



Viti i VII-të i Botimit, Nr.2,
Dhjetor 2016

KARAKTERIZIMI KIMIK ME GC/FID I VAJIT ESENCIAL PËR TIMUS VULGARIS. RAST STUDIMI: POPULLATA NGA VERIU I SHQIPËRISË

Aurel Nuro*, Dorina Shëngjergji, Aida Dama**, Aurora Napuce**, Xhejni Borshi**,
Jonida Salihila***

***Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës**

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

Adresë kontakti: nuroaurel@yahoo.co.uk

Përmbledhje

Objektivat: Në këtë studim janë sjellë të dhëna nga analiza kimike e vajit esencial të bimës së llojit *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë. *Thymus Vulgaris* është një bimë e familjes Lamiaceae në formën e një shkurreje të bukur me degëzime të shumta, që përdoret shpesh për zbukurime, përveç përdorimeve të saj për qëllime mjekësore. Nuk është bimë e florës sonë spontane, por kultivohet dhe rritet thuajse në të gjithë Mesdheun, përfshirë dhe vendin tonë. Zonat ku kultivohet *Thymus Vulgaris* janë ato të Veriut të Shqipërisë dhe Shqipërisë së Mesme (1; 2; 3).

Metoda: Bimët e *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë janë marrë në Korrik 2015. Bimët e thara në ajër, janë prerë në pjesë të vogla (1-2 cm). Ato ishin subjekt i hidrodistilimit për 12 orë në aparatin Clevenger, të rekomanduar nga Farmakopeia Europiane, për të përfutur vajin esencial të *Thymus Vulgaris*. Përbërja kimike e vajit esencial u analizua duke përdorur teknikën GC/FID. Vajrat esencialë të secilës mostër *Thymus Vulgaris* u injektuan në aparatën Varian 450 GC. Kolona kapilare VF-1ms (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) u përdor për ndarjen e komponentëve kimik të vajit esencial (4; 5).

Konkluzionet: Cimeni, terpineni, timoli dhe karvakroli u identifikuan si komponimet kryesore për të gjitha mostrat e vajit esencial të mostarve të *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë (6; 7; 8).

Fjalë çelës: *Thymus Vulgaris*, vaj esencial, cimen, terpinen, timol, GC/FID.

*CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THYMUS VULGARIS ESSENTIAL OIL USING GC/FID TECHNIQUE. CASE STUDY: POPULATES FROM NORTH ALBANIA***Abstract**

Objective: In this study was present data about chemical analysis of essential oil for *Thymus Vulgaris* plant populations from the North of Albania. *Thymus Vulgaris* is a plant of Lamiaceae family in the form of a beautiful shrub with numerous branches used often as decorative plant besides it uses for medical purposes. It is not plant of our spontaneous flora but cultivated and grown almost throughout the Mediterranean including our country. *Thymus Vulgaris* cultivated areas are the North of Albania and Middle Albania (1; 2; 3).

Method: *Thymus Vulgaris* plants from Northern Albania were taken in July 2015. The air dried plant samples were cut in small pieces (1-2 cm) and after that were subjected to European Pharmacopoeia apparatus (Clevenger type) for 12 hours to obtain *Thymus Vulgaris* essential oil. The chemical composition of the essential oils was analyzed using GC/FID technique. The oil of each *Thymus Vulgaris* sample was injected in a Varian 450 GC. VF-1ms capillary column (30 m x 0.33 mm x 0.25 μ m) were used for separation of compounds (4, 5).

Conclusion: Cimene, Terpinene, Thymol and Carvacrol were identified as main constituents and all analyzed essential oils of *Thymus Vulgaris* samples from North Albania (6; 7; 8).

Key words: *Thymus Vulgaris*, *Esencial oil*, *Cimene*, *Terpinene*, *Thymol*, *GC/FID*.

Hyrje

Thymus vulgaris (trumza) është një specie e familjes Lamiaceae. Ajo është një shkurre e bukur me degëzime të shumta dhe përdoret shpesh si bimë zbukuruese e oborreve. Rritet të 15-45 cm në lartësi dhe 40 cm në gjerësi. Ka kërcej të drejtë e të fortë. Gjethet e timusit janë në formë vezake me majë, në ngjyrë hiri të gjelbër. Ajo rritet në mënyrë natyrore në Evropën Jugore, në Mesdheun Perëndimor dhe në Italinë e Jugut. Ajo nuk është pjesë e florës sonë spontane. Nga viti 1973 ajo kultivohet kryesisht në veriun e vendit tonë për qëllime mjekësore. Bima e trumzës përdoret në mjekësinë popullore, si erëz në kulinari dhe në ushqimet e konservuara (si konservues natyror) (1; 2; 3).

