



Viti i IX-të i Botimit, Nr.1,
Qershore 2018

ANALIZA KIMIKE ME KROMATOGRAFI TË GAZTË PËR VAJIN ESENCIAL TË *ROSMARINUS OFFICINALIS* NGA ZONA E TEPELENËS

Aurel Nuro*, Jonida Salihila*, Dorina Shëngjergji**, Aida Dama**, Aurora Napuçe**,
Erjon Troja***, Dhimitër Peci****

*Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Universiteti i Tiranës

**Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Shkencave Mjekësore, Albanian University

***Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Mjekësisë, Universiteti i Mjekësisë, Tiranës

****Qendra Kombëtare e Florës dhe Faunës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Universiteti i Tiranës

Adresë kontakti: nuroaurel@yahoo.co.uk

Përmbledhje

Objektivat: Në këtë studim janë sjellë të dhënat e analizës kimike me kromatografi të gaztë për vajin esencial të bimës të llojit *Rosmarinus Officinalis* nga zona të Tepelenës. *Rosmarinus Officinalis* është një bimë e familjes të Lamiaceae. Ka përhapje mjaft të gjerë në vendin tonë dhe thuajse në të gjithë Mesdheun. Ka përdorime të gjera të hershme sidomos në kulinari dhe mjekësinë popullore (1; 2; 3).

Metodat: Bimët e *Rosmarinus Officinalis* janë marrë nga zona të Tepelenës. Bimët janë marrë në tetor 2017. Bimët e thara në ajër janë prerë në pjesë të vogla (1-2 cm). Ato ishin subjekt i hidrodistilimit për 4 orë në aparatën Clevengar, të rekomanduar nga Farmakopeia Europiane, për të përfutur vajin esencial të *Rosmarinus Officinalis*. Përbërja kimike e vajit esencial u analizua duke përdorur teknikën GC/FID. Vajrat esenciale të secilës mostër *Rosmarinus Officinalis* u injektuan në aparatën Varian 450 GC me detektor me jonizim në flakë. Kolona kapilare VF-1ms (30m x 0.33 mm x 0.25 um) u përdor për ndarjen e komponentëve kimike të vajit esencial (4; 5).

Përfundimet: Komponimet kryesore që u gjetën më me shumicë si në bimët e njoma dhe tek bimët e thara të *Rosmarinus Officinalis* ishin: alfa-Pinene, Cineol, Kamfur, alfa-Terpineol dhe Verbenon. Profili dhe nivelet e komponimeve për mostrat e *Rosmarinus Officinalis* nga zona Tepelena ishin të njëjta me studime të tjera të raportuara nga zona Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik. Përqindja e komponimeve kryesore për bimën e njomë ishte më e madhe se në bimën e thatë. Kontributin kryesor tek vaji esencial i rozmarinës është për monoterpenoidet e oksigjenuar (6; 7; 8).

Fjalë çelës: *Rosmarinus Officinalis*, Vaj esencial, alfa-Pinene, Cineol, Kamfur, alfa-Terpineol, Verbenon, GC/FID.

GAS CHROMATOGRAPHY CHEMICAL ANALYZES OF *ROSMARINUS OFFICINALIS* ESSENTIAL OIL FROM TEPELENA AREA

Abstract

Objective: In this study was present data on gas chromatography chemical analysis of essential oil for *Rosmarinus Officinalis* plant populations from Tepelena area. *Rosmarinus Officinalis* is a plant of Lamiaceae family. It is grow in all Albania and throughout the Mediterranean area. *Rosmarinus Officinalis* has earlier uses especially in culinary and traditional medicine (1; 2; 3).

Methods: *Rosmarinus Officinalis* plants from Tepelena area were taken in October 2017. The air dried plant samples were cut in small pieces (1-2 cm). They were subjected of hydrodistillation for 4 hours using Clevenger type apparatus, recommended to European Pharmacopoeia, to obtain *Rosmarinus Officinalis* essential oil. The chemical composition of the essential oils was analyzed using GC/FID technique. The oil of each *Rosmarinus Officinalis* sample was injected in a Varian 450 GC equipped with flame ionization detector. VF-1ms capillary column (30 m x 0.33 mm x 0.25 μ m) were used for separation of its compounds (4, 5).

