



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

ANALIZAT KIMIKE TË PËRBËRJES ALKOOLIKE DHE PËRMBAJTJES TË POLIFENOLEVE TE MOSTRAT E BIRRËS NGA TREGU SHQIPTAR

Ardit Shehi*, **Aurel Nuro****, **Bledar Murtaj****, **Dorina Shëngjergji***, **Aurora Napuçe***,
Aida Dervishi***

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

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

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

Adresë kontakti: ardit_shehi@yahoo.com

Përmbledhje

Objektivat: Në këtë studim janë sjellë të dhëna nga analiza kimike e përbërjes alkoolike të disa nga birrat që gjenden në tregun shqiptar. Për të gjitha mostrat e birrës janë realizuar dhe analiza për përmbajtjen polifenolike të tyre. Birra është një pije me përmbajtje të ulët alkoolike që konsumohet në sasi të madhe në tregun shqiptar (1; 2; 3).

Metodat: Mostrat e birrës janë grumbulluar në dhjetor 2017. Mostrat e birrës u përzgjedhën në mënyrë të rastësishme në tregun e qytetit të Tiranës. Analiza e alkooleve në mostrat e birrës u realizua në aparat GC/FID. 30 ml nga mostrat e birrës në fillim u degazuan në banjë me ultratinguj për 30 minuta në temperaturën 30°C dhe më pas ato u injektuan drejtpërdrejt në injektorin split/splitless të aparatit GC/FID. Kolona kapilare VF-1ms u përdor për ndarjen e alkooleve nga mostrat e birrës. Përmbajtja e polifenoleve u realizua me anë të spektrofotometrisë UV-VIS. Matjet u realizuan për secilën nga mostrat e degazuara të birrës në gjatësinë e valës 600nm e rekomanduar për matjet e polifenoleve në pije alkoolike (4; 5).

Përfundimet: Për të gjitha mostrat e birrës alkooli kryesor ishte etanoli. Në mostrat e birrës të prodhuara në vendin tonë vihet re prezenca e alkooleve me tri atome karbon. Këto alkoole ndikojnë në buketin e këtyre birrërave. Përmbajtjen më të madhe të polifenoleve e k.ishin gjithashtu birrat të cilat prodhohen në vendin tonë (6; 7; 8).

Fjalë çelës: *Mostra birre, përbërja alkoolike, përmbajtja polifenolike, GC/FID, spektrometria UV-VIS.*

CHEMICAL ANALYSIS OF ALCOHOLIC COMPOSITION AND POLYPHENOLIC CONTENT ON BEER SAMPLES OF ALBANIAN MARKET

Abstract

Objective: In this study presents data about chemical analysis of alcoholic composition for some of beers that can be found in Albanian market. Also, polyphenolic content was realized for beer samples. Beer beverage has lower alcoholic percentages. It consumed in large amounts in Albanian markets (1; 2; 3).

Methods: Beer samples were taken in December 2017. Beer samples were selected in random mode in Tirana markets. Analyzes of alcoholic composition in beer samples were realized in GC/FID method. Prior to analyses 30 ml beer samples were degassed in ultrasound bath for 30 minutes in 30°C degree. Direct injection was realized for beer samples in split/splitless injector of GC/FID equip. VF-1ms capillary column (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) were used for separation of alcohols in beer samples. Polyphenolic contents were realized using UV-VIS spectrophotometry. Analyzes of degassed beer samples were realized in 600 nm, recommended for determination of polyphenols in beer (4, 5).

Conclusion: For all beer samples the main alcohol was ethanol. Beer samples produced in Albania show higher presence of three carbon alcohols. These alcohols also affect the bouquet of these beers which. The higher content of the polyphenols also have the beers that are produced in our country (6; 7; 8).