Për të nxjerrë esencën e Timus Vulgaris përdoret e gjithë bima kur është në lulëzim të plotë. Esenca e trumzës është me ngjyrë të verdhë deri në të kuqërremtë, me aromë të mprehtë dhe me shije shumë djegëse. Përbërësit kryesorë të Timus Vulgarisa janë gjetur të jenë: p-cimen, gama-terpinen, timol, karvakrol. Esenca e timusit ka veprim të fortë antiseptik dhe antibakterial. Ajo stimulon qarkullimin e gjakut, ndihmon në uljen e dhimbjeve reumatizmale dhe në pastrimin e rrugëve të frymëmarrjes nga sekrecionet. Këshillohet për plagët e vjetra, ulcerat, etj. Në shumë studime është parë që ka një veprim shumë të mirë antitumoral. Efektet mjekësore të Thymus Vulgaris i dedikohen kryesisht veprimit të timolit dhe karvakrolit, komponimet kryesore që gjenden tek kjo bimë (2; 3; 4).

Vajrat esenciale janë përzierje shumë komplekse komponimesh organike të klasave të ndryshme. Përbërësit e vajrave esenciale 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 esenciale të përftohen nga bimët ku ndodhen, kryesisht nëpërmjet procesit të distilimit me avull uji. Sot përdoren edhe metoda

të tjera për nxjerrjen e vajrave esencialë, si presimi dhe metoda e nxjerrjes me gaze superfluidë (dioksid karboni të lëngët). Ekstraktimi me gaze superfluidë është një metodë e kushtueshme, por siguron cilësinë maksimale të vajit esencial, sepse ky proces zhvillohet në temperatura të ulëta. Ekstraktimi me superfluidë përdoret vetëm në rastin e esencave shumë të shtrenjta dhe që gjenden me sasi të vogël në bimët përkatëse. Distilimi me avull uji njihet si metoda më e përdorur për nxjerrjen e vajrave esencialë, por komponimet polare dhe relativisht hidrofile të esencave nuk përftohen plotësisht nga bima. 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 i sasive në përqindje të përbërësve të secilës esencë, realizohet me anën e analizave gazkromatografike dhe spektrometrisë të masës.

Metodologjia

Marrja e mostrave të *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë

Mostrat e *Thymus Vulgaris* janë marrë nga popullsia e Veriut të Shqipërisë. Bimët e *Thymus Vulgaris* u mbledhën në korrik, 2015. Stacionet e zgjedhura në këtë studim ishin: Kukës, Malësi e Madhe, Tropojë, Shkodër dhe Lezhë. Në secilin stacion janë zgjedhur pjesët ajrore të bimës së lulëzuar të *Timus Vulgaris*. Bimët e secilit stacion u thanë në hije që të mos humbnin karakteristikat morfologjike. Materiali bimor pas tharjes u copëtua në pjesë të vogla për analizën e mëtejshme.

Mjete dhe reaktivë

n-Hekzani dhe tolueni të pastërtisë së lartë për përdorime gazkromatografike u siguruan nga Merck (Darmstadt, Germany). Përzierja e n-alkaneve nga n-oktani (C8) deri në eikosanet (C20) u përdor për llogaritjen e indekseve të Kovats (KI). Thata dhe materiale bimore terreni *Thymus Vulgaris* është marrë nga Instituti për Kërkime në Medicinale Bimore “Dr. Josif Pancic” (Beograd, Serbi).

Izolimi i vajrave esencialë për *Thymus Vulgaris*

Materiali bimor i *Thymus Vulgaris* (100 g bimë e *Thymus Vulgaris*) ishin subjekt i hidro-distilimit për 12 orë pa ndërprerje me aparaturën e llojit Klevenger (rekomanduar nga Pharmacophea Europea, 2014) për izolimin e vajit esencial. Vaji esencial u grumbullua në 2 ml Toluensi solvent ekstraktimi. Ekstraktit iu largua uji duke shtuar 1 gr sulfat natriumi anhidër. Ai u ruajt në viale të errët në +4°C. Vaji esencial i *Thymus Vulgaris* u hollua (1/10) në toluen (v/v), që ishte dhe subjekt i analizës GC/FID (8; 9).