Conclusion: Main compounds found in both, fresh and dry plant of *Rosmarinus Officinalis* were: alpha-Pinene, Cineol, Camphour, alpha-Terpineol and Verbenon. Profile and found levels for essential oil of *Rosmarinus Officinalis* from Tepelena area were similar to other studies from Mediterranean and Balkan area. Main compounds percent for fresh plant was higher than dry plant. Oxygenated monoterpenoides were the main group of essential oil for rosemary (6; 7; 8).

Keywords: *Rosmarinus Officinalis*, *Esencial oil*, *alpha-Pinene*, *Cineol*, *Camphour*, *alpha-Terpineol*, *Verbenon*, *GC/FID*.

Hyrje

Rosmarinus Officinalis është një specie nga familja Laminacea. *Kjo* bimë që njihet zakonisht si rozmarina, është shumëvjeçare me aromë. Është spontane thuajse në të gjithë zonat e vendit tonë dhe në të gjithë rajonin e Mesdheut. Ajo mund të përballojë thatësirën, duke mbijetuar një mungesë të zgjatur të ujit. Degët e rozmarinës zakonisht janë të drejta, mund të arrijnë 1.5 m. Ato edhe mund të zvarriten. Gjethet janë me gjelbërim të përherëshëm, 2-4 cm të gjatë dhe 2-5 mm të gjera, të gjelbra sipër dhe të bardha poshtë, me push të dendur e të shkurtër. Bimët nxjerrin lule në pranverë dhe verë, por mund të jenë në lulëzim të vazhdueshëm në klimë të ngrohtë. Rozmarina gjithashtu ka një tendencë të lulëzojë jashtë sezonit të saj të lulëzuar normal, në fillim të dhjetorit, dhe në mesin e shkurtit. Rozmarina përdoret si një bimë dekorative në kopshte ku mendohet të ketë efekte dhe në kontrollin e insekteve. Gjethet përdoren për të përmirësuar shijen e ushqimeve të ndryshme. Ato kanë një shije të lehtë të hidhur me një aromë karakteristike që plotëson aromën e ushqime të gatuar (1, 2, 3, 4).

Rozmarina është e njohur për shekuj me radhë si një bimë me veti shëruese dhe erëz me aromë karakteristike në kulinari. Ajo është një nga bimët më të vjetra të njohura për njeriun. Ka shije dhe aromë të pazakontë. Çaji nga rozmarina mund të përdoret për të përmirësuar shëndetin e gjithë

trupit, duke përfshirë edhe shëndetin e trurit, zemrës dhe mëlçisë. Rozmarina përmban një numër të madhe të fitokimikateve, duke përfshirë acidin rosmarinik, kamfurin, acidin kafeik, acidin ursolik, acidin betulinik, acidin karnosik dhe karnosol. Në mjekësinë tradicionale, ekstraktet dhe vaji esencial i nxjerrë nga lulet dhe gjethet përdoren për të trajtuar një shumëllojshmëri të çrregullimeve. Vaji esencial i rozmarinës përmban 10-20% kamfur megjithëse përbërja kimike mund të ndryshojë shumë në zona të ndryshme (3, 5, 6, 7).

Përbërësit e vajrave esencialë janë zakonisht komponime me pikë vlimi nga 120-150°C dhe shumica e tyre janë shumë pak të tretshëm në ujë. Këto veti bëjnë që vajrat esencialë të përftohen nga bimët ku ndodhen, kryesisht nëpërmjet procesit të distilimit me avull uji. Kjo është metoda më e përdorur për nxjerrjen e vajrave esencialë, por komponimet polare dhe relativisht hidrophile të esencave nuk përftohen plotësisht nga bima dhe komponimet me natyrë kimike të paqëndrueshme si aldehidet, esteret etj. mund të pësojnë modifikime nën veprimin e temperaturës, avullit të ujit dhe oksigjenit gjatë procesit të distilimit. Përcaktimi i strukturës kimike dhe sasisë në përqindje të përbërësve të secilës esencë, realizohet me anën e analizave gazkromatografike dhe spektrometrisë të masës (4, 6,7, 8).