Keywords: *Beer samples, alcoholic composition, polyphenolic content, GC/FID, UV-VIS spectrometry.*

Hyrje

Birra është pija alkoolike më e vjetër dhe më e njohur në botë. Nuk dihet me saktësi se kur u zbulua birra. Në një muze të Londrës deri më 1926 ruheshin dy pllaka të lashta, që fillimisht konsideroheshin se ishin shkruar 9 000 vjet më parë. Sot provat më të lashta për ekzistencën e birrës mendohet të jenë rreth më se 6 000 vjet dhe përshkruhen nga sumerët. Prodohet nga fermentimi i lëndëve me bazë amidonin, zakonisht përdoret elbi. Në Egjiptin e Lashtë, prodhimi i birrës ishte shumë i përhapur dhe parapëlqej si pije. Gërmimet arkeologjike që janë bërë atje kanë zbuluar recetën më të vjetër të prodhimit të birrës. Më pas teknologjia e prodhimit të birrës u fut edhe në Evropë. Disa historianë romakë në fillim të erës sonë përmendin keltët, gjermanët dhe fise të tjera që e pëlqenin birrën. Në Evropë gjatë mesjetës, birra filloi të prodhohej nëpër manastire. Murgjit evropianë e përmirësuan teknologjinë e prodhimit duke përdorur kulprën e butë që birra të mos prishej. Industrializimi në shekullin e 19-të bëri të mundur mekanizimin e prodhimit të birrës, dhe ky ishte një moment i shënuar në historinë e kësaj pijeje kaq të famshme. Kimisti dhe mikrobiologu francez Lui Paster zbuloi se majaja që shkaktonte fermentimin e birrës përbëhej nga organizma të gjalla. Ky zbulim bëri të mundur që të kontrollohej më mirë transformimi i sheqerit në alkool. Botanisti danez Emil Kristian Hansen u bë një nga personazhet kryesore në historinë e prodhimit të birrës. Gjatë gjithë jetës ai bëri kërkime dhe i ndau llojet e majave në kategori të ndryshme. Ndërmjet të tjerave, kërkimi i tij kishte të bënte edhe me kultivimin e një majaje birre të pastër. Teknologjia e prodhimit të birrës ka ndryshuar shumë gjatë shekujve. Madje edhe sot ajo ndryshon nga njëra punishte ose fabrikë birre në tjetrën. Por në përgjithësi të gjitha llojet e birrave përmbajnë katër përbërës kryesorë: elb, kulpër të butë, ujë dhe maja. I gjithë procesi i prodhimit mund të ndahet në katër faza: maltimi, përgatitja e mushtit të maltit, fermentimi dhe staxhionimi (1; 2; 3).

Sheqernat që gjenden në mushtin e birrës me ndihmën e enzimave të majasë shndërrohen në alkool etilik dhe gaz karbonik. Gjatë fermentimit formohen dhe shumë nënprodukte të tjera që i japin birrës shijen karakteristike. Alkoolët e rendeve të larta, formohen nga metabolizimi nga ana e majasë e lëndëve proteinike. Gjatë shumëzimit dhe jetës të tyre qelizat e majasë përdorin aminoacidet që ndodhen në musht. Kur sasia e aminoacideve në musht është e vogël, këto i sintetizojnë vetë majaja. Në këto raste majaja përdor grupet aminike që ndodhen në musht duke formuar ndërkohë alkoole

të rendeve të larta në birrë. Përbërja e lëndëve proteinike që ndodhen në musht, ka rëndësi për formimin e tyre. Prania e alkooleve të rendeve të larta në birrë i jep asaj shije të keqe, të hidhur dhe “të egër”. Ato i japin birrës një shije mjalti dhe aromë trëndafili (2; 3; 4).

