

Σύγχρονες αναλυτικές μέθοδοι σε συνδυασμό με προηγμένα χημειομετρικά εργαλεία για τη διερεύνηση του αποτυπώματος και τη διασφάλιση της αυθεντικότητας των τροφίμων



Νατάσα Καλογιούρη
Επίκουρη Καθηγήτρια Αναλυτικής Χημείας
Τμήμα Χημείας
Α.Π.Θ

Αναλυτικές Μέθοδοι

Στοχευμένες

Επικεντρώνεται σε μια συγκεκριμένη ομάδα
ενώσεων/μεταβολιτών

Απαιτείται η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση όσο το
δυνατόν περισσότερων μεταβολιτών της ομάδας

Μη στοχευμένες

Επικεντρώνεται στην ανίχνευση όσο το δυνατόν
περισσότερων ομάδων ενώσεων/μεταβολιτών
για τη λήψη δακτυλικών αποτυπωμάτων χωρίς να
είναι απαραίτητος ο ποσοτικός προσδιορισμός

Μεταβολικό
προφίλ



Μεταβολικό
αποτύπωμα

Στοχευμένες

Έλεγχος Ποιότητας τροφίμων

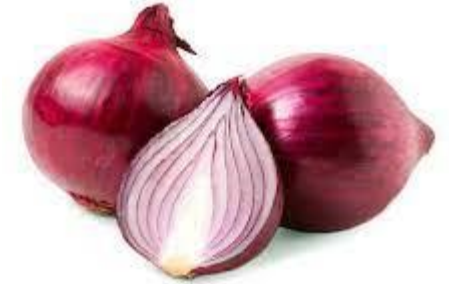
Γεωργικά φάρμακα



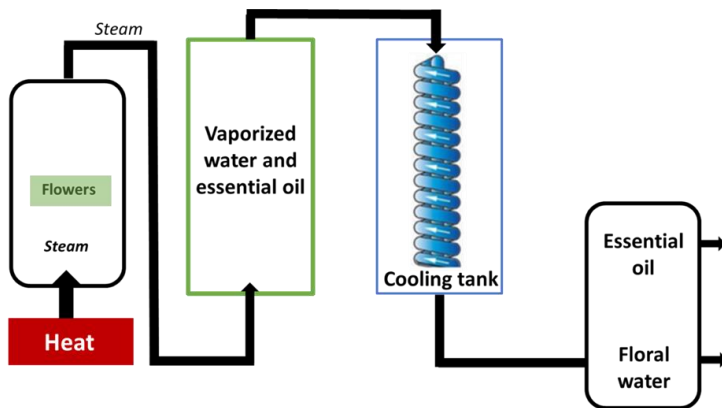
Αντιβιοτικά



Βαρέα Μέταλλα



Βαρέα Μέταλλα



Υπολειμματική ανάλυση
Αντιβιοτικά, φυτοφάρμακα

Ουσίες μετανάστευσης, υλικά συσκευασίας
BPA

Χημικές ουσίες που παράγονται κατά την επεξεργασία
Ακρυλαμίδιο, κουμαρίνη, κλπ.

Ρύποι
Βαρέα μέταλλα

Ακρυλαμίδιο



Κουμαρίνη

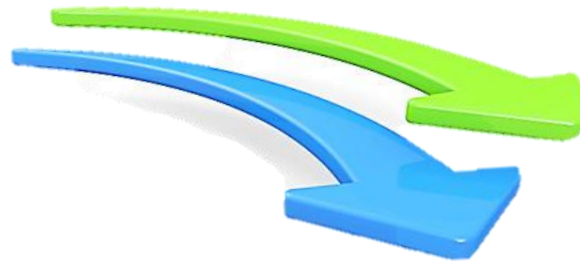


● Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

& Αυθεντικότητα

Μη Στοχευμένες

Τεχνολογίες "omics"



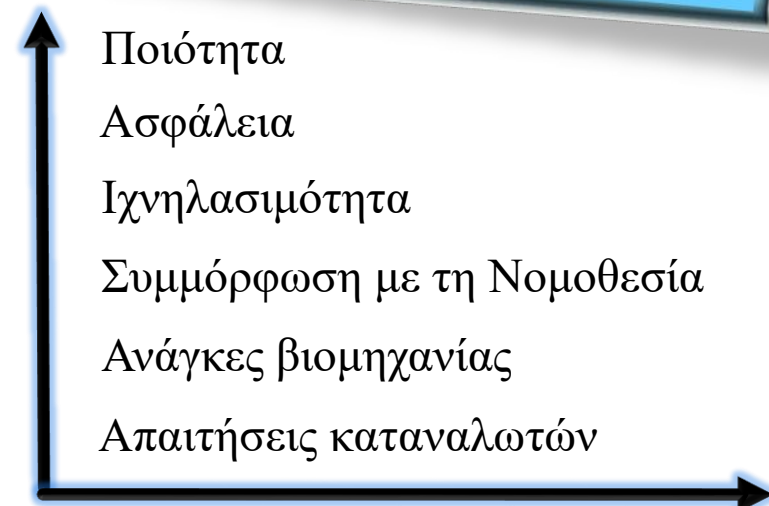
Ραγδαία εξέλιξη της επιστήμης των τροφίμων

Ανάπτυξη αυστηρών συστημάτων παρακολούθησης και ελέγχου



Περιστατικά νοθείας
Διακίνηση προϊόντων κατώτερης ποιότητας

Αυξανόμενη ανησυχία καταναλωτών

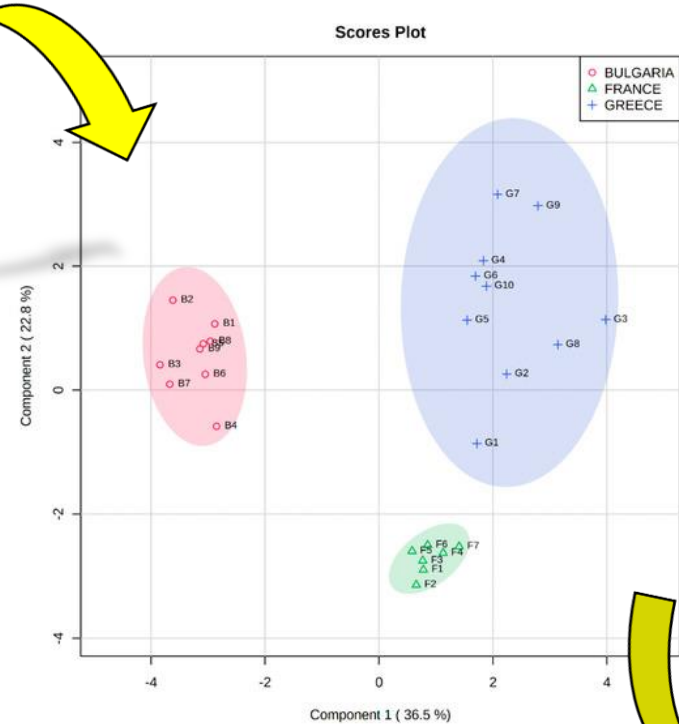
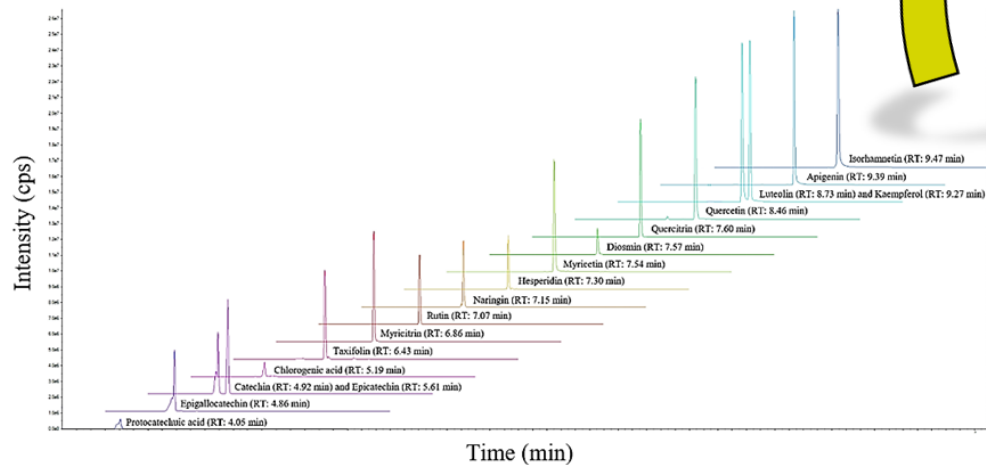


