



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



Φασματομετρία Μάζας: εφαρμογές στον έλεγχο τροφίμων (Μέρος 3)

Νικόλαος Σ. Θωμαΐδης

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, ΕΚΠΑ

Επιστημονικός Υπεύθυνος Ομάδας TrAMS (Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας ΕΚΠΑ)



ntho@chem.uoa.gr



+30 210 727 4317



@ThomaidisLab
@nikos_thomaidis



<http://trams.chem.uoa.gr/>
<https://nikosthomaidis.gr/>

- Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
- Professor Adjunct, School of Public Health, Yale University
- Κοσμήτορας Σχολής Αγροτικής Ανάπτυξης, Διατροφής και Αειφορίας, ΕΚΠΑ
- Πρόεδρος Εταιρείας Αξιοποίησης και Διαχείρισης της Περιουσίας, ΕΚΠΑ
- Διευθυντής Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Αναλυτική Χημεία – Διασφάλιση Ποιότητας», ΕΚΠΑ
- Μέλος της 7-μελούς Επιτροπής Ερευνών, ΕΚΠΑ





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

Επιστημονικό δυναμικό



Επιστημονικός Υπεύθυνος
Νικόλαος Σ. Θωμαΐδης
Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, ΕΚΠΑ



ntho@chem.uoa.gr



210 727-4317
210 727-4576



@ThomaidisLab



Trams -Trace Analysis and
Mass Spectrometry Group



TrAMS_group

ΕΑΧ -ΕΚΠΑ

Ευάγγελος Γκίκας

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας, ΕΚΠΑ

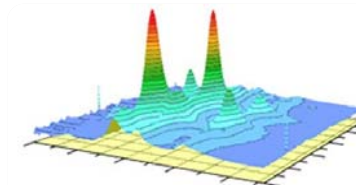
Μαριλένα Δασενάκη

Επίκουρη Καθηγήτρια Χημείας Τροφίμων, ΕΚΠΑ

Ερασμία Μπιζάνη

Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό (Ε.ΔΙ.Π.)

- **8** Μεταδιδακτορικοί ερευνητές
- **15** Υποψήφιοι διδάκτορες
- **10** Μεταπτυχιακοί φοιτητές
- **8** Εργαστηριακό και τεχνικό προσωπικό



<http://trams.chem.uoa.gr>



<http://foodomics.chem.uoa.gr/>





Οργανολογικός εξοπλισμός

- ✓ LC-ESI-MS/MS and LC-APCI MS/MS
- ✓ GC-EI-MS/MS and GC-MS
- ✓ HPLC (UV, DAD, FLD)
- ✓ GC (ECD, FID)
- ✓ Atomic Absorption (ETAAS)
- ✓ Plasma Emission Spectrometry (MP-AES)



HRMS υποδομή

- ✓ timsTOF fleX
- ✓ timsTOF-Pro
- ✓ LC-ESI-QTOFMS
- ✓ GC-APCI-QTOFMS
- ✓ MALDI-TOFMS



MALDI-TOF



timsTOF fleX



timsTOF



Other lab equipment

Server



✓ Διαπιστευμένο εργαστήριο



✓ Συνεργασίες με δημόσιους φορείς – Συμβουλευτικός ρόλος
(ΕΟΔΥ, ΕΦΕΤ, Υπ. Περιβάλλοντος, Υπ. Αγροτικής Ανάπτυξης, ΕΥΔΑΠ, κ.α.)

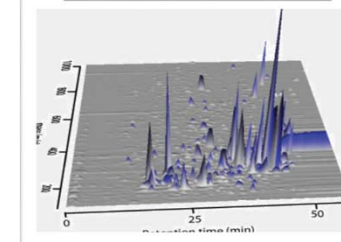
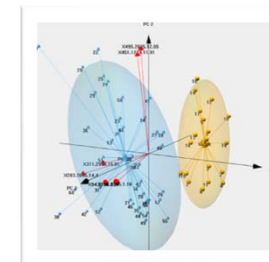


✓ Προηγμένος εργαστηριακός εξοπλισμός

✓ Καινοτόμες μεθοδολογίες και χημειομετρικές τεχνικές

✓ Ερευνητικό προσωπικό υψηλής εξειδίκευσης

✓ Συμμετοχή σε εθνικά και ευρωπαϊκά ερευνητικά προγράμματα



ΚΕΝΤΡΟ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ

ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών



Συμμετοχή ερευνητικών ομάδων του ΕΚΠΑ με εκτεταμένη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα των τροφίμων, οι οποίες διαθέτουν την αποδεδειγμένη τεχνογνωσία, το ανθρώπινο δυναμικό και τις κατάλληλες ερευνητικές υποδομές.

ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ

⊙ Ανάπτυξη και εφαρμογή νέων ερευνητικών μεθοδολογιών στην ταυτοποίηση και **πιστοποίηση αυθεντικότητας τροφίμων εθνικής προτεραιότητας.**

⊙ Ανάπτυξη ψηφιακών βιβλιοθηκών.

⊙ Εκπαίδευση και συνεχιζόμενη κατάρτιση, καθώς και η ευαισθητοποίηση του κοινού ως προς την αυθεντικότητα τροφίμων, τα θέματα ελέγχου τροφίμων και πιστοποίησης αγροτικών προϊόντων.

⊙ Υποστήριξη της Πολιτείας και κάθε ενδιαφερόμενου φορέα. Με την οριστική του συγκρότηση, το Κέντρο Αριστείας προβλέπεται ότι θα αποτελέσει συμβουλευτικό όργανο της Πολιτείας σε θέματα ανάπτυξης του Αγροδιατροφικού Τομέα με έμφαση στη μοναδικότητα των ελληνικών προϊόντων.



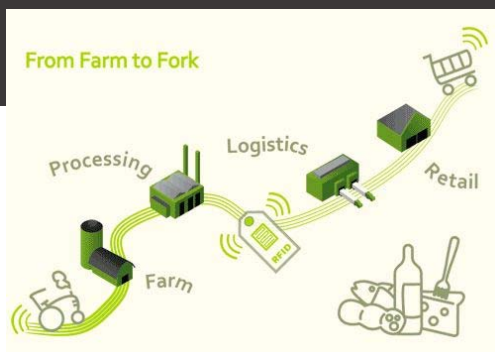
**Εργαλεία και τρόποι αξιολόγησης της
αυθεντικότητας και του εντοπισμού
κινδύνων στα τρόφιμα**





Αυθεντικότητα Τροφίμων:

- Ποιότητα
- Ασφάλεια
- Προσδιορισμός προέλευσης (ποικιλία, γεωγραφική περιοχή, ζωική προέλευση)



Προηγμένος εργαστηριακός εξοπλισμός – Εξειδικευμένο ερευνητικό προσωπικό
– Καινοτόμες μεθοδολογίες – Διαπιστευμένο Εργαστήριο

- ✓ Διασφάλιση ποιότητας σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας
- ✓ Ανάδειξη προστιθέμενης διατροφικής αξίας
- ✓ Διασφάλιση μοναδικότητας (π.χ. ΠΟΠ, ΠΓΕ τρόφιμα)
- ✓ Ενίσχυση ισχυρισμών υγείας
- ✓ Χαρακτηρισμός αυθεντικότητας – Έλεγχος νοθείας/επιμολύνσεων



Συνεργασίες – Παροχή συμβουλευτικής



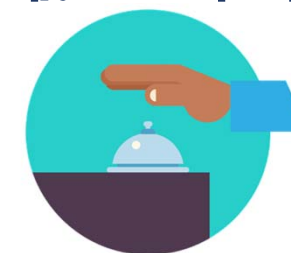
Μέθοδοι για τον προσδιορισμό ενδογενών ενώσεων και ουσιών υψηλής θρεπτικής αξίας



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικό και Καποδιστριακό
Πανεπιστήμιο Αθηνών

- ✓ Υδατοδιαλυτές & λιποδιαλυτές βιταμίνες σε τρόφιμα και ζωοτροφές (LC-MS / MS και HPLC-DAD)
- ✓ Νουκλεοτίδια, καρνιτίνη, χολίνη, ταυρίνη, σάκχαρα σε τρόφιμα (HILIC-MS / MS)
- ✓ Αμινοξέα (HILIC-MS / MS) / Βιογενείς αμίνες & ισταμίνη σε φρέσκα & επεξεργασμένα τρόφιμα (HILIC-MS / MS)
- ✓ Λιπαρά οξέα σε τρόφιμα και ζωοτροφές (GC-FID)
- ✓ Λίπος, πρωτεΐνες, τέφρα, υγρασία μέσω βαρυμετρικών μεθόδων και μεθόδων τιτλοδότησης
- ✓ Φαινολικές ενώσεις - αντιοξειδωτικά (LC-QTOFMS)
- ✓ Ελεύθερα λιπαρά οξέα, ανισιδίνη, τιμή υπεροξειδίου σε τρόφιμα και ζωοτροφές

Υπηρεσίες στη βιομηχανία τροφίμων



Διερεύνηση αυθεντικότητας τροφίμων με τεχνικές HRMS



- ✓ Αντιμετώπιση κρίσιμων προκλήσεων αυθεντικότητας (τεκμηρίωση προέλευσης, ανίχνευση νοθείας κ.λπ.)
- ✓ Ολιστικές προσεγγίσεις στοχευμένης, ύποπτης και μη-στοχευμένης σάρωσης
- ✓ In-house βάσεις δεδομένων για αξιόπιστη ταυτοποίηση αναλυτών - Ψηφιακές βιβλιοθήκες
- ✓ Ολοκληρωμένες ροές επεξεργασίας δεδομένων (επιλογή κορυφής, ευθυγράμμιση χρόνου, αφαίρεση γραμμής βάσης κτλ.)
- ✓ Αξιολόγηση αποτελεσμάτων με προηγμένα χημειομετρικά μοντέλα και στατιστικά εργαλεία → εύρεση δεικτών αυθεντικότητας



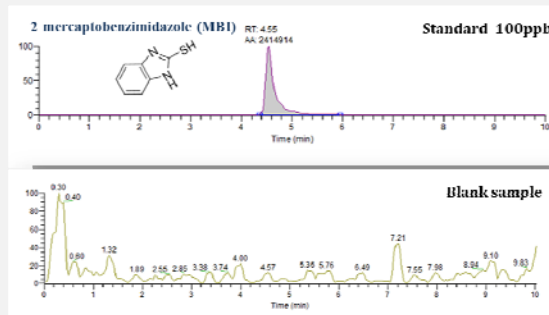
ΜΥΚΟΤΟΞΙΝΕΣ

Προσδιορισμός αφλατοξίνης M1 σε δείγματα γάλακτος με LC-MS/MS



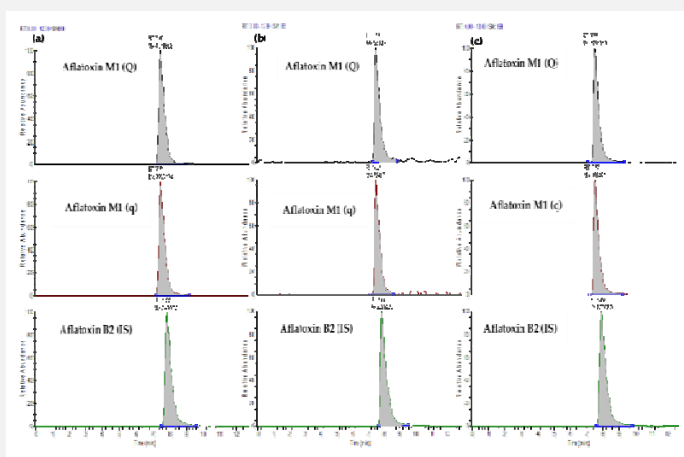
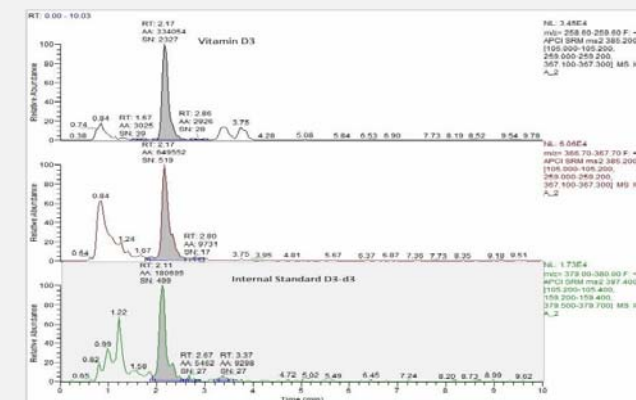
ΚΤΗΝΙΑΤΡΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ

Προσδιορισμός θυρεοστατικών φαρμάκων σε δείγματα κρέατος με LC-MS/MS



ΒΙΤΑΜΙΝΕΣ

Προσδιορισμός βιταμίνης D3 σε παιδικές τροφές με LC-MS/MS



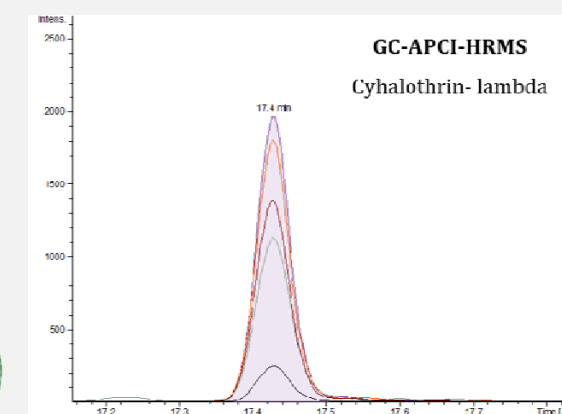
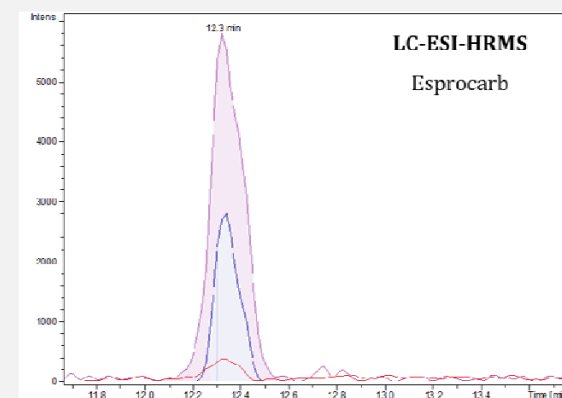
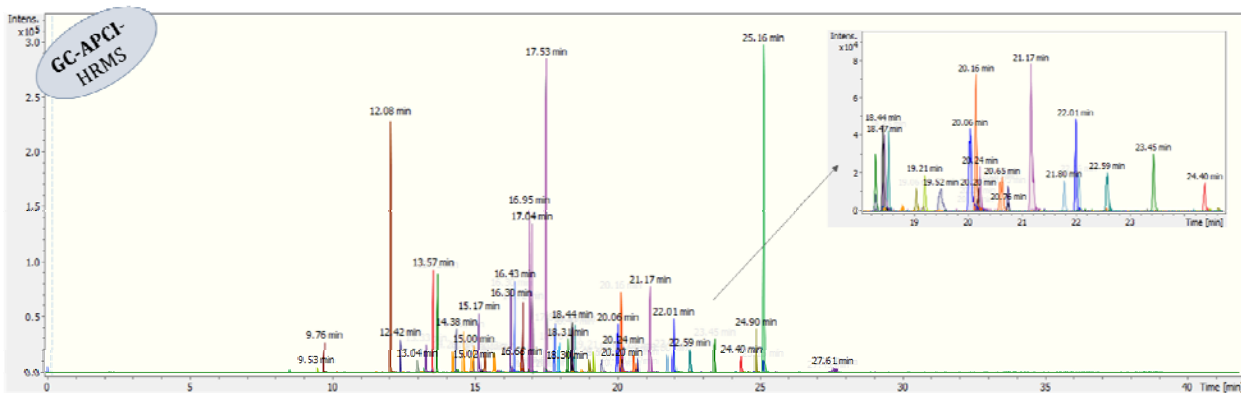
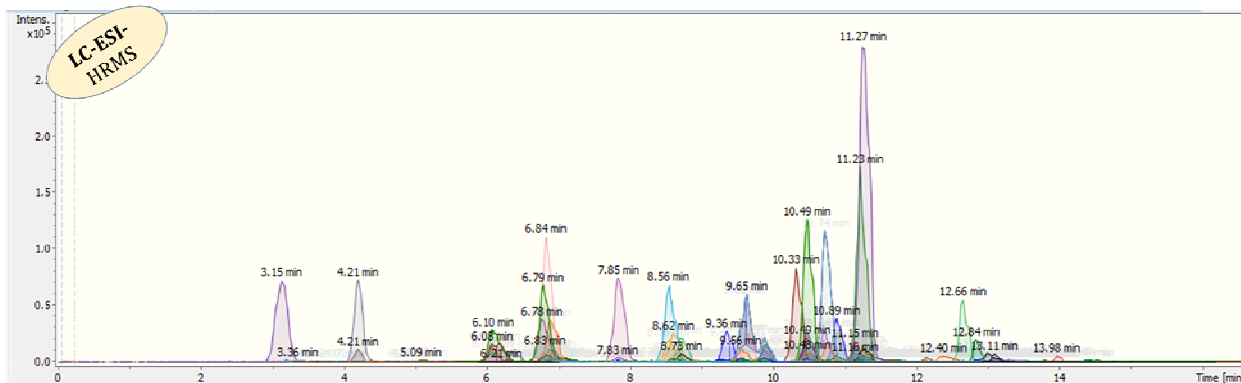
Τυπικό χρωματογράφημα αφλατοξινών M1 και B2,
(a) Πρότυπο διάλυμα ($7,5 \mu\text{g L}^{-1}$),
(b) πραγματικό δείγμα και
(c) εμβολιασμένο δείγμα $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$

Τυπικό χρωματογράφημα βιταμίνης D3,
(a) Πρότυπο διάλυμα ($7,5 \mu\text{g L}^{-1}$),
(b) Πραγματικό δείγμα και
(c) Εσωτερικό πρότυπο



ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Προσδιορισμός >900 φυτοφαρμάκων
σε ελαιόλαδο με LC-ESI/GC-APCI-Qtof-MS



Method **validated** according to the *European Commission Directive SANTE /11813/2017*



- Ισχυρισμοί υγείας
- Συμμόρφωση με ετικέτα (labelling)

Ποιότητα Τροφίμων

Ποικιλία

- Χαρακτηρισμός ποικιλίας
- Ταξινόμηση με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά

Ασφάλεια Τροφίμων

- Έλεγχος επιμολυντών/ καταλοίπων (π.χ. φυτοφάρμακα)
- Μετανάστευση από χημικούς (π.χ. υλικά συσκευασίας) και φυσικούς παράγοντες (π.χ. μικροοργανισμοί)



Νοθεία

- Συμμόρφωση με την ισχύουσα νομοθεσία
- Πρόσθετοι παράγοντες (π.χ. βελτιστοποιητές υφής/αρώματος)
- Ανίχνευση διαφορετικής ποικιλίας/προέλευσης

Προέλευση

- Προέλευσης πρώτης ύλης (π.χ. γάλα)
- Γεωγραφικής / ζωική προέλευση



Αυθεντικότητα Τροφίμων - Εφαρμογές

Αυθεντικότητα ελαιολάδου
και προϊόντων ελιάς



Νοθεία χυμών
φρούτων



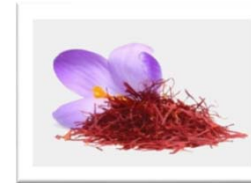
Αυθεντικότητα μελιού



Αυθεντικότητα γάλακτος
και γαλακτοκομικών
προϊόντων



**ΑΥΘΕΝΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ**



Αυθεντικότητα βοτανικών
προϊόντων

Διασφάλιση απουσίας καταλοίπων σε
τρόφιμα ζωικής προέλευσης
(π.χ. κρέας, γαλακτοκομικά)



Αυθεντικότητα οίνου



Υπηρεσίες – συνεισφορά – κοινωνικό αντίκτυπο

Αξιολόγηση επικινδυνότητας

Διεθνής παρακολούθηση της αυθεντικότητας
Έλεγχος προμηθευτών
“on-site” αξιολόγηση

- Χαρτογράφηση ελληνικών προϊόντων βάσει ποικιλίας και συναρτήσεϊ τεχνικών παραγωγής
- Βελτιστοποίηση πρακτικών παραγωγής και διατήρησης (π.χ. μελέτες σταθερότητας ελαιολάδου)
- Ανάδειξη διατροφικής αξίας και μοναδικότητας Π.Ο.Π. προϊόντων (π.χ τυρί, ελαιόλαδο, ελιά)
- Εξασφάλιση απουσίας καταλοίπων σε τρόφιμα (π.χ. αντιβιοτικά)
- Διάκριση εισαγόμενων και ελληνικών προϊόντων (π.χ. ελληνοποίηση γάλακτος)



(IP/02/866, 2002)



Ανίχνευση διαφορετικής ζωϊκής προέλευσης (π.χ. αγελαδινό)

Αναλυτική προσέγγιση

Στοχευμένες και μη – στοχευμένες προσεγγίσεις για την αξιολόγηση της αυθεντικότητας

Ανάπτυξη μεθοδολογιών με βάση τις απαιτήσεις της βιομηχανίας
→ γρήγορες, αξιόπιστες, ικανότητα ανάλυσης μεγάλου όγκου δειγμάτων