Sipas disa studimeve birra mund të ulë rrezikun e sëmundjeve kardiovaskulare nga 20% – 40%. Konsumi i moderuar i birrës ul riskun për sëmundje të zemrës. Kjo falë fibrave të pranishme tek birra që ndihmojnë në reduktimin e kolesterolit në gjak, reduktohen shanset e mpiksjes së gjakut apo bllokimit të arterieve, dy shkaqet kryesore të atakut të zemrës dhe isheminë (bllokimin e enëve të gjakut në tru). Tek birra gjenden gjithashtu polifenole, antioksidantë të fuqishëm për shëndetin e zemrës. Birra njihet gjithashtu si një pije që ul riskun për krijimin e gurëve në veshka. Sasia e lartë e ujit (rreth 93%) tek birra ndihmon në ruajtjen e veshkave dhe mundëson që ato të punojnë si duhet duke nxjerrë toksinat jashtë organizmit. Gjithashtu, efekti diuretik tek birra nuk do të shkaktojë dehidratim, një nga shkaqet kryesore për formimin e gurëve në veshka. Birra redukton riskun e zhvillimit të problemeve me kujtesën në moshën e tretë me deri në 23%. Gjithashtu, konsumi i moderuar i birrës ul riskun për prekje nga sëmundja e Alzheimer-it dhe dementia-s, pasi birra nxit rritjen e qelizave të reja të trurit. Birra gjithashtu lejon trurin të ketë një fokus më të lartë, duke përmirësuar kujtesën, forcën e arsyes dhe përqendrimin. Birra përmban nivel të lartë silici, një përbërës që ndihmon në shëndetin e kockave. Megjithatë, birra në sasi të lartë rrit riskun për frakturë në kocka. Birra përmban xanthohumol, një antioksidant i fuqishëm, që lufton kancerin. Birra bllokon reaksionin kimik që mund të çojë në zhvillimin e kancerit të prostatës tek meshkujt. Gjithashtu, mund të ulë rrezikun e shfaqjes së kancerit të gjirit te femrat. Shumë studime kanë treguar se konsumi në masë të moderuar i birrës mund të reduktojë rrezikun e shfaqjes së diabetit. Birra hidraton lëkurën nga brenda. Në fakt, pirja e birrës pas punës hidraton trupin më mirë se uji. Është zbuluar gjithashtu se egjiptianët e lashtë laheshin me birrë për të hidratuar lëkurën kur ishin në shkretëtirë. Gjithashtu, niveli i lartë i ujit tek birra ndihmon në nxjerrjen e toksinave jashtë trupit dhe lëkurës, duke i dhënë fytyrës suaj një shkëlqim natyral (3; 5; 6).

Metodologjia

Marrja e mostrave të birrës

Mostrat birrave janë grumbulluar në periudhën Dhjetor 2017. Mostrat e birrës u përzgjedhën në mënyrë të rastësishme në tregun e qytetit të Tiranës. U morën jo vetëm lloje të ndryshme birre por edhe paketime të ndryshme të tyre për të njëjtin lloj. Kjo u bë që mostrat e birrës të jenë sa më përfaqësuese (2; 3).

Analiza gazkromatografike e alkooleve në mostrat e birrës

Analiza e alkooleve në mostrat e birrës u realizua në aparatën GC/FID. Mostrat e birrës në fillim u degazuan në banjë me ultratinguj për 30 minuta në temperaturën 30°C dhe më pas ato u injektuan drejtpërdrejt në injektorin split/splitless të aparatit GC/FID. Temperatura e injektorit dhe e detektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. 2 ul e mostrës të degazuar të verës 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 40°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 metodën me standard të jashtëm ku u përgatitën pesë përzierje të alkooleve C1-C5 në një tretësirë ujë/etanol (50/50) në vëllim. Kjo tretësirë shërbeu dhe për hollimet e tretësirës stok me përqendrim 100 mg/l (5; 6; 7).

Analiza UV-VIS e polifenoleve në mostrat e birrës

Fillimisht birra degazohet duke e përzierë një sasi të saj në një elenmajer ose duke përdorur banjë me ultratinguj. Qartësohet birra me anë të centrifugimit dhe lihet për disa minuta në 20 gradë C. Merret 10 ml birrë dhe 8 ml reagjent Celulozë karboksimetil CMC/EDTA 10 g/litër, 3 ml citrat hekuri 5,6 g/liter Fe^{3+} . dhe 0.5 ml hidroksid amoni 35% në një balon 25 ml. Përzihet përbajtja për disa minuta. Hollohet kampioni, nëse përbajtja në polifenole është më e madhe se 400 mg/litër është e nevojshme hollimi i mëtejshëm i kampionit. Pas 10 min matet absorbanca në një kuvetë 10 mm duke përdorur një spektrofotometër në 600 nm. Sigurohemi që tretësira që do të matet është i qartë. Përbajtja e polifenoleve llogaritet duke përdorur formulën: $P = A \times 820 \times F$ ku P - Përbajtja në polifenole, A - Absorbanca në 600 nm dhe F - Faktori i hollimit (6; 7)