Διασφάλιση

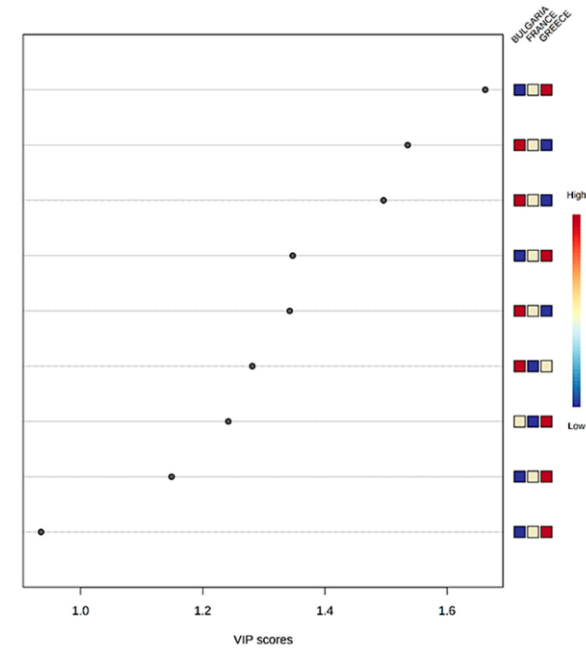


N.P. Kalogiouri, V.F. Samanidou, *HPLC fingerprints for the characterization of walnuts and the detection of fraudulent incidents. Foods, 2021, 10, 9, 2145.*

Γεωγραφική Προέλευση



- p-coumaric acid
- kaempferol
- rosmarinic acid
- myricetin
- caffeic acid
- rutin
- epigallocatechin gallate
- vanillic acid
- syringic acid



Διερεύνηση της προέλευσης

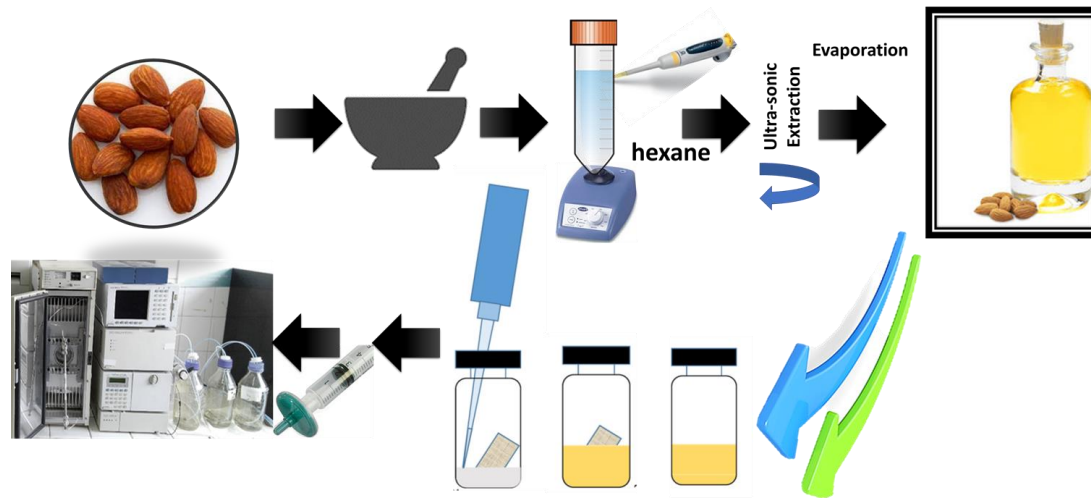


Fig. 1. FPSE extraction of tocopherols from walnut oils

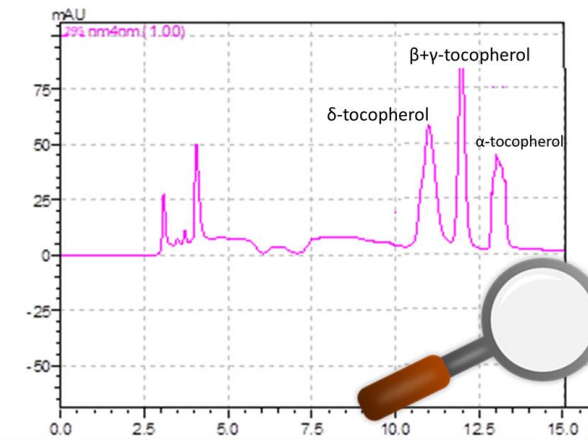


Fig. 2. Chromatographic separation of tocopherols

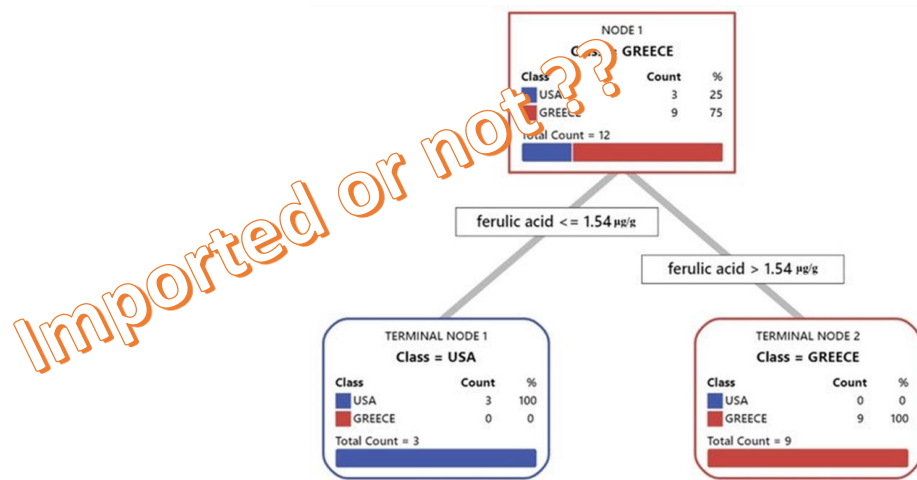


Fig. 3. Optimal decision tree diagram using predictive analysis for phenolic and tocopherol concentration of almonds originating from Greece and USA

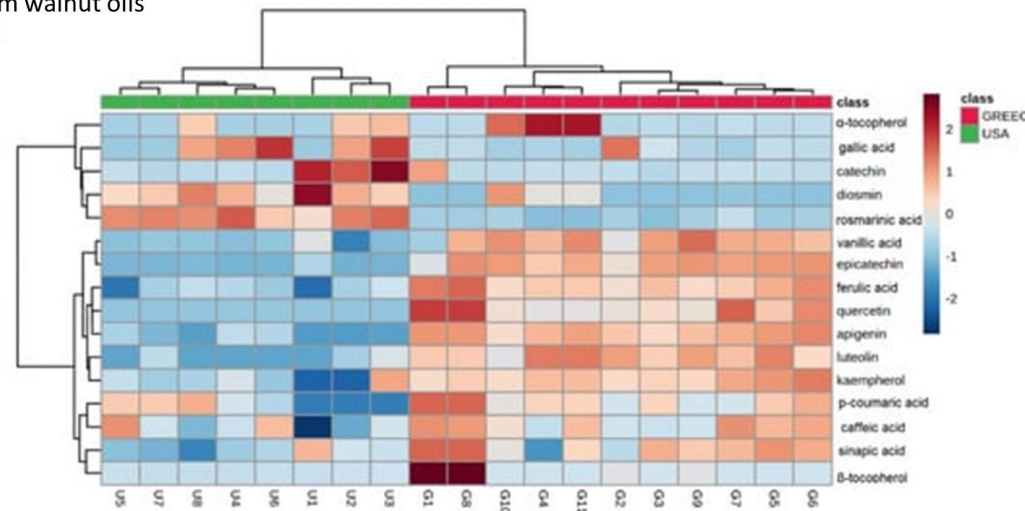


Fig. 4. Clustered image map acquired by HCA dendrogram showing pairwise correlation between almonds produced in USA (U1–U8) and Greece (G1–G11)