Metodologjia

Marrja e mostrave të *Rosmarinus Officinalis*

Mostrat e *Rosmarinus Officinalis* janë marrë nga popullata të kultivuara në ambiente të kopshteve të shtëpive në zonën e Tepelenës. Degë me gjethë të *Rosmarinus Officinalis* u mbledhën në tetor 2017. Një pjesë e mostrave të marra ishte objekt i drejtpërdrejtë i analizave të mëtejshme ndërsa pjesa tjetër u thanë në hije që të mos humbasin karakteristikat morfologjike e më pas u analizuan. Materiali bimor i njomë apo i thatë u copëtua në pjesë të vogla për analizën e mëtejshme.

Mjete dhe reaktivë

n-Hekzani dhe Tolueni të pastërtisë të lartë për përdorime gazkromatografike u sigurua nga Merck (Darmstadt, Germany). Përzierja e n-alkaneve nga n-oktani (C8) deri në eikosanet (C20) u përdorën për llogaritjen e indekseve të Kovats (KI).

Izolimi i vajrave esencialë për *Rosmarinus Officinalis*

Materiali bimor i *Rosmarinus Officinalis* (100 g bimë e njomë ose e thatë e *Rosmarinus Officinalis* ishin subjekt i hidro-distilimit për 4 orë pa ndërprerje me aparaturën e llojit Klevenger (rekomanduar nga Pharmacopoea Europea, 2014) për izolimin e vajit esencial. Vaji esencial u grumbullua në 2 ml Toluën si solvent ekstraktimi. Ekstraktit ju largua uji duke shtuar 1 gr sulfat natriumi anhidër. Ai u ruajt në vialë të errët në +4°C. Vaji esencial i *Rosmarinus Officinalis* u hollua (1/10) në Toluën (v/v) që ishte dhe subjekt i analizës GC/FID (8; 9).

Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Analiza gaz kromatografike e vajit esencial të *Rosmarinus Officinalis* u realizua në aparatën Varian 450 GC, të pajisur me injektor PTV dhe detektor me jonizim në flakë (FID). Temperatura e injektorit dhe e detektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. 2 ul e vajit esencial të *Rosmarinus Officinalis* i holluar në toluen u injektuar në mënyrë split (1:50). Azoti u përdorur si gaz mbartës (1 ml/min) dhe si 'make-up gas' (25 ml/min). Hidrogjeni dhe ajri ishin gazet e flakës në detektor respektivisht me 30 ml/min dhe 300 ml/min. Kolona kapilare VF-1ms (30 mx 0,33 mm x 0,25 mu) u përdor për të izoluar komponimet vajit esencial. Temperatura e furrës

ishte programuar si vijon: nga 40°C (u mbajt për 2 minuta në 50°C) në 150°C me 4°C/min, më tej në 280°C me 10°C/min, në 280°C u mbajt për 2 minuta. Identifikimi i komponimeve është bazuar në krahasimin e kohëve të daljes (RT) me indeksat e Kovats-it, të cilat së bashku me të dhënat e literaturës u përdorën për identifikimin e komponimeve kryesore. Të dhënat sasiore të komponimeve të analizuar janë dhënë në % kundrejt totalit të sipërfaqeve të pikeve (6; 7; 8).