FoodOmicsGR
National Research Infrastructure
for the Comprehensive
Characterisation of Foods

The Olive Road



Federal Office of
Consumer Protection
and Food Safety

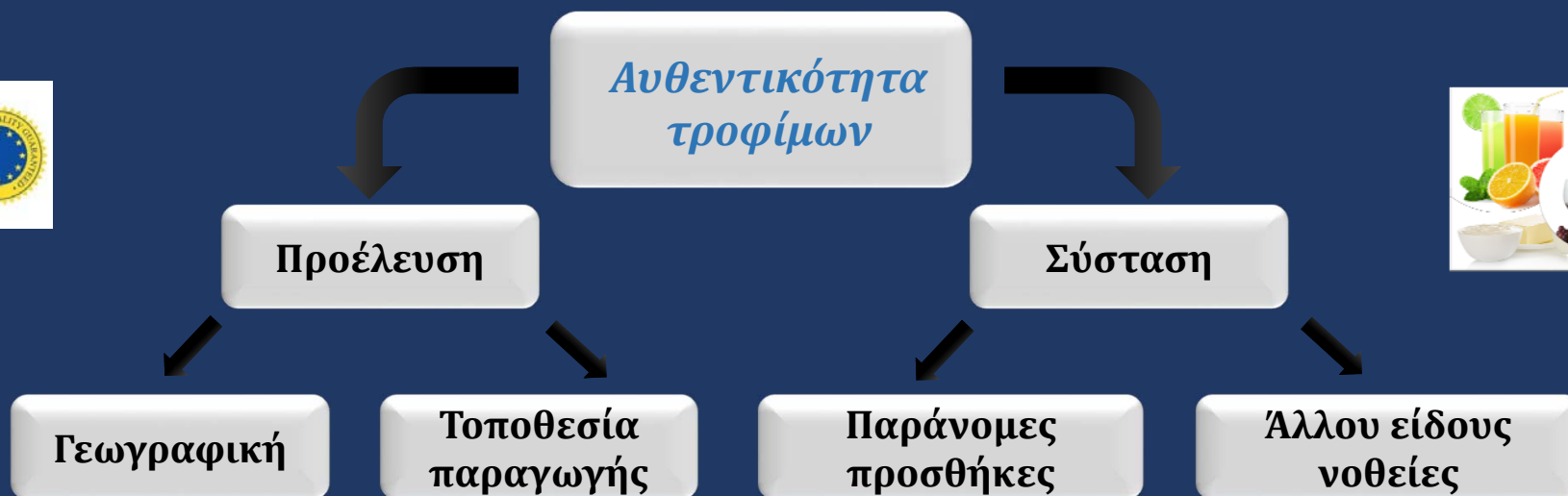


Συστήμα ελέγχου – Πλάνο παρακολούθησης

Ορισμός ενιαίων πρωτοκόλλων παρακολούθησης της ποιότητας
Μελέτες ιχνηλασιμότητας
Πλήρης παρακολούθηση πρώτων υλών (προμηθευτών)



Αναλυτική προσέγγιση



Στοχευμένη σάρωση (Target screening)

Εστιάζει στη μελέτη **συγκεκριμένης ομάδας μεταβολιτών**, οι οποίες είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν πλήρως και στη συνέχεια να ποσοτικοποιηθούν



Ύποπτη σάρωση (Suspect screening)

Εστιάζει στη μελέτη «**ύποπτων**» ενώσεων πιθανών μεταβολιτών (βιβλιογραφία, μοντέλα πρόβλεψης)



Μη-στοχευμένη σάρωση (Non-target screening)

Εστιάζει στη μελέτη και την ανίχνευση μεταβολιτών για τους οποίους **δεν έχουμε πρότερη γνώση**

Time, Effort, False Positives



Ροή Εργασίας



Ανάλυση

Ανάλυση με DDA, DIA τεχνικές σάρωσης για υψηλή ποιότητα σάρωσης και ολιστική μελέτη



Ταυτοποίηση

Βιβλιοθήκες αναλυτών και φασμάτων για αξιόπιστη ταυτοποίηση



Ολιστική μελέτη προφίλ

Προηγμένες μεθοδολογίες επεξεργασίας και αξιολόγηση αποτελεσμάτων



Στόχος-Αναλυτική προσέγγιση

Απάντηση σε καίρια ερωτήματα αυθεντικότητας (προέλευση, ποικιλία, κλπ)



Χημειομετρική ανάλυση

Κατασκευή αξιόπιστων μοντέλων συσχέτισης και πρόβλεψης (PCA, PLS-DA)



- Βιβλιοθήκες αναλυτών - φασμάτων μάζας
- Ψηφιακές βιβλιοθήκες



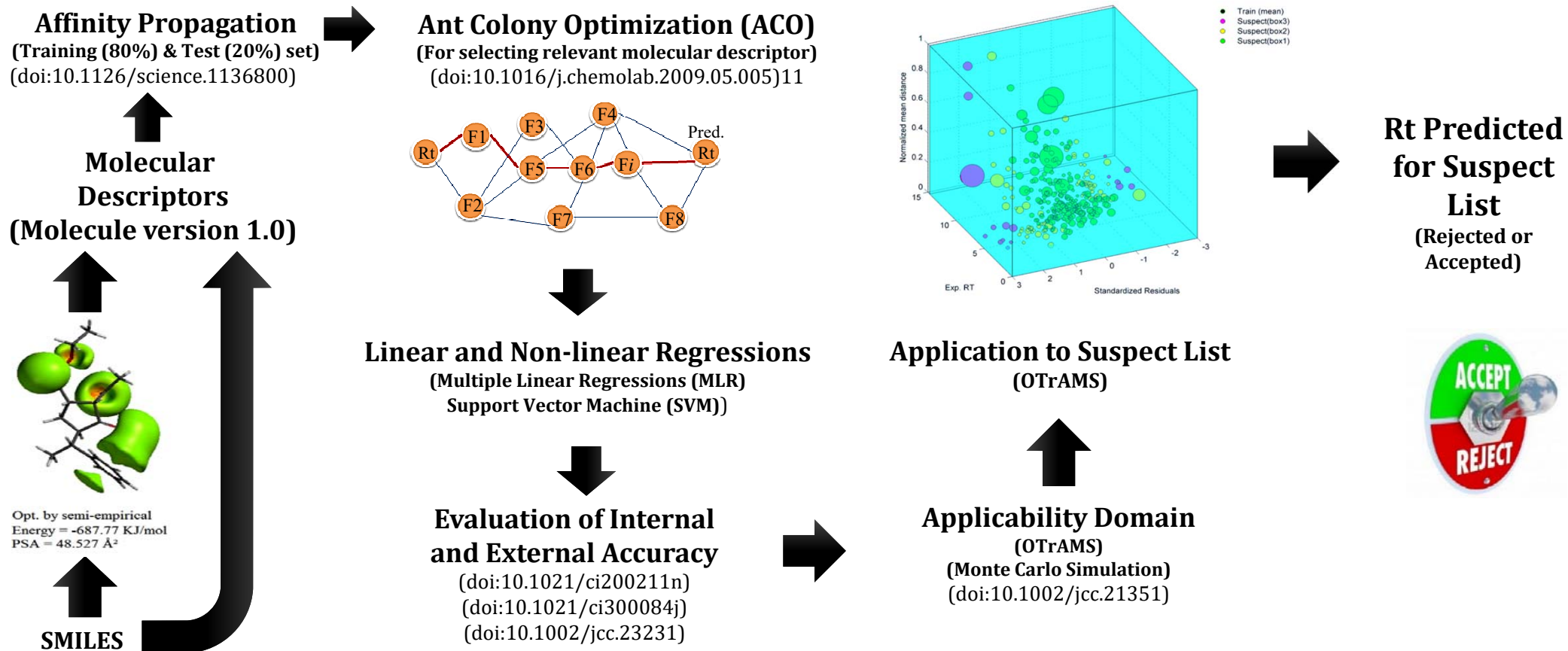
- Μοντέλο πρόβλεψης χρόνου ανάσχεσης (R_t prediction)
- *AutoNonTargetScreening (ANTS)TM* workflow
- *MS-ready Suspect lists*



- Ολοκληρωμένη ροή επεξεργασίας δεδομένων (peak picking, time-alignment, αφαίρεση υποβάθρου, προτεραιοποίηση κορυφών)

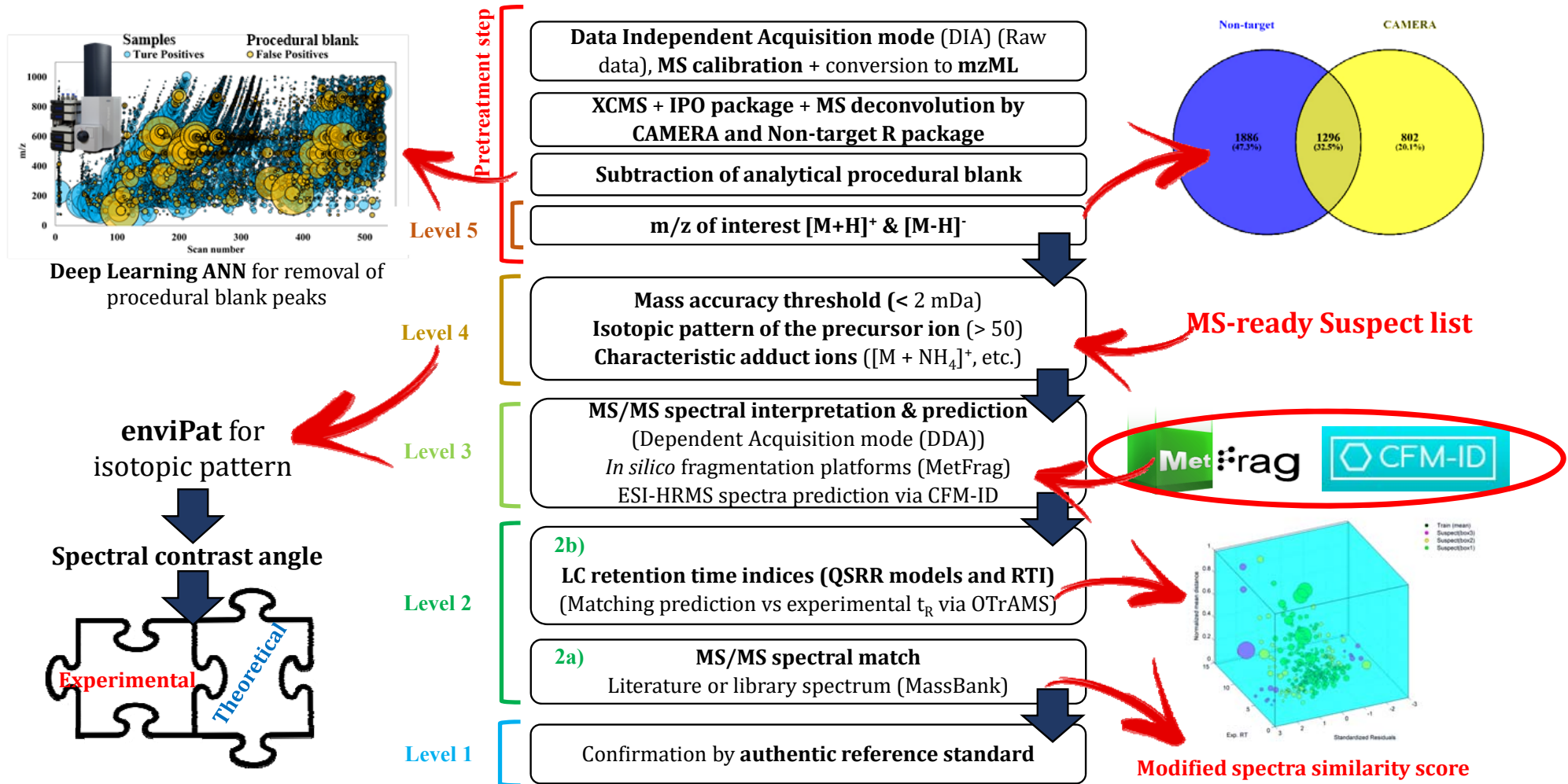


Πρόβλεψη R_t - RTI prediction





AutoNonTargetScreening (ANTS)™ workflow

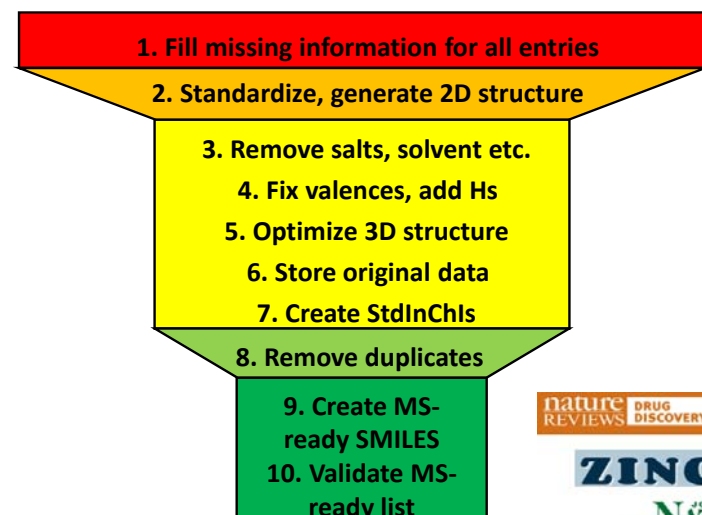




MS-ready Suspect lists



- Εφαρμογή υπο-λίστας για **suspect screening** προσαρμοσμένη σε τρόφιμο ξεχωριστά (**smart screening**)

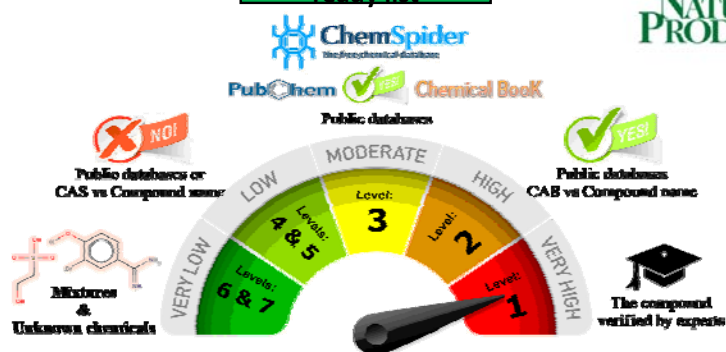


Name, Validation level, various structural identifiers

MOI ID	Name	Validator	SMILES	StdInChI	StdInChIK	Optimizec	Optimizec	MS_Ready_SMILES
M1	(+)-Cycloolivil	Level 2	COC1=CC2	InChI=1S/1	KCIQZCNC	COC1cc2c	(InChI=1S/1	COC1cc2c(cc1O)[C]([C](C
M2	(+)-Pinoresinol	Level 2	COC1=CC(InChI=1S/1	HGXBRUK	COC1cc(cc	InChI=1S/1	COC1cc(ccc1O)[C]1OC[C]
M3	(-)-Matairesinol	Level 2	COC1CC(C	InChI=1S/1	ARQURIM	CO[C@H]	InChI=1S/1	CO[C]1CC[C]2COC(=
M4	1,4-Benzoquinone	Level 2	O=C1C=CC	InChI=1S/1	AZQWKYJ	O=C1C=CC	InChI=1S/1	O=C1C=CC(=O)C=C1
M5	1-(3,4-Dihydroxyp	Level 2	OCC(O)C1	InChI=1S/1	MTVWFVU	OC[C@H]	(InChI=1S/1	OC[C](O)c1cc(O)c(O)cc1
M6	2',3'-Dihydro-phyt	Level 2	CC(C)CCC	InChI=1S/1	XOQNYHS	CC(C)CCC	InChI=1S/1	CC(C)CCCCCCC[C](C
M7	2,4-Dihydroxyben	Level 2	OC(=O)C1	InChI=1S/1	UIAFKZKH	OC(=O)c1	(InChI=1S/1	OC(=O)c1c(O)cc(O)cc1
M8	2-(4-Hydroxyphen	Level 2	OCCC1=CC	InChI=1S/1	YCCILVSKf	OCC1ccc	(InChI=1S/1	OCC1ccc(O)cc1
M9	3,4-Dihydroxyph	Level 2	OC(=O)CC	InChI=1S/1	CFFZDZCD	OC(=O)Cc	InChI=1S/1	OC(=O)Cc1cc(O)c(O)cc1
M10	2,4-Dihydroxyph	Level 2	OCCC1=CC	InChI=1S/1	GSRZTKM	OCC1ccc	(InChI=1S/1	OCC1ccc(O)c(O)c(O)c(O)cc1

- Basic mass spectral values (monoisotopic mass, $[M+H]^+$, $[M-H]^-$)
- Predicted RT in positive ESI and Negative ESI
- Uncertainty comment regarding RTs (covered, outside, proof needed)

J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
MS_Ready_StdInC	MS_Ready_StdInChIKey	Monoiso_	$[M+H]^+$	$[M-H]^-$	Pred_RT	Uncertain	Pred_RT	Uncertain	Formula
InChI=1S/C20H24C	KCIQZCNOUZCRGH-UHFFF	376.1522	377.16	375.1444	6.325	Covered b	6.025	Covered b	C20H24O7
InChI=1S/C20H22C	HGXBRUKMWQGOIE-UHFF	358.1416	359.1495	357.1338	5.255	Covered b	4.865	Covered b	C20H22O6
InChI=1S/C20H34C	ARQURIMKGVUGBH-UHFF	370.2355	371.2434	369.2277	7.655	Covered b	8.012	Covered b	C20H34O6
InChI=1S/C6H4O2	AZQWKYJCGOJGHM-UHFF	108.0211	109.029	107.0133	2.698	Covered b	3.215	Covered b	C6H4O2
InChI=1S/C8H10O4	MTVWFVDWRVYDOR-UHF	170.0579	171.0657	169.0501	2.968	Covered b	3.001	Covered b	C8H10O4
InChI=1S/C31H48C	XOQNYHSBHIIJMQ-UHFFF	452.3654	453.3733	451.3576	8.236	Covered b	7.136	Covered b	C31H48O2
InChI=1S/C7H6O4	UIAFKZKHVMJGS-UHFFF	154.0266	155.0344	153.0188	5.965	Covered b	5.865	Covered b	C7H6O4
InChI=1S/C8H10O2	YCCILVSKPBXVIP-UHFFFA	138.0681	139.0759	137.0603	3.968	Covered b	2.369	Covered b	C8H10O2
InChI=1S/C8H8O4	CFFZDZCDUFOSOFZ-UHFFFA	168.0423	169.0501	167.0344	4.012	Covered b	3.896	Covered b	C8H8O4
InChI=1S/C20H20C	GSRZTKMXYZGEE-UHFFFA	478.1696	479.1765	477.1609	5.013	Covered b	4.698	Covered b	C20H20O12



Aalizadeh *et al.* in prep.; modified validation level concept from the CompTox Chemistry Dashboard



MS-ready Suspect lists

- Εφαρμογή υπο-λίστας για **suspect screening** προσαρμοσμένη σε τρόφιμο ξεχωριστά (**smart screening**)



MS-ready Suspect List



In-house Database **1600** ενώσεων



Olive drupes

Olive oil

Byproducts

m/z	RT (min)	formula	name	CAS	comment	Qual1 formula	Qual1	Qual2 formula	Qual2	Qual3 formula	Qual3
296.0823	4.25	C11H15N5S	S-methyl-5'-thioadenosine	FDB031156		C5H4N5^1-	134.046	C4H3N4^1-	107.0348	C2H7N4O3^1-	135.0504
297.2435	12.22	C18H34O3	18-hydroxyoleate	FDB030280		C18H31O2^1-	279.2335				
299.0561	6.21	C16H12O6	Chrysoeriol	FDB002579		C15H8O6^1-	284.0306	C14H8O5^1-	256.0375	C14HO3^1-	217.0011
299.0561	7.11	C16H12O6	Diosmetin	FDB000861		C15H8O6^1-	284.0279	C15H9O6^1-	285.0329	C15H10O6^1-	286.0397
299.0561	7.41	C16H12O6	Luteolin 7-methyl ether	FDB016361		C15H8O6^1-	284.0279	C15H9O6^1-	285.0329	C15H10O6^1-	286.0397
299.0561	6.93	C16H12O6	(3R)-Sophorol	FDB001446		C7H5O3^1-	137.0239	C9H5O3^1-	161.0239		
300.0634	7.81	C16H12O6	Peonidin 3-[4-hydroxycinnamoyl-b-D-glucopyra	FDB017306		C7H7O2^1-	123.0799	C15H8O6^1-	284.0327		
300.2908	10.99	C18H39NC	L-threo-sphinganine	FDB030974		C17H32NO^1-	266.2494	C16H31O^1-	239.2385	C18H36NO^1-	282.2807
301.0354	5.85	C15H10O7	Quercetin	FDB011904		C7H3O4^1-	151.0025	C8H3O5^1-	178.9975	C7H5O2^1-	121.0284
303.051	6.18	C15H12O7	Taxifolin	FDB002749		C6H5O3^1-	125.0241	C9H5O4^1-	177.0198	C14H11O6^1-	275.0556
303.1198	2.7	C12H20N2	2'-Deoxymugineic acid	FDB012105		C2H3O2^1-	59.0139				
303.1238	7.8	C17H20O5	p-HPEA-EA	FDB000350		C4H5O^1-	69.0345	C8H9O2^1-	137.061	C9H9O3^1-	165.0556
303.233	12.72	C20H32O2	Arachidonic acid	FDB011872		C19H31^1-	259.2431				

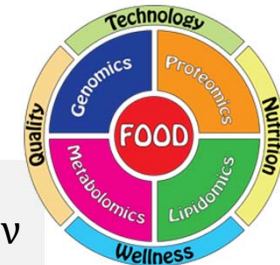


Εφαρμογή HRMS τεχνικών σε μελέτες αυθεντικότητας τροφίμων



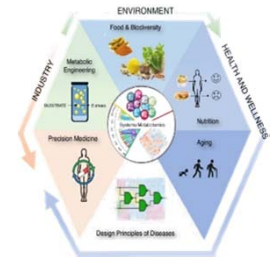


Στόχος η πλήρη χαρτογράφηση του πλούτου ορισμένων Ελληνικών τροφίμων εθνικής προτεραιότητας, με τη μελέτη μικρών (βιο)μορίων → **Μεταβολομική**



WHY?