Aparatura dhe analiza gaz kromatografike

Analiza gaz kromatografike e vajit esencial të *Thymus Vulgaris* u realizua në aparatën Varian 450 GC, të pajisur me injektor PTV dhe dedektor me jonizim në flakë (FID). Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendos respektivisht në 280°C dhe 300°C. Vaji esencial i *Thymus Vulgaris* i holluar në toluen u injektua 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 m x 0,33 mm x 0,25 µm) u përdor për të izoluar komponimet e 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 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 pikëve (6; 7; 8). Kromatograma e vajit esencial të *Thymus Vulgaris* për mostrën Malësi e Madhe është paraqitur në Figurën 2.

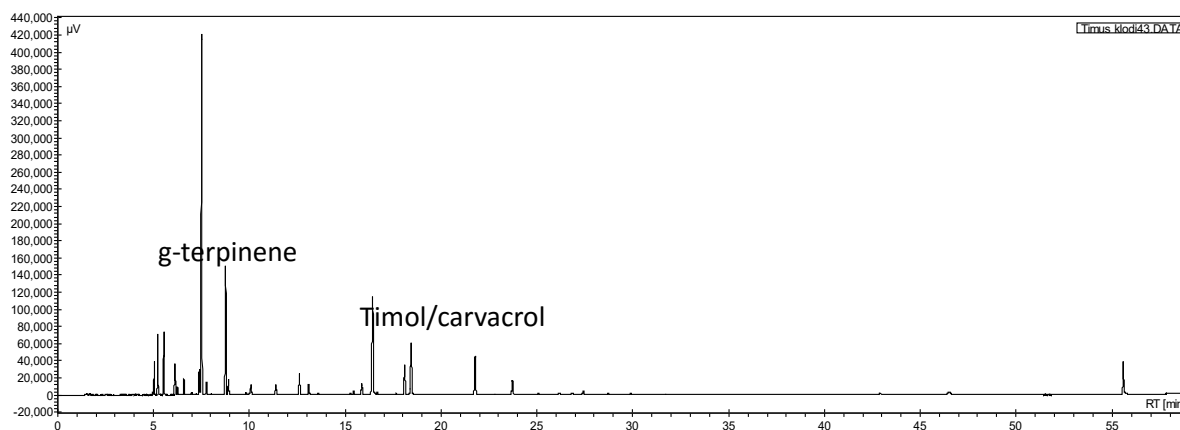


Figura 2. Kromatogramë e marrë me GC/FID për vajin esencial të *Thymus Vulgaris*, Malësi e Madhe, korrik 2015

Rezultatet

Vaji esencial i mostrave të *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë janë analizuar duke përdorur teknikën me GC/FID. Mesataret e rezultateve për mostra nga të njëjtat zona, u prezantuan në këtë studim. Të dhënat paraqesin 27 komponimet kryesore që janë gjetur për të gjithë vajrat esenciale të *Thymus Vulgaris* të studiuar nga metoda kromatografike e përdorur. Të dhënat janë në përqindje kundrejt totalit të pikëve, përveç pikut të toluenit që u përdor si tretës. Piket me sipërfaqe më të ulët se 0,01% nuk ishin të pranishëm në këtë studim. Tabela 1 dhe Figura 3 tregojnë përqindjet e komponimeve të detektuara nga analiza e mostrave të vajrave esenciale të *Thymus Vulgaris* nga Shqipëria, për vitin 2015. Për të gjitha mostrat komponenti kryesor u pa të ishte Karvakroli me përqindje nga 18.6% (Malësi e Madhe) në 35.4% (Kukës). Timoli ishte komponimi i dytë nga 13.1% (Malësi e Madhe) në 25.2 (Kukës). Para-Cimeni, Terpineni, Miriceni, Borneoli dhe beta-Karafileni u gjetën për të gjitha mostrat në nivele nga 1-22%. Komponimet e tjera u gjetën të kenë mesatare më të ulët se 1%. Shpërndarja e komponentëve të analizuar për mostrat *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë është paraqitur në Figurën 4. Kishte shpërndarje të njëjtë për të gjitha mostrat. Kjo për shkak të së njëjtës specie *Thymus Vulgaris* të analizuar nga e njëjta zonë e Shqipërisë.

