



Viti XIV-të i Botimit, Nr. 2,
Dhjetor 2022

PËRDORIMI I TEKNIKËS “HEAD SPACE” NË ANALIZAT E PROFILEVE KIMIKE TË BIMËVE AROMATIKE DHE MJEKËSORE

Aurel Nuro*, Miranda Misini**, Arben Harizi**, Fatmir Faiku**, Kleva Shpati***,
Ardit Shehi***, Aurora Napuçe***, Aida Dama***

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

**Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Prishtinës “Hasan Prishtina”,
Prishtinë, Kosovë

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

Përmbledhje

Objektivat: Ky studim sjell një teknikë të re ekstraktimi dhe analizimi në vendin tonë për profilin kimik të bimëve mjekësore dhe aromatike. Teknika “Head Space” realizon ekstraktimin e komponimeve kimike të këtyre bimëve pa qënë e nevojshme të përdoren tretës (ujë, toluen, heksan, etanol, etj) pasi një fazë e ngurtë realizon adsorbimin e tyre dhe më pas procesi i desorbimit direkt në injektorin e aparatit të gas kromatografit mundëson analizën kualitative dhe kuantitative të tyre. Teknika statike HS/SPME (Head Space Solid Phase Microextraction) u aplikua tek bimët e sherebelës nga zona e Gjilanit, Kosovë. Të dhënat e profileve kimike të kësaj bime do të merren me aparatën GC/FID (gaz kromatograf me dedektor në jonizim në flakë) dhe do të krahasohen me profilin kimik të vajit esencial të kësaj bime të marrë me teknikën e hidrodistilimit me aparatën Clevengar [1; 2; 3].

Metodologjia: Bimët e *Salvia officinalis* të rritura në mënyrë natyrore nga zona e Anamoravës, Gjilan, Kosovë janë marrë në muajin Gusht 2022. Bimët e thara dhe të bluara, ishin subjekt i analizave me teknikat e HS/SPME dhe hidrodistilimit në aparatën e modifikuar Clevengar, të rekomanduar nga Farmakopeia Europiane, për të përftuar vajin esencial të *Salvia officinalis*. Profili kimik për të dy metodat u realizua duke përdorur teknikën GC/FID. Kollona kapilare VF-1ms (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) u përdor për ndarjen dhe izolimin e komponimeve që gjenden tek bima e sherebelës [4; 5].

Rezultate: Në kromatogramat e analizuar nga këto mostra u identifikuan 100-120 komponime për të dy metodat e aplikuara. Në studim u morën 20 komponimet kryesore që përbëjnë mbi 90% të totalit të komponimeve të identifikuar. Disa nga komponimet kryesore të identifikuar për të dy metodat tek mostrat e sherebelës ishin: *alpha*-Thujone, *beta*-Thujone, Camphor, Cineole dhe Camphene. Rezultatet e marra u krahasuan për të vërejtur ngjashmëritë dhe diferencat që kanë këto metoda midis tyre.

Konkluzione: *α*-Tujon and *β*-tujon u identifikuan si përbërësit kryesorë tek të gjithë vajrat esenciale të mostrave të *Salvia officinalis* nga zona e Leskovikut. Vihet re një diferencë e përqindjes së komponimeve kryesore për bimët e kësaj zone krahasuar me atë të zonave të tjera të vendit tonë. Tek sherebela e Leskovikut alfa dhe beta-Tujon gjenden në sasi më të vogël por komponime të tjera si Acetati i bornilit gjenden më me shumicë [6; 7; 8].

Fjalë çelës: HS/SPME, Clevengar apparatus, *Salvia officinalis*, Vajrat esenciale, GC/FID

USE OF “HEAD SPACE” TECHNIQUE IN ANALYSES OF CHEMICAL PROFILE OF AROMATIC AND MEDICINAL PLANTS

Abstract

Objective: This study introduces a new extraction and analysis technique in our country for the chemical profile of medicinal and aromatic plants. The “Head Space” technique realizes the extraction of the chemical compounds of these plants without the need to use solvents (water, toluene, hexane, ethanol, etc.) because a solid phase realizes their adsorption and then the desorption process directly in the injector the gas chromatograph enables their qualitative and quantitative analysis. The static HS/SPME (Head Space Solid Phase Micro-extraction) technique was applied to sage plants from the area of Gjilan, Kosovo. The data of the chemical profiles of these plants will be obtained with the GC/FID apparatus (gas chromatograph with flame ionization detector) and will be accompanied by the chemical profile of the essential oil of this plant obtained with the hydro-distillation technique with the Clevenger apparatus [1; 2; 3].

Methods: *Salvia officinalis* plants grown naturally from the area of Anamorava, Gjilan, Kosovo were obtained in August 2022. The dried and ground plants were subjected to analysis by HS/SPME and hydro-distillation techniques in a modified Clevenger apparatus, recommended by the European Pharmacopoeia, to obtain the essential oil of *Salvia officinalis*. Chemical profiles for both methods was performed using the GC/FID technique. Capillary column VF-1ms (30 m x 0.33 mm x 0.25 μ m) was used for the separation and isolation of compounds found in the sage plant [4, 5].