- >95% του οργανικού περιεχομένου πολλών τροφίμων (κρασί, μέλι) είναι μικρά μόρια
- Είναι το βασικό υποσύνολο που αλλάζει και διαφέρει ανά προέλευση, τύπο ή χειρισμό του τροφίμου.
- Κάποιες οργανοληπτικές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα ορισμένων μικρών μορίων: οσμή (πτητικά), γεύση.
- Η διατροφική παρέμβαση αποτυπώνεται άμεσα και ακριβώς στο μεταβολικό προφίλ





- >200 δείγματα κρασιού από 12 διαφορετικές ποικιλίες και 8 περιοχές της Ελλάδας
 - LC-QTOF ανάλυση με στοχευμένη και μη-στοχευμένη σάρωση
- ↪ Χαρακτηρισμός και διαχωρισμός ποικιλιών

Στοχευμένη σάρωση

Hydroxybenzoic Acids

• Gallic acid, Genistein, Protocatechuic acid, 4-hydroxybenzoic acid, Salicylic acid, Syringic acid, Vanillic Acid

Hydroxycinnamic Acids

• p-coumaric acid, caffeic acid, ferulic acid

Flavonols and Flavanones

• Kaempferol, Myricetin, Quercetin, Taxifolin, Naringenin

Flavan-3-ols

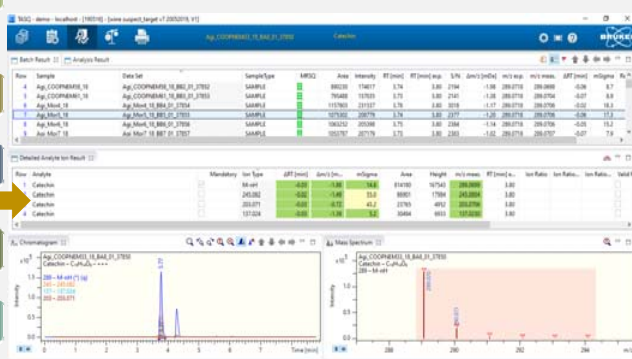
• Catechin, Epicatechin

Phenyl ethanol Derivatives

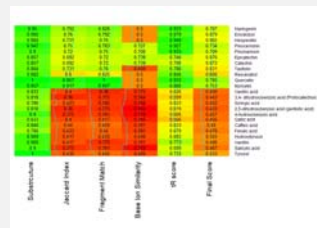
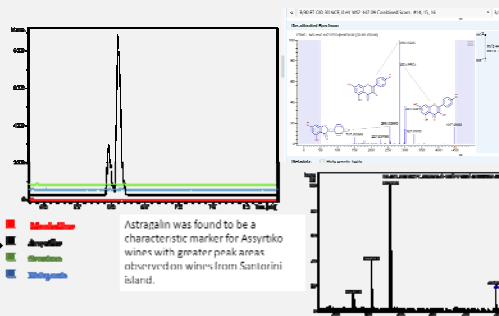
• Tyrosol, Hydroxytyrosol

Stilbenes

• Trans-Resveratrol



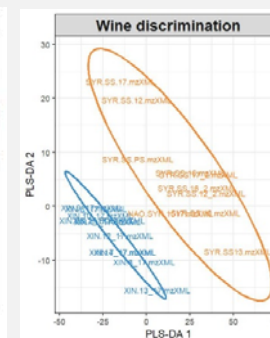
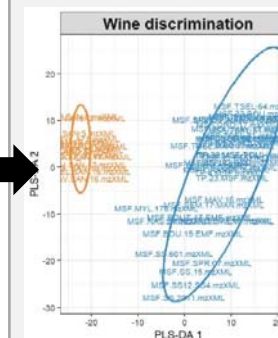
Μη-στοχευμένη σάρωση



Διαχωρισμός ποικιλιών

Class 1: Μοσχοφίλερο
Class 2: Ασύρτικο

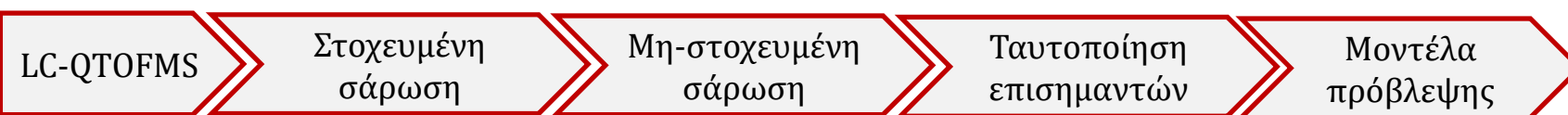
Class 1: Εινόμαυρο
Class 2: Syrah



"Development of a wine metabolomics approach for the varietal discrimination of selected Greek wines", A. Tzachristas et al., 2nd Food Chemistry Conference, 2019



- Υψηλή διατροφική αξία του χυμού ροδιού.
 - Υπόκειται συχνά σε **νοθεία** με αντικατάσταση μέρους του χυμού με άλλους χυμούς φθηνότερης αξίας.
- Συνήθη χυμοί χρησιμοποιούμενοι για τη νοθεία το **κόκκινο σταφύλι** και **μήλο** (1%, 2%, 3%, 5%, 10% and 20% μελετούμενα ποσοστά νοθείας).



Article
Targeted and Untargeted Metabolomics as
an Enhanced Tool for the Detection of
Pomegranate Juice Adulteration

Marilena E. Dasenaki, Sofia K. Drakopoulou, Reza Aalizadeh and Nikolaos S. Thomaidis



Epicatechin

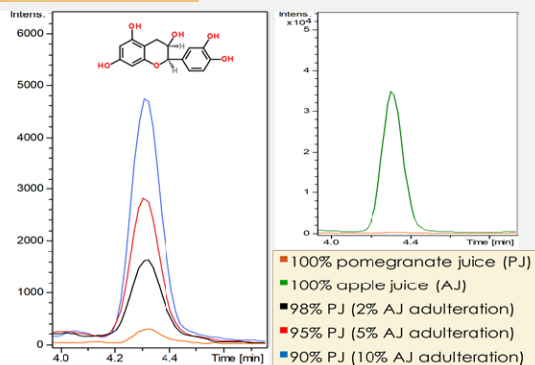


Fig. 1: XIC of Epicatechin in different ratios of pomegranate juice adulteration with apple juice

✓ **Epicatechin, catechin, hydroxytyrosol και resveratrol** ως επισημαντές νοθείας με χυμό κόκκινου σταφυλιού.

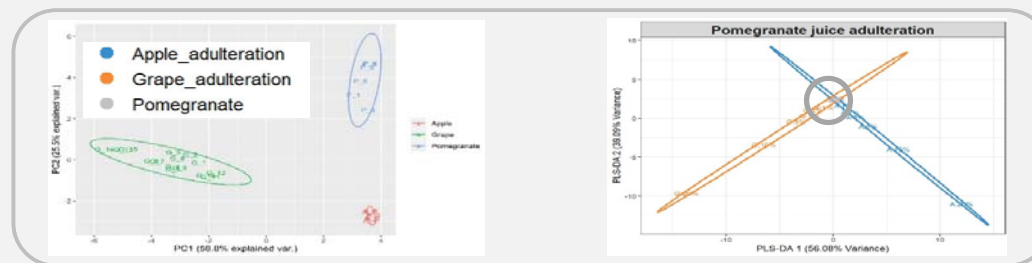
✓ **Caffeic acid και epicatechin** ως επισημαντές νοθείας με χυμό μήλου.

Μη-στοχευμένη σάρωση - Ταυτοποίηση επισημαντών νοθείας

✓ 42 ενώσεις - επισημαντές προσδιορίστηκαν για την ανίχνευση νοθείας με χυμό μήλου και 45 με χυμό κόκκινου σταφυλιού.

Μοντέλα πρόβλεψης

✓ Επιτυχής πρόβλεψη της νοθείας χυμού ροδιού με χυμό κόκκινου σταφυλιού μέχρι **1%** νοθεία, και με μήλου μέχρι **2%**.

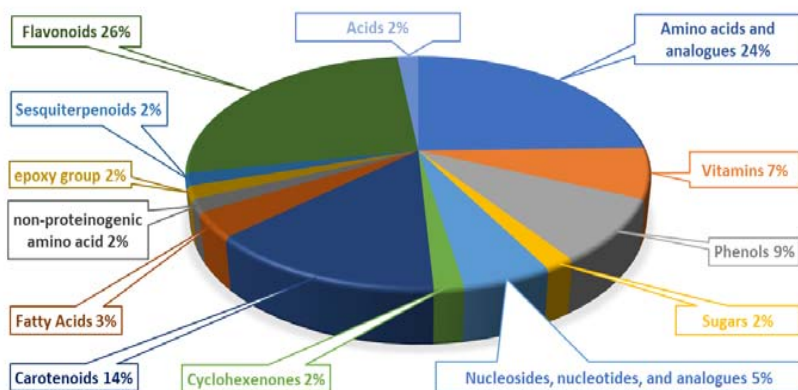




Saffron

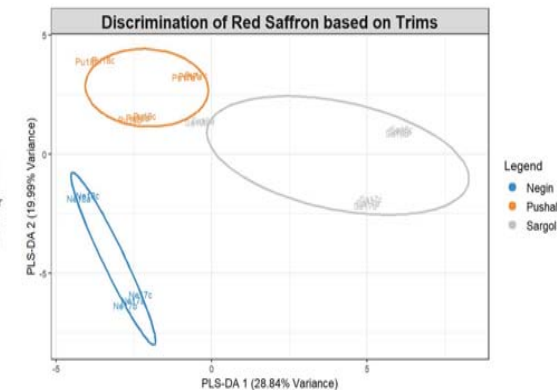
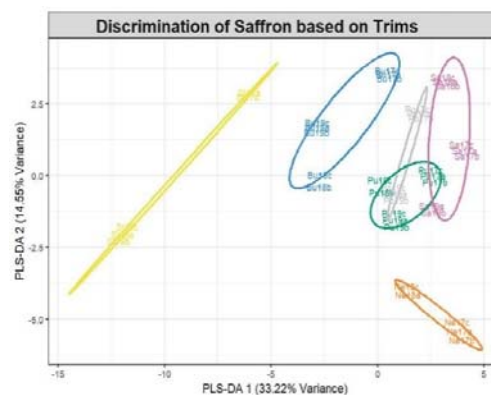
- Συλλέχθηκαν δείγματα από 6 διαφορετικές ποικιλίες με βάση το “trimming”.
- 3 χρόνια συγκομιδής.

Χημικός χαρακτηρισμός



✓ 60 μεταβολίτες προσδιορίστηκαν με τεχνικές στοχευμένης, «ύποπτης» και μη στοχευμένης σάρωσης, από διαφορετικές χημικές κατηγορίες.

Διαχωρισμός ποικιλιών με βάση το “trimming”



✓ Επιτυχής διαχωρισμός των δειγμάτων saffron από 6 διαφορετικές ποικιλίες με εφαρμογή PLS-DA.



- >700 δείγματα μελιών από 11 βοτανικές και 10 γεωγραφικές προελεύσεις, από 3 παραγωγικά έτη.

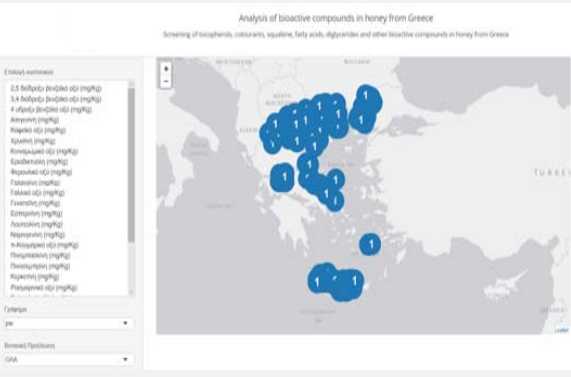
- LC-QTOF ανάλυση με στοχευμένη και μη-στοχευμένη σάρωση

Χαρακτηρισμός και διαχωρισμός ποικιλιών και προέλευσης



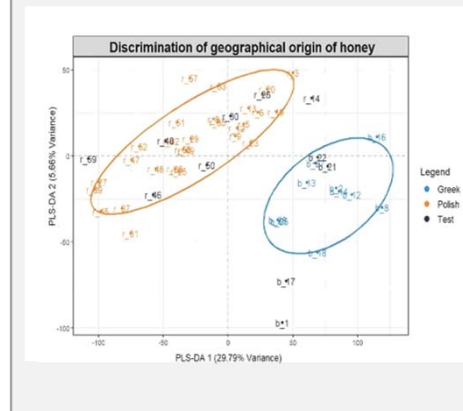
Στοχευμένη σάρωση

Ψηφιακή βιβλιοθήκη αυθεντικότητας



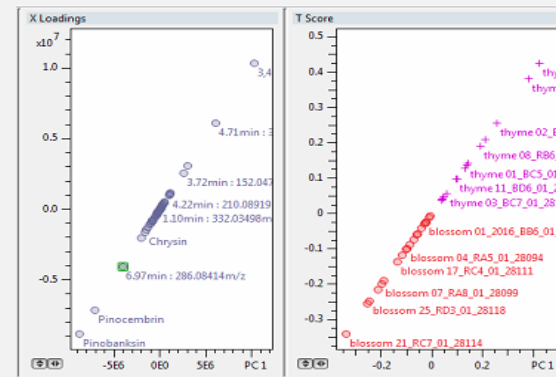
"Metabolomic approach for Greek honey origin discrimination making use of Ultra High Performance Liquid Chromatography coupled to High Resolution Mass Spectrometry", G. Koulis et al. (MA-2019)

Διαχωρισμός με βάση τη γεωγραφική προέλευση



Μη-στοχευμένη σάρωση

Διαχωρισμός με βάση τη βοτανική προέλευση



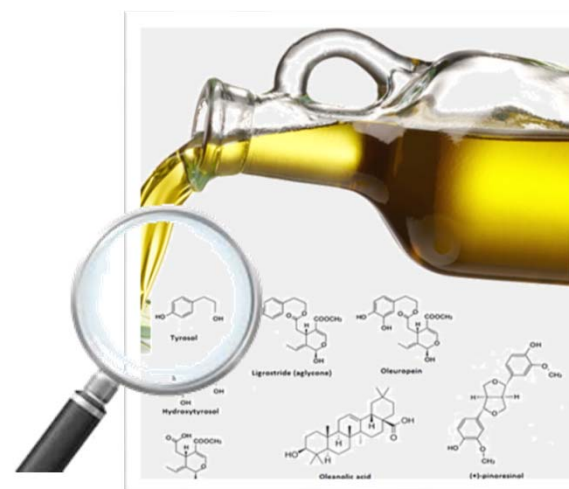
Πλήρης διαχωρισμός δειγμάτων άνθεων και θυμαρίσιων μελιών

Εύρεση δεικτών

Compound	m/z	rt
Pinobanksin	209.0819	3.46
Chrysin	301.1656	4.71
Pinocembrin	287.1499	4.72
Galanquin	151.0403	3.72



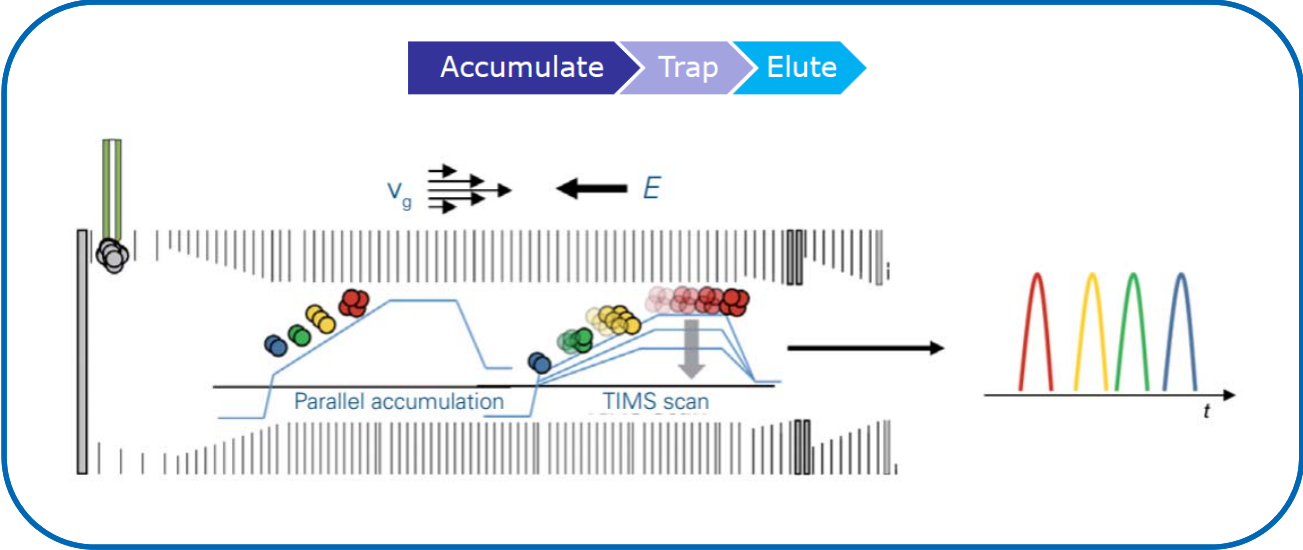
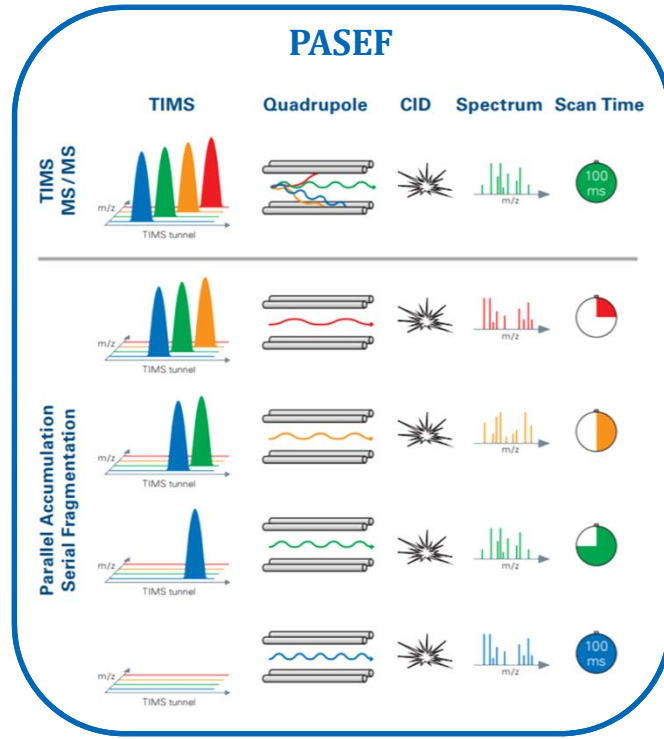
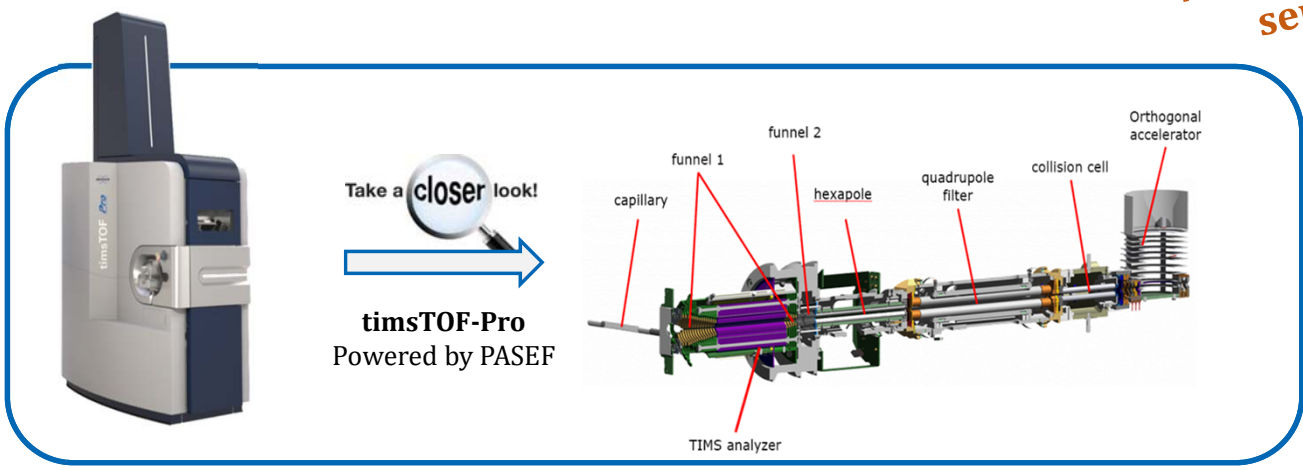
Φασματομετρία Ιοντικής Ευκινησίας (TIMS)