Αμπέλι

Ποικιλία

LC-QTOF-MS

Λημνιό

Εκχύλιση

Βραδιανό

Κοτσιφάλι

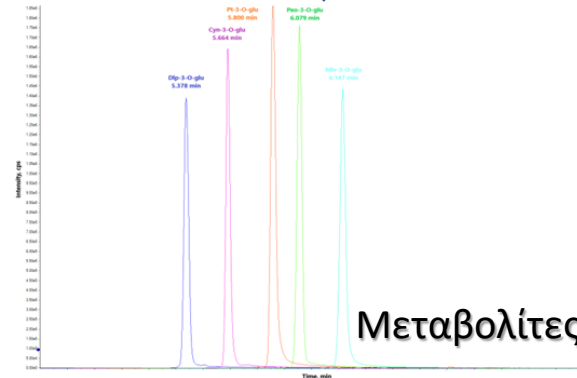
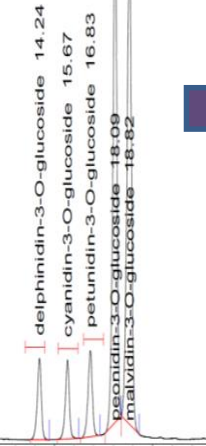
Διαλύτης

Βελτιστοποίηση

Θερμοκρασία

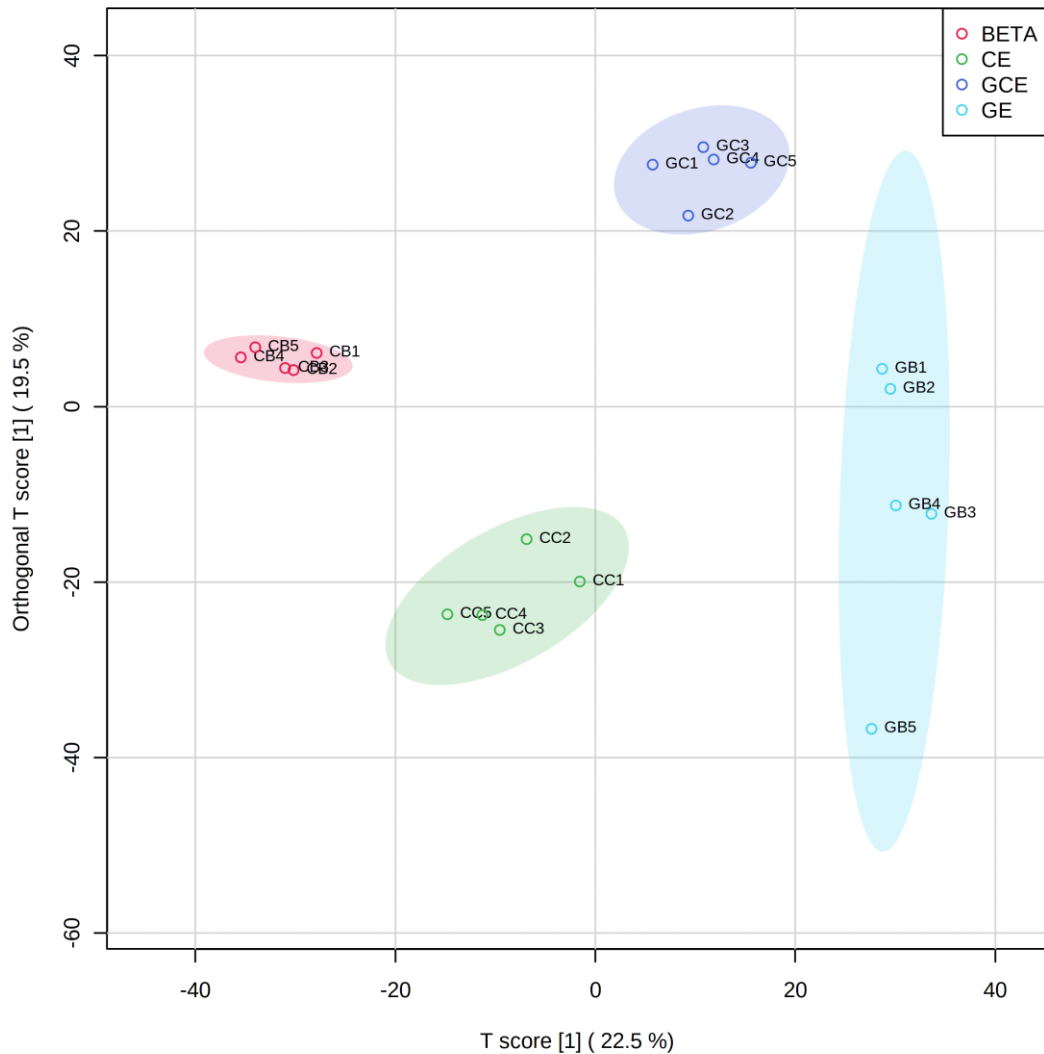
HPLC-DAD

Ανθοκυάνες



Μεταβολίτες

Orthogonal PLS-DA



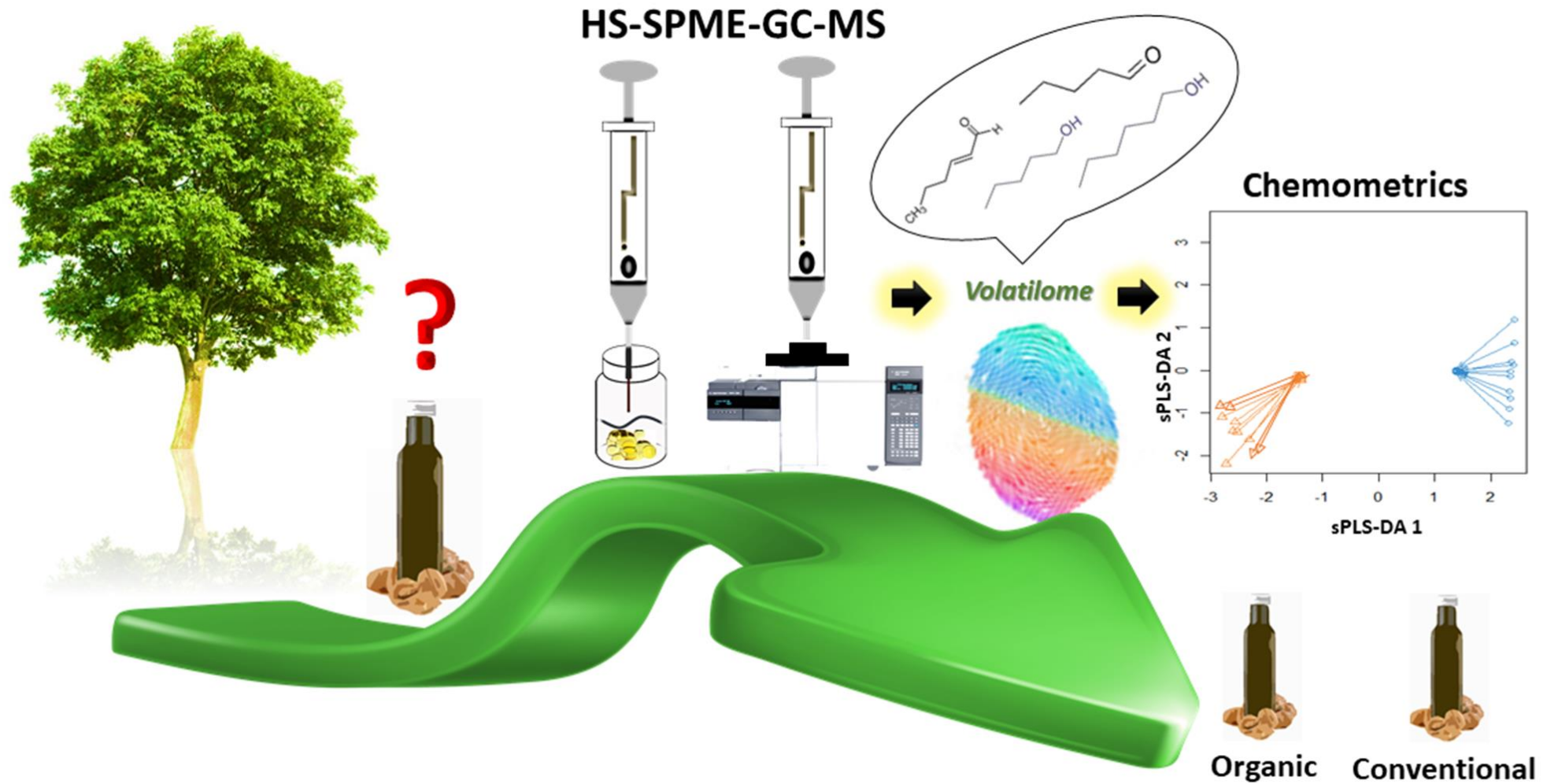
- Control B Cinerea
- Control cucumber
- Geraniol B Cinerea
- Control geraniol

