

**ANALIZA ME GC/FID E ESENCAVE TË DËLLINJËS
TË KUQE (*JUNIPERUS OXYCEDRUS L.*) DHE
DËLLINJËS TË ZEZË (*JUNIPERUS COMMUNIS L.*)
NGA DISA ZONA TË VENDIT TONË**

NURO A., SALIHILA J., MARKU E.

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

e-mail: aurel.nuro@fshn.edu.al

Përmbledhje

Në këtë punim janë paraqitur të dhënat kimike për vajin esencial të frutave të dëllinjës të kuqe (*Juniperus oxycedrus L.*) dhe dëllinjës të zezë (*Juniperus communis L.*). Mostrat janë zgjedhur në dy zona kryesore të vendit tonë të njohura për shumëllojshmërinë dhe grumbullimin e bimëve mjekësore, veri-lindje dhe jug-lindje, në Nëntor 2014. Frutat e dëllinjës njihen për përdorimet e tyre në farmaceutikë, në industrinë e pijeve, etj. Dëllinja është e përhapur në të gjithë zonat e Shqipërisë sidomos në zonat me lartësi mbi 1600 m. Frutat e dëllinjës së kuqe dhe së zezë janë tharë në hije që të ruajnë karakteristikat e tyre kimike. Esencat e frutave të tyre janë izoluar duke përdorur hidrodistilimin në aparatën Clevenger të rekomanduar nga Farmakopeia Europiane për 16 orë. Vajrat esenciale u ekstraktuan në toluen si solvent organik dhe u injektuan në aparatën Varian 450 GC të pajisur me injektor PTV, Kollonë kapilare dhe dedektor FID. Kollona kapilare VF-1ms (30m x 0.33mm x 0.25um) u përdor për ndarjen e komponentëve kimike të vajrave esenciale. Tek *Juniperus oxycedrus* komponimet që ishin më me shumicë ishin Miricen > alfa-Pinene > Limonene; tek *Juniperus communis* ishin alfa-Pinene > Miricen > Sabinen > Germacene > Kadinenet.

Abstract

This study presents chemical data for essentials oil of juniper red (*Juniperus oxycedrus L.*) and black juniper (*Juniperus communis L.*). The samples were taken in two main areas of our country known for diversity and collection of medicinal plants, the North-East and South-East. The samples were taken in November 2014. Juniper fruits are known for their uses in pharmaceutical, beverage industry, etc. Juniper is widespread in all areas of Albania; especially in areas with altitudes over 1600 m. Fruits of juniper red and black juniper were dried in the shade to maintain their chemical characteristics. The essence of their fruits were isolated using the hydro-distillation for 16 hours using apparatus Clevenger recommended by the European Pharmacopoeia. Essential oils were extracted by using toluene as organic solvent and then were injected into Varian 450 GC equipped with PTV injector, capillary columns and FID detector. VF-1ms capillary column (30 m x 0.33 mm x 0.25 um) was used for the separation of the chemical components of essential oils. In *Juniperus oxycedrus L.* Essential oil compounds that were found on the majority were Miricene > alpha-Pinene > Limonene; main compounds of *Juniperus communis* were alpha-Pinene > Miricene > Sabinene > Germacene > Cadinenes.

Fjalëkyçe: *Juniperus oxycedrus*; *Juniperus communis*; vaj esencial, alfa-Pinene; miricene; GC/FID.