Rezultatet

Të dhënat e alkooleve të marra me anë të teknikës gaz kromatografike janë paraqitur në tabelën 1 dhe grafikët 1,2,3 dhe 4. Të dhënat për alkoolet janë të shprehura në përqindje. Përqindjet e alkooleve dhe përbërësve të tjerë të pijeve alkoolike të analizuar janë të shprehura në mënyrë relative kundrejt totalit të tyre përfshirë dhe etanolin. Alkoolet e analizuar me GC/FID ishin: metanol, etanol, propanol, propenol, t-butanol, izobuatnol, butanol-2, butanol-1, pentanol-2 dhe alkool n-amilik. Rezultatet për polifenolet e analizuar me teknikën UV-VIS janë dhënë në grafikun 5. Polifenolet janë dhënë si total i këtyre komponimeve që gjenden tek birrat e marra në analizë.

Tabela 1. Përqindjet e alkooleve tek birrat e analizuar me GC/FID

| Alkooli/Birra | Tirana | Stela | Kaon | Korca | Elbar | Peja | Heinek-en | Lowenbrau | Amstel |
|------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-----------|-----------|--------|
| Metanol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Etanol | 99.85 | 98.84 | 99.49 | 99.52 | 89.76 | 99.91 | 99.64 | 99.60 | 99.67 |
| Propanol | 0.04 | 0.37 | 0.00 | 0.00 | 9.63 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Propenol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| t-Butanol | 0.00 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| izo-Butanol | 0.07 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| Butanol-2 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |
| Butanol-1 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.28 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Pentanol-2 | 0.00 | 0.04 | 0.02 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.03 | 0.04 | 0.03 |
| Alkool n-Amilik | 0.00 | 0.00 | 0.26 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.05 |
| | 100.00 | 99.39 | 99.84 | 99.65 | 99.80 | 100.00 | 99.76 | 99.74 | 99.80 |