Αυθεντικότητα Τροφίμων σε Ελαιόλαδο

Trapped Ion Mobility (timsTOF-Pro)

...towards isomers separation



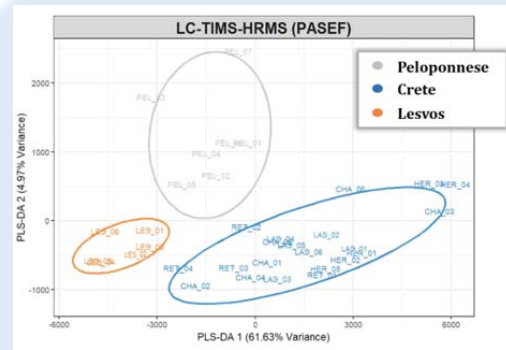
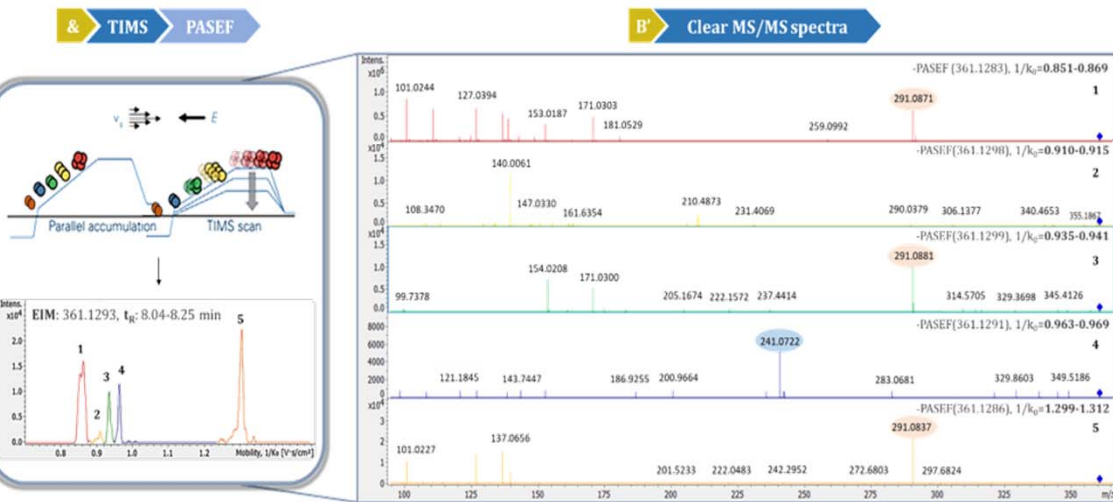
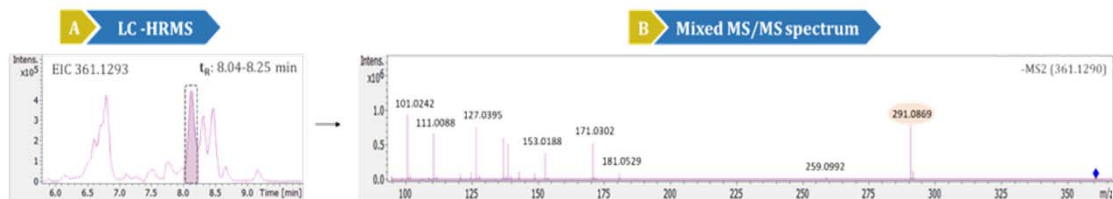
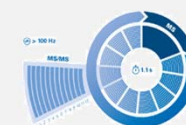
- Διαχωρισμός με βάση το 3D μέγεθος και φορτίο της ένωσης στην αέρια φάση
- Αυξημένο peak capacity και ολοκληρωμένος διαχωρισμός χωρίς χρονική υστέρηση και μείωση ευαισθησίας (parallel accumulation)



- Διαχωρισμός ισομερών με βάση την ιοντική ευκινησία
- 4D-Μεταβολομική (R_t , m/z , intensity, CCS)

Διαχωρισμός με βάση την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευση

timsTOF-Pro

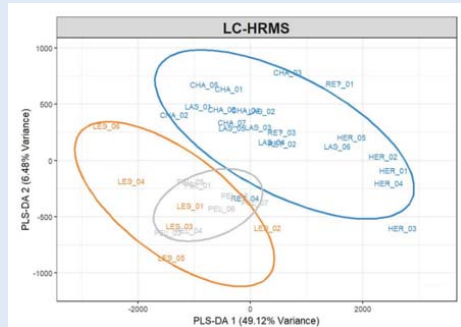


TIMS-ON



TIMS-OFF

Ενισχυμένος διαχωρισμός λόγω ύπαρξης ισομερών.



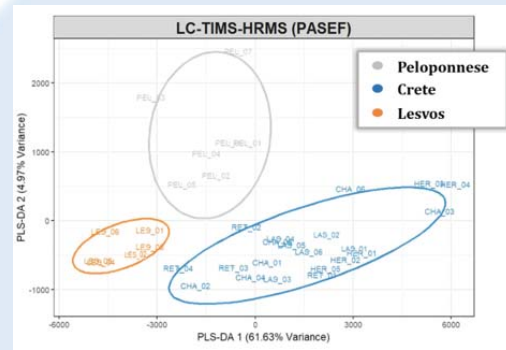
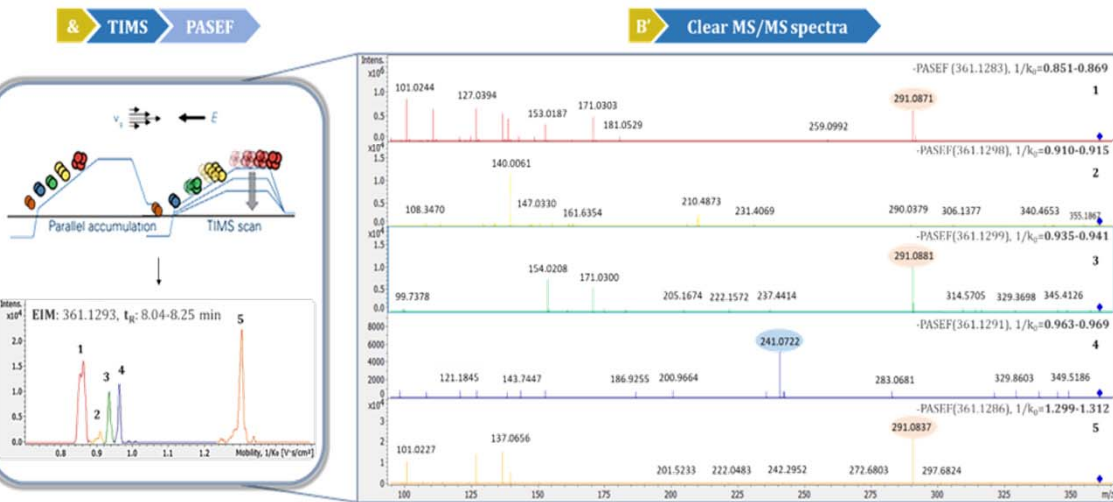
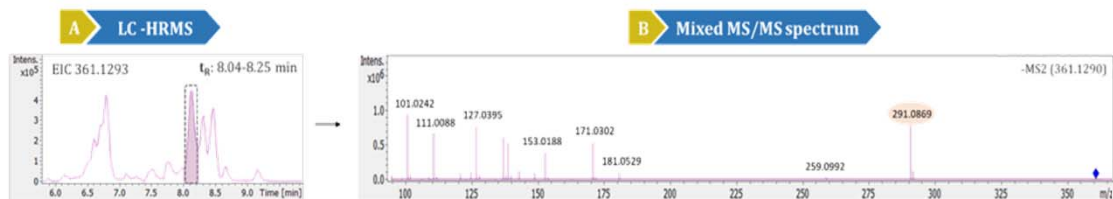
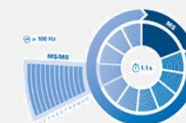
* Resolution of PASEF for Mobility combined with LC based on Food Authenticity Studies



- Διαχωρισμός ισομερών με βάση την ιοντική ευκινησία
- 4D-Μεταβολομική (R_t , m/z , intensity, CCS)

Διαχωρισμός με βάση την ποικιλία και τη γεωγραφική προέλευση

timsTOF-Pro

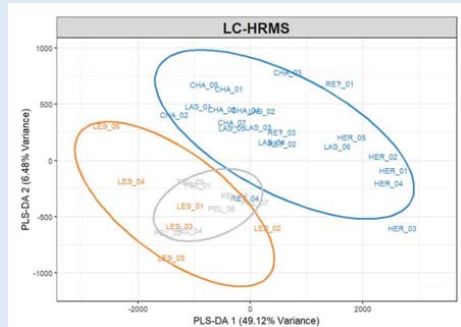


TIMS-ON



TIMS-OFF

Ενισχυμένος διαχωρισμός λόγω ύπαρξης ισομερών.



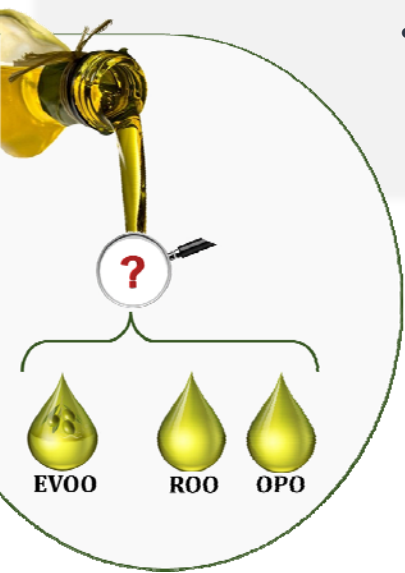
* Protocol of Support for Mobility combined with LC-MS/MS of Food Analytical Studies



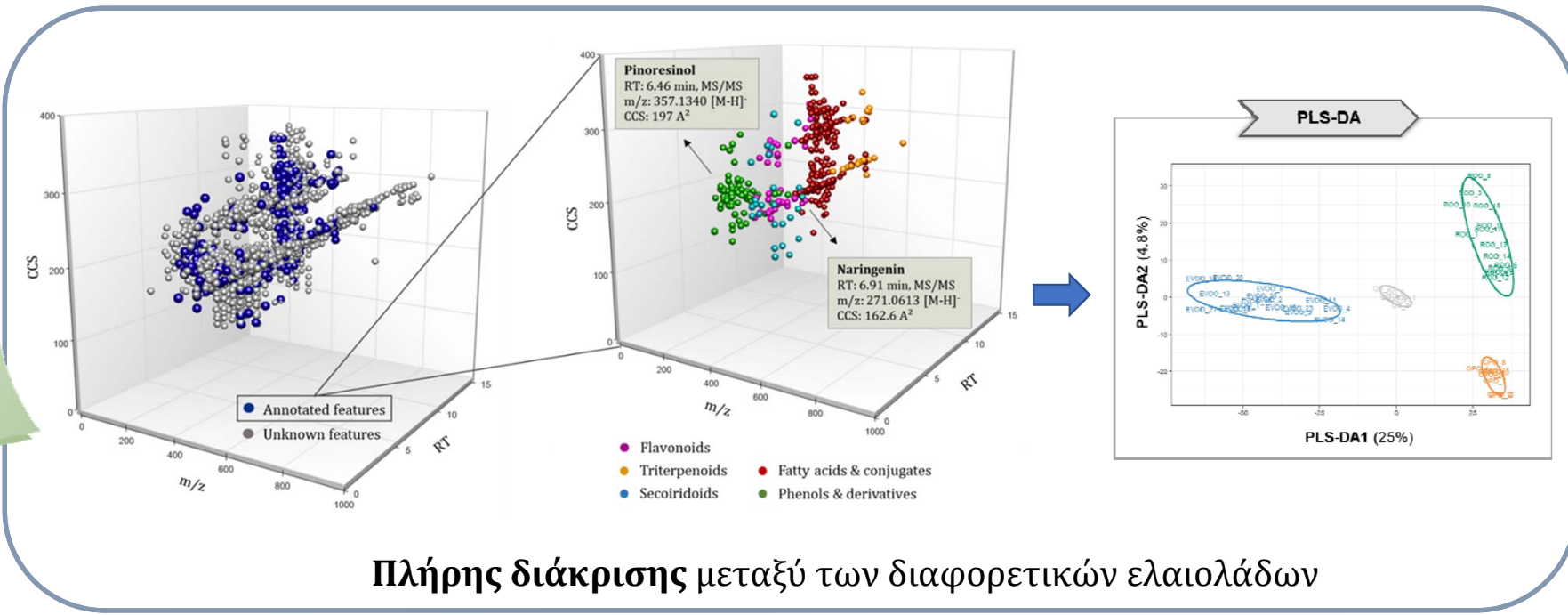
- Η κατανάλωση **έξτρα παρθένου ελαιολάδου (EVOO)** συμβάλλει στην προστασία της υγείας

- **Κοινός στόχος απάτης** - νοθεία με ελαιόλαδα χαμηλότερης ποιότητας όπως το εξευγενισμένο ελαιόλαδο (ROO) και το πυρηνέλαιο (OPO) → **4D-μεταβολομική**

→ **timsTOF-Pro**



Το ελαιόλαδο πρωταγωνιστεί στη λίστα τροφίμων που υπόκειται σε νοθεία, σύμφωνα με το FDA



Πλήρης διάκριση μεταξύ των διαφορετικών ελαιολάδων

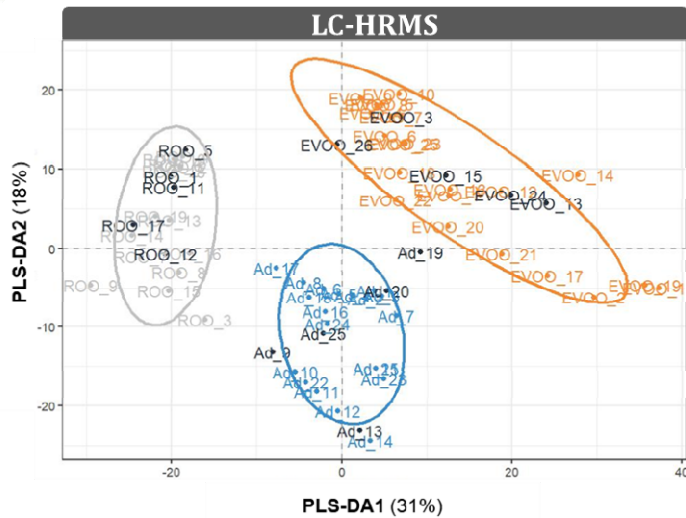
Ανίχνευση νοθείας έξτρα παρθένου ελαιολάδου με ελαιόλαδα χαμηλότερης ποιότητας

ROO

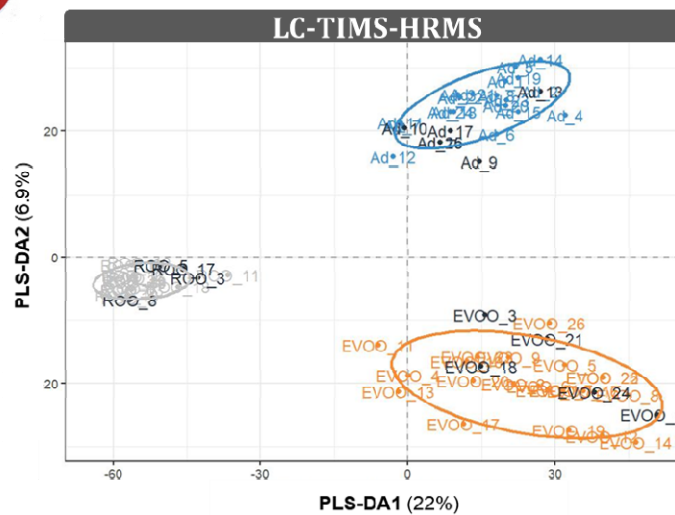
TIMS-OFF



TIMS-ON



$R^2: 0.894$, $Q^2: 0.669$, $nLVs_{95\%}: 4$, $ROC: 0.58$



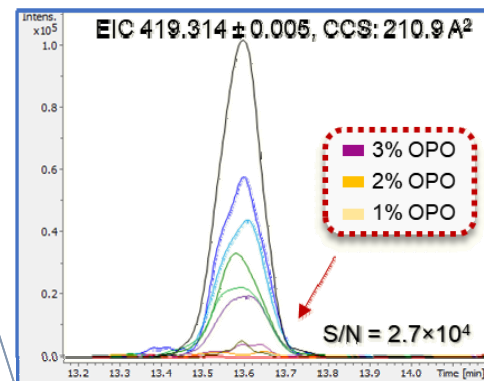
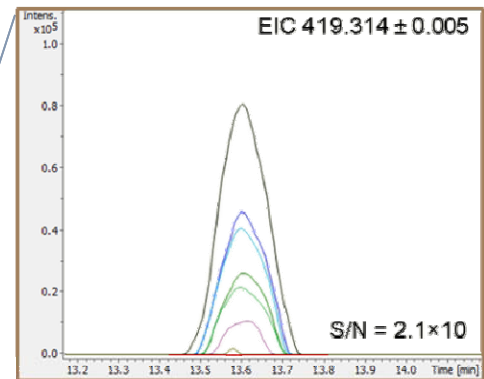
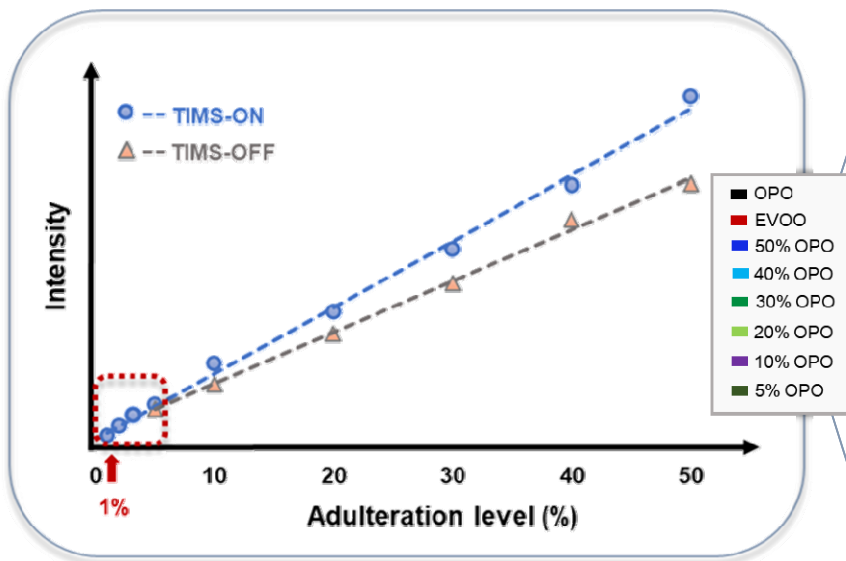
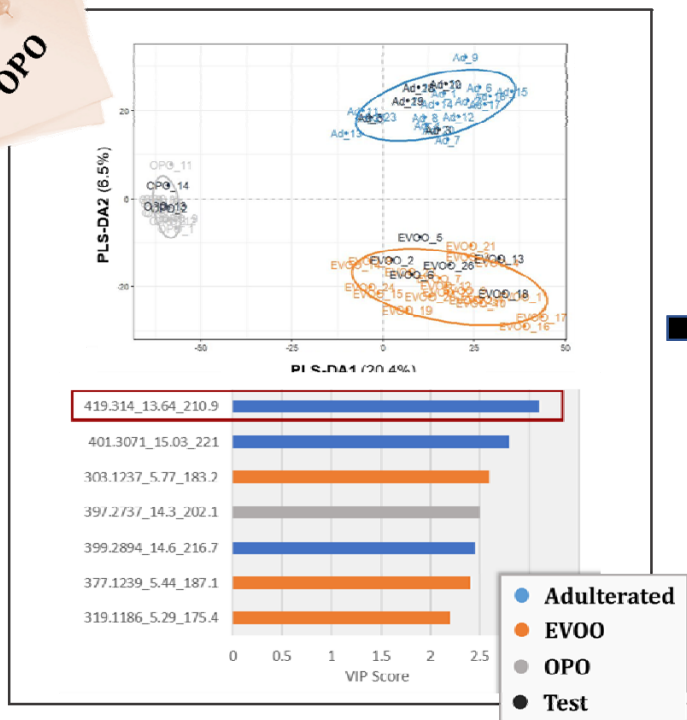
$R^2: 0.993$, $Q^2: 0.935$, $nLVs_{95\%}: 4$, $ROC: 0.95$

● Adulterated ● EVOO ● ROO ● Test

- ✓ Αύξηση κατά 6.3 φορές στον αριθμό των features
- ✓ Καλύτερη διάκριση
- ✓ Σημαντικά ενισχυμένη ικανότητα πρόβλεψης μοντέλων (R^2 , Q^2)

Ανίχνευση νοθείας έξτρα παρθένου ελαιολάδου με ελαιόλαδα χαμηλότερης ποιότητας

OPO



✓ Έως 1% ανίχνευση νοθείας με LC-TIMS-HRMS, σε σύγκριση με 5% με LC-HRMS

✓ Αυξημένη ευαισθησία (όπως φαίνεται από την κλίση και τον λόγο S/N)



Trapped Ion Mobility Incorporated in LC–HRMS Workflows as an Integral Analytical Platform of High Sensitivity: Targeted and Untargeted 4D-Metabolomics in Extra Virgin Olive Oil

Sofia K. Drakopoulou, Dimitrios E. Damalas, Carsten Baessmann, and Nikolaos S. Thomaidis*

Cite This: *J. Agric. Food Chem.* 2021, 69, 15728–15737

Read Online

ACCESS |

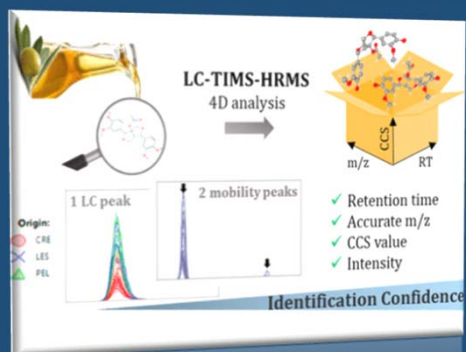
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Trapped ion mobility spectrometry (TIMS) is a promising technique for the separation of isomers based on their mobility. In the present work, TIMS coupled to liquid chromatography (LC) and high-resolution mass spectrometry (HRMS) was applied as a comprehensive analytical platform to address authenticity challenges, focusing on extra virgin olive oil (EVOO). Isomers detected in EVOO's phenolic fraction, classified into secoiridoids group, were successfully separated. Thanks to parallel accumulation serial fragmentation (PASEF) acquisition mode, high-quality spectra were obtained, facilitating identification. Moreover, a four-dimensional (4D) untargeted metabolomics approach was implemented to evaluate EVOO's global profile in cases of both variety and geographical origin discrimination. Potential authenticity markers, attributed to isomers, were successfully identified through the proposed workflow that incorporates ion mobility information along with LC–HRMS analytical evidence (i.e., mass accuracy, retention time, isotopic pattern, MS/MS fragmentation). Our study establishes LC–TIMS–HRMS in food authenticity and highlights mobility-enhanced metabolomics in four dimensions.