Προστασία στο χωράφι

- Διαχωρισμός δειγμάτων και ταξινόμηση ανά κατηγορία με χημειομετρική ανάλυση
- Εύρεση των κυριότερων ενώσεων (μεταβλητών), χαρακτηριστικές για κάθε ομάδα δειγμάτων με βάση την προσβολή από το φυτοπαθογόνο ή τη διαφορετική επέμβαση που δέχθηκαν
- Ταυτοποίηση των ενώσεων



Τύπος Καλλιέργειας



Διαφοροποίηση οργανοληπτικού προφίλ σε διαφορετικά είδη

Experimental part

Sampling



Fig. 1. Geographical regions of the collection locations of *T. Aestivum* and *T. Borcii*

Instrumentation

GC-MS: Agilent 6890 N (GC) and Agilent 5973 K (MS)
Capillary Column: DB-WAX capillary column (60 m × 0.32 mm, 0.25 μm, Agilent, Santa Clara, CA)
Mobile phase: Helium (99.999%), flow rate: 1.2 ml min⁻¹
Split: splitless
Injector temperature: 270°C
MS source: 250°C
MS Quad: 130°C
Scan mode recording ions: m/z ratio of 35–350

HS-SPME Optimization

Fiber: 85 μm CAR/PDMS
Sample mass: 100 - 500 mg
Extraction time: 15 - 45 min
Extraction temperature: 30 - 50°C

Chemometric Analysis

HCA

PLS-DA

MetaboAnalyst 5.0



HS-SPME Analysis

Fiber: CAR/PDMS
Sample mass: 100 mg
Extraction temperature: 50 °C
Extraction time: 45 min



Fig. 5. HS-SPME analysis scheme

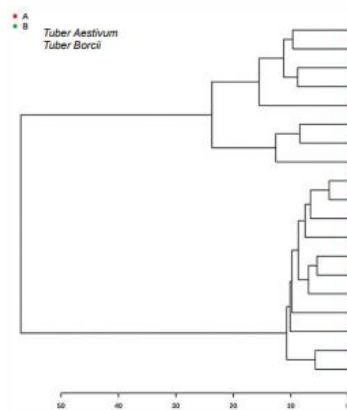


Fig. 5. HCA dendrogram

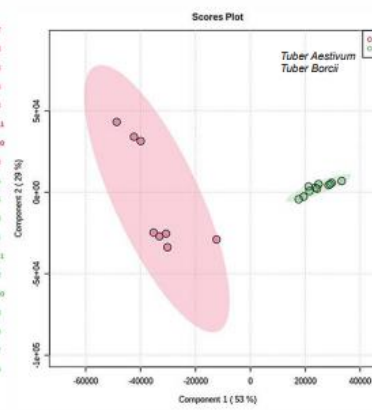


Fig. 6. PLS-DA scores plot

Chemometric analysis

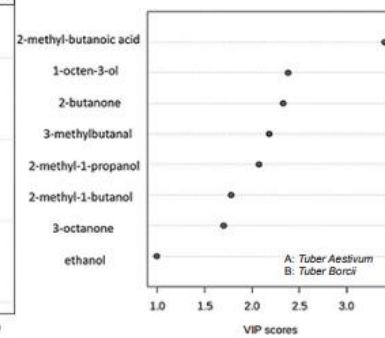


Fig. 7. VIP scores showing the most important features

- The dendrogram showed the clustering of two major clusters
- PLS-DA successively grouped the samples according to the species with an explained variance of 82%
- VIP scores were calculated to identify the most significant features for each species

Volatilomics

Παλαίωση

Wine authentication

✓ Monovarietal red wine PDO Xinomavro
 ✓ Naoussa, Northern Greece
 ✓ 4 crop years (1998, 2005, 2008, 2015)
 ✓ 200 meters altitude

EU 668/2014
Protection Designation of Origin (PDO)



Fig. 1. Geographical origin of red wine PDO Xinomavro

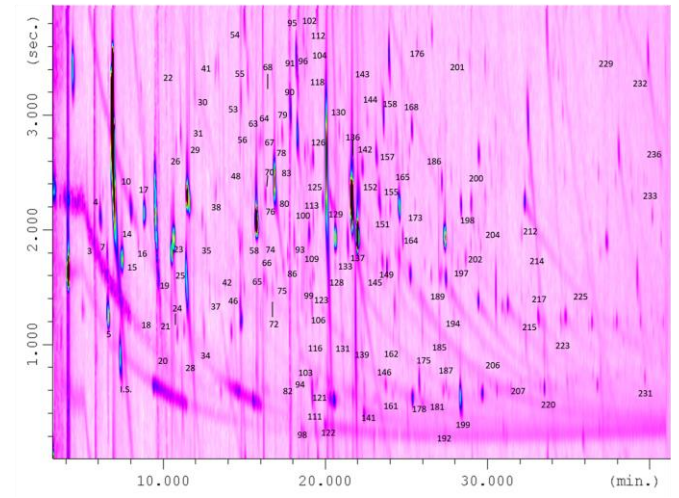


Fig. 4. Characteristic 2D chromatogram

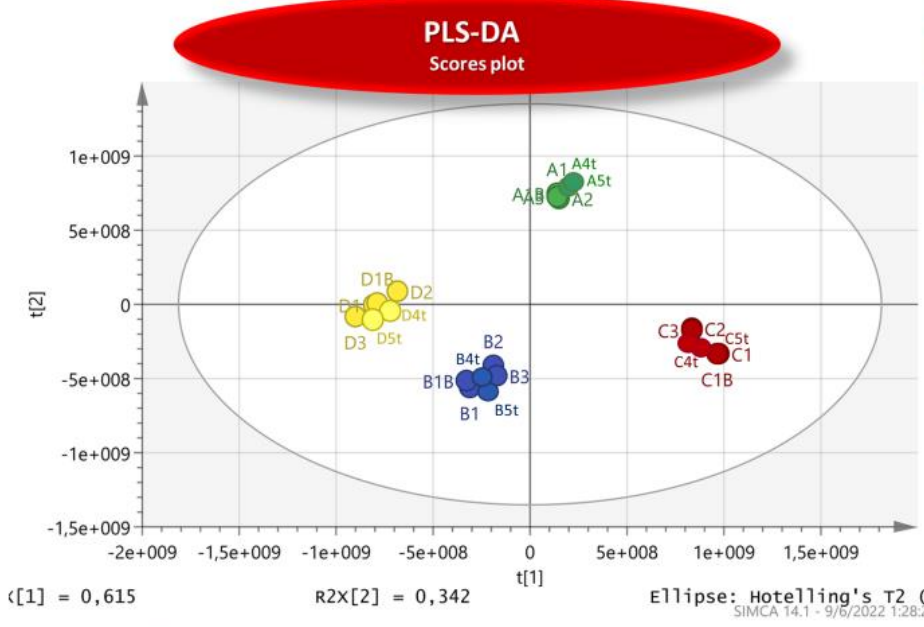


Fig. 5. PLS-DA scores plot showing the classification of the samples according to the vintage age

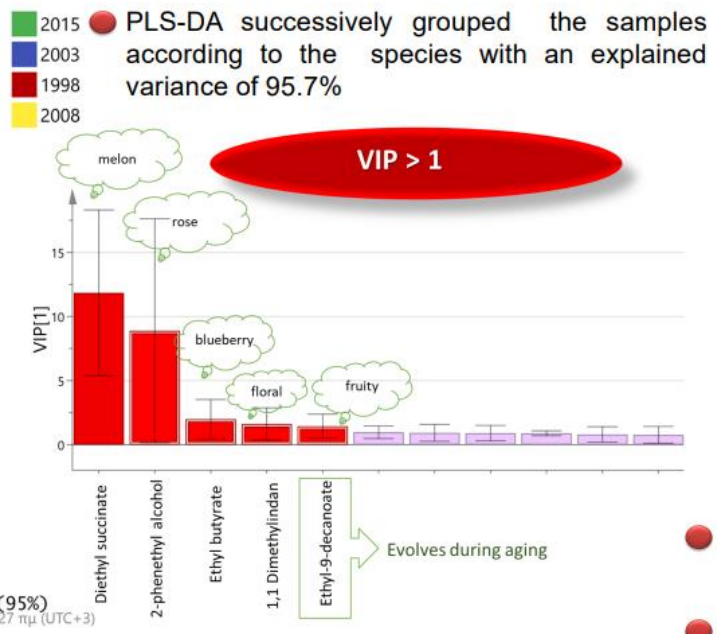


Fig. 6. Features affecting the classification with VIP scores above 1 (shown in red)

