



Τεχνολογικό
Πανεπιστήμιο
Κύπρου

Σχολή Γεωτεχνικών
Επιστημών και
Διαχείρισης
Περιβάλλοντος

Μεταπτυχιακή διατριβή

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΚΑΙ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ α -ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗΣ ΜΕ
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ
ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ
ΡΙΖΩΝ**

Ξένια Νικολάου

Λεμεσός, Μάιος 2018

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μεταπτυχιακή διατριβή

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΛΑΙΟΛΑΔΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ α -
ΤΟΚΟΦΕΡΟΛΗΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ
ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΡΙΖΩΝ

της

Ξένιας Νικολάου

Λεμεσός, Μάιος 2018

Έντυπο έγκρισης

Μεταπτυχιακή διατριβή

Χαρακτηρισμός ελαιόλαδων και προσδιορισμός α-τοκοφερόλης με φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού και κινητική ριζών

Παρουσιάστηκε από

Ξένια Νικολάου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Δρ. Χρυσούλα Δρούζα, Λέκτορας

Μέλος επιτροπής: Δρ. Κώστας Κώστα, Καθηγητής

Μέλος επιτροπής: Δρ. Αγάπιος Αγαπίου, Λέκτορας

Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου

Λεμεσός, Μάιος 2018

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Ξένια Νικολάου, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της μεταπτυχιακής διατριβής από το Τμήμα Γεωπονικών Επιστημών, Βιοτεχνολογίας και Επιστήμης Τροφίμων του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρα Χρυσούλα Δρούζα, Λέκτορα του Τμήματος των Γεωπονικών Επιστημών, Βιοτεχνολογίας και Επιστήμης Τροφίμων του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου, αρχικά για την παρότρυνσή της να παρακολουθήσω το εν λόγω μεταπτυχιακό πρόγραμμα και μετέπειτα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο καινοτόμο και συνάμα ενδιαφέρον αντικείμενο. Επίσης, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης, τόσο στην πειραματική διαδικασία, όσο και στη συγγραφή της διατριβής. Προσωπικά της είμαι ευγνώμων και για την εμπειρία που αποκόμισα ως Βοηθός Διδασκαλίας στο Εργαστήριο Χημείας Τροφίμων.

Ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Δρ. Κώστα Κώστα, Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου και τον Δρ. Αγάπιο Αγαπίου, Λέκτορα, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, για το χρόνο που αφιέρωσαν στην προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους και συμβουλές τους.

Ευχαριστώ την υποψήφια Διδάκτωρ Ιωάννα Χατζηαδάμου, μέλος της ερευνητικής ομάδας του Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιου Κεραμιδά του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την πολύτιμη συμβολή της στη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της α -τοκοφερόλης, βάση της φασματοσκοπίας ^{19}F NMR, στα δείγματα ελαιόλαδων που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη.

Τέλος, δε θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην οικογένεια μου, για τη διαρκή και αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη που μου προσφέρουν σε κάθε σημαντικό βήμα της ζωής μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου, «τη δική μου οικογένεια», που βρίσκονται πάντα δίπλα μου και που συνέβαλαν, ο καθένας ξεχωριστά και με τον δικό τους τρόπο, στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ελαιόλαδο εδώ και χιλιάδες χρόνια είναι αναπόσπαστο κομμάτι της Μεσογειακής Διατροφής. Το κυριότερο χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν κάποιες από αυτές τις ενώσεις που περιέχει είναι η αντιοξειδωτική τους δράση όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και η προοξειδωτική τους δράση όταν βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μέσα στα ελαιόλαδα.

Η α -Τοκοφερόλη θεωρείται μια από τις σημαντικότερες αντιοξειδωτικές ενώσεις με αποτέλεσμα να έχει προστατευτική δράση στη διάρκεια ζωής του ελαιόλαδου, καθώς και στη διατήρηση των επιθυμητών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του, λόγω της παρεμπόδισης της υπεροξειδωσης των λιπών. Επίσης, έχει μεγάλη βιολογική αξία καθώς μελέτες έχουν δείξει την συμβολή της στην βελτίωση της υγείας του ανθρώπινου οργανισμού. Συνεπώς, η ανάπτυξη νέων μεθόδων για την ποσοτικοποίηση της α -Τοκοφερόλης στα ελαιόλαδα είναι πολύ μεγάλης ερευνητικής σημασίας.