KEYWORDS: extra virgin olive oil, isomers, LC–TIMS–HRMS, metabolomics, food authenticity



• Potential of Trapped Ion Mobility combined with LC-HRMS in Food Authenticity Studies

Identification and Characterization of Secoiridoids Isomers found in Greek Extra Virgin Olive Oil (EVOO)

The work described in this application note results from a productive collaboration between Prof. Nikolaos Thomaidis' group at the National and Kapodistrian University of Athens and Bruker.

A special mention should go to Sofia Drakopoulou who undertook this study and was awarded 'Best Poster Award' at RAFA 2019'. Olive oil has known health benefits and this study elucidates

the characterization and identification of stereochemical isomers associated with the health claim through the use of the powerful technique trapped ion mobility spectrometry.

Keywords: identification of authenticity of secoiridoids, trapped ion mobility spectrometry, LC-TIMS, PASEF

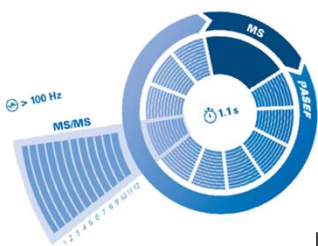
Authors: Sofia K. Drakopoulou*, Dimitrios E. Damalas*, Carsten Baessmann*, Nikolaos S. Thomaidis*
*National and Kapodistrian University of Athens, Department of Chemistry, Laboratory of Analytical Chemistry, Athens, Greece; †Bruker Daltonics GmbH, Bremen, Germany

Φασματομετρία Ιοντικής Ευκινησίας Παγίδευσης Ιόντων

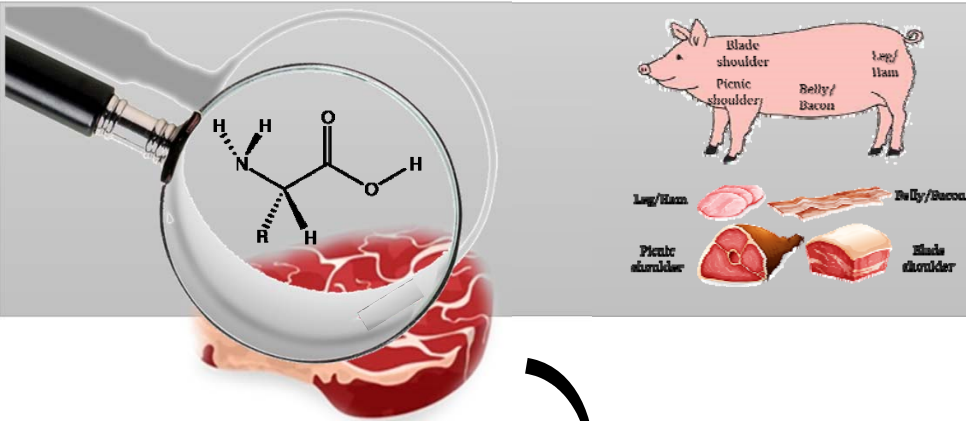
Χαρακτηρισμός αυθεντικότητας ζωικών ιστών



LC-TIMS-HRMS



Χαρακτηρισμός αυθεντικότητας κρέατος



ΕΛΓΟ ΔΗΜΗΤΡΑ

Τα Ελληνικά Προϊόντα ΠΟΠ-ΠΓΕ

73 ονομασίες Π.Ο.Π. και 27 ονομασίες Π.Γ.Ε. (σύνολο 100)

- ✓ 27 ελαιόλαδα (16 Π.Ο.Π. και 11 Π.Γ.Ε.)
- ✓ 21 τυριά (Π.Ο.Π.)
- ✓ 32 φρούτα-λαχανικά-ξηροί καρποί (18 Π.Ο.Π. και 14 Π.Γ.Ε.)
- ✓ 11 επιτραπέζιες ελιές (10 Π.Ο.Π. και 1 Π.Γ.Ε.)
- ✓ 2 κρέατα (Π.Ο.Π.)
- ✓ 7 λοιπά (6 Π.Ο.Π. και 1 Π.Γ.Ε.)

Εκτός των προϊόντων αυτών έχουν υποβληθεί αιτήσεις για 4 ακόμη προϊόντα και 1 βρίσκεται στο στάδιο της δημοσίευσης



Χημικό αποτύπωμα



Ταυτότητα κρέατος

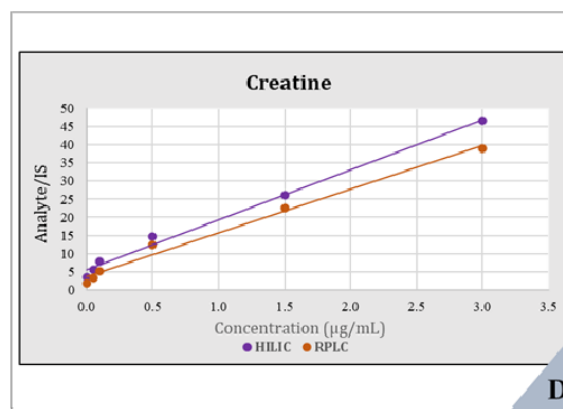
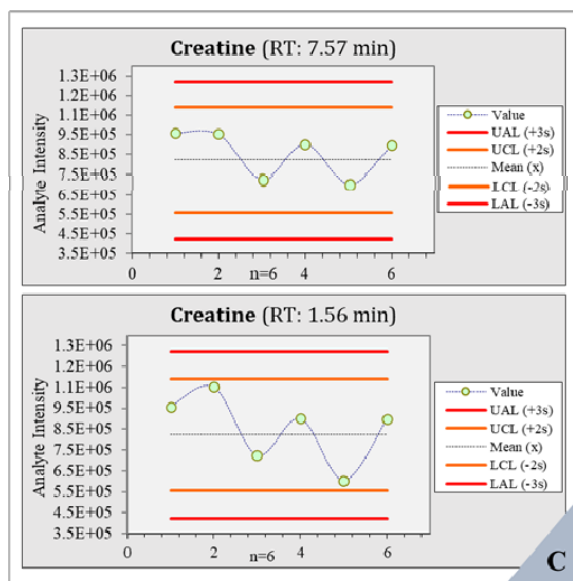
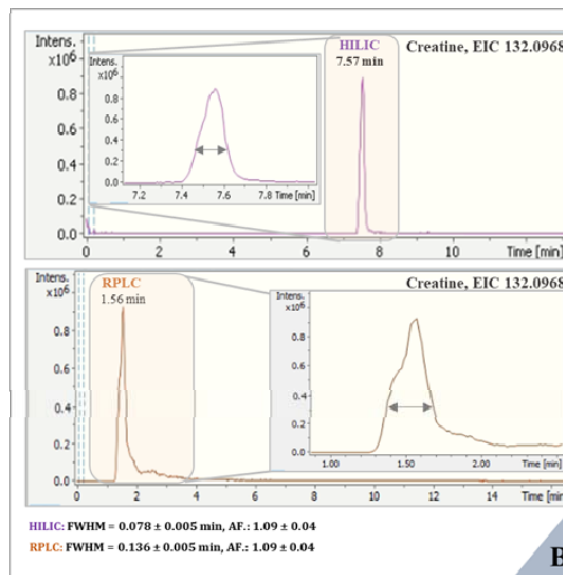
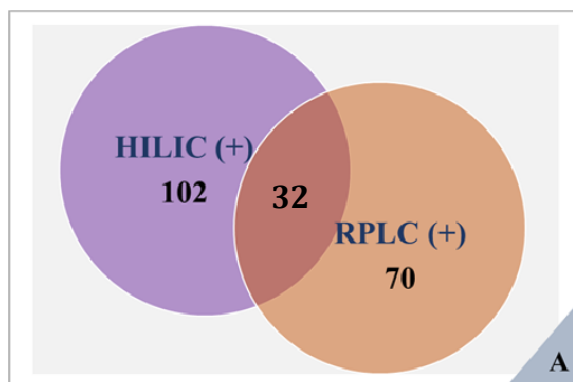


- ✓ Γενετικό υπόβαθρο
- ✓ Ζωική/ γεωγραφική προέλευση
- ✓ Νοθεία
- ✓ Διατροφικό σχήμα/ συνθήκες παραγωγής
- ✓ Παρεμβάσεις/ επιμολυντές

3D- μεταβολομική μελέτη με χρήση στοχευμένης σάρωσης

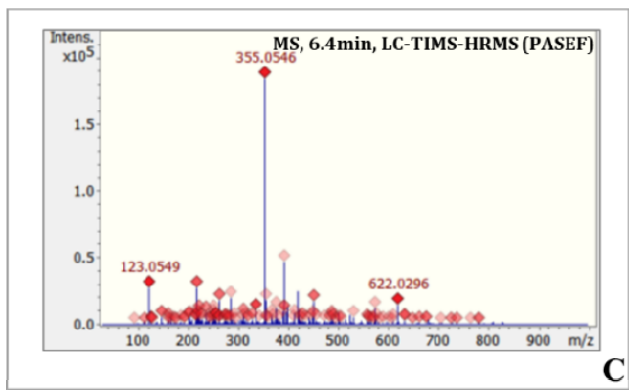
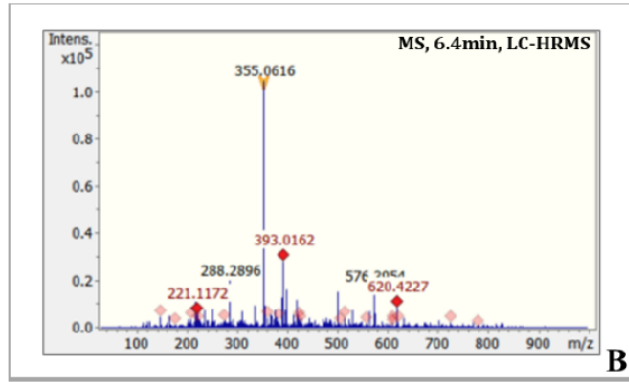
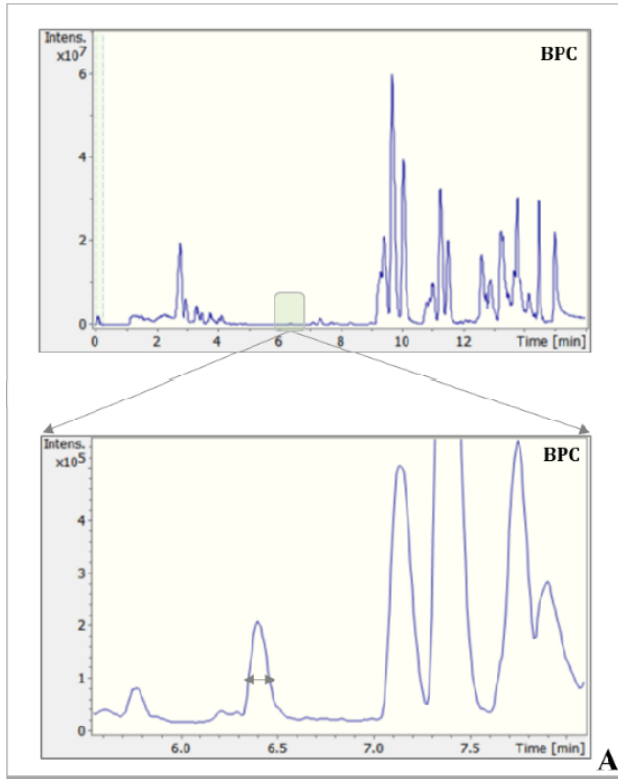


Χαρακτηρισμός χοιρινού κρέατος



Συμβολή 4D-στοχευμένης μεταβολομικής στον χαρακτηρισμό τροφίμων ζωικής προέλευσης

Από...3D σε...4D

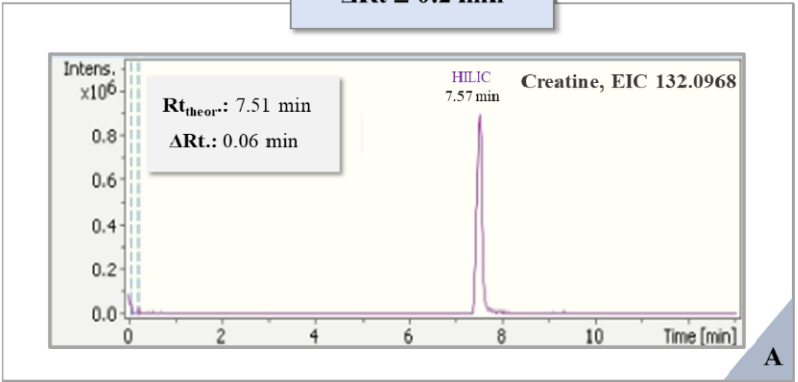


A) Precursor ions selection in case of LC-HRMS and LC-TIMS-HRMS. For a particular retention time range in Base Peak Chromatogram (BPC), selected at FWHM, B) different number of precursor ions are selected in LC-HRMS (B) and LC-TIMS-HRMS empowered by PASEF, C) In the case of LC-TIMS-HRMS, 3-fold more precursors approximately have been selected compared to LC-HRMS.

Συμβολή 4D-στοχευμένης μεταβολομικής στον χαρακτηρισμό τροφίμων ζωικής προέλευσης

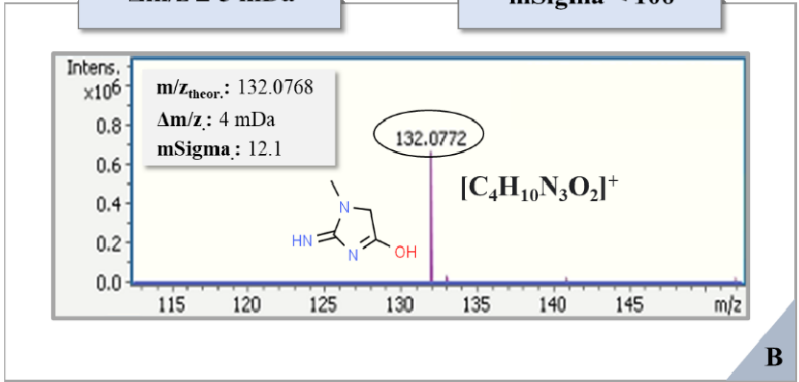
Από...3D σε...4D

Retention time
 $\Delta Rt \pm 0.2 \text{ min}$

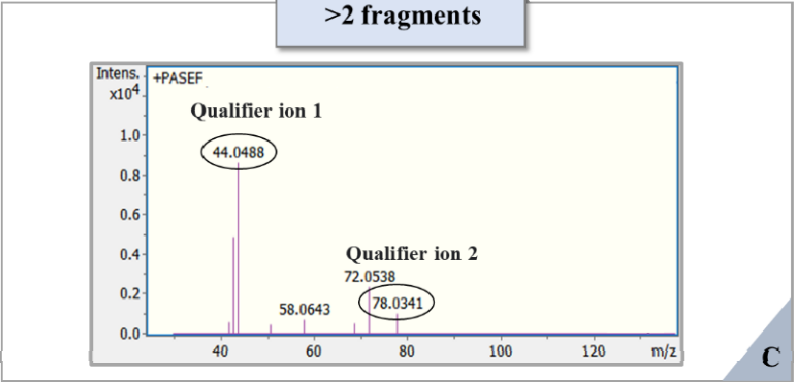


Mass accuracy
 $\Delta m/z \pm 5 \text{ mDa}$

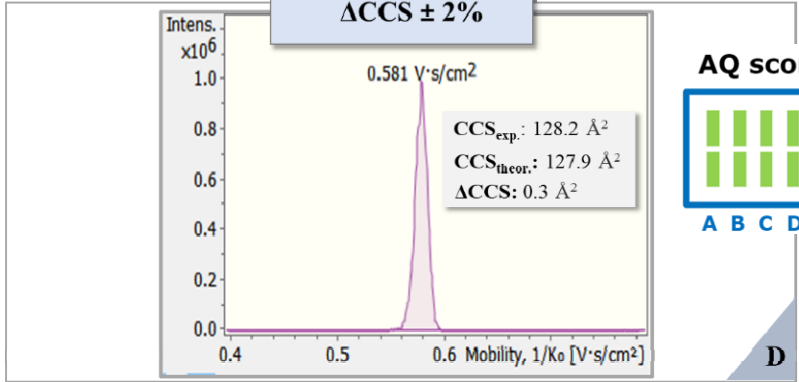
Isotope fitting
 $mSigma < 100$



Qualifier ions
 $>2 \text{ fragments}$

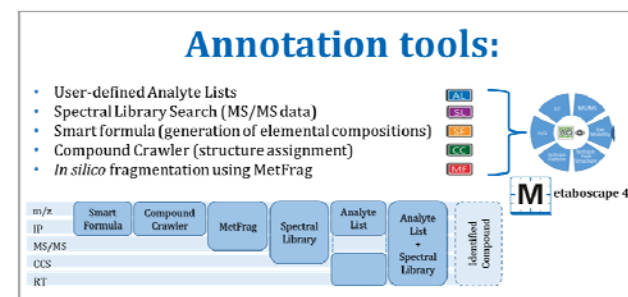
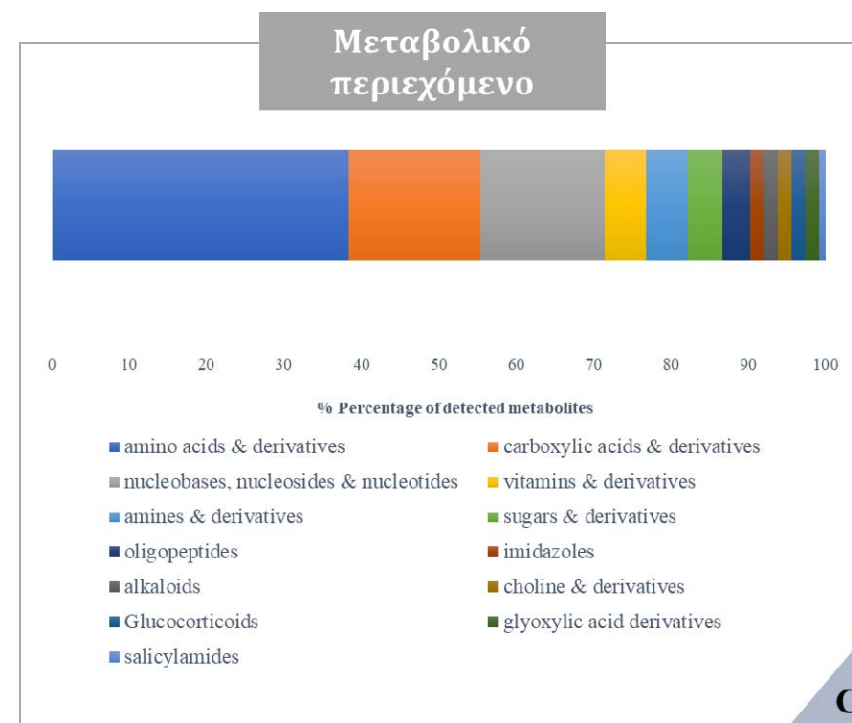
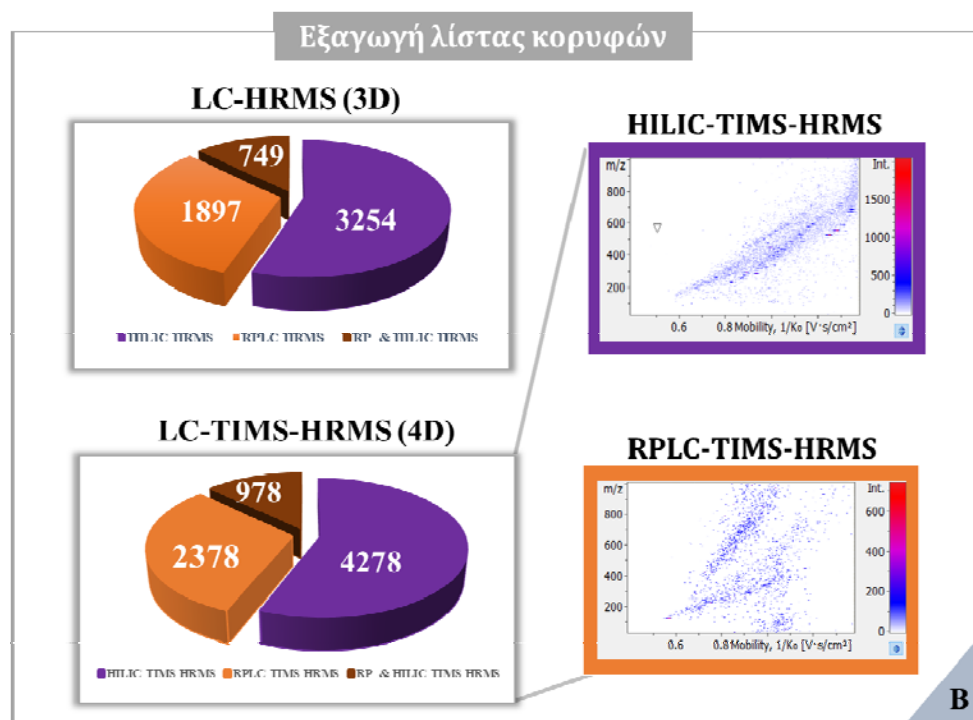


