

PËRMBAJTJA TOTALE E POLIFENOLEVE, KAPACITETI ANTIOKSIDUES DHE EFEKTI I APLIKIMIT TEMPERATURAVE TË LARTA NE VAJRAT VEGJETALE DHE TË ULLIRIT TOTAL POLYPHENOL CONTENT, ANTIOXIDANT CAPACITY AND EFFECT OF HEATING IN VEGETABLE AND OLIVE OILS

D. TOPI^{a,b}, A.P. CARVALHO^b, A.M. GOMES^b, F.X. MALCATA^b

^aDepartamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës, Tiranë Shqipëri

^bEscola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa, Rua. Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal

E-mail: topidr@yahoo.com

PERMBLEDHJE

Në treg ekzistojnë një numër i konsiderueshëm vajrash ushqimore, të cilët variojnë në cilësi dhe origjinë. Në përbërje të vajit ushqimor bëjnë pjesë një numër substancash në sasi të vogël të njohur si nutrientë esenciale. Një numër studimesh shkencore, ku ndër më të njohurit janë 'Studimi i Dietës Mesdhetare' dhe 'Paradoksi Francez' mbështesin argumentat mbi rëndësinë e tyre në shëndetin e konsumatorit. Studimi tregoi që kapaciteti i përgjithshëm antioksidues kap vlera maksimale dhe minimale, respektivisht në vajin e misrit dhe të kikirikut. Në mostrat e vajit të ullirit një varësi ndërmjet llojit të vajit dhe proceseve teknologjike të ekstraktimit u vërejt. Analiza e përbajtjes totale të polifenoleve tregoi që vlerat maksimale i përkasin grupit të vajrave të ullirit. Një korelacion u vërejt ndërmjet procesit teknologjik të ekstraktimit dhe përbajtjes së polifenoleve. Temperaturat e aplikuara zvogëluar kapacitetin antioksidues dhe përbajtjen e polifenoleve në varësi me kohën e ekspozimit.

ABSTRACT

Considerable sorts of edible oil are present in the market, with great variety in their origin and quality. In concert with the major constituents, the edible oils contain some minor constituents, also known as essential nutrients. A number of scientific studies where the most known are the 'Mediterranean Diet Study' and 'French Paradox' have given support to their importance over the consumer health. Analyses of different oils from the Portuguese market showed that antioxidant capacity reached the maximal and minimal values in corn and peanut oils, respectively.

While in the group of the olive oils, the antioxidant capacity shows a slight relationship with the extraction process. The total polyphenol content of the studied samples was maximal in olive oils group, compared to that of vegetable oils, where such values were very low. One correlation among technological process of extraction and polyphenol content was observed. High temperatures diminished the antioxidant capacity and polyphenol content by time of samples.

Fjalë kyç: vaj ulliri, vaj vegjetal, përbajtje totale e polifenoleve, kapaciteti antioksidues, Folin-Ciocalteau reagent

HYRJE

'Total Antioxidant Capacity' pra 'Kapaciteti i Përgjithshëm Antioksidues' është një parametër që përdoret për të vlerësuar përqendrimin e substancave kimike që shfaqin aktivitet antioksidues në një sistem biologjik. Fjala 'antioksidant' është shumë e zakonshme në diskutimet shkencore me focus shëndetin, për faktin se prania e tyre në organizëm rezulton me rol pozitiv. Këto substanca antioksiduese reagojnë me speciet oksiduese, të cilat janë të afta të modifikojnë përbërjen kimike të molekulave biologjike, pjesëmarrëse në inde dhe sisteme të ndryshme vitale duke ndaluar ose vonuar reaksionet e oksidimit në organizëm [7].

Grupi i vajrave me origjinë bimore apo frutore përmban një numër shumë të madh të komponimeve të pasapunifikueshëm me potencial të madh biologjik, si vitamina E, karotenet, skualeni, klorofila dhe në veçanti komponimet fenolike. Referuar këtij grupi substancash të konsideruara si përbërës minorë, vaji i

ullirit zotëron një diferencë shumë të rëndësishme krahasuar me burime të tjera vajore [1].