Hyrje

Dëllinja e kuqe (*Juniperus oxycedrus L.*) dhe dëllinja e zezë (*Juniperus communis L.*) janë specie të përhapura në të gjithë travat shqiptare, kryesisht, në zonat malore mbi 1600 m (Adams, 2004; Asllani, 2004). Këto dhe lloje të tjera si *Juniperus nana*, *Juniperus macrocarpa*, etj gjenden në të gjithë rajonin e Mesdheut. *Juniperus oxycedrus* dhe *Juniperus communis* zakonisht gjenden në trajtën e shkurreve 2-3 m të gjatë dhe më rrallë si pemë të vogla (Anonymus, 1998). *Juniperus oxycedrus* ka gjethe të gjera në trajtë gjilpëre (5-20 mm e gjatë dhe 1-2 mm i gjerë) që qëndrojnë të gjelbra gjithë vitin. Lulëzojnë në pranverë ndërsa fruti piqet në vjeshtën e vitit pasardhës (18 muaj). *Juniperus oxycedrus* ka fruta të rrumbullakët, me ngjyrë të kuqe tulle me diametër 7-12 mm. *Juniperus communis* ka gjethe në trajtë gjilpëre (10-20 mm e gjatë dhe 2 mm i gjerë), nga ana e poshtme kanë dy vija të bardha. Lulëzojnë në Prill-Maj ndërsa fruti piqet në Nëntorin e vitit pasardhës. *Juniperus communis* ka frut të përbërë nga 2-6 luspa të ngjitura, të rrumbullakët, me ngjyrë të zezë me diametër 7-12 mm (). Esenca e dëllinjës nxirret nga distilimi i frutave të pjekur të saj, të maceruara paraprakisht nga 16-24 orë.

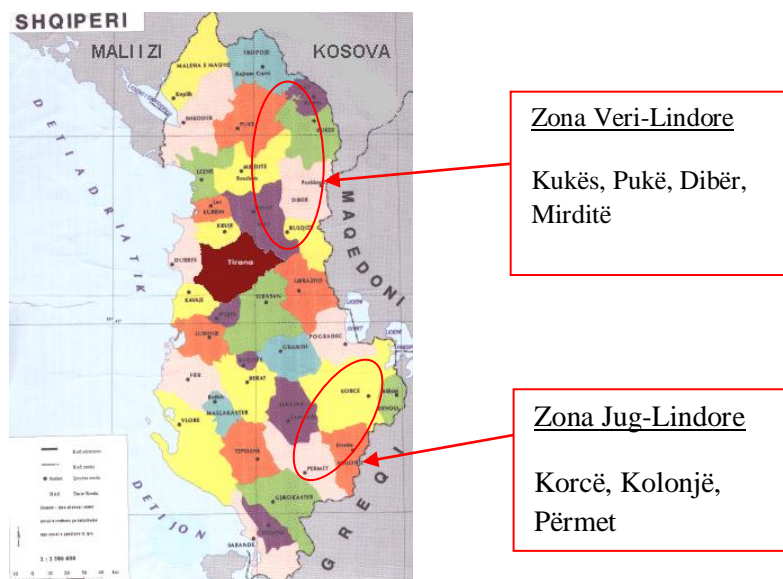
Në esencën e frutave të *Juniperus oxycedrus* dhe *Juniperus communis* gjendet me shumicë alfa-Pinen dhe Miricen. Përdorimi i frutave dhe esencës të dëllinjës të kuqe dhe të zezë gjen përdorim në parfumeri, në industrinë e pijeve, ka veti diuretike (stimulant renal), antiseptike, përdoret tek bronkitet, gripet, në luftimin e dermatiteve, egzemave, ulçerat, abseset dhe plagë të tjera (Adams, 2000; Farjon 2005). Vajrat esenciale që në gjuhën e përditshme quhen esenca janë stjuduar dhe përdorur prej kohësh për qëllime mjeksore si dhe si substanca aromatizuese për kozmetikë. Vajrat esenciale janë përzierje lëndësh të ndryshme kimike, të përfutuara nga bimët aromatike me anë distilimit dhe ekstraktimit. Përbërsit kimikë të këtyre vajrave esenciale burojnë nga hidrokarburet terpenike. Studimi i tyre ka përfshirë një sërë metodash të analizës duke filluar që nga ato klasiket si përgatitja e derivateve dhe deri tek metodat më moderne të analizës instrumentale si metodat kromatografike, kombinimi i tyre me masspektrometrinë, etj.