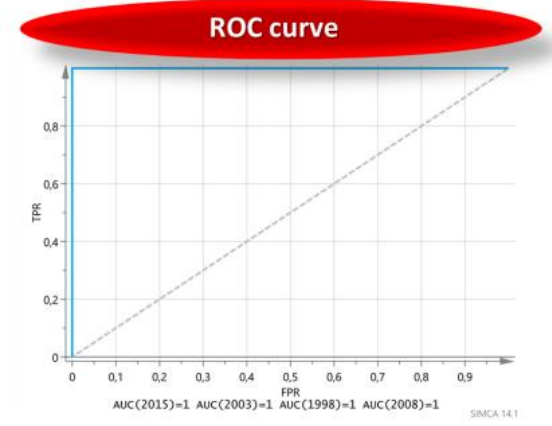
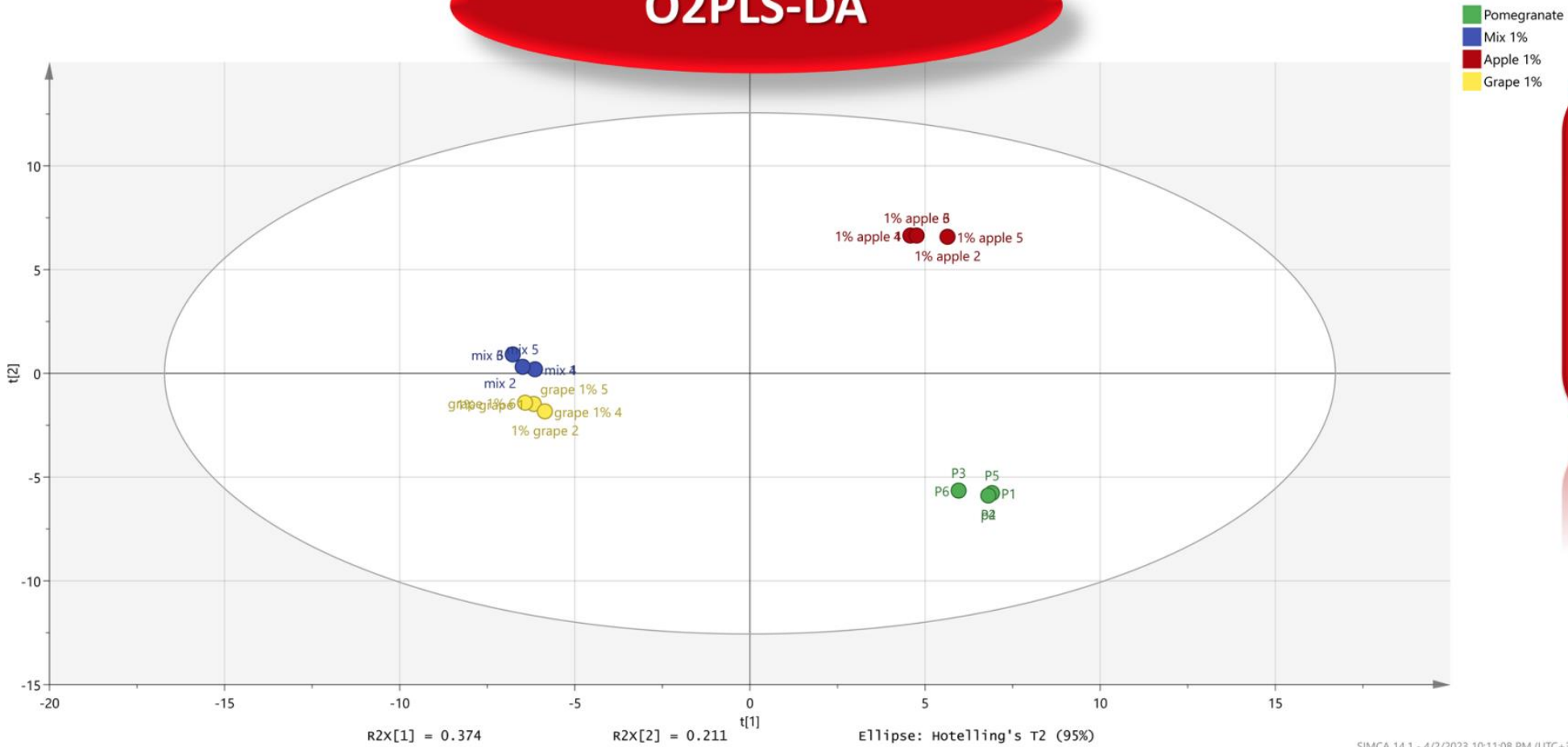


Fig. 7. ROC curve

- VIP scores were calculated to identify the most significant features for each vintage age
- The ROC curve was calculated (plot of sensitivity versus 100-specificity), the area under curve was equal to 1.

Νοθεία

O2PLS-DA



VIP features

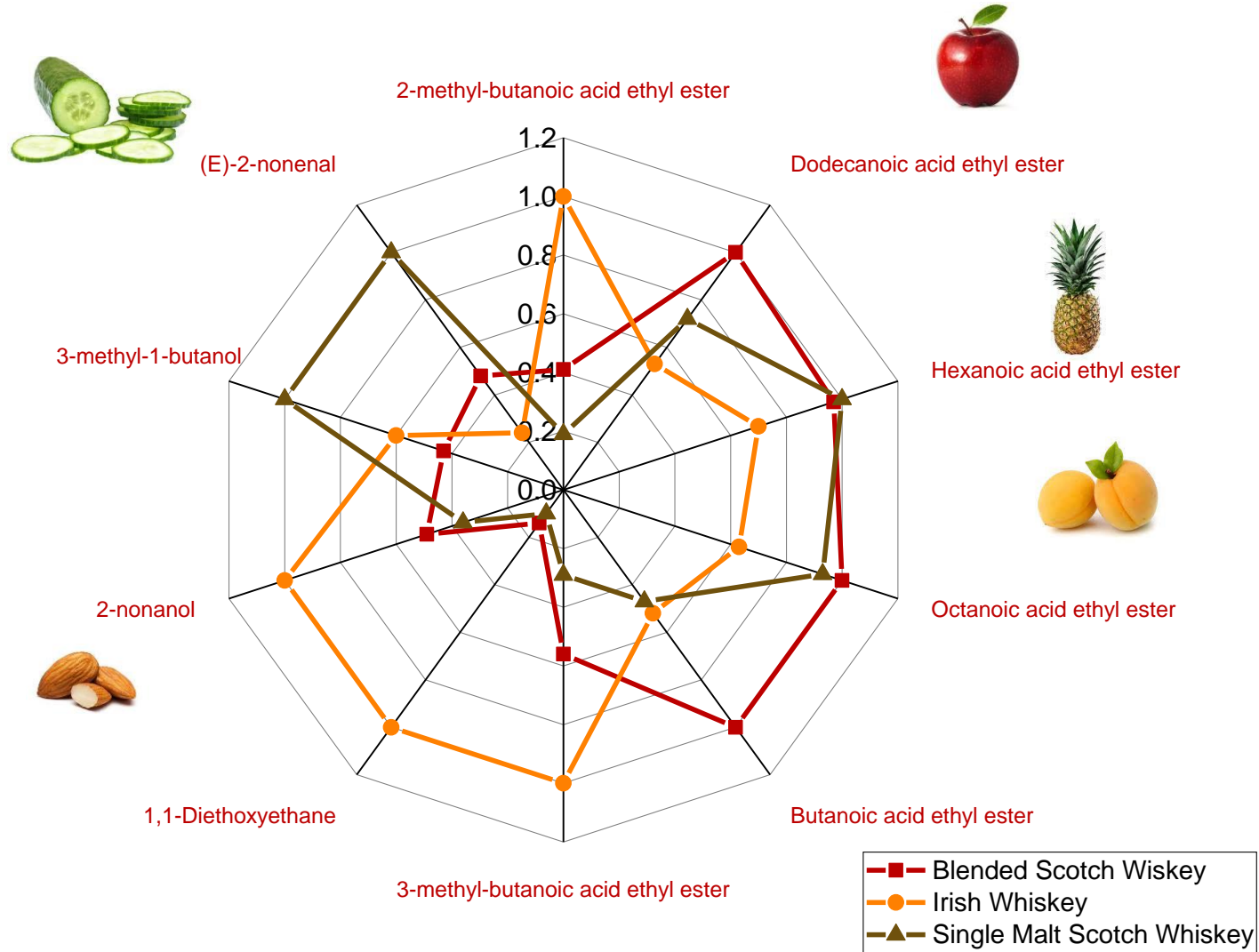
- Hexanol
- Limonene
- (Z)-3-hexen-1-ol
- 1-octen-3-ol
- Linalool
- Nonanal

Authenticity Markers



Fig. 4. O2-PLS-DA scores plot showing the classification of the samples to **authentic pomegranate**, **pomegranate adulterated with apple juice**, **pomegranate adulterated with grape juice**, and **pomegranate adulterated with a mixture of apple and grape juice**.