Pema e ullirit (*Olea europaea*) e përhapur edhe vendin tonë në pjesën e Ultërsirës Perëndimore është një pemë tipike e peisazhit Mesdhetar. Origjina e prurjes së pemës së ullirit në Mesdhe është jo e qartë dhe mendohet të ketë ardhur nga Siria, Azia e Vogël, Etiopia, Egjypti ose India [2]. Ndërsa përhapja e saj në gjithë Pellgun e Mesdheut i detikohet Fenikasve të cilët ishin të parët që eksploruan këtë hapësirë. Vaji i ullirit i ekstraktuar prej frutave, përbëhet nga një mori komponimesh bioorganike. Ai mund të klasifikohet në kategori të ndryshme bazuar në mënyrat dhe stadiet e ekstraktimit të frutit. Studime rreth përfitimit në shëndet prej dietës tregojnë për efektet pozitive të demonstruar mbi shëndetin prej vaji të ullirit [3]. Studimi mbi 'Dietën Mesdhetare' dhe 'Paradoksi Francez' janë dy shembuj që kanë dhënë mjaft evidenca në këtë drejtim. Evidenca të shumta janë dhënë mbi mekanizmin i cili lidh aktivitetin antioksidues të shumë komponimeve në vajin e ullirit me parandalimin e arteriosklerozës dhe një reduktim të sëmundjeve kardiovaskulare tek individët që kanë konsumuar këtë product për një kohë të gjatë [7].

Tokoferolet dhe polifenolet – janë dy prej grupeve kryesore të komponimeve fenolike që veprojnë si antioksidantë duke penguar proceset e oksidimit. Extra Virgin Olive Oil (Vaji i Virgjër Ulliri) përmban në nivel të konsiderueshëm substancat në fjalë. Tokoferolet janë komponime lipofilike, ndërsa polifenolet janë

komponime hidrofiliqe. Për shkak të vetive të tyre, gjatë stadiet të rafinimit, tokoferolet mbeten në vaj, ndërsa polifenolet shpëlahen duke kaluar në fazën ujore [6]. Vetë substancat polifenolike klasifikohen në tre nëngrupe: fenole të thjeshta (tirosole dhe hidroksitirosole), sekoiroidet (oleuropeina dhe format e tij të konjuguara) dhe lignanet [3]. Ato kanë aftësi të dhurojnë një atom hidrogjeni tek radikale të ndryshme të tilla si alkoksiperoksilet, të cilat formohen gjatë reaksionit të oksidimit të lipideve. Një metodë gjerësisht e përdorur për vlerësimin e kapacitetit antioksidues të përgjithshëm është metoda kolorimetrike e ABTS e propozuar nga Samaniego-Sánchez et al. (2007). Ashtu si u përmend më sipër, aktiviteti antioksidues i vajrave vegjetale dhe të ullirit i atribuohet një numri komponimesh, vlerësimi sasior i të cilave është i mundur nëpërmjet një numri teknikash të ndryshme analitike. Në rastin e përmbajtjes totale të polifenoleve një prej procedurave më të zakonshme është metoda kolorimetrike Folin-Ciocalteu duke pasur një sensitivitet të lartë dhe thjeshtësi në përfundimin e rezultateve [4].

MATERIALE DHE METODA

Mostrat e vajrave me origjinë bimore u blenë në një market lokal duke ju referuar markave me të përdorura nga konsumatorët. Informacioni i etiketës të këtyre mostrave është i përmbledhur në Tabelat 1 dhe 2.

Kodi i mostrës	Origjina	Tipi
A	Soje	100% pure
B	Luledielli	100% pure
C	Kikiriku	100% pure
D	Misri	100% pure
E	Miks	Kolzë 60%; Oleisol 22%; luledielli 16%; vaj bërthamë rrushi 2%

Tabela 1. Karakteristikat e vajrave vegjetale të analizuar

Kodi i mostrës	Dizenjimi	Kompozimi/ Mënyra e ekstraktimit	Aciditeti (%)
H	Gallo Azeite	ROO+VOO/Rafinuar	1
L	Intenso	EVOO/Mekanik	0,7
S	Azeite Novo	EVOO/Ftohtë	0,3

Tabela 2. Karakteristikat e vajrave të ullirit të analizuar

Nga koha e marrjes së mostrave deri në kohën e analizimit, të gjitha mostrat u mbajtën në shishet e tyre origjinale në vend të errët në 40°C. Analiza e parametrave u realizua për mostra në temperatura normale, dhe më pas u trajtuan në temperaturën

180°C. Kjo vlerë temperature përdoret pasi është kufi e lejuar nga legjislati evropian për të mos ndikuar në rritjen e përqendrimit të acideve yndyrore trans. Ndërmjet dy periudhave të ekspozimit, mostrat u

larguan nga furra për 1 orë dhe u mbajtën në errësirë në temperaturën e dhomës.