Tabela 1. Përqindjet e komponimeve të dedektuar për vajin esencial të *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë, korrik 2015

Komponimi/Stacioni	Kukës	Malësi e Madhe	Tropojë	Shkodër	Lezhë
α -thuyenne	0.7	1.8	1.1	0.34	0.721
α -pinene	0.62	3.4	1.8	2.112	1.33
camphene	0.3	0.3	0.9	0.73	1.12
sabinene	0.1	0.1	0.5	0.34	0.53
β -pinene	0.1	0.1	0.9	0.88	1.13
myrcene	1.6	1.65	2.1	1.63	2.38
α -felandrene	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
α -terpinene	1.1	1.98	0.9	1.23	0.647
ρ -cimene	7.8	29.3	18.2	22.34	13.75
limonene	0.7	1.42	0.4	0.23	0.27
γ -terpinene	4.6	11.35	9.3	11.33	10.29
terpinolene	0.1	0.2	0.4	0.12	0.07
linaloole	1.4	2.6	2.3	1.69	3
borneol	2.7	1.03	2.2	2.31	2.7
terpinene 4-ol	1.2	0.2	1.1	0.64	1.2
α -terpineole	0.3	0.1	0.2	0.1	0.17
acetate bornil	1.45	0.2	0.77	0.545	0.46
methyl-timol	0.3	0.1	0.22	0.1	0.21
methyl-eugenol	0.1	0.1	0.27	0.26	0.1
geraniol	0.5	0.2	0.43	0.32	0.15
camphre	1.2	0.2	0.24	0.26	0.2-1
timol	25.2	13.1	19.22	16.2	22.5
carvacrol	35.4	18.6	27.12	33.2	32.3
acetate carvacril	0.3	0.1	0.3	0.1	0.11
β -caryophyllene	2.9	1.7	1.34	1.32	1.932
a-humulene	1.1	0.1	0.43	0.35	0.63
γ -cadinene	0.66	0.2	0.23	0.1233	0.69

Diskutime

Pozicioni gjeografik (veçanërisht lartësia), gjeologjia e tokave, periudha e marrjes së mostrave, cikli i bimëve, janë gjithashtu faktorë të rëndësishëm për dallimet që gjenden midis mostrave të analizuarra të *Thymus Vulgaris*. Profili i komponentëve të analizuarra për mostrat *Thymus Vulgaris* nga Shqipëria e Veriut është paraqitur në Figurën 5. Profili i tyre ishte: Karvakrol>Timol>p-Cimen>gama-Terpinen>Borneol>beta-Karafilen>Miricen. Profili dhe nivelet e komponimeve për mostrat e *Thymus Vulgaris* nga zona Veriu i Shqipërisë ishin të njëjta me studime të tjera të raportuara nga zona Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik (3; 4; 5; 6; 7).