Rezultatet

Vaji esencial i mostrave njoma dhe të thata të *Rosmarinus Officinalis* nga Tepelena janë analizuar duke përdorur teknikën me GC/FID. Mesataret e rezultateve për mostrat e njoma dhe të thata të bimëve të rozmarinës të marra për analizë u prezantuan si krahasim i tyre në këtë studim për të vërejtur dallimet dhe ngjashmëritë midis tyre. Nga GC/FID për bimën e njomë dhe të thatë të rozmarinës ishin nga 90-110. Të dhënat paraqesin 23 komponimet kryesore që janë gjetur për të gjithë vajra esenciale të *Rosmarinus Officinalis*. Të dhënat janë në përqindje kundrejt totalit të pikeve (me përjashtim të pikut të toluenit që u përdor si tretës). Piket me sipërfaqe më të ulët se 0,05% nuk u konsideruan në këtë studim. Tabela 1 tregon përqindjet e komponimeve të detektuar nga analiza e mostrave të vajrave esenciale të *Rosmarinus Officinalis*. Përqindja e komponimeve kryesore për bimën e njomë ishte 95.3% ndërsa të njëjtët komponime në bimën e thatë ishte 93.1%. Për të gjitha mostrat komponimet kryesore ishin alfa-Pinene (21.7% e njomë, 18.8% e thatë), Cineol (21.7% e njomë dhe 19.6% e thatë), Kamfur (9.3% e njomë, 14.1% e thatë), alfa-Terpineol (12.4% e njomë, 6.7% e thatë) dhe Verbenon (4.21% e njomë, 10.3% e thatë). Komponimet e tjera u gjetën të kenë mesatare më të ulët se 1%. Kontributin kryesor tek vaji esencial i rozmarinës është për monoterpenoidet e oksigjenuar (46.6% e njomë, 45.4% e thatë). Monoterpenet (36.0 e njomë, 27.6% e thatë) kryesisht monoterpenet biciklike (30.6% e njomë dhe 23.6% e thatë) janë të dytët që kontribuojnë në totalin e komponimeve kryesore të esencës. Monoterpenoidet aromatike vijojejnë më tej me 10.4% tek bima e njomë dhe 17.2% te bima e thatë. Seskuiterpenet kanë kontributin më të vogël tek esenca me 2.4% te bima e njomë dhe 2.9% te bima e thatë.

Tabela 1. Përqindjet e komponimeve kryesore për vajin esencial të *Rosmarinus Officinalis* të njomë dhe të thatë marrë në Tepelenë, tetor 2017

	Bimë e njomë	Bimë e thatë
alfa-Pinene	23.72	18.81
Kamfen	4.61	3.22
beta-Pinene	1.56	1.08
Miricen	2.72	1.34
alfa-Felandren	1.43	1.25
alfa-Terpinen	0.41	0.49
Sabinen	0.71	0.46
para-Cimen	1.19	1.38
Limonen	2.93	3.39
Cineole	21.67	19.56
gama-Terpinen	0.33	0.36
Terpinolen	0.47	0.59

Linaleol	2.16	3.17
Kamfur	9.27	14.05
Borneol	0.56	0.73
alfa-Terpineol	12.42	6.71
Terpinen-4-ol	0.53	1.16
Estragol	0.73	1.06
Verbenon	4.21	10.28
Acetat Bornili	0.55	0.62
Acetat Terpinili	0.73	0.43
beta-Kariofilen	1.98	2.54
Humulen	0.42	0.38
Totali	95.31	93.06
Monoterpene aciklike	2.72	1.34
Monoterpene monociklike	2.64	2.69
Monoterpene biciklike	30.6	23.57
Total monoterpene	35.96	27.6
Monoterpenoide të oksigjenuar	46.61	45.38
Monoterpenoide aromatike	10.34	17.16
Seskuiterpene	2.4	2.92

Diskutime

Profili i 23 komponentëve kryesore të analizuar për mostrat e njoma dhe të thata të *Rosmarinus Officinalis* nga Tepelena është paraqitur në Figurën 2. Ka një profil të ngjashëm për mostrat e rozmarinës pavarësisht nëse ajo është e njomë apo është e thatë. Kjo është e lidhur me përbërjen kimike të pandryshueshme me kalimin e kohës të esencës të kësaj bime. Përveç ngjashmërisë të dukshme ka dhe diferenca midis këtyre bimëve. Pamjen e profilit të tyre mund ta ndajmë në dy pjesë. Në pjesën e 10 komponimeve që dalin të parët nga kolona (me pika vlimi më të ulëta) në bimën e njomë ka përqindje më të larta krahasuar me bimën e thatë. E dallueshme është diferencat për alfa-Pinene dhe Cineol që janë dhe komponimet kryesore tek bima e rozmarinës. Për komponimet e tjerë të cilët kanë pika vlimi më të mëdha është e kundërta (Përjashtim bën alfa-Terpinol). Përqindja e komponimeve si Linaleol, Verbenon, beta-Kariofilen është më e lartë tek bima e thatë. Kjo do të thotë se dhe procesi i tharjes ka ndikim në profilin e esencave, në këtë rast të *Rosmarinus Officinalis* të analizuar nga e njëjta zonë e Shqipërisë. Mund të shtojmë se komponimet volatile me tharjen e bimës mund të largohen më tepër se komponimet më pak volatile duke sjellë dhe këtë tendence tek vajrat esenciale për bimën e njomë e të thatë. Duke vërejtur klasat e ndryshme të komponimeve terpenoike tek esencat e *Rosmarinus Officinalis* (Figura 2) mund të themi se:

- Monoterpenet aliciklike (Miricen) gjenden më pak se 3% tek rozmarina, ato janë më me shumicë në bimën e njomë;
- Monoterpenet monociklike (Felandren, alfa-Terpinen, gama-Terpinen, Terpinolen) gjithashtu gjenden në nivele më të ulëta se 3%. Ato gjenden thuajse në sasi të njëjtë si tek bima e njomë dhe tek bima e thatë.
- Monoterpenet biciklike (alfa-Pinen, Kamfen, beta-Pinen dhe Sabinen) gjenden nga

23.4% tek bima e thatë deri në 30.7% tek bima e njomë. Është e dukshme diferenca midis bimës së njomë, ku ato gjenden më me shumicë krahasuar me bimën e thatë. Kjo shpjegohet me volatilitetin e tyre më të lartë. Kjo diferencë pasqyrohet gjithashtu dhe për totalin e monoterpeneve të cilat shkojnë nga 27.1% tek bima e thatë deri në 36.1% te bima e njomë. Monoterpenet kontribuojnë të dytat në esencën e rozmarinës.

- Monoterpenoidet e oksigjenuara kanë ndikimin kryesor tek esenca e rozmarinës me rreth 45% kundrejt totalit të komponimeve. Cineoli, Linaleoli, Kamfuri, Borneoli, Acetat Bornili, alfa-Terpineol, Terpilen-4-ol dhe Acetat Terpinili janë dhe komponimet kryesore të monoterpenoideve me oksigjen. Përqindjet e tyre nuk ndikohen nga procesi i tharjes të bimës të rozmarinës.
- Monoterpenoidet aromatike (p-Cimen, Limonen, Estragol dhe Verbenon) u gjetën në përqindje më të ulët tek bima e njomë me 10.4% krahasuar me përqindjen e tyre te bima e thatë ku ishin 17.2%. Prosesi i tharjes mund të ketë ndikim në shtimin e këtyre komponimeve por nuk përjashtohet që zvogëlimi i sasive të substancave volatile favorizon rritjen e përqindjes për komponimet e tjera.
- Seskuiterpenet që përfaqësohen nga Humulen dhe beta-Kariofilen gjithashtu kanë një rritje të vogël të përqindjes nga 2.4% tek bima e njomë në 2.9% tek bima e thatë. Prosesi i tharjes dhe zvogëlimi i përqindjeve për komponimet volatile janë dy faktorët kryesorë.