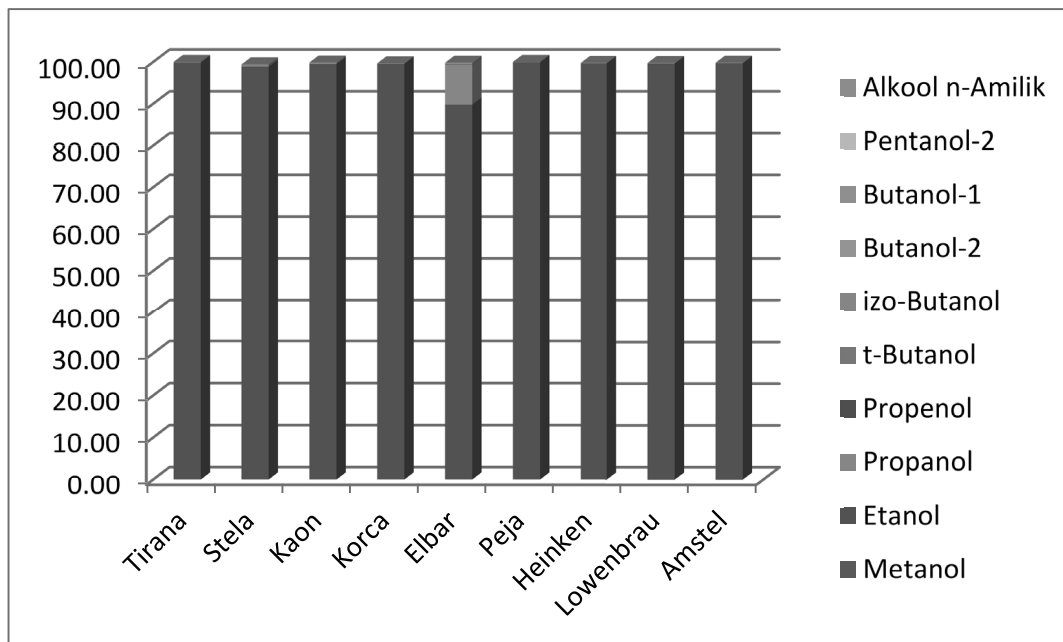


Figura 1. Totali i përqindjeve të alkooleve tek birrat e analizuara me GC/FID

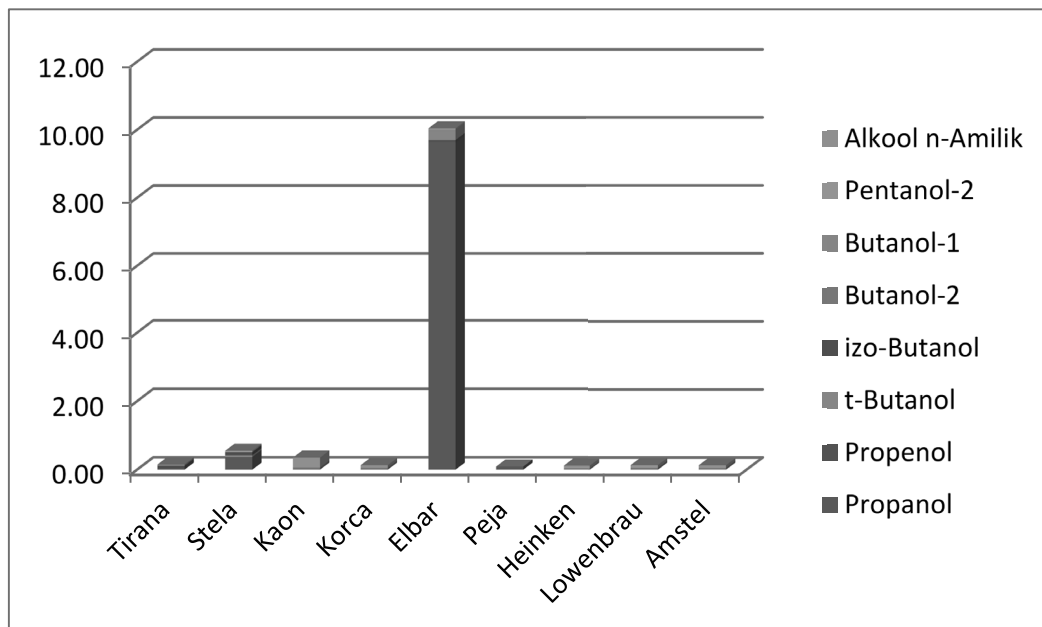


Figura 2. Përqindjet e alkooleve C3-C5 te birrat e analizuara me GC/FID

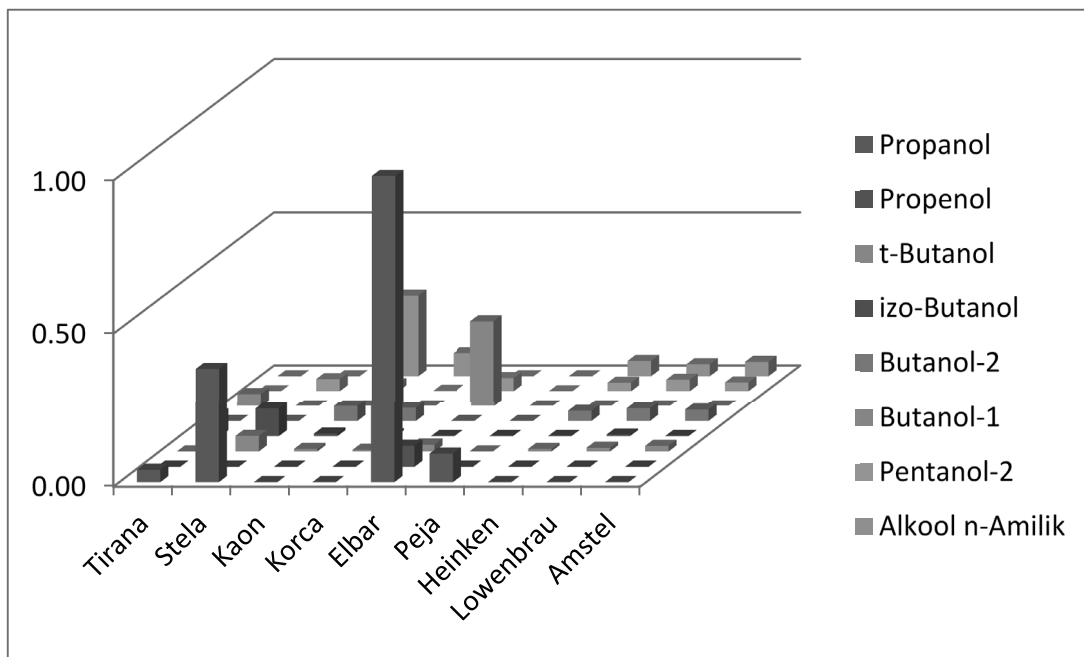


Figura 3. Shpërndarja e alkooleve C3-C5 te birrat e analizuara me GC/FID

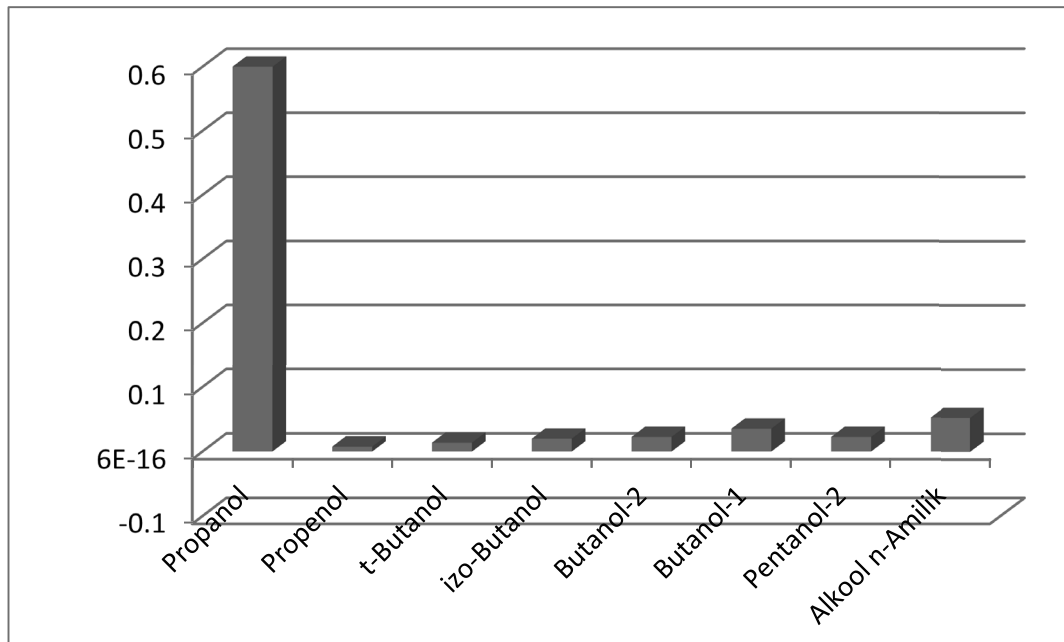


Figura 4. Profili i alkooleve C3-C5 te birrat e analizuara me GC/FID

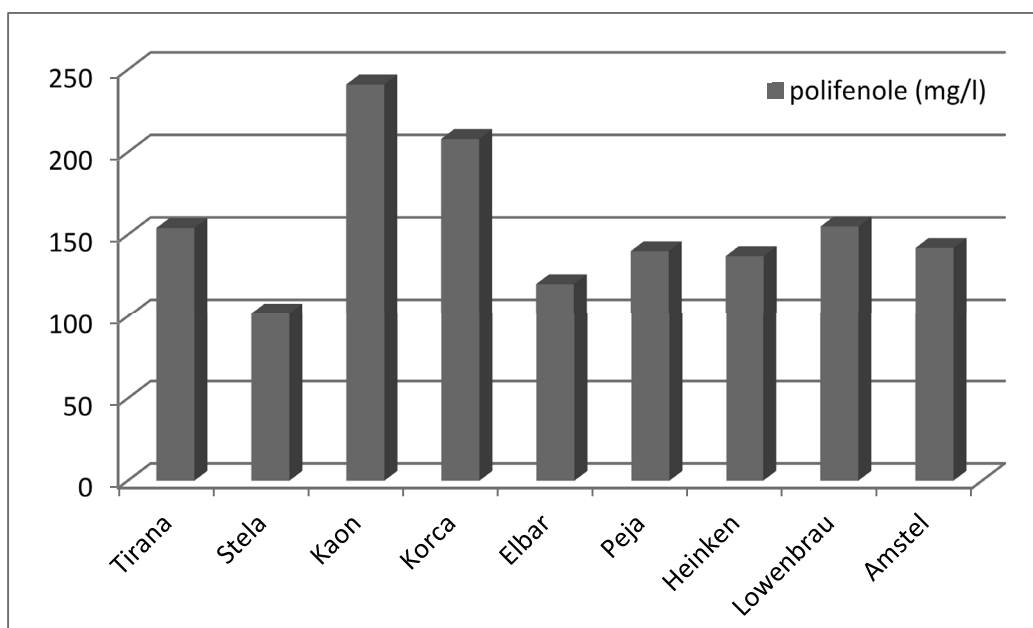


Figura 5. Polifenolet te birrat e analizuara me teknikën UV-VIS

Diskutime

Totali i alkooleve: metanol, etanol, propanol, propenol, t-butanol, izobutanol, butanol-2, butanol-1, pentanol-2 dhe alkool n-amilik ishte nga 99.39% për birrën Stela deri në 100% për birrat Tirana dhe Peja (Tabela 1). Etanoli është përbërësi kryesor i birrave të marra në analizë (Figura 1). Etanoli është përbërësi kryesor i gjetur për të