in pumpkin oil during heating. This methodology represents an advantage over conventional methods that enables fast, specific, non-invasive analysis and without the need for special sample preparation.

REFERENCAT

- [1] Murkovic M, Pfannhauser W. Stability of pumpkin seed oil. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2000;102:607-611.
- [2] Durmaz G, Gökmen V. Impacts of Roasting Oily Seeds and Nuts on Their Extracted Oils. *Lipid Technology*. 2010;22(8):179-182. <https://doi.org/10.1002/lite.201000042>.
- [3] Gfrerer M, Lankmayr E. Microwave-assisted saponification for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from pumpkin seed oils. *J Sep Sci*. 2003;26:1230–1236. <https://doi.org/10.1002/jssc.200301422>.
- [4] Yoshida H, Shougaki Y, Hirakawa Y, et al. Lipid classes, fatty acid composition and triacylglycerol molecular species in the kernels of pumpkin (*Cucurbita* spp) seeds. *J Sci Food Agric*. 2004;84:158–163. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1623>.
- [5] Stevenson DG, Eller FJ, Wang L, Jane JL, Wang T, Inglett GE. Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars. *J Agric Food Chem*. 2007 May. doi: 10.1021/jf0706979.
- [6] Kim M, Kim E, Kim Y, et al. Comparison of the chemical compositions and nutritive values of various pumpkin (*Cucurbitaceae*) species and parts. *Nutr Res Pract*. 2012;6:21. <https://doi.org/10.4162/nrp.2011.5.6.21>.
- [7] Bardaa S, Ben Halima N, Aloui F, et al. Oil from pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds: evaluation of its functional properties on wound healing in rats. *Lipids Health Dis*. 2016. <https://doi.org/10.1186/s12944-016-0237-0>.
- [8] Gohari Ardabili A, Farhoosh R, Haddad Khodaparast M. Chemical composition and physicochemical properties of pumpkin seeds (*Cucurbita pepo* Subsp. *pepo* Var. *Styriaka*) grown in Iran. *J Agric Sci Technol*. 2011;13(Suppl Issue):1053–1063.
- [9] Elinge CM, Muhammad A, Atiku FA, Itodo AU, Peni IJ, Sanni OM, Mbongo AN. Proximate, mineral and anti-nutrient composition of pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds extract. *Int J Plant Res*. 2012;2:146–150. <https://doi.org/10.5923/j.plant.20120205.02>.
- [10] Aliu S, Rusinovci I, Salihu S, et al. Nutritive values and seed chemical variability of pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) populations. *J Food Agric Environ*. 2016;14(2):28–33. <https://doi.org/10.1234/4.2016.3756>.

- [11] Nyam K, Tan C, Lai O, et al. Physicochemical properties and bioactive compounds of selected seed oils. *LWT—Food Sci Technol.* 2009;42:1396–1403. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.03.006>.
- [12] Lazos E. Nutritional, fatty acid, and oil characteristics of pumpkin and melon seeds. *J Food Sci.* 1986;51:1382–1383. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1986.tb13133.x>.
- [13] Sharma G, Lakhawat S. Development, quality evaluation and acceptability of pumpkin seed flour incorporated in gravy. *J Nutr Food Sci.* 2017. <https://doi.org/10.4172/2155-9600.1000613>.
- [14] El-Adawy T, Taha K. Characteristics and composition of watermelon, pumpkin, and paprika seed oils and flours. *J Agric Food Chem.* 2001;49:1253–1259. <https://doi.org/10.1021/jf001117+>.
- [15] Patel S. Pumpkin (*Cucurbita sp.*) seeds as nutraceutical: a review on status quo and scopes. *Mediterr J Nutr Metab.* 2013;6(3):183–189. <https://doi.org/10.3233/s12349-013-0131-5>.
- [16] Gupta C, Prakash D. Phytonutrients as therapeutic agents. *J Compl Integr Med.* 2014;11(3):151–169. <https://doi.org/10.1515/jcim-2013-0021>.
- [17] Mandl A, Reich G, Lindner W. Detection of adulteration of pumpkin seed oil by analysis of content and composition of specific Δ^7 -phytosterols. *Eur Food Res Technol.* 1999;209:400–406. <https://doi.org/10.1007/s002170050516>.
- [18] Rabrenović B, Dimić E, Novaković M, et al. The most important bioactive components of cold pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo L.*) seeds. *LWT—Food Sci Technol.* 2014;55:521–527. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.10.019>.
- [19] Stevenson D, Eller F, Wang L, et al. Oil and tocopherol content and composition of pumpkin seed oil in 12 cultivars. *J Agric Food Chem.* 2007;55:4005–4013. <https://doi.org/10.1021/jf0706979>.
- [20] Vogel P. Studies of pumpkin seed oil. *Fette Seifen Anstrichm.* 1977;80:315–317.
- [21] Rabrenović BB, et al. The most important bioactive components of cold-pressed oil from different pumpkin (*Cucurbita pepo L.*) seeds. *LWT - Food Science and Technology.* (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.10.019>
- [22] Fruhwirth GO, Hermetter A. Institute of Biochemistry, Graz University of Technology, Graz, Austria. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2007;109:1128–1140. doi: 10.1002/ejlt.200700105.