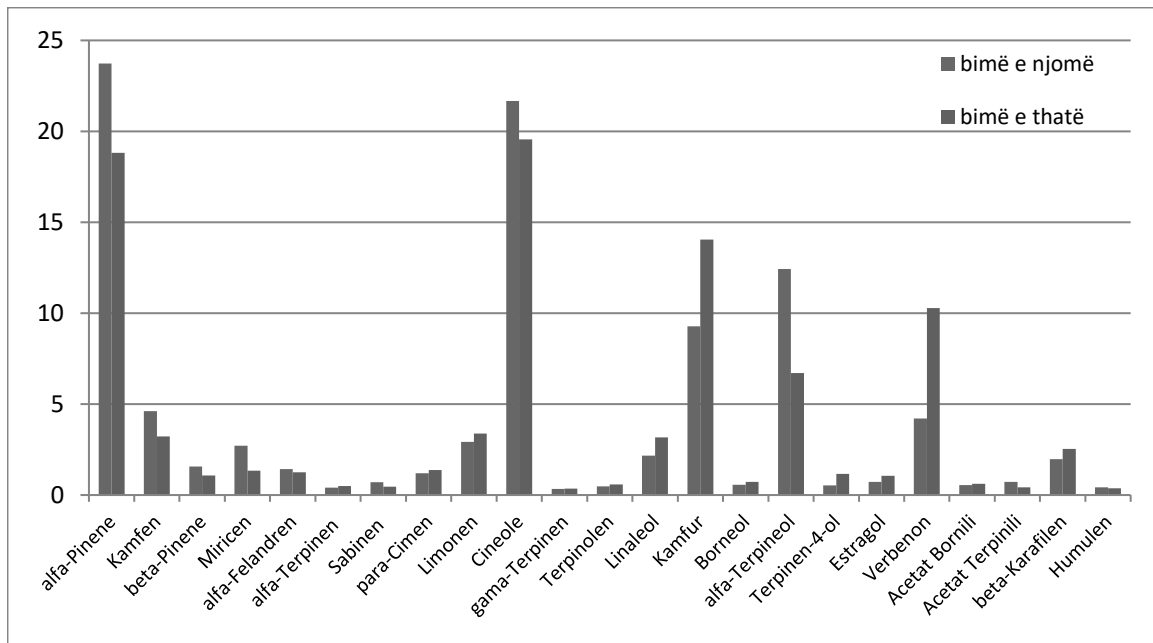


Figura 1. Përqindjet e komponimeve kryesore në vajin esencial të *Rosmarinus Officinalis*