Materiale dhe metodat

Marrja e mostrave të dëllinjës të kuqe dhe dëllinjës të zezë

Frutat e thata të dëllinjës të kuqe (*Juniperus oxycedrus L.*) dhe dëllinjës të zezë (*Juniperus communis L.*) janë marrë në 4 stacione në zonën Veri-Lindore të vendit tonë (Kukës) KuK1, KuZ1, (Pukë) PuK2, PuZ2, (Dibër) DiK3, DiZ3 dhe Mirditë MiK4, MiZ4. Në rajonin Juglindor të vendit tonë janë përzgjedhur 3

stacione (Korce) KoK5, KoZ5, (Erseke) ErK6, ErZ6 dhe (Përmet) PrK7, PrZ7. Frutat janë mbledhur në muajin Nëntor 2014 dhe ato u thahën në hije për ruajtjen e përbërësve kimikë të tyre.



Figurë 1. Zonat e mostrave të *Juniperus oxycedrus* dhe *Juniperus communis*

Izolimi i vajrave esenciale për *Juniperus oxycedrus* dhe *Juniperus communis*

Frutat e dëllinjës (50 g fruta të thara në hije) ishin subjekt i hidro-distilimit për 16 orë pa ndërprerje me aparaturën e llojit Clevenger (rekomanduar nga Pharmacopoea Europea, 2014) për izolimin e vajit esencial. Vaji esencial u grumbullua në 1 ml toluene si solvent ekstraktimi. Ekstraktit ju largua uji duke shtuar 1 gr sulfat natriumi anhidër (Asllani, 2004). Ai u ruajt në viale të errët në +4°C. Vaji esencial i frutave të dëllinjës i tretur në toluen u përdor në analizën GC/FID.

Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Përdorëm aparatën Varian 450 GC, të pajisur me me injektor PTV dhe dedektor me jonizim në flakë (FID). Ndarja e komponimeve të esencave të dëllinjës të kuqe dhe të zezë u krye në kollonën kapilare VF-1ms (30 m gjatësi x 0.33 mm diametër të brëndshëm x 0.25 µm film), e përshtatshme për ndarjen e tyre. Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. Mënyra e injektimit u zgjodh *split* (1:100). Si gaz mbartës dhe gaz ndihmës u përdor azoti me prurje totale respektivisht 1ml/min dhe 24ml/min. Temperatura fillestare e furrës u mbajt 50°C për 2min pastaj u rrit në 150°C me 6°C/min. Pas kësaj në 280°C me 8°C/min dhe së fundi në 300°C me 10°C/min.

Në 300°C u mbajt për 2 minuta. U injektua për çdo mostër një vëllim prej 2µl. Për vlerësimin cilësor dhe sasior u përdor një përzierje e n-oktanit (C8) deri tek eikosanet (C20) për të llogaritur indeksin e Kovats-it të cilat së bashku me të dhënat e literaturës u përdorën për identifikimin e komponimeve kryesore (Adams, 1995; David *et al*, 2010; Konig *et al*, 1999). Të dhënat sasimore të komponimeve të analizuar janë dhënë në % kundrejt totalit.

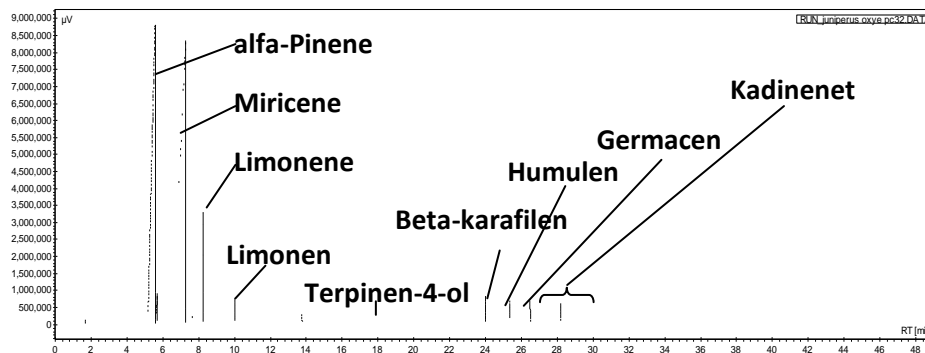


Figura 1. Kromatogramë e marrë me GC/FID për *Juniperus Oxycedrus L.* për mostrën e marrë në Kukës (KuK1)