Διάκριση μεταξύ διαφορετικών κατηγοριών αλκοολούχων ποτών



Εναλλακτικά άλευρα

1. Γίγαρτα σταφυλιού



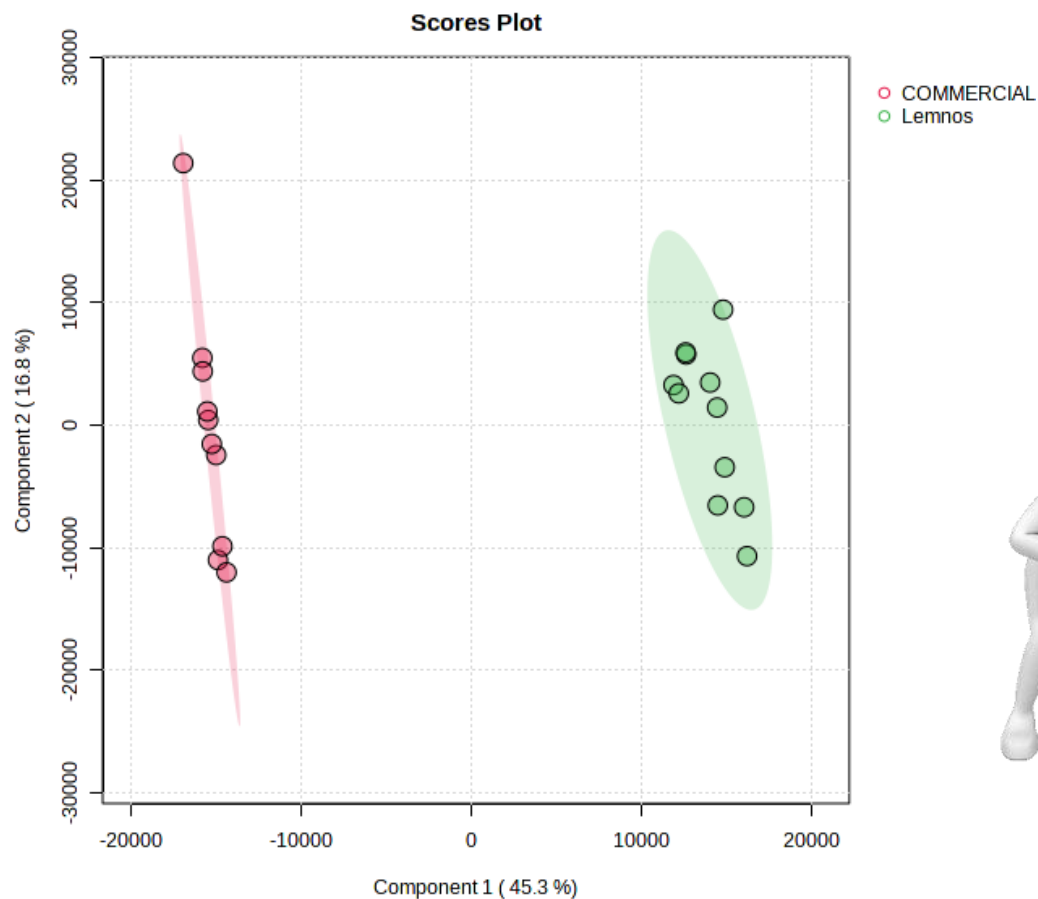
2. Πυρήνας ελιάς



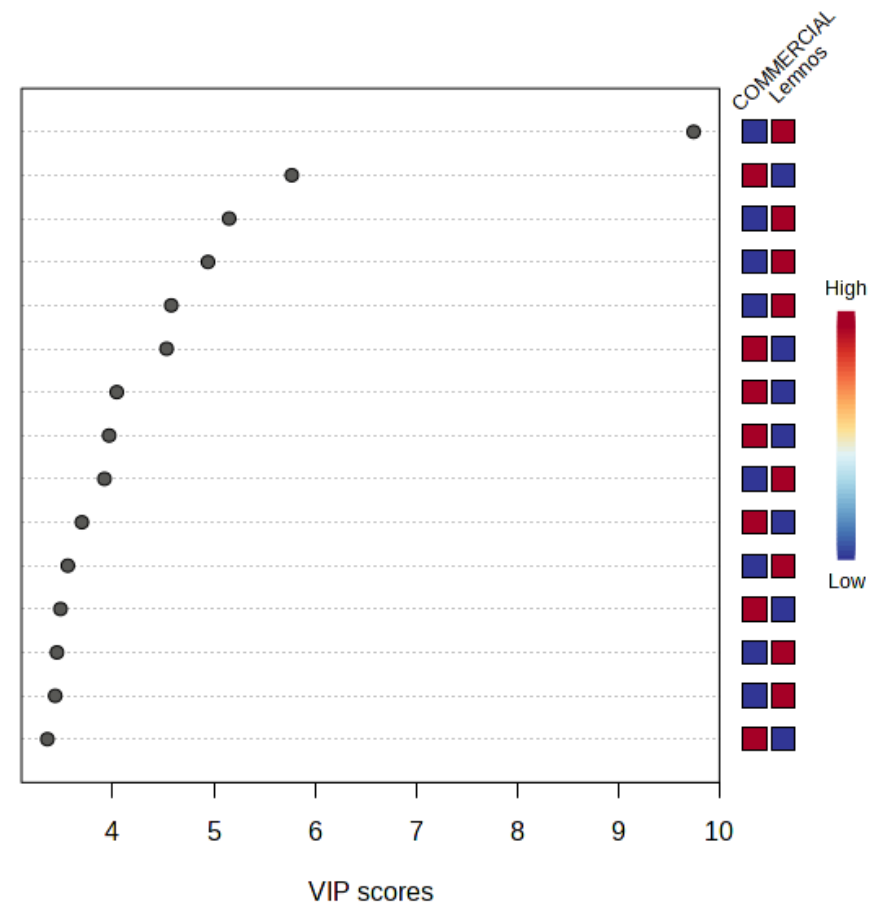
Μη στοχευμένη ανάλυση

Διερεύνηση του βιοδραστικού προφίλ

> 800 ενώσεις

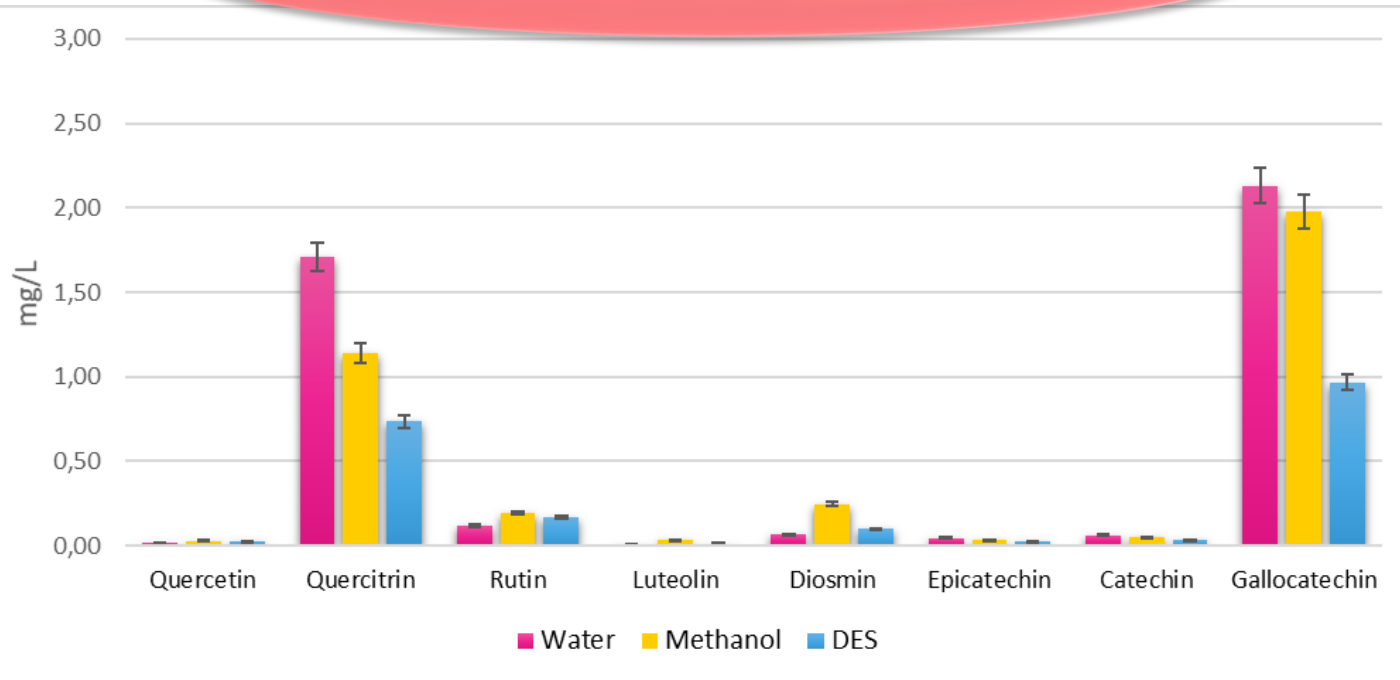


539.1752 / 7.3
 987.3111 / 7.5
 643.2752 / 9.6
 665.2801 / 7.5
 665.2800 / 6.9
 478.2910 / 13.
 476.2757 / 13.
 597.3029 / 14.
 299.2586 / 13.
 566.3432 / 13.
 739.2076 / 5.8
 901.2381 / 7.6
 677.2818 / 7.6
 701.1897 / 0.9
 571.2870 / 14.

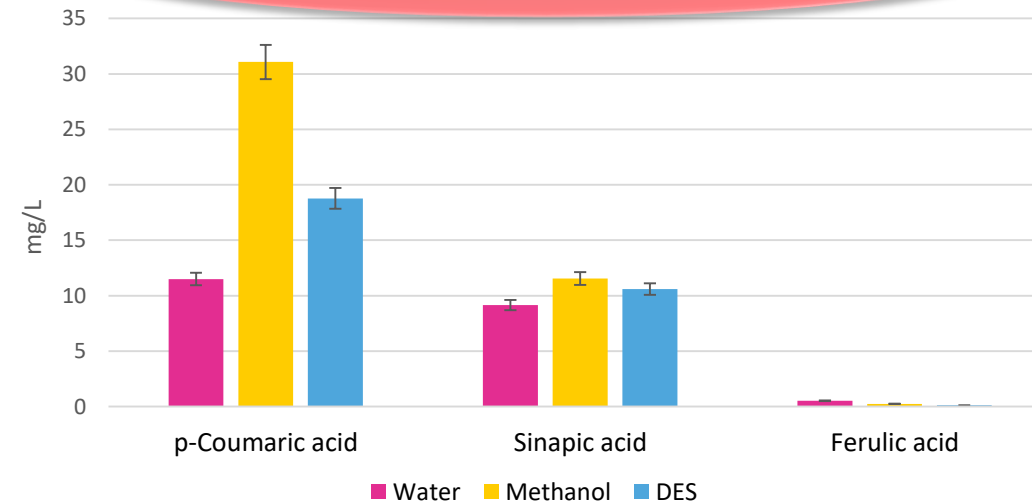


Πράσινα εκχυλίσματα από παραπροϊόντα

Φλαβονοειδή



Φαινολικά οξέα



N.P. Kalogiouri, E. Palaiologou, E.-N. Papadakis, D. Makris, C. Biliaderis, I. Mourtzinou, *Insights on the impact of deep eutectic solvents on the composition of the extracts from lemon (Citrus limon L.) peels analyzed by a novel RP-LC-QTOF-MS/MS method*, **European Food Research and Technology**, 2022, 248, 12, 2913-2927.

UPLC-QTOF-MS/MS analysis



Δευτερογενείς μεταβολίτες

Compound	Molecular Formula
Delphinidin-3-o-galactoside	$C_{21}H_{21}O_{12}$
Cyanidin-3-o-galactoside	$C_{21}H_{21}O_{11}$
Petunidin-3-o-glucoside	$C_{22}H_{23}O_{12}$
Peonidin-3-O-glucoside	$C_{22}H_{23}O_{11}$