- [23] Murkovic M, Piironen V, Lampi A, Kraushofer T, Sontag G. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 1: Non-volatile compounds). *Food Chemistry*. 2004;84:359-365. doi: 10.1016/S0308-8146(03)00240-1
- [24] Kreft I, Stibilj V, Trkov Z. Iodine and selenium contents in pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) oil and oil-cake. *Eur Food Res Technol*. 2002;215:279–281. <https://doi.org/10.1007/s00217-002-0563-5>.
- [25] Ovca A, van Elteren J, Falnoga I, Šelih V. Speciation of zinc in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo*) and degradation of its species in the human digestive tract. *Food Chem*. 2011;128:839–846. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.102>
- [26] Prevc T, Šegatin N, Kralj P, et al. Influence of metal ions and phospholipids on electrical properties: a case study on pumpkin seed oil. *Food Control*. 2015;54:287–293. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.01.040>.
- [27] Ovca A, van Elteren J, Falnoga I, Šelih V. Speciation of zinc in pumpkin seeds (*Cucurbita pepo*) and degradation of its species in the human digestive tract. *Food Chem*. 2011;128:839–846. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.102>.
- [28] Caili FU, Huan S, Quanhong L. A review on pharmacological activities and utilization technologies of pumpkin. *Plant Foods for Human Nutrition*. 2006;61:73-80.
- [29] Berenji J. Proizvodnja i korišćenje uljane tikve (*Cucurbita pepo* L.). In: Savetovanje industrije ulja: Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova. Palić; 1999. p. 303–308.
- [30] Sabo A, Berenji J, Stojkov J, Bogdanović J. Pharmacodynamic effect of pumpkin seed oil (*Oleum cucurbitae pepo*) in patients with adenoma prostate. Budapest. 1999. 2nd European Congress of Pharmacology. Book of abstracts. p. 130.
- [31] Ostlund RE, Lin X. Regulation of cholesterol absorption by phytosterols. *Curr Atheroscler Rep*. 2006;8:487-491.
- [32] Bavec F, Mlakar G, Rozman Č, et al. Oil pumpkins: niche for organic producers. In: Janick J, Whipkey A (eds) *Issues in new crops and new uses*. ASHS Press, Alexandria, VA; 2007.
- [33] Siegmund B, Murkovic M. Changes in chemical composition of pumpkin seeds during the roasting process for production of pumpkin seed oil (Part 2: volatile compounds). *Food Chemistry*. 2004;84:367–374.
- [34] Procida G, Stancher B, Cateni F, Zacchigna M. Chemical composition and functional characterisation of commercial pumpkin seed oil. *J Sci Food Agric*. 2012;93:1035–1041. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5843>

- [35] Whitfield FB, Mottram DS. Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 1992;31(1-2):1-58.
- [36] Guillen MD, Cabo N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry.* 2002;77:503-510
- [37] Silva FAM, Borges F, Ferreira MA. Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil. *J Agric Food Chem.* 2001;49:3936-3941.
- [38] Hamilton RJ. The chemistry of rancidity in foods. In: Allen JC, Hamilton RJ (Eds.), *Rancidity in Foods*, 3rd ed. London: Blackie Academic & Professional; 1994. p. 1-21.
- [39] Choe E, Min DB. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* 2006;5(4):169-186. doi:10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x
- [40] Zahir E, Saeed R, Hameed MA, Yousuf A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Arab J Chem.* 2017;10:S3870–S3876
- [41] Rodenbush CM, Hsieh FH, Viswanath DS. Density and viscosity of vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc.* 1999;76:1415-1419.
- [42] Çullaj A. *Metoda instrumentale të analizës kimike, vëllimi I.* Shblu; 2008
- [43] Settle F, editor. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.* Upper Saddle River, NJ 07458: Prentice Hall PTR; 1977. ISBN 0-13-177338-0.
- [44] Scott RPW. *Chromatographic Detectors: Design, Function, and Operation.* Madison Avenue, New York, 10016: MARCEL DEKKER, INC; 1996. p. 442-443. ISBN 0-8247-9779-5
- [45] Braithwaite A, Smith FJ. *Chromatographic Methods* (fifth edition). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1996. p. 217-218. ISBN 0751401587.
- [46] Majek P, Majekova M. *Multivariate Data Analysis in Analytical Chemistry.* Bratislava, Slovakia: Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology.
- [47] Abbas S, Simsek Ozek N, Emri S, Koksal D, Severcan M, Severcan F. Diagnosis of malignant pleural mesothelioma from pleural fluid by Fourier transform-infrared spectroscopy coupled with chemometrics. *J Biomed Opt.* 2018;23:1–14.
- [48] Jolliffe IT. *Principal Component Analysis* (2nd ed.). New York: Springer; 2002. pp. 201–207

[49] Nieuwoudt HH, et al. Principal component analysis applied to Fourier transform infrared spectroscopy for the design of calibration sets for glycerol prediction models in wine and for the detection and classification of outlier samples. *J Agric Food Chem.* 2004;52(12):3726–3735.

[50] Nakamura T, et al. Microspectroscopy of spectral biomarkers associated with human corneal stem cells. *Mol Vision.* 2010;16:359.

[51] Zahir E, Saeed R, Hameed MA, Yousuf A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry.* 2017;10:S3870–S3876. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.025>.

[52] Singh PR, Gupta DS, Bajpai KS. *Experimental Organic Chemistry.* Tata McGraw-Hill; 1981:2:301

[53] Editors: Tanwar B, Goyal A. *Oilseeds: Health Attributes and Food Applications.* [place of publication]: Springer; [year of publication]. ISBN 978-981-15-4193-3 (Print) / ISBN 978-981-15-4194-0 (eBook). doi: <https://doi.org/10.1007/978-981-15-4194-0>