Rezultate dhe diskutimet

Analiza e *Juniperus Oxycedrus L.* dhe *Juniperus Communis L.* u realizua për shtatë mostra të zgjedhura në Veri-Lindje dhe Jug-Lindje të vendit. Këto zona janë të njohura për rritjen e dëllinjës të kuqe dhe të zezë dhe të shumë llojeve të tjera të bimëve mjekësore. Izolimi vajrave esenciale të frutave të dëllinjës të kuqe dhe të zezë u realizua nga hidro-distilimi në aparatën Clevenger. Analiza e esencave u realizua me teknikën GC/FID. Në Figurën 2 jepen të dhënat e komponimeve në përqindje për *Juniperus Oxycedrus L.* Duket qatë që komponimet që u gjetën më me shumicë ishin Miriceni, alfa-Pinen, Limonen, beta-Karafilèn.

Komponimi kryesor për të gjitha esencat e dëllinjës të kuqe ishte Miriceni përqindjet e të cilit u gjetën nga 37.4% tek esenca e Korçës deri në 44.3% në esencën e Mirditës. Esencat e marra në veri-lindje kanë nivele më të larta të Miricenit dhe Kadinenenve ndërsa në ato të jug-lindjes vihet re niveli më i lartë i alfa-Pinene, Limonene dhe beta-Karafilèn. Këto karakteristika janë të lidhura përgjithësisht me kushtet gjeografike të stacioneve të studjuara. Lartësia, gjeologjia e tokës, hidrogeologjia, rreshjet dhe rrezatimi diellor ndikojnë dukshëm si në llojet e dëllinjës ashtu edhe në proceset e tjera si rritja e kokrrës, pjekja e saj, përbërësit kimikë, etj (Farjon, 2005). Në Figurën 3 jepet shpërndarja e komponentëve të analizuar në secilën nga bimët e *Juniperus Oxycedrus L.* Ka

një shpërndarje të njëjtë të komponimeve kimike për të gjitha esencat e analizuara. Vihen re diferenca kryesisht në komponimet që gjenden në sasi të vogël.

U vu re prania në nivele më të larta për Limonen, beta-Karafilin, Humulen dhe Germacen në mostrat e Jug-Lindjes, ndërsa për mostrat e Veri-Lindjes nivelet më të larta ishin për Kadinene, Terpinolen, Terpinen-4-ol. Kjo është e lidhur sërisht me pozicionet gjeografike dhe përbërjen e tokave ku ato rriten. Në Figurën 4 jepet profili i komponimeve për mostrat e dëllinjës të kuqe nga vendi ynë. Ai është i ndërtuar nga Miricen (39%), alfa-Pinene (29%), Limonene (6.5%), Germacen (3.2%), beta-Karafilin (2.3%), gama-Terpinen (2.1%), beta-Pinen (2.2%), Humulen (1.8%), Terpinen-4-ol (1.7%), Kadinene (1.6%), Terpinolen (1.2%). Komponimet e tjerë ishin në nivele më të ulta se 1%.