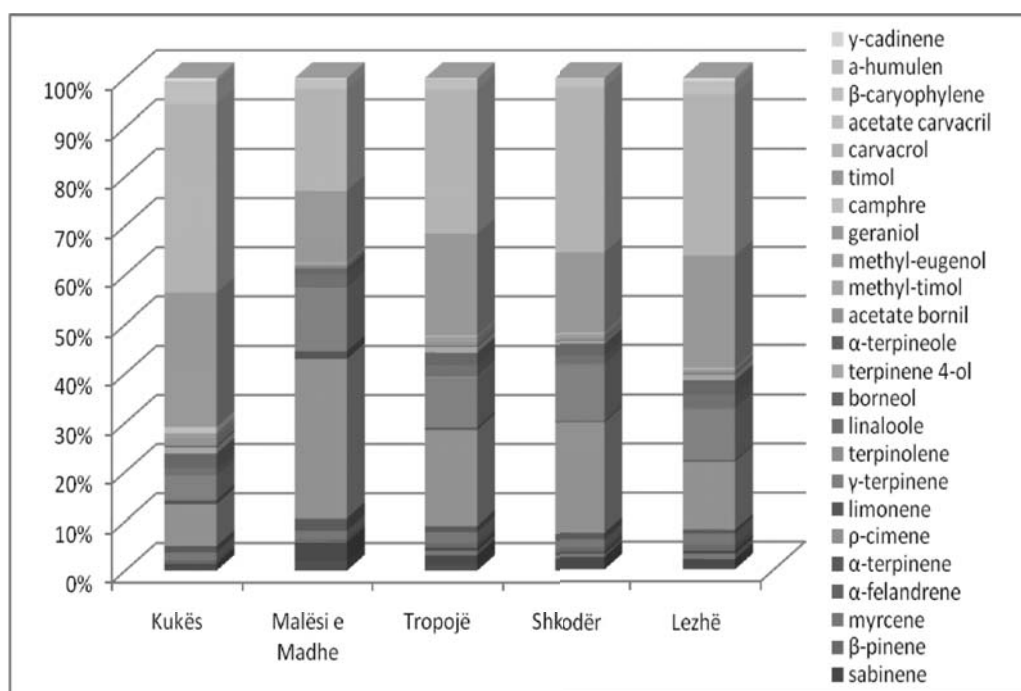


Figura 3. Përqindjet e komponimeve për vajin esencial të *Thymus Vulgaris*

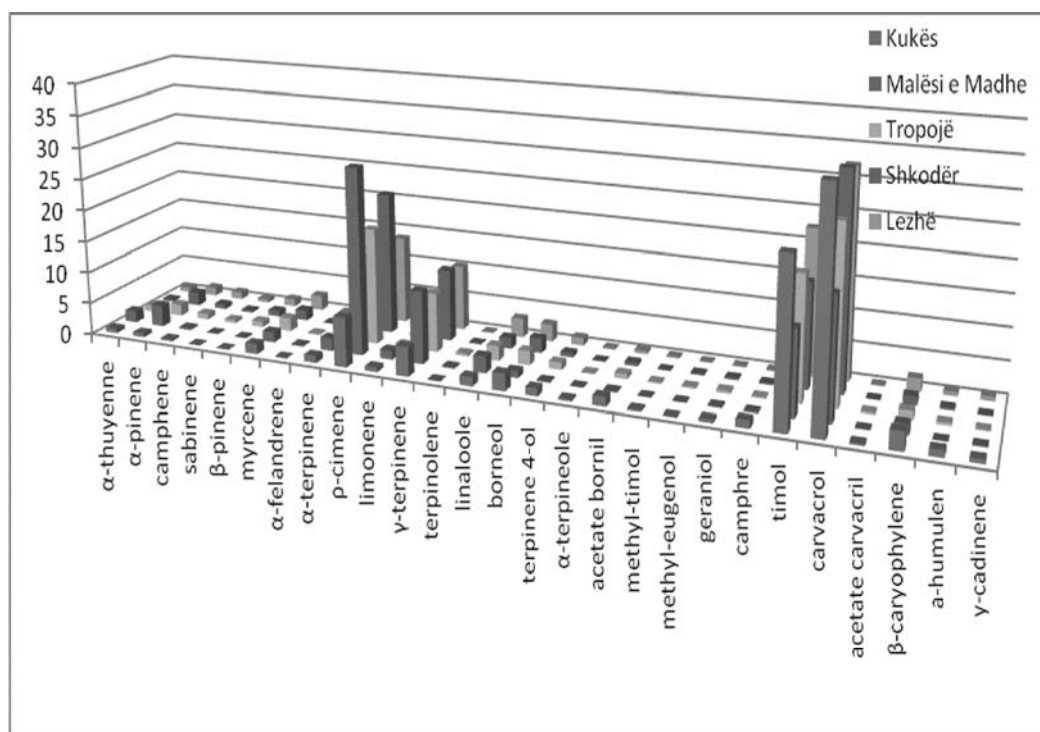


Figura 4. Shpërndarja e komponimeve për vajin esencial të *Thymus Vulgaris*

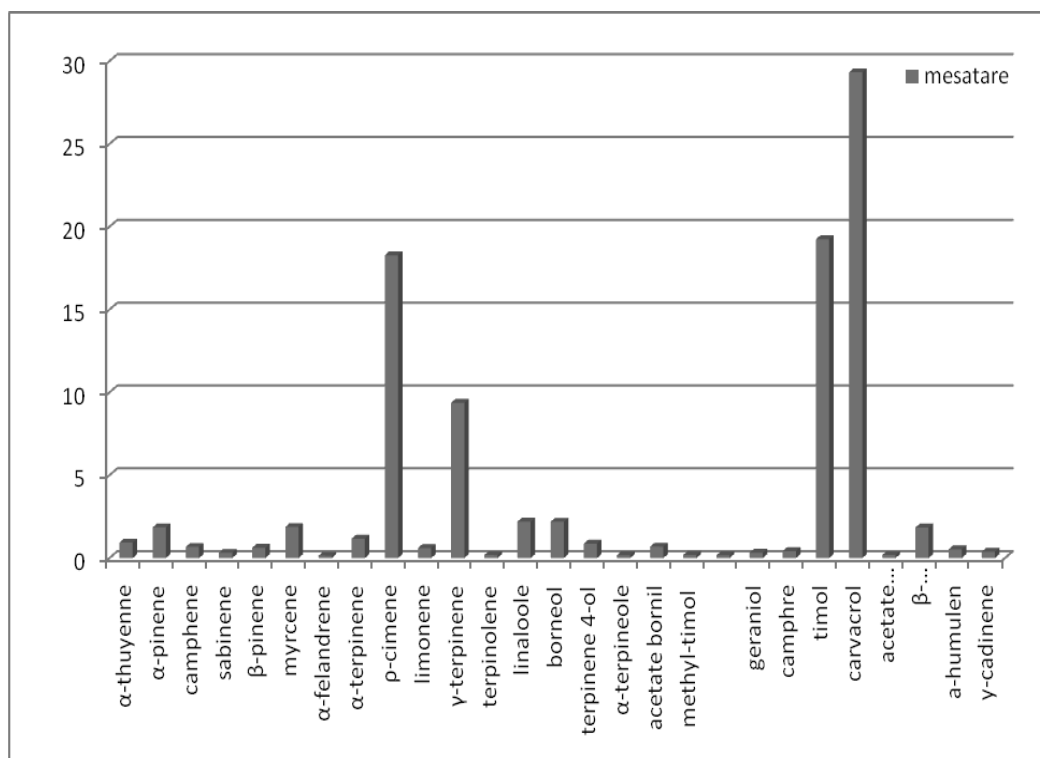


Figura 5. Profili i komponimeve të dedektuar për vajin esencial të *Thymus Vulgaris*

Konkluzione

Përbërja kimike e vajit esencial të mostrave të *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë janë analizuar duke përdorur teknikën me GC/FID. Të dhënat paraqesin 27 komponimet kryesore që janë gjetur për të gjithë vajra esenciale të *Thymus Vulgaris* të studiuar. Të dhënat janë në përqindje kundrejt totalit të pikëve përveç pikut të toluenit që u përdor si tretës. Pikët me sipërfaqe më të ulët se 0,01% nuk u interpretuan në këtë studim. Për të gjitha mostrat, komponenti kryesor u pa të ishte karvakroli me përqindje 18.6 – 35.5%. Timoli ishte komponimi i dytë, e më pas vijnë para-cimene, terpinene, miricene, borneoli dhe beta-karafilene në nivele nga 1-22%. Komponimet e tjera u gjetën të kenë mesatare më të ulët se 1%. Shpërndarja e komponentëve të analizuar për mostrat *Thymus Vulgaris* nga Veriu i Shqipërisë ishte e njëjtë për të gjitha mostrat. Kjo për shkak të së njëjtës specie *Thymus Vulgaris* të analizuar nga e njëjta zonë e Shqipërisë. Pozicioni