CCS accuracy
 $\Delta CCS \pm 2\%$



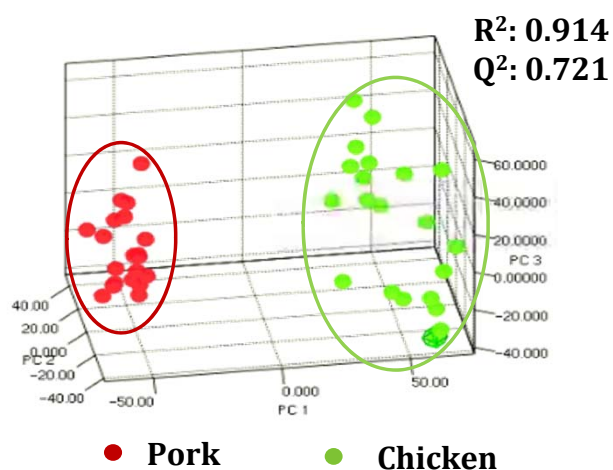
- A** Precursor mass accuracy
- B** Retention time
- C** Isotopic pattern
- D** MS/MS fragment spectra
- E** CCS values

Ολιστική μη-στοχευμένη προσέγγιση - Αποτελέσματα

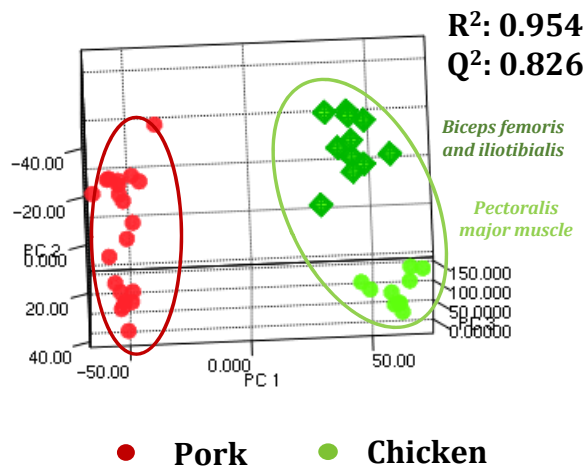


Διάκριση ζωικής προέλευσης (κοτόπουλο, χοιρινό)

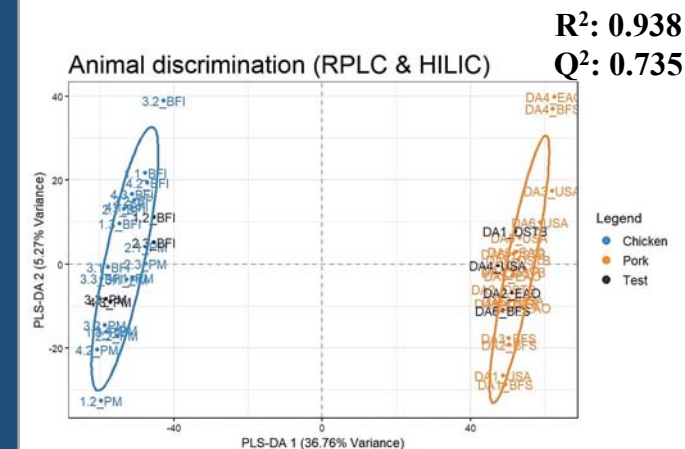
LC-HRMS



LC-TIMS-HRMS



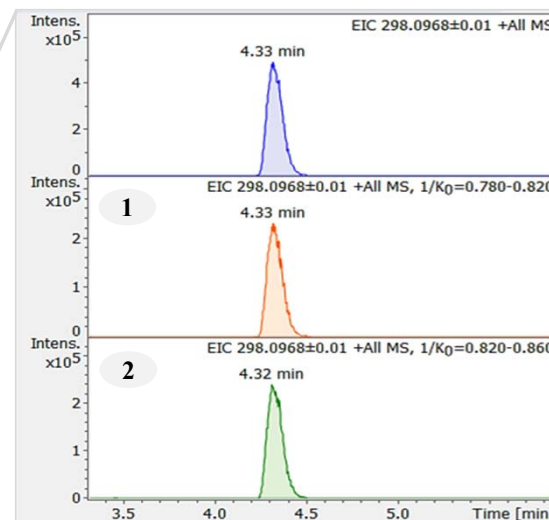
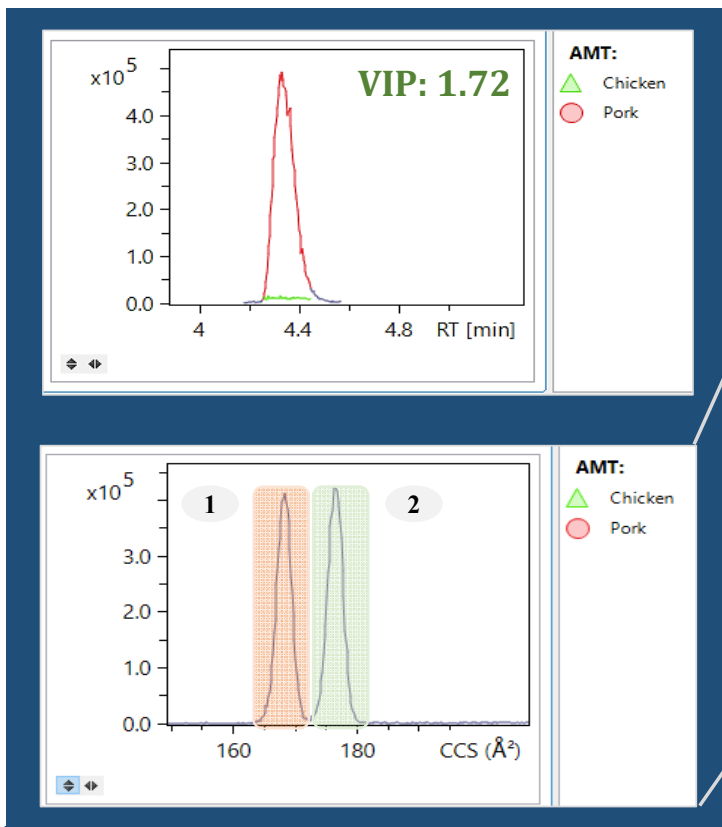
LC-TIMS-HRMS



* R^2 : Goodness of fit, Q^2 : Goodness of prediction

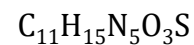
- Εισαγωγή TIMS → ενίσχυση διάκρισης ζωικής προέλευσης
- Σε βάθος διάκριση διαφορετικών ιστών ίδιας ζωικής προέλευσης

Διάκριση ζωικής προέλευσης – Συνεισφορά ισομερών στην διαφοροποίηση



1-Methylguanosine, ΔCCS= -0.36%

5'-Deoxy-5'-methylthioadenosine, ΔCCS= 0.72%

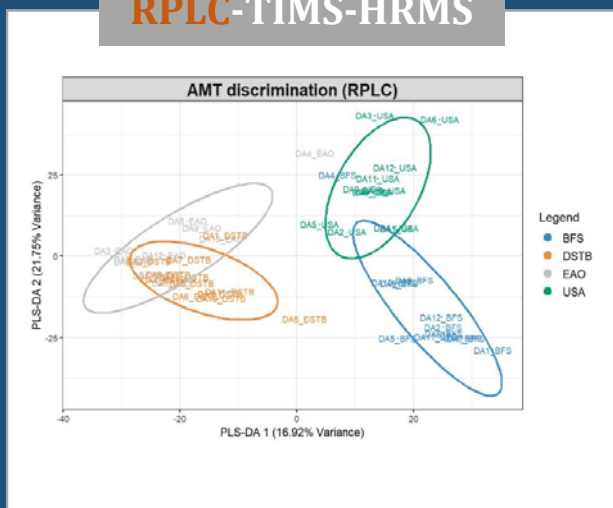


RT [min]	m/z meas.	M meas.	Mob. 1/K ₀	CCS (Å ²)	Ions	Name	Molecular Formula	Annotations	AQ	Annotation Source	Fla.	MS/MS	L.
32	3.52	166.08645	165.079...	0.670	144.9	L-Phenylalanine	C ₉ H ₉ NO ₂			RLPC_metabolomics...			
33	4.33	298.09752	297.090...	0.834	174.7	5'-Deoxy-5'-(methylthio)adenosine	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₃ S			RLPC_metabolomics...			
34	4.33	298.09737	297.090...	0.804	168.4	5'-Deoxy-5'-(methylthio)adenosine	C ₁₁ H ₁₅ N ₅ O ₃ S			RLPC_metabolomics...			

✓ **Ανάδειξη ισομερών ως δείκτες αυθεντικότητας → χοιρινό κρέας**

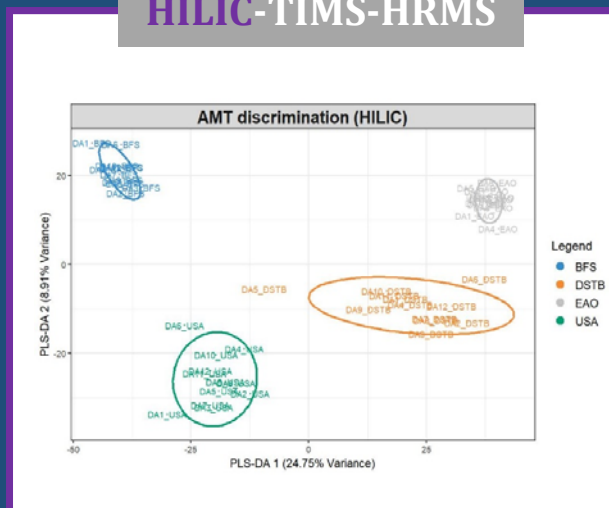
Διάκριση διαφορετικών ζωικών ιστών (χοιρινό κρέας)

RPLC-TIMS-HRMS



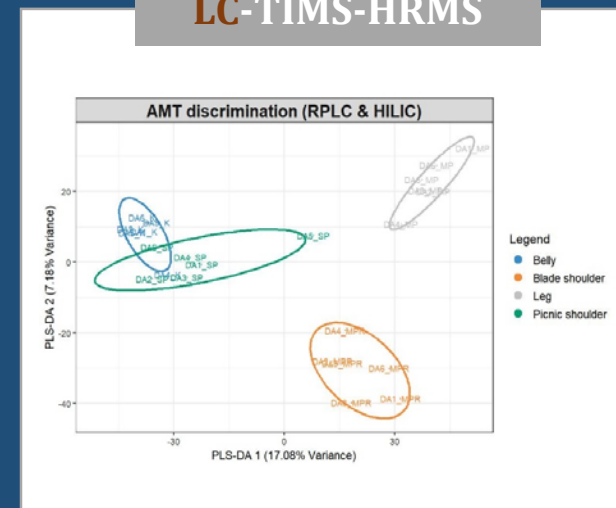
$R^2: 0.823, Q^2: 0.498, nLVs_{95\%}: 4$

HILIC-TIMS-HRMS



$R^2: 0.986, Q^2: 0.851, nLVs_{95\%}: 4$

LC-TIMS-HRMS

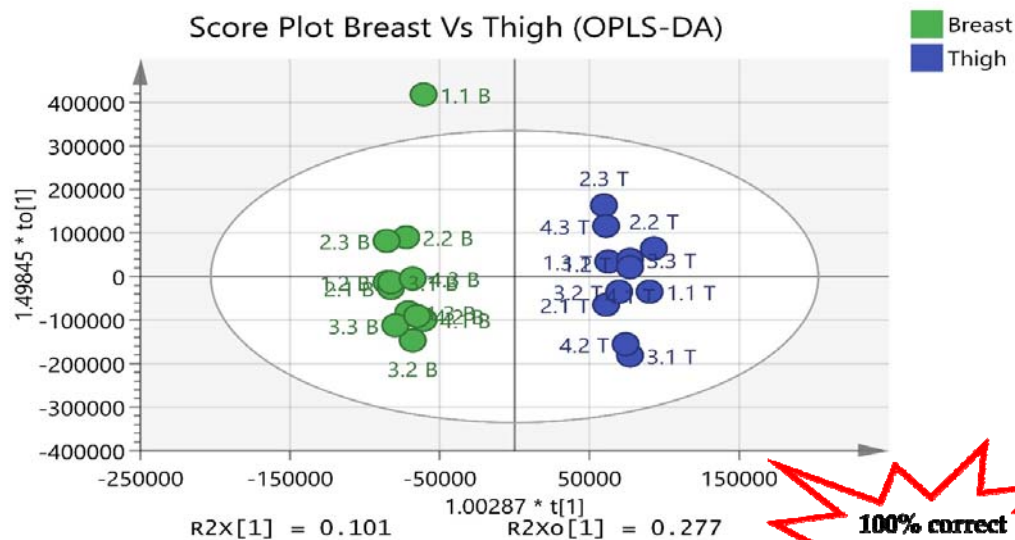


$R^2: 0.963, Q^2: 0.562, nLVs_{95\%}: 4$

- Συνδυασμός RP & HILIC με TIMS-HRMS → μέγιστη δυνατή πληροφορία για μεταβολικό περιεχόμενο
- **Υπεροχή** χρωματογραφίας **HILIC** → διαφοροποίηση ιστών λόγω πολικών μεταβολιτών

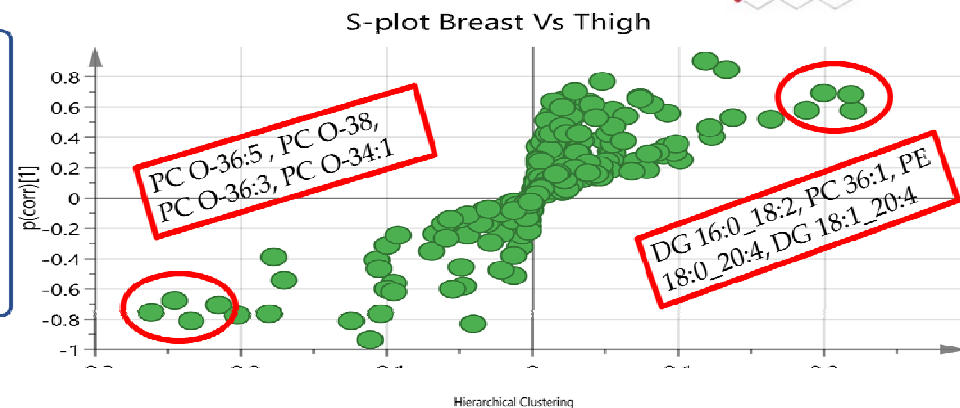
4D-Λιπιδομική μελέτη

Διάκριση ζωικού μυϊκού ιστού κοτόπουλου

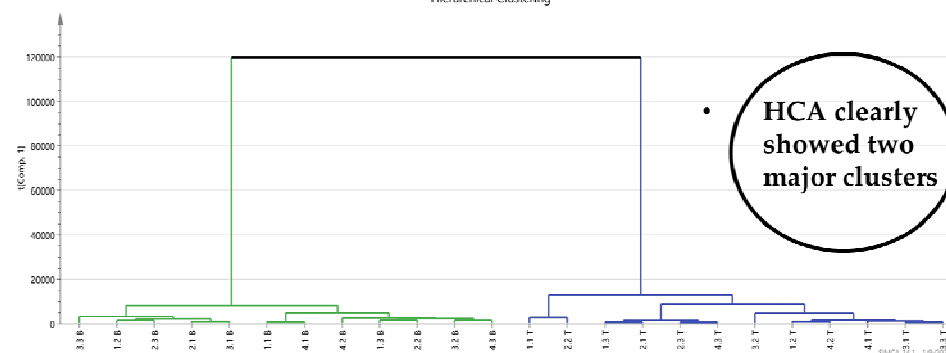


100% correct Classification

S-Plot



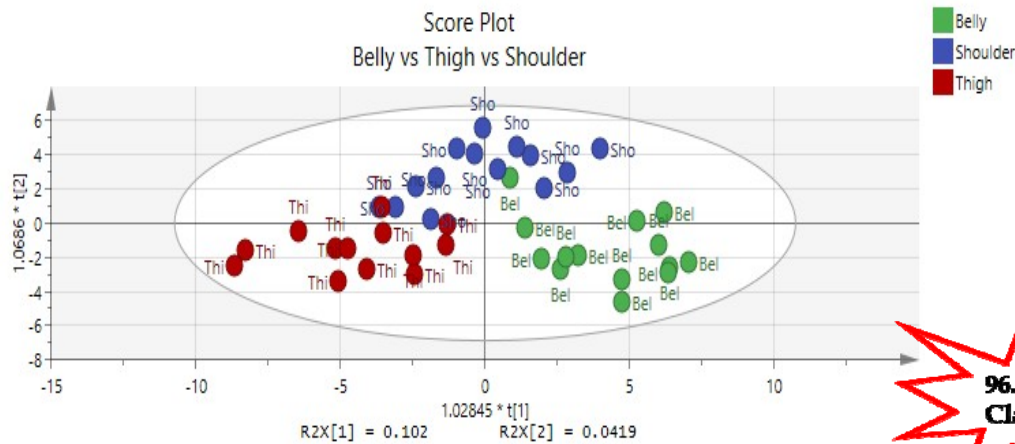
HCA



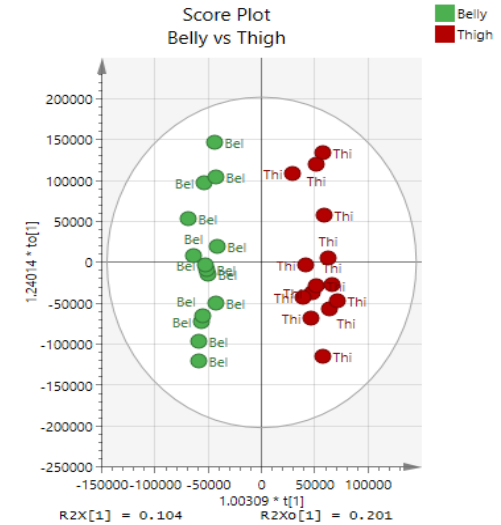
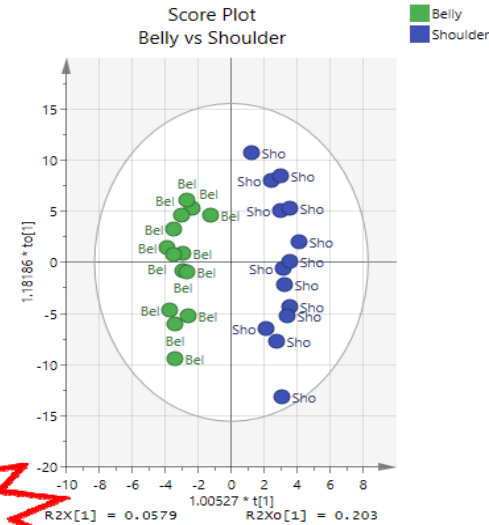
- >200 λιπίδια ταυτοποιήθηκαν με τη χρήση Metaboscape's Lipid Annotation and Lipid Blast Spectra Library
- Το στήθος βρέθηκε με 25% χαμηλότερα κορεσμένα λιπαρά από το μηρό → θρεπτική αξία