Përcaktimi i kapacitetit antioksidues

Përcaktimi i kapacitetit antioksidues të përgjithshëm për vajrat e ndryshëm u realizua sipas metodës ABTS e propozuar nga Samaniego-Sánchez et al (2007). Spektrofotometri UV-VIS Mini-1240 (Shimadzu) u përdor për realizimin e matjeve në 734 nm. Matjet u kryen për mostra të freskëta dhe në mostra të trajtuara në temperaturën 180oC. Matjet u bënë në mostra paralele. Standardi i përdorur për të shprehur kapacitetin antioksidues të mostrave të vajit është Trolox nga kompania Sigma-Aldrich. Reagentët e përdorur ishin të një shkalle pastërtie analitike. Rezultatet u shprehën në mmol Trolox/kg vaj.

Përcaktimi i përmbajtjes totale të polifenoleve

Metoda e përdorur për të vlerësuar Përmbajtjen Totale të Polifenoleve (TPC) ishte ajo e propozuar nga Kalantzakis et al. (2006). Absorbanca e përzierjes u mat me spektrofotometër UV-VIS Mini-1240 (Shimadzu). Matja e TPC për çdo mostër u realizua në mostra dyfishe në 725 nm. Rezultatet u shprehën në

Ekuivalent Acidi Galik (mg GAE/kg oil), i përlogarit me anë të kurbave të kalibrimit.

Analiza statistikore

Rezultatet e përftuara u analizuan me anë të testit ANOVA. Duke përdorur softuerin SPSS v. 16.00 (SPSS Inc., Çikago, SHBA) u realizua edhe analiza e konvergencës midis llojit të vajit dhe parametrave të analizuar.

REZULTATE DHE DISKUTIME

Qëllimi i këtij studimi ishte vlerësimi i niveleve të komponimeve me veti antioksiduese prezentë në vajrat vegjetalë dhe të ullirit. Përcaktimi i përmbajtjes totale të polifenoleve dhe lidhja e nivelit total të polifenoleve me metodat e ekstraktimit për vajin e ullirit. Një pjesë e këtij studimi ishte edhe ndikimi i temperaturave të larta në këto dy parametra.

Aktiviteti antioksidues

Përcaktimi i kapacitetit të përgjithshëm antioksidues në mostrat e vajit u realizua nëpërmjet hetimit të aktivitetit radikal me anë të testit ABTS në mostra dyfishe. Rezultatet janë paraqitur në tabelën 3.

Kodi	(Vaj i freskët)	4 orë	8 orë
A	1.89±0.06	1.82±0.00	1.82±0.03
B	1.14 ±0.05	1.11±0.00	0.82±0.03
C	0.68±0.03	0.43±0.01	0.35±0.00
D	2.22±0.09	2.17±0.02	2.16±0.02
F	1.47±0.05	1.30±0.03	1.05±0.00
H	1.16±0.05	0.98±0.02	0.82±0.00
L	1.33±0.05	1.22±0.01	1.08±0.01
S	1.39±0.06	1.15±0.01	1.05±0.00

Tabela 3. Kapaciteti i përgjithshëm antioksidues TEAC i mostrave të freskëta dhe mbas trajtimit në 180oC në kohëzgjatje të ndryshme, shprehur në mmol Trolox/kg vaj.

Vlerat janë shprehur në Mean±SD; TEAC-Trolox Equivalent Antioxidant Capacity. Nga krahasimi i vlerave për mostrat e freskëta për të dy grupet e vajrave ëshë e qartë që vlerat më të larta i përkasin grupit të vajrave vegjetale. Në këtë grup diferenca e

kapacitetit antioksidues midis vajrave të analizuar shfaqet në një variacion më të madh krahasuar me atë të grupit të vajit të ullirit. Vlera maksimale i përket vajit të misrit me 2.22±0.09 dhe ajo minimale vajit të kikirikut me 0.68±0.03 mg TEAC/kg vaj (Figura 1).