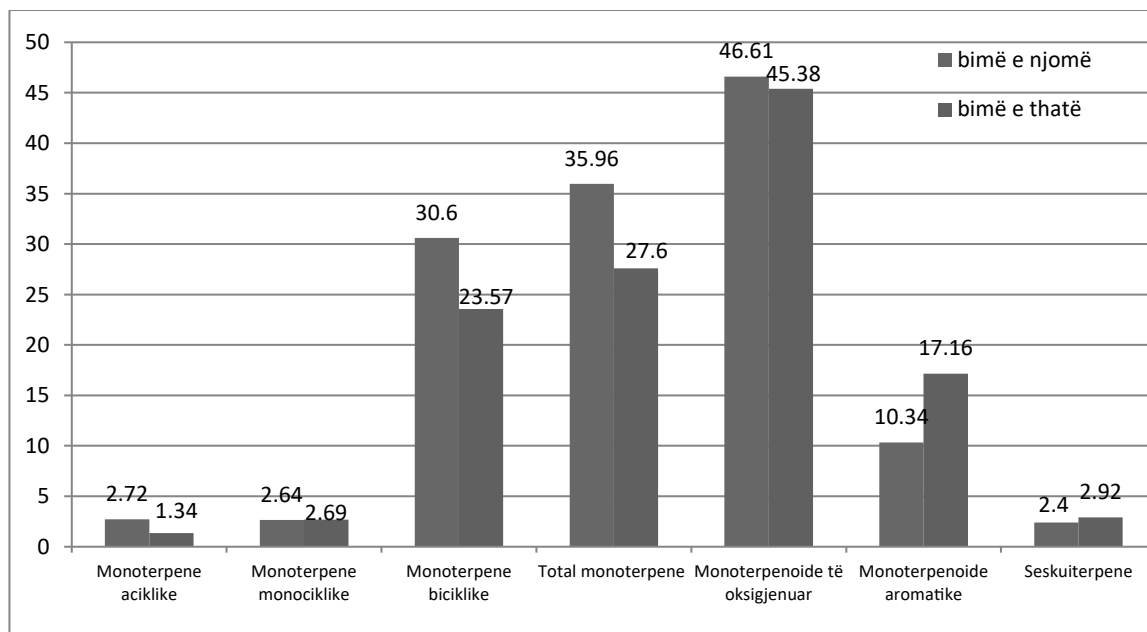


Figura 2. Shpërndarja e komponimeve terpenoike në vajin esencial të rozmarinës

Përfundime

Përbërja kimike e vajit esencial të mostrave të *Rosmarinus Officinalis* nga Tepelena (tetor 2017) janë analizuar duke përdorur teknikën me GC/FID. Të dhënat paraqesin 23 komponimet kryesore që janë gjetur për vajrat esencialë të bimëve të njoma dhe të thata të *Rosmarinus Officinalis*. Komponimet kryesore që u gjetën më me shumicë si në bimët e njoma dhe tek bimët e thata ishin: alfa-Pinene, Cineol, Kamfur, alfa-Terpineol dhe Verbenon. Profili dhe nivelet e komponimeve për mostrat e *Rosmarinus Officinalis* nga zona e Tepelenës ishin të njëjta me studime të tjera të raportuara nga zona e Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik (3; 4). Përqindja e komponimeve kryesore për bimën e njomë ishte më e madhe se në bimën e thatë. Kontributin kryesor tek vaji esencial i rozmarinës është për monoterpenoidet e oksigjenuar ku nivelet kryesore i takojnë Cineolit, Kamfurit dhe alfa-Terpinolen. Monoterpenoidet aromatike vijojnë të tretat. Seskuiterpenet kanë kontributin më të vogël tek esencat e rozmarinës si në bimën e njomë dhe të thatë. Përbërja kimike e esencave që nxirren nga bima e njomë dhe e thatë janë të pandryshueshme pas procesit të tharjes. Përveç ngjashmërisë të dukshme ka dhe diferenca midis këtyre bimëve. Pamjen e profilit të tyre mund ta ndajmë në dy pjesë. Në pjesën e 10 komponimeve që dalin të parët nga kolona (me pika vlimi më të ulëta) në bimën e njomë ka përqindje më të larta krahasuar me bimën e thatë. E dallueshme është diferenca për alfa-Pinene dhe Cineol që janë dhe komponimet kryesore tek bima e rozmarinës. Për komponimet e tjerë të cilët kanë pika vlimi më të mëdha, është e kundërta (Përrjashtim bën alfa-Terpinol). Përqindja e komponimeve si Linaleol, Verbenon, beta-Kariofilen është më e lartë tek bima e thatë. Kjo do të thotë se dhe procesi i tharjes ka ndikim në profilin e esencave, në këtë rast të *Rosmarinus Officinalis* të analizuar nga e njëjta zonë e Shqipërisë. Mund të shtojmë se komponimet volatile me tharjen e bimës mund të largohen më tepër se komponimet më pak volatile duke sjellë dhe këtë tendence tek vajrat esenciale për bimën e njomë e të thatë. Prosesi i tharjes mund të ketë ndikim në shtimin e këtyre komponimeve por nuk përjashtohet që zvogëlimi i sasive të substancave volatile favorizon rritjen e përqindjes për komponimet e tjera.

Referenca

1. Wolfgang Kathe, Susanne Honnef & Andreas Heym. "Medicinal and Aromatic Plants in Albania, Bosnia-Herzegovina, Bulgaria, Croatia and Romania". A study of the collection of and trade in medicinal and aromatic plants (MAPs), relevant legislation and the potential of MAP use for financing nature conservation and protected areas" WWF Deutschland / TRAFFIC Europe-Germany (2003), 123-125.
2. Uran Asllani "Esencat e bimëve aromatike shqiptare", (2004), 23-24. Tiranë.
3. Tutin T. "Flora Europaea", Volume 2. (1968).123-125. ISBN 0-521-06662-X
4. Bozin B., Mimica-Dukic N., Simin N., Anac-kov G., "Characterization of the volatile composition of essential oils of some Lamiaceae spices and the antimicrobial and antioxidant activities of the entire oils", J. Agric. Food Chem.,54, (2006) 1822-1828.
5. Adams RP., "Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy", Allured Publishing Corporation, (1995) Carol Stream: Illinois, USA.
6. Daferera D.J., Ziogas B.N., Polissiou M.G., "GC-MS analysis of essential oils from some Greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*", Journal of Agricultural Food Chemistry, 48, (2000) 2576-2581.
7. David F., Scanlan F., Sandra P., Szelewski M., "Analysis of essential oil compounds using retention time locked methods and retention time databases, Application, Agilent Technologies", (2010), 5988-6530EN.
8. Angelov G., Penchev P., Condoret J.S., Optimization of operational conditions of ethanol extraction of rosmarinic acid from Lemon Balm (*Melissa officinalis* L.). Sci. Pap., 2007; 35 (5): 71-76.
9. Azad N., Rasoolijazi H., Joghataie M.T., Soleimani S., Neuroprotective effects of carnosic acid in an experimental model of Alzheimer's disease in rats. Cell J., 2011; 13 (1): 39-44.