gjitha birrat e analizuara nga 89,76% (Elbar) deri 99.91 (Peja). Metanoli paraqet interes për njohjen e tij për shkak të toksicitetit në organizmin e njeriut. Ai nuk u dedektua në asnjë nga mostrat e birrës të marrë në analizë. Alkoolet e larta paraqesin interes për shkak të buketit që ato sjellin tek birra. Prania e tyre në sasi të lartë nuk preferohet sepse metabolizmi i ngadaltë i tyre shkakton probleme shëndetësore tek organizmi i njeriut. Përqindjet e alkooleve të lartë (C3-C5) që janë marrë në analizë janë dhënë në Figurën 2. Niveli më i lartë i tyre ishte për birrën Elbar me 9.87%. Për të gjitha birrat e tjera shuma e alkooleve C3-C5 ishte më i ulët se 0.5%. Shpërndarja e alkooleve C3-C5 është dhënë në Figurën 3. Ka një shpërndarje të njëjtë për të gjitha birrat për sa i takon alkooleve me katër dhe pesë atome karbon. Kjo është e pritshme për shkak të të njëjtës mënyrë të prodhimit të birrës. Përgjithësisht bëjnë birrat Elbar dhe Stela të cilat kanë përqendrime të larta të propanolit. Kjo duhet të jetë e lidhur me cilësinë e lëndëve të para, proceset e staxhionimit dhe filtrimit të birrave në fabrikë apo dhe proceset e ruajtjes të birrave në vendet e tregtimit të tyre. Profili i alkooleve C3-C5 jepet në Figurën 4. Profili i tyre ishte Propanol > Alkool n-amilik > Butanol-1 > Butanol-2 > izobutanol. Ky profil ishte i ngjashëm me raportime në studime të tjera. Në Figurën 5 jepen përqendrimet e polifenoleve në mg/l në mostrat e birrës të marrë në analizë. Këto të dhëna janë marrë me teknikën UV-VIS. Përqendrimi i polifenoleve ishte nga 102 mg/l për birrën Stela deri në 237 mg/l për birrën Kaon. Në përgjithësi nivelet më të larta të polifenoleve ishin për mostrat e birrës të prodhuar në vendin tonë. Këto vera s'gjerojmë të jenë dhe më të përdorshme nga ana e popullatës për shkak të niveleve të larta polifenoleve që ato kanë.