4D-Λιπιδομική μελέτη

Διάκριση ζωικού ιστού χοιρινού κρέατος



96.7% correct Classification



- > 2000 features με MS/MS spectra
- **170 λιπίδια ταυτοποιήθηκαν** με τη χρήση Metaboscape's Lipid Annotation and Lipid Blast Spectra Library
- Χρήση OPLS-DA → επιτυχής διαχωρισμός



HELLENIC REPUBLIC
National and Kapodistrian
University of Athens

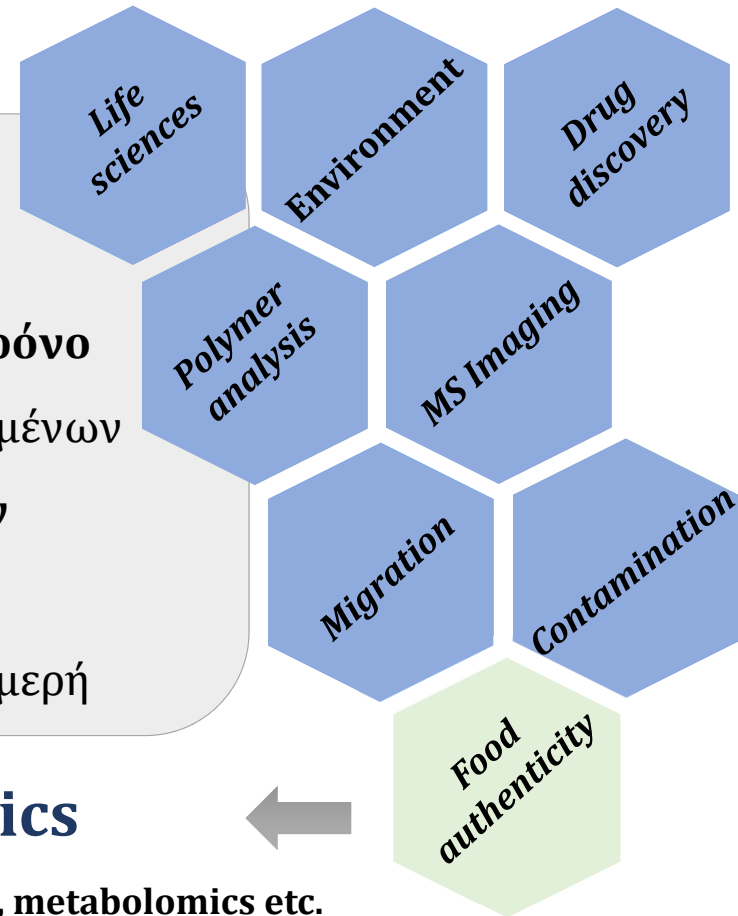


Αξιοποίηση τεχνικής
MALDI-HRMS
σε μελέτες αυθεντικότητας
τροφίμων

Αξιοποίηση τεχνικής MALDI-TOFMS: Βασικές εφαρμογές



- Απευθείας μέτρηση m/z
- Απλά φάσματα → μονοφορτισμένα ιόντα
- Ανάλυση μεγάλου όγκου δειγμάτων σε λίγο χρόνο
- Εύκολη χρήση και περαιτέρω επεξεργασία δεδομένων
- Γρήγορη και απλή προκατεργασία δειγμάτων
- Ανάλυση μεγάλου εύρους μαζών
- Κατάλληλο και για πολύπλοκες μήτρες → πολυμερή



Foodomics

Proteomics, lipidomics, metabolomics etc.



Διερεύνηση αυθεντικότητας φέτας με χρήση της τεχνικής MALDI-TOFMS



Φέτα



- Ελληνικό τυρί Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ), που παράγεται αποκλειστικά από παστεριωμένο πρόβειο ή πρόβειο/αιγοπρόβειο γάλα (< 30%)
- Υψηλή εξαγωγική δραστηριότητα
- Νοθεία με αγελαδινό γάλα λόγω χαμηλού κόστους



IP/02/866, 2002

Why MALDI?

Αναλυτικές μεθοδολογίες Ευρωπαϊκή Μέθοδος Αναφοράς (IEF τεχνική) (EC/208/2002)

→ Ανίχνευση καζεϊνών αγελαδινού γάλακτος







Άλλες μεθοδολογίες

φασματοσκοπικές, χρωματογραφικές,
ηλεκτροφορητικές, ανοσοενζυματικές, και άλλες
τεχνικές φασματομετρίας μαζών

Μειονεκτήματα από τις κοινώς χρησιμοποιούμενες τεχνικές

- Χρονοβόρες
- Εργώδεις - Πολύπλοκες
- Κοστοβόρες

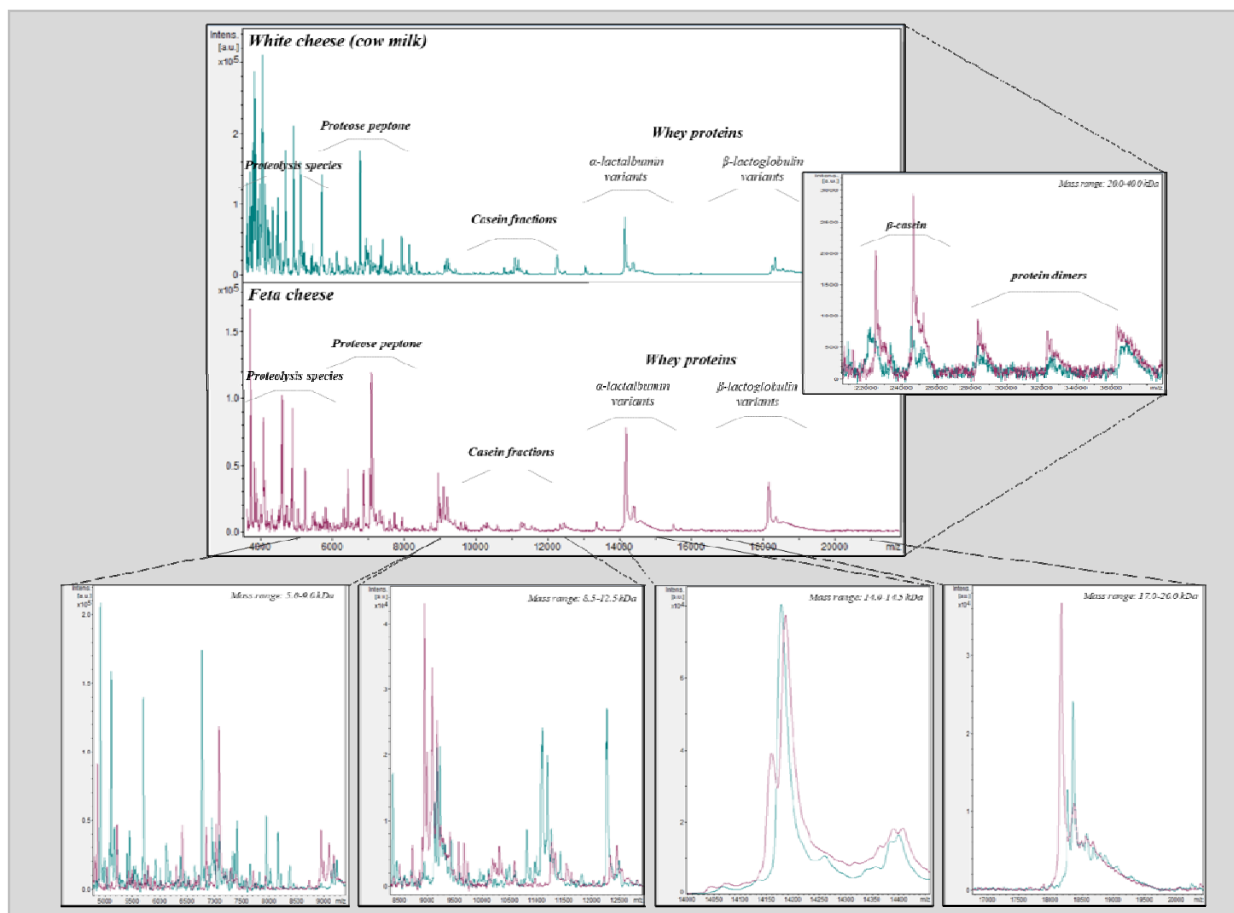
-  Γρήγορη & απλή τεχνική - κατάλληλη σε επίπεδο ρουτίνας
-  Ήπιος ιοντισμός - Υψηλή διακριτική ικανότητα & ακρίβεια μάζας
-  Αξιοποίηση όλης της αναλυτικής πληροφορίας
-  Εύρεση δεικτών αυθεντικότητας - Πρόβλεψη νοθείας



Results



MALDI φάσμα μάζας – Μη στοχευμένη σάρωση

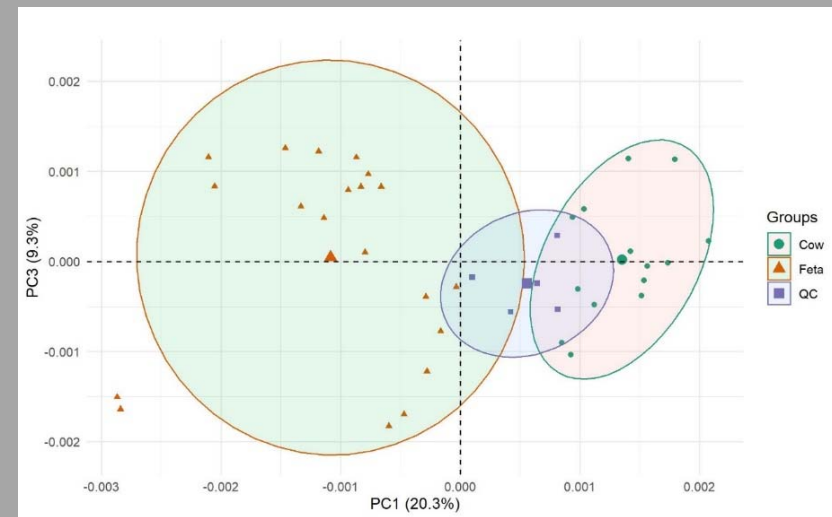
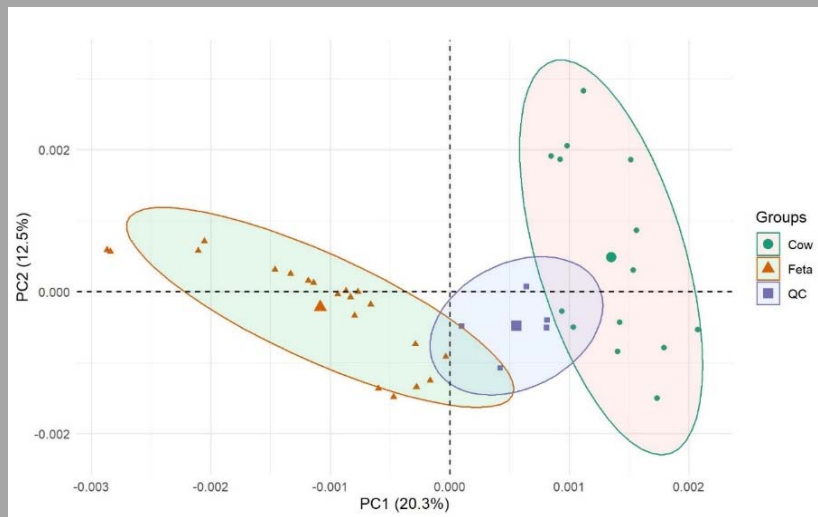




Μελέτη διάκρισης προέλευσης δειγμάτων



Διάκριση φέτας από άλλα λευκά τυριά (αγελαδινό γάλα)

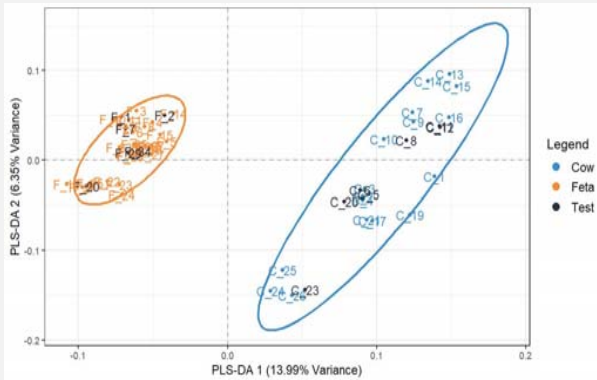




Διάκριση φέτας από άλλα λευκά τυριά (αγελαδινό γάλα)

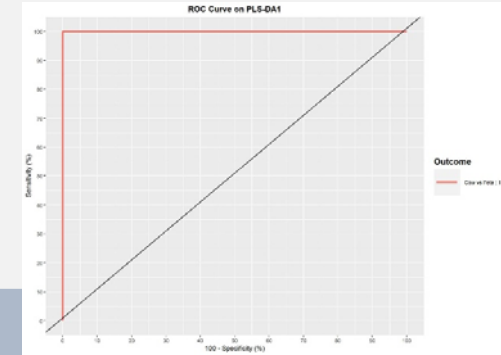
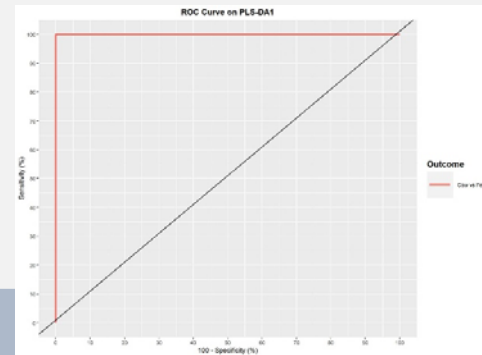


➤ Ανάπτυξη μοντέλου πρόβλεψης PLS-DA

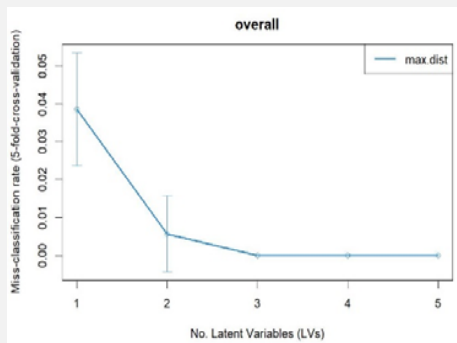


✓ Υψηλή ικανότητα πρόβλεψης ($Q^2 = 0.920$, $RMSEE = 0.053$)

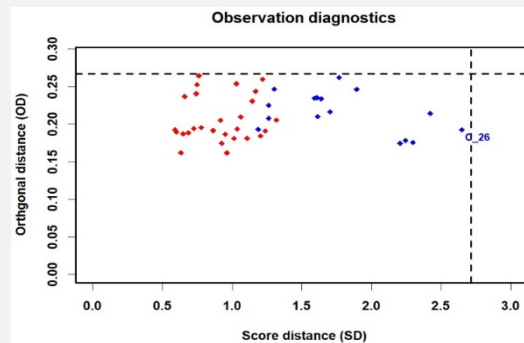
ROC curves



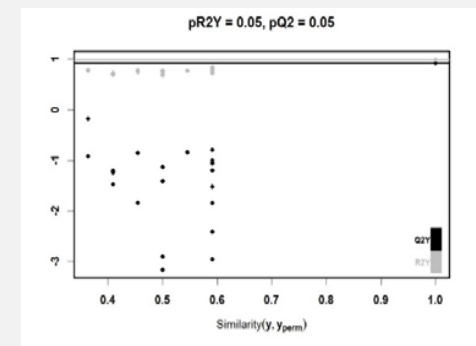
➤ Επικύρωση μοντέλου



Optimization of number of latent variables



Outlier detection plot

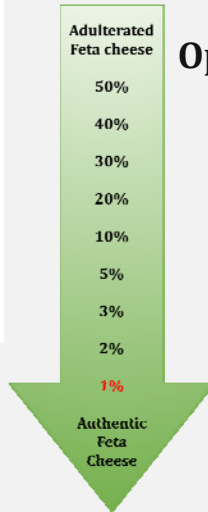
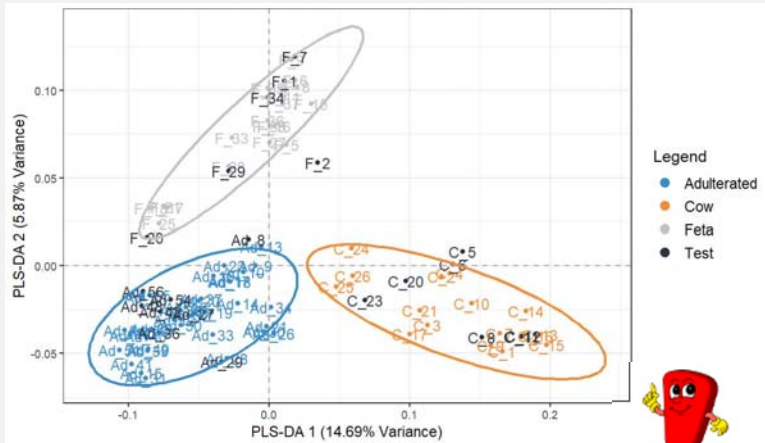


Permutation test

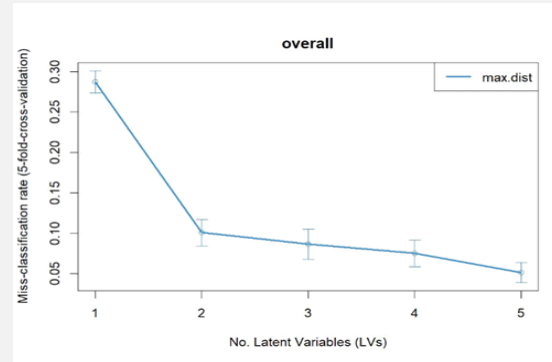


Ανίχνευση νοθείας φέτας με αγελαδινό γάλα

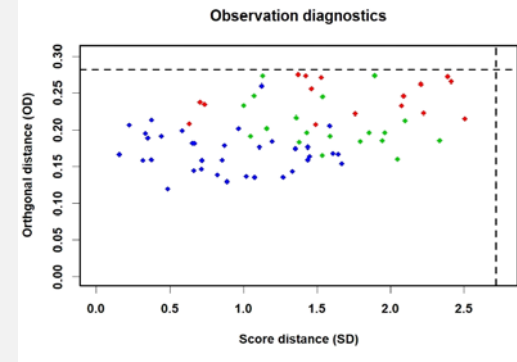
$(Q^2 = 0.835, RMSEE = 0.121)$



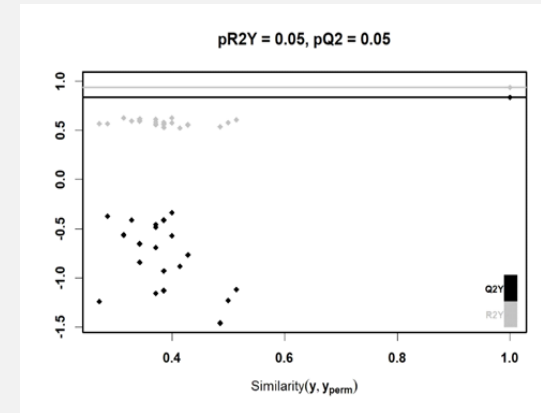
Optimization of number of latent variables



Outlier detection plot

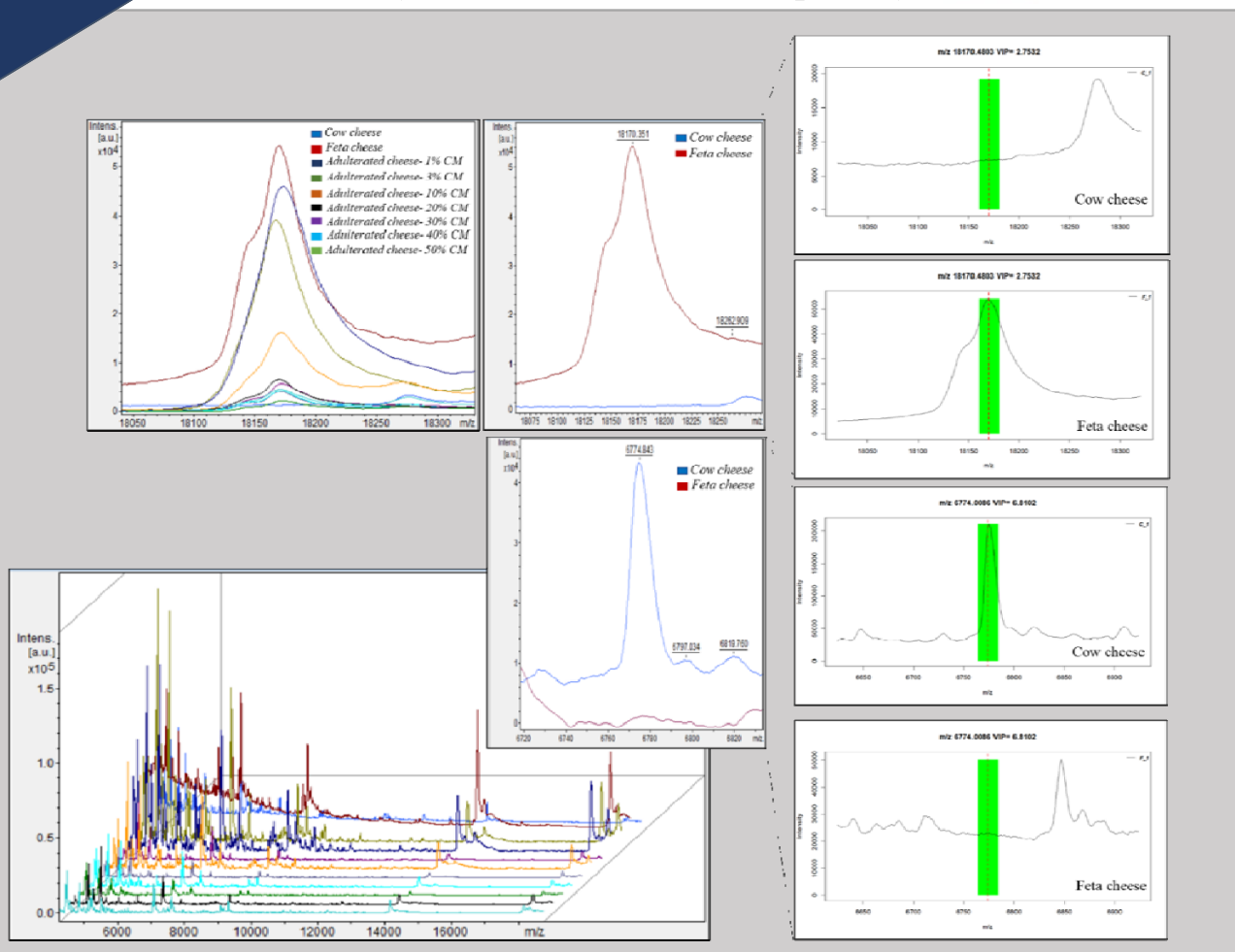


Permutation test



Ανίχνευση **έως και 1% αγελαδινού** γάλακτος σε δείγματα φέτας

Δείκτες αυθεντικότητας

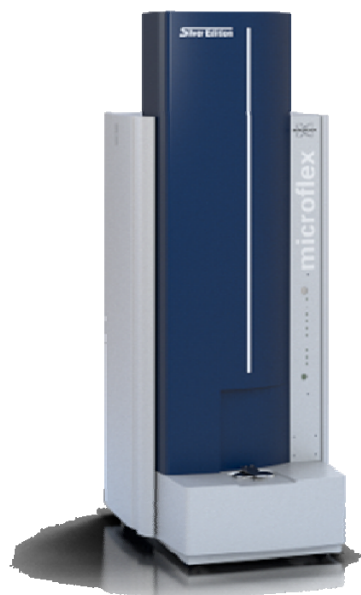


- ✓ Peak-list of more than of 800 features (m/z)
 → 25 m/z features highlighted, significant for the discrimination of cheese samples → specific animal origin
- ✓ VIP values > 0.83, as exported from LV1 and LV2, were inspected and deemed worthy to be used as potential markers for a type of cheese.