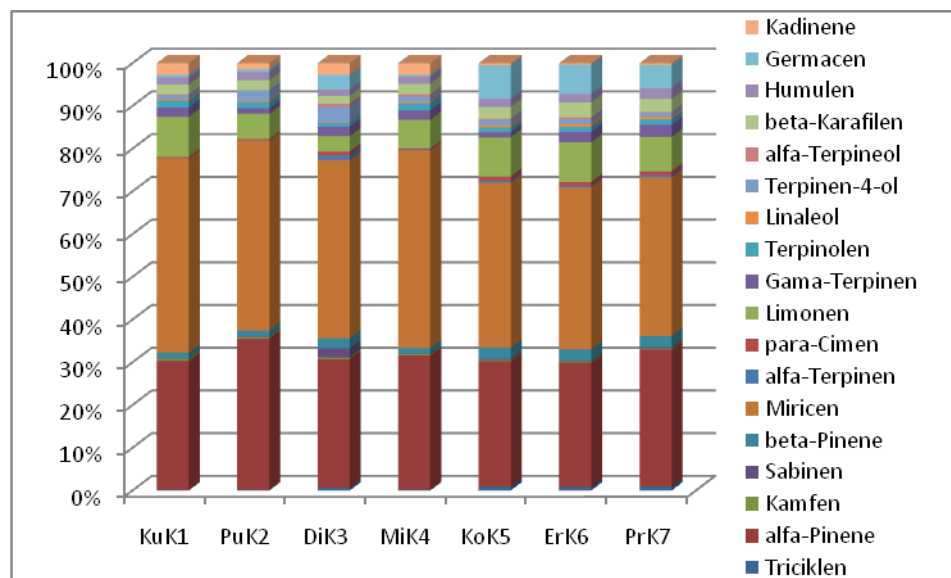


Figura 2. Kontributi i komponentëve në përqindje për Juniperus Oxycedrus L.

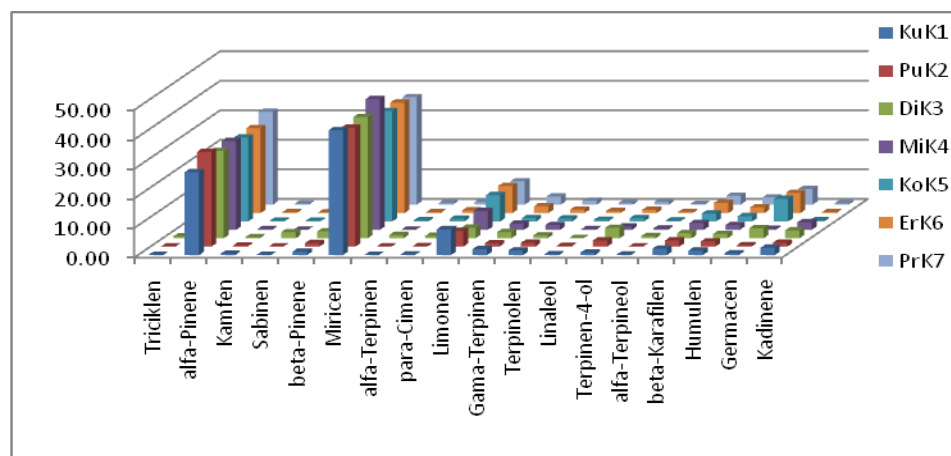


Figura 3. Shpërndarja e komponentëve në secilën nga bimët e Juniperus Oxycycedrus