Përfundime

Përcaktimi i alkoolëve u realizua me anë të teknikës gaz kromatografike me dedektor me jonizim në flakë. Alkoolët e analizuar me GC/FID ishin: metanol, etanol, propanol, propenol, t-butanol, izobutanol, butanol-2, butanol-1, pentanol-2 dhe alkool n-amilik. Përcaktimi i polifenoleve totale u realizua me teknikën UV-VIS. Etanoli është përbërësi kryesor i birrave të marra në analizë. Metanoli nuk u detektua në asnjë nga mostrat e birrës të marrë në analizë. Përqindjet e alkoolëve të lartë (C3-C5) ishin në nivel më të lartë për birrat që prodhohen në vendin tonë. Këto alkoolë ndikojnë në buketin e këtyre birrërave. Ka një shpërndarje të njëjtë për të gjitha birrat për sa i takon alkoolëve me katër dhe pesë atome karbon. Kjo është e pritshme për shkak të të njëjtës mënyrë të prodhimit të birrës. Nivelet dhe shpërndarja e alkoolëve duhet të jetë e lidhur me cilësinë e lëndëve të para, proceset e staxhionimit dhe filtrimit të birrave në fabrikë apo dhe proceset e ruajtjes të birrave në vendet e tregimit të tyre. Profili i alkoolëve ishte: Etanol > Propanol > Alkool n-amilik > Butanol-1 > Butanol-2 > izobutanol. Ky profil ishte i ngjashëm me raportime në studime të tjera (3; 6; 7). Nivelet më të larta të polifenoleve ishin për mostrat e birrës të prodhuar në vendin tonë. Këto vera sugjerojmë të jenë dhe më të përdorshme nga ana e popullatës për shkak të niveleve të larta polifenoleve që ato kanë.

Referenca

1. Estruch R., Lamuela-Raventos R.M. Alcohol, wine and cardiovascular disease, two sides of the same coin. *Intern. Emerg. Med.* 2010;5:277–279.
2. Vinson J.A., Mandarano M., Hirst M., Trevithick J.R., Bose P. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: beers and the effect of two types of beer on an animal model of atherosclerosis. *J. Agric. Food Chem.* 2003;51:5528–5533.
3. 22. Gorinstein S., Caspi A., Libman I., Leontowicz H., Leontowicz M., Tashma Z., Katrich E., Jastrzebski Z., Trakhtenberg S. Bioactivity of beer and its influence on human metabolism. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2007;58:94–107.
4. Covas M.I. The Mediterranean Diet and the Contribution and Role of Alcohol. In: Preedy V.R., Watson R.R., editors. *Comprehensive Handbook of Alcohol Related Pathology*. Vol. 1. Elsevier Academic Press; San Diego, CA, USA: 2004. pp. 135–146. Chapter 12.
5. 46. Estruch R., Sacanella E., Mota F., Chiva-Blanch G., Antunez E., Casals E., Deulofeu R., Rotilio D., Andres-Lacueva C., Lamuela-Raventos R.M., et al. Moderate consumption of red wine, but not gin, decreases erythrocyte superoxide dismutase activity: A randomised cross-over trial. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis.* 2011;21:46–53.
6. Brien S.E., Ronksley P.E., Turner B.J., Mukamal K.J., Ghali W.A. Effect of alcohol consumption on biological markers associated with risk of coronary heart disease: Systematic Review and meta-analysis of interventional studies. *BMJ.* 2011;342:d636.
7. Ronksley P.E., Brien S.E., Turner B.J., Mukamal K.J., Ghali W.A. Association of alcohol consumption with selected cardiovascular disease outcomes: A systematic review and meta-analysis. *BMJ.* 2011;342:d671.



SHKENCAT SHOQËRORË

SEKSIONI 2