Detected m/z values significant according to VIP values



Εφαρμογή μεθοδολογίας για τη διερεύνηση αυθεντικότητας **γιαουρτιού**



Γιαούρτι

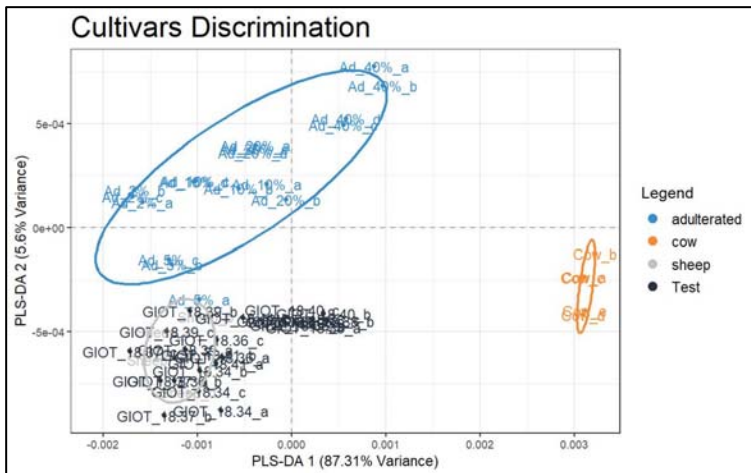


Προκλήσεις σε επίπεδο αυθεντικότητας

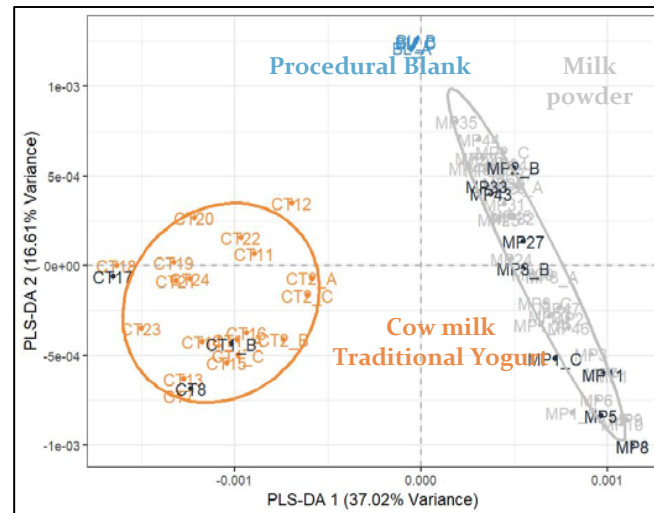
- Ανίχνευση **νοθείας** πρόβειου παραδοσιακού γιαουρτιού με **αγελαδινό γάλα**
- Ανίχνευση **νοθείας** πρόβειου παραδοσιακού γιαουρτιού με **γάλα σκόνη**



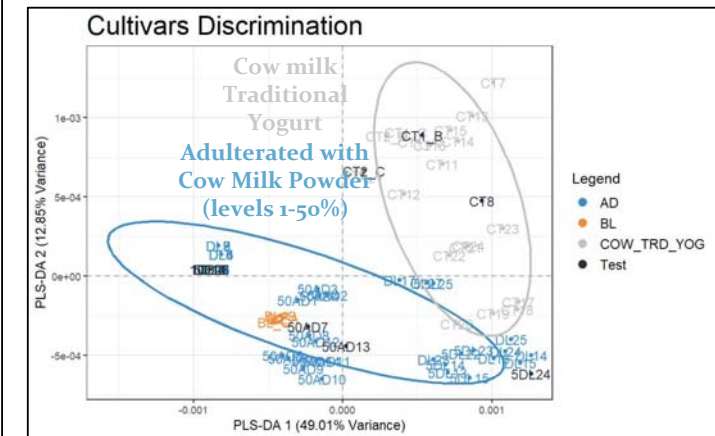
Ανίχνευση νοθείας με αγελαδινό γάλα



Κατηγοριοποίηση



Ανίχνευση νοθείας με σκόνη γάλακτος





Δημοσίευση

Food Chemistry 370 (2022) 131057

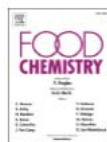


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem



MALDI-TOF-MS integrated workflow for food authenticity investigations: An untargeted protein-based approach for rapid detection of PDO feta cheese adulteration

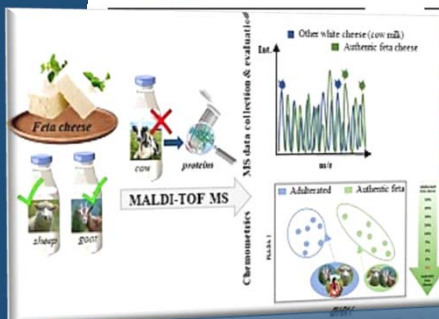
Anastasia S. Kritikou^a, Reza Aalizadeh^a, Dimitrios E. Damalas^a, Ioanna V. Barla^a, Carsten Baessmann^b, Nikolaos S. Thomaidis^{a,*}

^a Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, National and Kapodistrian University of Athens, Panepistimiopolis Zografou, 15771 Athens, Greece

^b Bruker Daltonics GmbH, Fahrenheitstr. 4, 26359 Bremen, Germany

ARTICLE INFO

ABSTRACT



Advances in Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization -Time-Of-Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF-MS) have led to its supremacy for complex assessment of food authenticity studies, like dairy products fraud, holding promise for the discovery of potential authenticity (bio)markers. In this study, an integrated untargeted protein-based workflow in combination with advanced chemometrics is presented, to address authenticity challenges in PDO feta cheese which is legally manufactured by the mixture of sheep/goat milk. Potential markers attributed to specific animal origin were found from protein profiles acquired for authentic feta and white cheeses (prepared from cow milk), belonging to 4 kDa–18.5 kDa mass area. Rapid detection of feta cheese adulteration from cow milk was also achieved down to 1% adulteration level. The discriminative models showed high predictive ability for feta cheese authenticity ($Q^2 = 0.920$, RMSEE = 0.053) and its adulteration ($Q^2 = 0.835$, RMSEE = 0.21), introducing a reliable approach in routine analysis. The methodology was successfully applied in the detection of cow milk in sheep yoghurt.



• Rapid Detection of Feta Cheese Adulteration via MALDI-TOF MS

Easy and efficient protein profiling coupled with chemometrics to protect product integrity and support consumer safety

Abstract

"Feta" is a Protected Designation of Origin (PDO) Greek cheese, produced exclusively from pasteurized sheep milk or a mixture of sheep and goat milk. The worldwide recognition of feta is attributed to its unique sensory characteristics and high nutritional profile, rendering it one of

Greece's most important exports in the dairy industry. Due to its major economic impact, fraud control of these highest-grade PDO feta cheeses is vital. In this study, an integrated, untargeted protein-based workflow has been developed for the rapid detection of the adulteration of feta cheese with cow milk using MALDI-TOF MS profiling

and chemometrics. Feta cheese was completely discriminated from similar white cheeses (prepared only from cow milk), and adulteration was detected to 1% via analysis of protein profiles. These results clearly demonstrate that MALDI-TOF MS can be applied as a reliable and rapid screening tool to detect adulteration of dairy products.

Keywords:
Feta cheese; microfluidic; LIFT; food adulteration; chemometrics; protein analysis; cow milk; adulteration; PDO products; prediction models

Authors: Anastasia S. Kritikou^a, Reza Aalizadeh^a, Dimitrios E. Damalas^a, Ioanna V. Barla^a, Vahid Saadati^a, Carsten Baessmann^b, Nikolaos S. Thomaidis^a, *Nicolai and Kapodistrian University of Athens, Department of Chemistry, Laboratory of Analytical Chemistry, Athens, Greece, ^bBruker Daltonics GmbH & Co. KG, Bremen, Germany.



Application note



Αξιοποίηση τεχνικής MALDI-TOFMS σε λιπιδομικές μελέτες στα τρόφιμα





Ανάπτυξη μιας **ολιστικής προσέγγισης** που να εφαρμόζεται σε **διαφορετικές μήτρες τροφίμων** με χρήση της τεχνικής **MALDI-TOFMS**



Αξιοποίηση **συνολικής περιεκτικότητας** σε **λιπίδια** για τη μελέτη:
Τρόφιμα φυτικής προέλευσης → Ελαιόλαδο
Τρόφιμα ζωικής προέλευσης → Γάλα



Ανάπτυξη **εύκολης και αξιόπιστης** μεθόδου:
Εφαρμογή σε επίπεδο **ρουτίνας**, απαντώντας σε διαφορετικά **κρίσιμα ζητήματα γνησιότητας**

Μελέτη 1: Διάκριση προέλευσης δειγμάτων γάλακτος

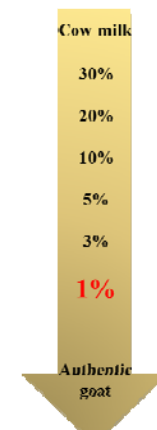
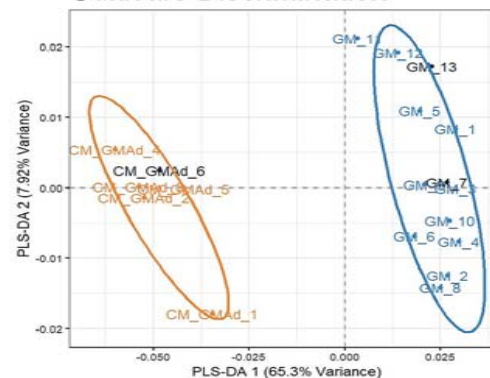
Στόχοι

- Διακρίση ζωικής προέλευσης (αγελάδα, πρόβατο, κασίκα, βουβάλι)
- Ανίχνευση νοθείας

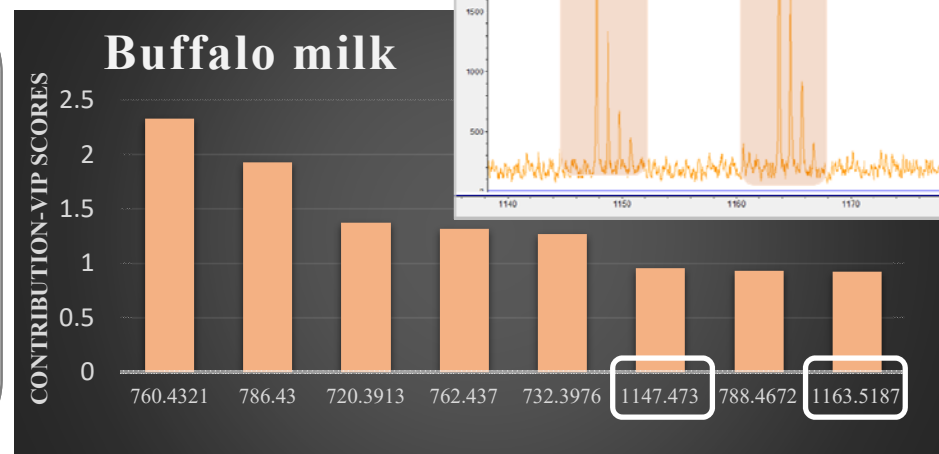
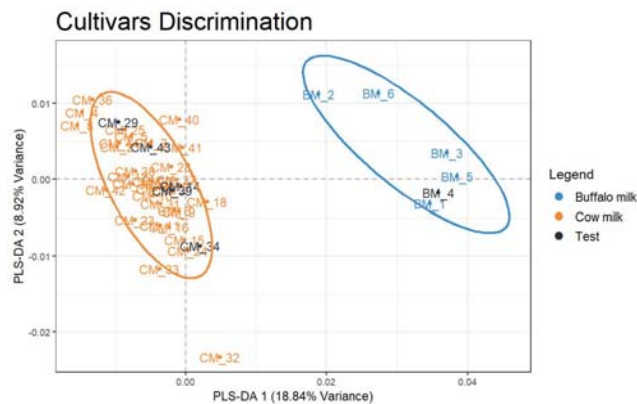
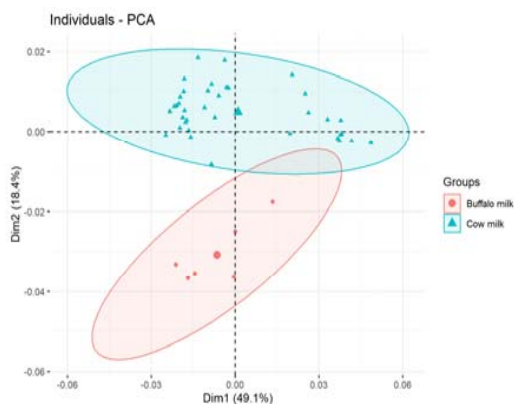


Ανίχνευση νοθείας κατσικίσιου με αγελαδινό γάλα

Cultivars Discrimination



Διάκριση αγελαδινού- βουβαλίσιου γάλακτος



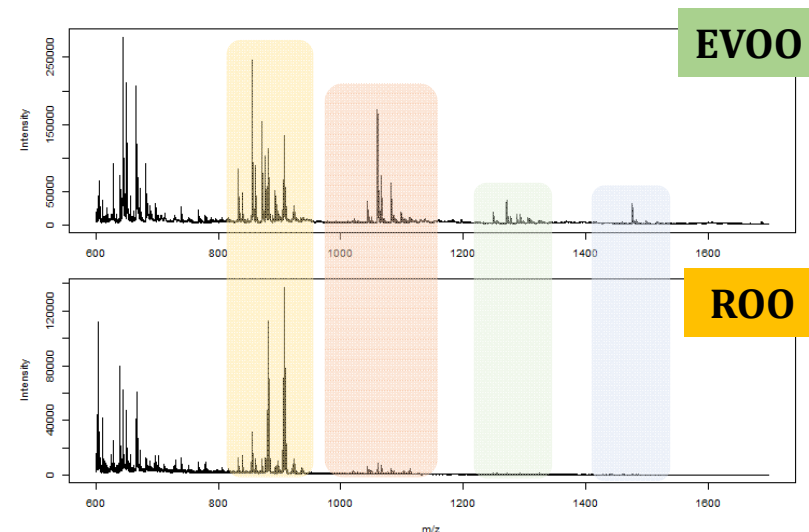
Μελέτη 2: Ανίχνευση νοθείας έξτρα παρθένου ελαιολάδου



- EVOO → προϊόν υψηλής διατροφικής αξίας
- Συχνός στόχος νοθείας

🎯 Προκλήσεις

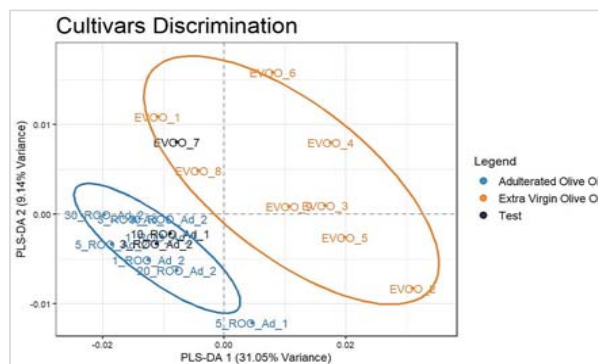
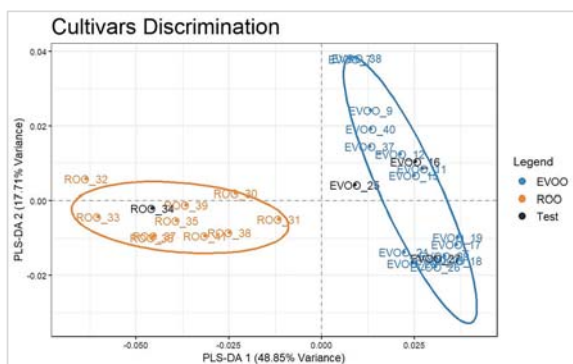
- Διάκριση ελαιολάδων:
 - **Extra virgin** olive oil (EVOO)
 - **Refined** olive oil (ROO)
 - **Sunflower** oil (SFO)
- Ανίχνευση νοθείας



Επιτυχής διάκριση



Ανίχνευση νοθείας με ραφινρισμένο **έως και 1%**.



Αξιόπιστη και ακριβής πρόβλεψη



Γρήγορη και απλή ανάλυση

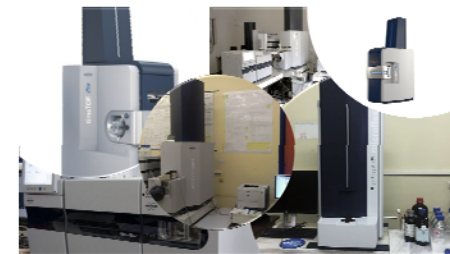


Ανίχνευση νοθείας σε χαμηλά επίπεδα



HRMS “fit-for-purpose” αναλυτικές τεχνικές:

- Εφαρμογή διαφορετικών οπtics- προσεγγίσεων ανάλογα με το ερώτημα
- Γρήγορες, αξιόπιστες μεθοδολογίες
- Εφαρμόσιμες στη ρουτίνα (π.χ. QC εργαστήρια)



Συνδυασμός με προηγμένα χημειομετρικά εργαλεία:

- Αυτοματοποιημένες ροές εργασίας επεξεργασίας δεδομένων
- Γρήγορη αξιολόγηση δεδομένων – εξαγωγή αποτελεσμάτων



Εφαρμογές στα τρόφιμα:

- Ενδεδειγμένη τεκμηρίωση αυθεντικότητας
- Απαντήσεις σε κρίσιμα ερωτήματα αυθεντικότητας – Ανίχνευση νοθείας/ επιμολυντών
- Ανάδειξη διατροφικής/ προστιθέμενης αξίας – Ενίσχυση ισχυρισμών υγείας
- Προστασία αγοράς/ καταναλωτή – Συνεισφορά σε ολοκληρωμένο σύστημα ιχνηλασιμότητας

Η υψηλή εξειδίκευση σε συνδυασμό με τεχνολογίες αιχμής οδηγεί σε νέες προσεγγίσεις στον τομέα της Αυθεντικότητας Τροφίμων



Η υψηλή εξειδίκευση σε συνδυασμό με τεχνολογίες αιχμής οδηγεί σε νέες προσεγγίσεις στον τομέα της Αυθεντικότητας Τροφίμων





Ευχαριστώ για την προσοχή σας!



<http://foodomics.chem.uoa>



<http://trams.chem.uoa.gr>



trams.chem.uoa.gr
foodomics.chem.uoa.gr
foodagroauth.uoa.gr



ntho@chem.uoa.gr



@ThomaidisLab