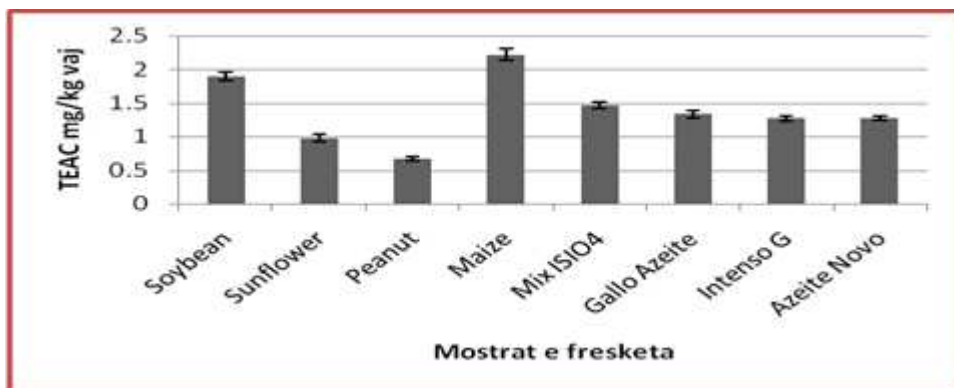


Figura 1. Kapaciteti i përgjithshëm antioksidues i mostrave të freskëta

Në grupin e vajrave të ullirit të analizuar, vlera maksimale i takoi EVOO 'Azeite Novo' me 1.39 ± 0.06 mg TEAC/kg vaj. Mbas analizimit më anë të ANOVA rezultoi se këto vajra janë të ndryshme midis tyre ($F=319.2$, 17.35 df, $P<0.001$). Të dhënat për grupin e vajrave të ullirit është e krahasueshme me vlerat e paraqitura nga studimi i Samaniego-Sánchez et al. (2007). Këto të dhëna shpjegohen duke ju referuar përmbajtjes së tokoferolit, i cili ndodhet në përqëndrime më të larta tek vaji i misrit dhe i sojës ndërsa për vajin e lulediellit dhe të kikirikut këto vlera janë më të ulëta [1]. Vlerat e kapacitetit të përgjithshëm antioksidues për mostrat e ekspozuara në 180°C mbas intervaleve kohore 4 orë dhe 8 orë

tregojnë për një zvogëlim të tyre. Por shpjegësia me të cilën ulet përqëndrimi i substancave antioksiduese në mostrat e analizuara nuk është e njëjtë. Ndryshimi është më i lartë në rastin e vajit të kikirikut dhe më i ulët tek vaji i misrit dhe i sojës. Ky mund të jetë një tregues se substancat të cilat i përkasin familjes së polifenoleve oksidohen më lehtë se substancat lipofilike si tokoferoli. Kjo tregohet në rastin e vajit të misrit, ku shpejtësia me të cilën zvogëlohet kapaciteti antioksidues është më e vogël krahasuar me atë të grupit të vajrave të ullirit. Nuk u vërejt një relacion midis mënyrës së ekstraktimit dhe vlerës së kapacitetit antioksidues për vajrat e ullirit të përzgjedhur në këtë studim.

Kodi	Vaji ushqimor	Mostër e freskët	4 orë	8 orë
A	Soje	8.12 ± 0.16	ND	ND
B	Luledielli	5.66 ± 1.09	ND	ND
C	Kikiriku	5.76 ± 0.00	ND	ND
D	Misri	6.62 ± 0.27	ND	ND
F	Miks	10.86 ± 0.16	ND	ND
H	Gallo Azeite	95.67 ± 2.30	76.78 ± 0.87	68.57 ± 0.99
L	Intenso Gallo	134.59 ± 0.44	123.8 ± 0.65	110.23 ± 1.03
S	Azeite Novo	133.67 ± 1.96	119.61 ± 0.77	108.34 ± 1.97

Tabela 4. Përmbajtja totale e polifenoleve për mostrat e freskëta e shprehur në Mean \pm SD (mg GAE/kg vaj)

Përmbajtja totale e polifenoleve

Në tabelën 4 janë paraqitur vlerat e përmbajtjes totale të polifenoleve (TPC) të analizuara. Në kolonën e parë janë prezantuar vlerat për mostrat e freskëta ndërsa në kolonën e dytë dhe të tretë vlerat e përfutuara mbas trajtimit në temperature të larta. Grupi i vajrave të ullirit përmbajnë shumë më tepër polifenole krahasuar

me vajrat vegjetale. Përmbajtja e polifenoleve varion nga 95.67 në 134.59 tek vaji EVOO i ekstraktuar në të ftohtë i cili është klasifikuar si lloj VOO. Në këtë rast mund të themi se niveli i polifenoleve të matura tek vaji i ullirit EVOO Azeite Novo është më i ulët (Figura 2).