Σε αυτή την πτυχιακή εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα ποσοτικοποίησης της α -Τοκοφερόλης στα εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα με τη φασματοσκοπία EPR με τη χρήση λιπόφιλων μεταλλοϊόντων βαναδίου (V), ως εναρκτήρια μόρια της ενεργοποίησης του μοριακού οξυγόνου για την υπεροξειδωση των λιπών. Στη διερεύνηση αυτή, τα πειράματα που έγιναν έδειξαν ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ της έντασης του σήματος της α -Τοκοφερόλης στο φάσμα EPR και της συγκέντρωσης της α -Τοκοφερόλης που περιέχεται, κατόπιν προσθήκης, σε εμπορικά δείγματα ελαιόλαδων. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε 5 εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα. Στα περισσότερα δείγματα, οι τιμές συγκέντρωσης της α -Τοκοφερόλης που προσδιορίστηκαν ήταν πολύ κοντά στις πραγματικές τιμές που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ^{19}F NMR. Είναι η πρώτη φορά που επιχειρείται η ποσοτικοποίηση της α -Τοκοφερόλης χρησιμοποιώντας λιπόφιλα μεταλλοϊόντα ως εναρκτήρια μόρια για τη έναρξη της υπεροξειδωσης των λιπών.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά πέντε εμπορικών ελαιόλαδων, όπως ο αριθμός οξύτητας, αριθμός υπεροξειδίου και οι ειδικοί συντελεστές απορρόφησης (K_{232} , K_{268} , ΔK), προσδιορίστηκαν με κλασικές μεθόδους και έδειξαν ότι τα ελαιόλαδα ήταν εξαιρετικά παρθένα. Επίσης, προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε ολικές πολικές φαινόλες με τη μέθοδο Folin Ciocalteu και η αντιοξειδωτική/αντιριζική ικανότητα τους με τη μέθοδο DPPH $^{\bullet}$. Οι παραπάνω παράμετροι συσχέτιστηκαν με τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε α -Τοκοφερόλη, η οποία προσδιορίστηκε με τη υπό ανάπτυξη μέθοδο βάση της EPR φασματοσκοπίας. Τέλος,

διερευνήθηκαν οι παράγοντες που θα βελτιώσουν περαιτέρω την υπό ανάπτυξη μέθοδο προσδιορισμού της συγκέντρωσης της α -Τοκοφερόλης στα ελαιόλαδα με την EPR φασματοσκοπία.

Λέξεις κλειδιά: Εξαιρετικά Παρθένο Ελαιόλαδο, Αντιοξειδωτικά, α -Τοκοφερόλη, EPR, ^{19}F -NMR.

ABSTRACT

For thousands of years, olive oil is an integral part of Mediterranean Diet. Some of the olive oil components have very characteristic properties, such as antioxidant action when are been in low concentrations, but pro-oxidant action when are found in high concentrations.

α -Tocopherol is considered as one of the most important antioxidant compound, resulting in the protection of olive oil increasing its shelf life and in preserving its desirable organoleptic characteristics, due to the inhibition of the peroxidation of the fats contained therein. It also exhibits a great biological value, as studies have demonstrated its contribution to improve the health of the human body. Thus, the development of new methods for α -Tocopherol quantification is a very important research field.

In this thesis, the ability to quantify α -Tocopherol in extra virgin olive oils by EPR spectroscopy has been investigated using vanadium (V) lipophilic metal complexes as radical initiators and for the dioxygen activation, targeting fat peroxidation. In this investigation, the experimental results showed that there is a linear relationship between the intensity of the signal of the α -Tocopheryl radical in the EPR spectrum and the concentration of α -Tocopherol contained, upon addition, in commercial samples of olive oil. This method has been successfully applied on five extra virgin olive oils. In most samples, the α -Tocopherol concentration values determined for the olive oils were very close to the actual values determined by the ^{19}F NMR method. This is the first time, that quantification of α -tocopherol is attempted using lipophilic metal complexes as radical initiators for lipid peroxidation.

The quality indices of five commercial olive oils, such as the acidity number, the peroxide value and the specific absorption coefficients (K_{232} , K_{268} , ΔK), were determined by conventional methods and showed that olive oils were extra virgin olive oils. Also, the total polar phenol content of the samples was determined by the Folin Ciocalteu method, and their antioxidant / anti-radical capacity was determined by the DPPH method. The above parameters were correlated with the results of the α -Tocopherol content of the samples, which was determined by the new EPR method under development. Finally, the factors that will further improve the under-development method

were investigated for quantification of the α -Tocopherol concentration in olive oils by EPR spectroscopy.

Key words: Extra Virgin Olive Oil, Antioxidants, α -Tocopherol, EPR, ^{19}F -NMR.