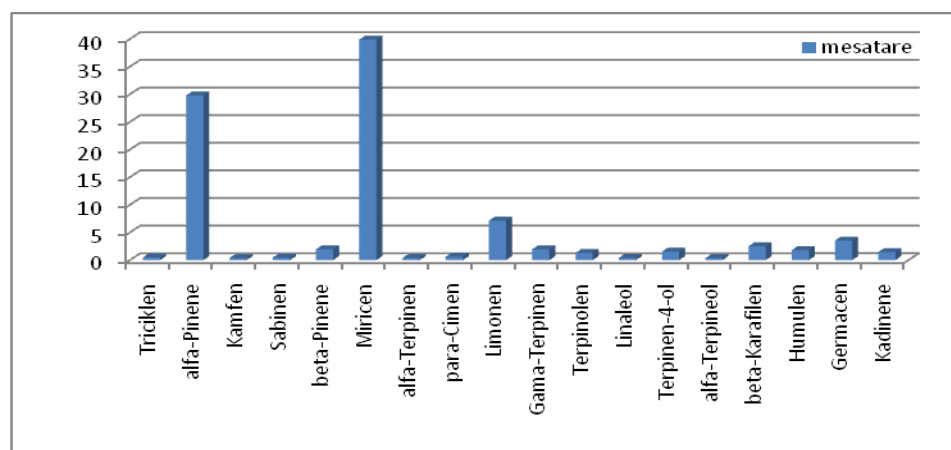


Figura 4. Profili i komponentëve të analizuar në bimët e Juniperus Oxycycedrus L.

Në Figurën 5 jepen të dhënat e komponimeve në përqindje për *Juniperus communis* L. Komponimet që u gjetën më me shumicë ishin alfa-Pinen, Miriceni, Limonen, Germacen, sabinen, Linaleol, beta-Karafilin. Komponimi kryesor për të gjitha esencat e dëllinjës të kuqe ishte alfa-Pineni përqindja e të cilit u gjet nga 34.1% tek esenca e Pukë deri në 37.5% në esencën e Ersekës. Esencat e marra në Jug-Lindje kanë nivele më të larta të alfa-Pinenit, Miricent dhe Limonenit. Në esencat e Jug-Lindjes vihet re niveli më i lartë i Sabinen, Germacen dhe Terpinen-4-ol. Ka një shpërndarje të njëjtë të komponimeve (Figura 6) kimike për të gjitha esencat e analizuar të dëllinjës të zezë. Vihen re diferenca kryesisht në komponimet që gjenden në sasi të vogël. Në Figurën 7

jepet profili i komponimeve për mostrat e dëllinjës të zezë të vendit tonë. Ai është i ndërtuar nga alfa-Pinene (35.6%), Miricen (26.9%), Limonene (3.5%), Germacen (1.8%), Sabinen (1.7%), beta-Pinen (1.7%), beta-Karafilen (1.6%), Kadinene (1.4%), gama-Terpinen (1.1%), Humulen (1.1%), Terpinen-4-ol (1.1%).

Komponimet e tjerë ishin në nivele më të ulta se 1%. Përqindjet dhe shpërndarja e komponimeve që u gjetën tek *Juniperis communis* L. Janë të lidhura me pozicionet gjeografike dhe përbërjen e tokave ku ato rriten. Rezultatet e gjetura janë të krahasueshme me nivelet e raportuara nga studime të ndryshme të rajonit të Ballkanit dhe Mesdheut (Derwich & Chabir, 2011, Sezik *et al*, 2005; Pepeljenjak *et al*, 2005).

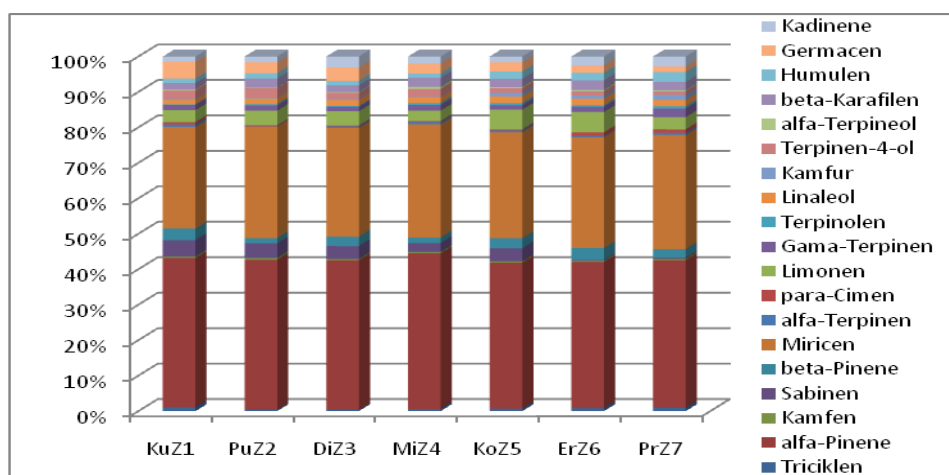


Figura 5. Kontributi i komponentëve në përqindje për *Juniperus communis* L.