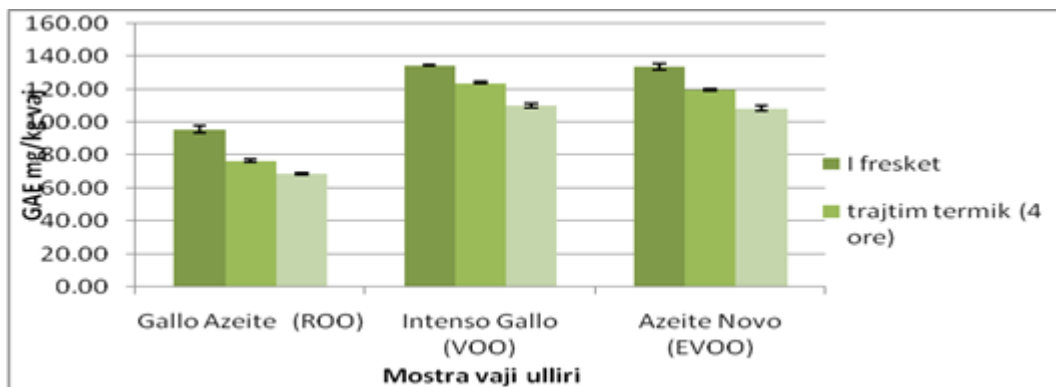


Figura 2. Përmbajtja totale e polifenoleve për mostrat e freskëta e shprehur në (mg GAE/kg vaj)

Studimi i efekteve të ekspozimit të vajrave në temperaturën 180°C në nivelin e përmbajtjes së totale të polifenoleve tregon që kemi një ulje të përqendrimit të tyre në funksion të kohës së ekspozimit në temperaturë të larta. Zvogëlim maksimal i përket llojit Vaj Ulliri i Rafinuar (ROO-Refined Olive Oil) krahasuar me dy vajrat e tjera VOO (Virgin Olive Oil) dhe EVOO.

KONKLUZIONE

Nga analiza me programin SPSS 16.0 nuk u vërejt një korelacion midis parametrit TEAC dhe grupeve të vajrave, vegjetale dhe të ullirit. Vaji i misrit pasqyroi vlerat maksimale të TEAC, ndërsa vaji i kikirikut paraqiti vlerat minimale. Vaji i ullirit Ekstra i Virgjër Azeite Novo dhe vaji i ullirit i Virgjër Intenso Gallo shfaqën nivele të përafërta në TPC. Vlera e TPC në dy vajrat e mësipërm krahasuar me vajin e ullirit i Rafinuar Gallo Azeite rezultoi më e lartë. Nga ky studim nuk u konkludua në një relacion midis vlerave të TPC dhe metodës së ekstraktimit e përdorur për vajin e ullirit. Nga trajtimi në temperaturën 180°C në periudha të ndryshme kohore u arrit në përfundimin që kapaciteti antioksidues dhe TPC ulen në funksion të kohës së ekspozimit. Shpejtësia e zvogëlimit të TEAC është e lidhur me vlerën fillestare për mostrën e freskët. Pra ulja e kapacitetit antioksidues për vajin e misrit ishte më e vogël krahasuar me uljen që e vënë re tek vaji i kikirikut.

8.

BIBLIOGRAFI

1. AOCS, (2006). Characteristics of Oils and Fats of Plant Origin. In: Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes. (Ed. D. Firestone, U.S. FDA). 2nd Edition. AOCS Press. pp. 1-171.
2. Boskou D (2006). Treatments and Modifications. In: Olive Oil: Chemistry and Technology. (Eds. D. Boskou) 2nd Edition, AOCS. pp. 225-232.
3. Garcia-Gonzalez DL, Aparicio-Ruiz R, Aparicio R. (2008). Virgin Olive Oil-Chemical implications on quality and health. European Journal of Lipid Science and Technology, 110, 602-607.
4. Kalantzakis, G., Blekas, G., Peglidou, K., Boskou, D. (2006). Stability and radical-scavenging activity of heated olive oil and other vegetable oils. European Journal of Lipid Science and Technology, 108. 329-335.
5. Samaniego-Sánchez C., Troncoso-Gonzalez A.M., Garcia-Parrilla M.C. (2007). Different radical scavenging tests in virgin olive oil and their relation to the Total Phenol Content. Analytica Chimica Acta, 593, 103-107.
6. Velasco, J., Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. European Journal of Lipid Science. 104, 399-410.
7. Visioli F., Poli, A. Galli, C. (2002). Antioxidant and other Biological Activities of Phenols from Olives and Olive Oil. Medicinal Research Reviews, 22(1), 65-75