Pelargonidin-3-O-glucoside	$C_{21}H_{21}O_{10}$
Pelargonidin-3-O-galactoside	$C_{21}H_{21}O_{10}$
Pelargonidin-3-O-rutinoside	$C_{27}H_{31}O_{14}$
Cyanidin-3-rhamnosylgalactoside	$C_{27}H_{31}O_{15}$
Malvidin-3-O-glucoside	$C_{23}H_{25}O_{12}$
Delphinidin-3-O-acetyl-glucoside	$C_{23}H_{23}O_{13}$
Cyanidin-3-O-acetyl glucoside	$C_{23}H_{23}O_{12}$
Petunidin-3-O-acetyl glucoside	$C_{24}H_{25}O_{13}$
Peonidin-3-O-acetyl glucoside	$C_{24}H_{25}O_{12}$
Malvidin-3-O-acetyl glucoside	$C_{25}H_{27}O_{13}$
Petunidin-(6-O-caffeoyl)glucoside	$C_{31}H_{29}O_{15}$
Peonidin-(6-O-caffeoyl)glucoside	$C_{31}H_{29}O_{14}$
Malvidin-(6-O-caffeoyl)glucoside	$C_{31}H_{31}O_{15}$
Delphinidin-3-O-caffeoylmonoglucoside	$C_{30}H_{27}O_{15}$
Delphinidin-3-(6-O-coumaroyl) glucoside cis isomer	$C_{30}H_{27}O_{14}$
Peonidin-3-(6-O-coumaroyl) glucoside cis isomer	$C_{31}H_{29}O_{13}$
Malvidin-3-(6-O-coumaroyl) glucoside cis isomer	$C_{32}H_{31}O_{14}$
Cyanidin-(6-O-coumaroyl) glucoside trans isomer	$C_{30}H_{27}O_{13}$
Petunidin-(6-O-coumaroyl) glucoside trans isomer	$C_{31}H_{29}O_{14}$
Peonidin-3-(6-O-coumaroyl) glucoside trans isomer	$C_{31}H_{29}O_{13}$
Malvidin-3-(6-O-coumaroyl) glucoside trans isomer	$C_{32}H_{31}O_{14}$

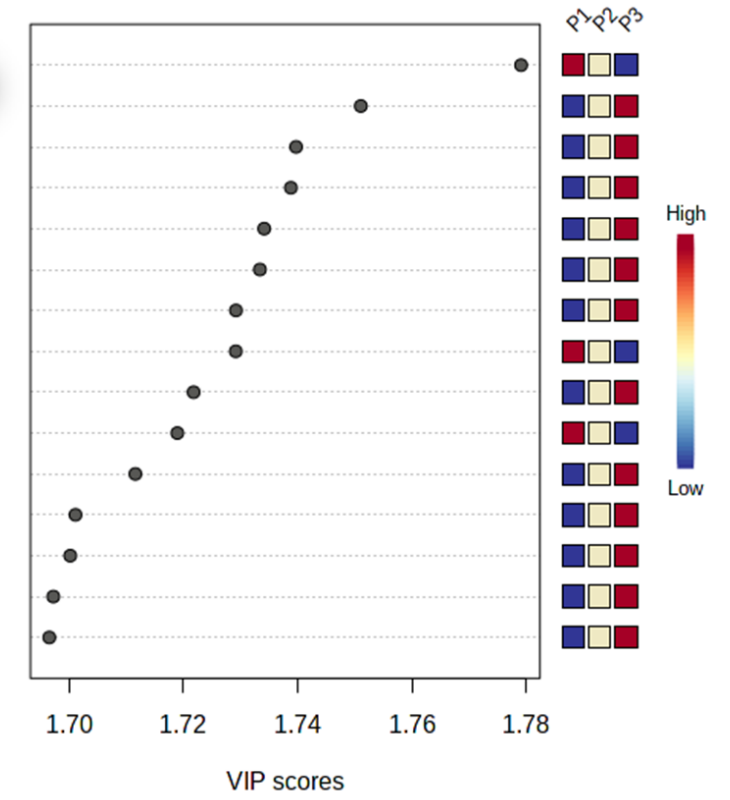
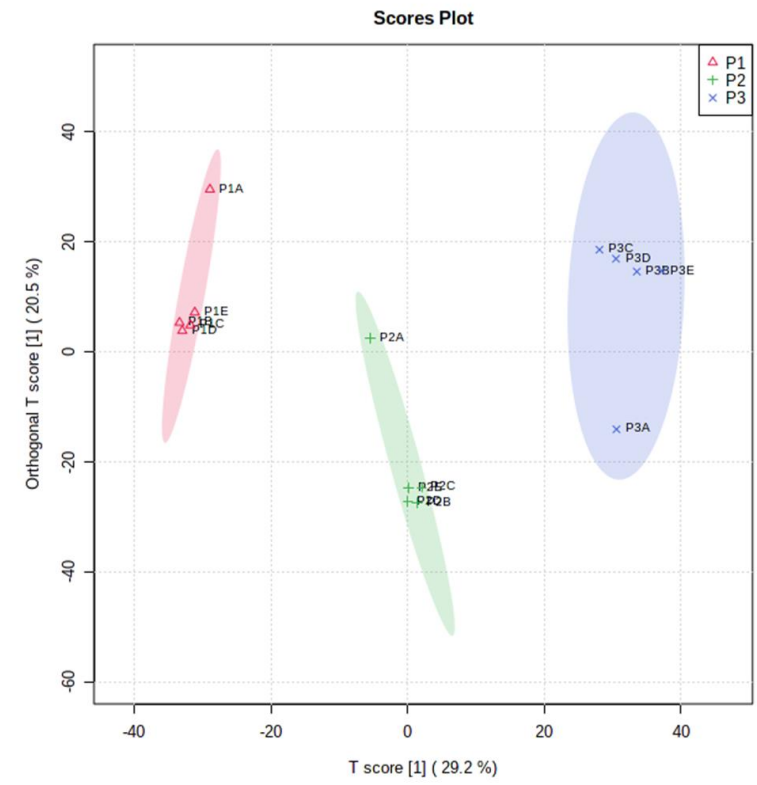
Βιοδραστικό προφίλ