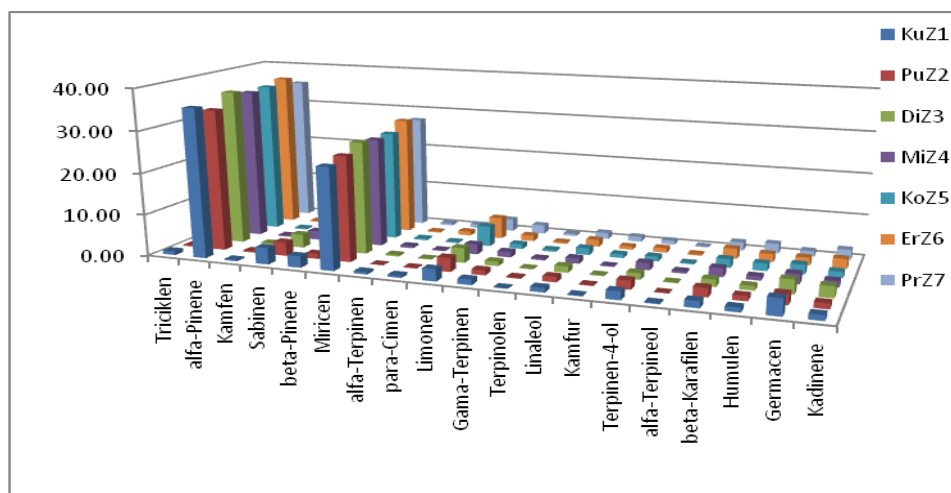


Figura 6. Shpërndarja e komponentëve për *Juniperus communis L.*

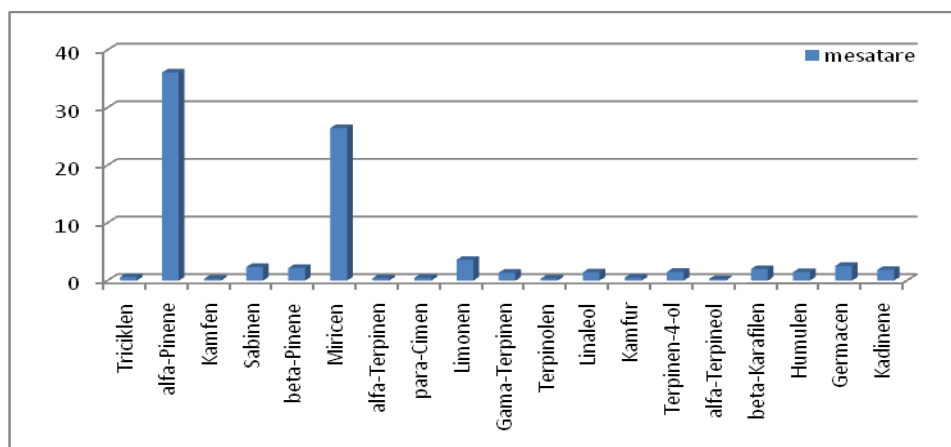


Figura 7. Profili i komponentëve të analizuar për *Juniperus communis L.*

Konkluzione

Analiza e *Juniperus Oxycedrus L.* dhe *Juniperus Communis L.* u realizua për mostra të zgjedhura në veri-lindje dhe jug-lindje të vendit, zona të njohura për rritjen e bimëve mjekësore. Izolimi vajrave esenciale të frutave të dëllinjës së kuqe dhe së zezë u realizua nga hidro-distilimi në aparatën Clevengar. Analiza e esencave u realizua me teknikën GC/FID. Komponimi kryesor për të gjitha esencat e dëllinjës të kuqe ishte Miriceni. Esencat e marra në Veri-Lindje kanë nivele më të larta të Miriceni dhe Kadineneve ndërsa në ato të Jug-Lindjes vihet re niveli më i lartë i alfa-Pinene, Limonene dhe beta-Karafilen. Profili i komponimeve për mostrat e dëllinjës të kuqe të vendit tonë ishte i ndërtuar nga

Miricen > alfa-Pinene > Limonene > Germacen > beta-Karafilen > gama-Terpinen > beta-Pinen > Humulen > Kadinene (1.6%). Komponimi kryesor për të gjitha esencat e dëllinjës të zezë ishte Alfa-Pineni. Esencat e marra në jug-lindje kanë nivele më të larta të alfa-Pinenit, Miricenit dhe Limonenit.

Në esencat e jug-lindjes vihet re niveli më i lartë i Sabinenit, Germacenit dhe Terpilen-4-ol. Ka një shpërndarje të njëjtë të komponimeve kimike për të gjitha esencat e analizuara të dëllinjës të zezë. Profili i komponimeve për mostrat e dëllinjës të zezë të vendit tonë ishte i ndërtuar nga alfa-Pinene > Miricen > Limonene > Germacen > Sabinen > beta-Pinen > beta-Karafilen > Kadinene. Përçindjet e komponimeve të gjetura dhe shpërndarja e komponimeve që u gjetën tek *Juniperis oxycedrus* dhe *Juniperis communis* janë të lidhura me pozitën gjeografike dhe përbërjen e tokave ku ato rriten. Përbërja kimike si për dëllinjën e kuqe dhe të zezë ishte e njëjtë me atë të raportuar në punime nga rajoni i Ballkanit dhe Mesdheut. Punimi do të ishte më i plotë nëse do të ishte disa vjeçar.