gjeografik (veçanërisht lartësia), gjeologjia e tokave, periudha e marrjes së mostrave, cikli i bimëve, janë gjithashtu faktorë të rëndësishëm për dallimet që gjenden midis mostrave të analizuar të *Thymus Vulgaris*. Profili i komponentëve të analizuar për mostrat *Thymus Vulgaris* nga Shqipëria Verilindore ishte: Karvakrol>Timol>p-Cimene>gamma-Terpinene>Borneol>beta-Karafilene > Miricene. Profili dhe nivelet e komponimeve për mostrat e *Thymus Vulgaris* nga zona Veriu i Shqipërisë ishin të njëjta me studime të tjera të raportuara nga zona Mesdheut dhe e Gadishullit Ballkanik (3; 4; 5; 6; 7).

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.
2. David Burnie. "Wild Flowers of the Mediterranean". (1995). ISBN 0-7513-2761-1
3. Tutin T. "Flora Europaea", Volume 2, (1968). ISBN 0-521-06662-XBozin 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.
4. Adams R. P., "Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy", Allured Publishing Corporation, Carol Stream: Illinois, USA. (1995)
5. 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.
6. 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", 5988-6530EN. (2010).
7. Jerkovic I. and Mastelic J., "Phytochemistry", 63, 109, (2003).
8. Konig W. A., Bulow N., Saritas Y., "Identification of sesquiterpene hydrocarbons by gas phase analytical methods", FlavourFragr. J., 14, (1999), 367-378.