Πράσινα Εκχυλίσματα

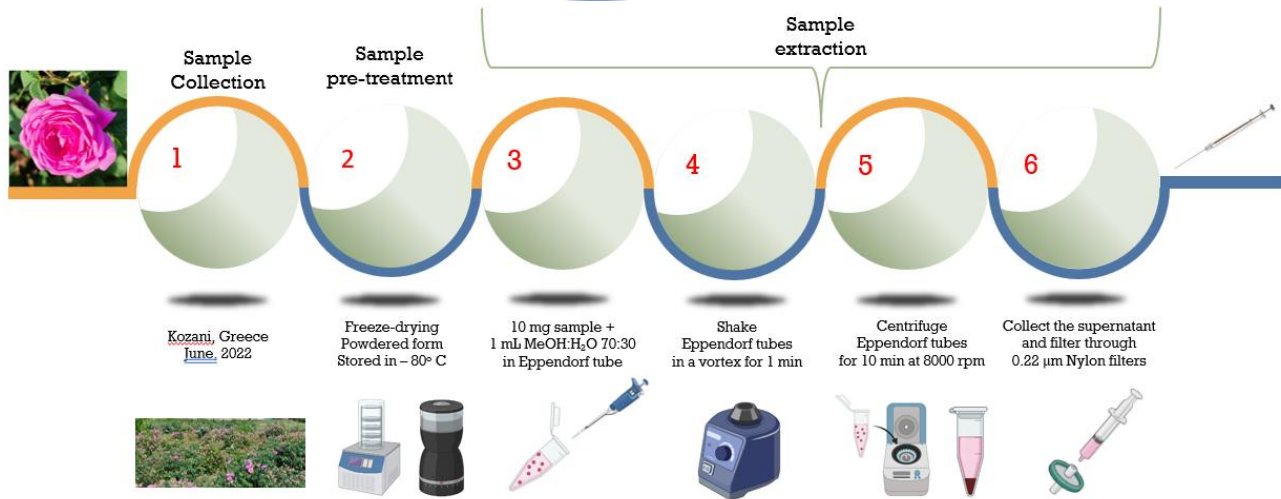
- *Cyclodextrin*
- *DES*
- *Water*

Propolis

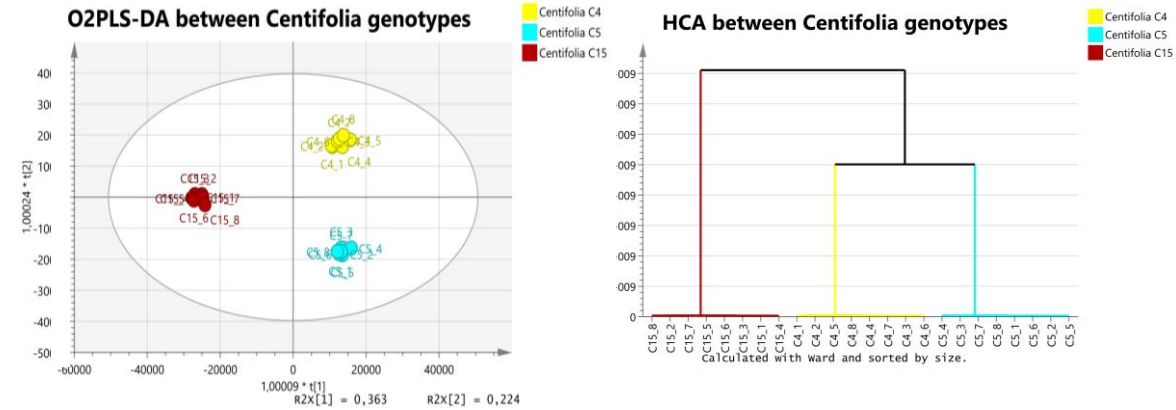
- Chrysin
- Galangin
- Pinocembrin
- Pinobanksin



Απλές και γρήγορες διαδικασίες εκχύλισης



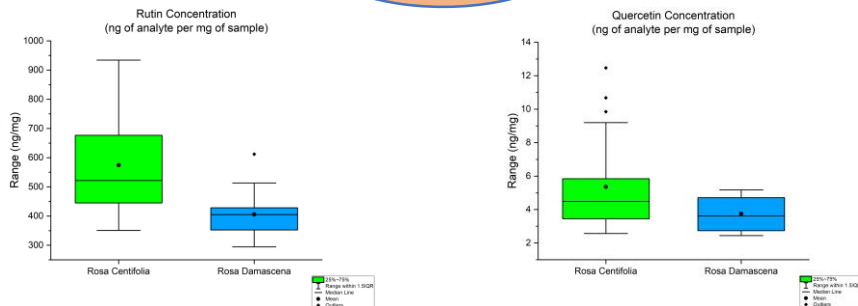
- Διερεύνηση βιοδραστικού προφίλ (Non-Target Analysis)
- Ομαδοποίηση βάση του είδους/ποικιλίας/γονότυπου



Προσδιορισμός ενώσεων υψηλού ενδιαφέροντος

Βρώσιμα Άνθη

- Παραγωγή εκχυλισμάτων υψηλής βιολογικής αξίας
- Ενσωμάτωση σε καινοτόμα προϊόντα (τρόφιμα, καλλυντικά)



Συμπεράσματα

- Η σύγχρονη έρευνα στον τομέα της επιστήμης τροφίμων και της διατροφής κινείται με ταχείς ρυθμούς προς την ανάπτυξη προηγμένων αναλυτικών τεχνικών
- Καθίσταται αναγκαίος ο έλεγχος της ποιότητας, ασφάλειας, ιχνηλασιμότητας τροφίμων
- Η ανάπτυξη προηγμένων αναλυτικών μεθοδολογιών μεταβολομικής σε συνδυασμό με χημειομετρία μπορούν να εγγυηθούν την αυθεντικότητα των τροφίμων
- Οι αναλυτικές μέθοδοι βρίσκουν εφαρμογή στον πρωτογενή τομέα και σε όλους του τομείς της παραγωγικής διαδικασίας

Analytical Chemistry



Ευχαριστίες

Ουρανία Μενκίσογλου – Σπυρούδη

Ιωάννης Μουρτζίνος

Στέφανος Κουνδουράς

Κατερίνα Καραμανώλη

Εμμανουήλ-Νικόλαος Παπαδάκης

Πέτρος Μητσικάρης

Χριστίνα Καραδήμου

Ελίζα Πέτσα

Ναταλί Κάμου

Επικοινωνία



Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας
Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.
6^{ος} όροφος Νέου Χημείου, Γρ. 603
Τηλ. 2310 997693



kalogiourin@chem.auth.gr

Ευχαριστώ για την προσοχή σας