Literatura

Adams R. P. (1995): Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy, Allured Publishing Corporation, Carol Stream: Illinois, USA

Adams, R. P. (2004): Junipers of the World. Trafford. ISBN 1-4120-4250-X

Adams, R. P. (2000): Systematics of *Juniperus* section *Juniperus* based on leaf essential oils and RAPD DNA fingerprinting. *Biochem. Syst. Ecol.* 28: 515-528; *European Pharmacopoeia*, 8th Edition, 2014

David F., Scanlan F., Sandra P., Szelewski M. (2010): Analysis of essential oil compounds using retention time locked methods and retention time databases, Application, Agilent Technologies, 5988-6530EN

Derwich E., Chabir R. (2011): Identification of the volatile constituents of the essential oil *Juniperus Oxycedrus* (Cupressaceae) from the North Centre Region of Morocco, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, Vol. 4, Suppl 1, 2011 ISSN - 0974-2441; Farjon, A. (2005): Monograph of Cupressaceae and Sciadopitys. Royal Botanic Gardens, Kew. ISBN 1-84246-068-4

Konig W.A., Bulow N., Saritas Y. (1999): Identification of sesquiterpene hydrocarbons by gas phase analytical methods, *Flavour Fragr. J.*, 14, 367-378; Pepeljenjak S., Kosalec I., Kaloera Z., Blaevi N. (2005): Antimicrobial activity of juniper berry essential oil (*Juniperus communis* L., Cupressaceae) *Acta Pharm.* Vol 55; 417-422

Sezik E, Kocakulak E, Baser K, Ozek T. (2005): Composition of the essential oils of *Juniperus oxycedrus* Subsp. *macrocarpa* from Turkey. *Chemistry of Natural Compounds.* 41(3): 352-354.

Uran Asllani (2004): Bimët mjekësore të vendit tonë. Monografi, Tiranë; 81-95