Results: In the analyzed chromatograms from sage samples, 100-120 compounds were identified for both applied methods. In the study, the 20 main compounds that make up over 90% of the total identified compounds were considered. Some of the main compounds identified for both methods in sage samples were: *alpha*-Thujone, *beta*-Thujone, Camphor, Cineole and Camphene. The obtained results were compared to evaluate the similarities and differences that these methods have between them.

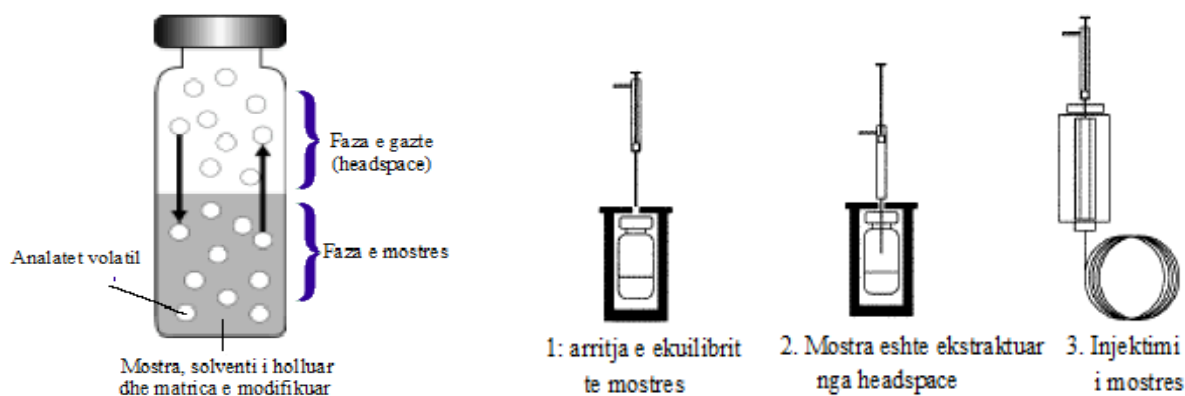
Conclusion: *α -Thujone* and *β -thujone* were identified as main constituents and all analyzed essential oils of *Salvia officinalis* samples from Leskoviku area. There is a difference in the percentage of the main compounds for the plants of this area compared to that of other areas of our country. In Leskovik sage *alpha* and *beta*-Tujon are found in smaller quantities but other compounds such as bornyl acetate are found in larger quantities (6; 7; 8).

Keywords: *Salvia officinalis*, Essential oils, *α -Thujone*, *β -Thujone*, Melesin Mountain, Leskoviku area, GC/FID

Hyrje

Analizat e realizuara me head-space (HS) përdoren zakonisht për përqëndrimin (ekstraktimin) dhe analizën e përbërjeve organike volatile. Në teknikën HS kampioni fillimisht vendos një ekuilibër midis fazës së gaztë (sipër në hapësirën e kreut ose head-space) dhe mostrës e cila mund të jetë e lëngët ose e ngurtë. Ky ekuilibër vendoset duke përdorur temperatura të moderuara (30 – 70°C) që t'u krijohet mundësia komponimeve volatile të kalojnë në fazë të gaztë. Më tej një fibër polimere e cila ka aftësi të mira adsorbuese (Solid Phase Micro-Extraction ose SPME) përdoret për të marrë në mënyrë homogjene këtë kampjon të gaztë e duke e kaluar direkt në injektorin e aparatit të gaz kromatografit (GC). Injektori realizon kalimin e mostrës nga fibra polimere në kollonën e aparatit nëpërmjet procesit të desorbimit në temperaturë të lartë (220 – 280°C). kollonat kromatografike mundësojnë ndarjet e të gjithë komponimeve volatile që gjenden në mostër. Teknika head-space mund të përdoret në mënyrë statike dhe/ose dinamike dhe sot kjo teknikë është tërësisht e automatizuar. Si përparësi e teknikës HS është funksionimi i saj pa përdorim të tretësave dhe në një hap të vetëm realizohet ekstraktimi dhe analiza e komponimeve të mostrës.

Analiza HS/SPME e më pas analiza GC konsiston në dy hapa:



1. Mostra që përmban komponentët e interesit zakonisht në formë të lëngët ose të ngurtë vendoset në një vial dhe mbyllet. Viali vendoset në një zonë termostatike në një temperaturë konstante ku molekulat e komponimeve volatile migrojnë në hapësirën e kreut mbi mostër deri sa të arrihet ekuilibri midis mostrës dhe gazit në hapësirën mbi mostër. Përbërësit volatilë të mostrës shpërndahen në fazën e gaztë duke formuar gazin head-space.
2. Transferimi i gazit të mostrës mund të kryhet automatikisht me anë të një shiringe ose fibre polimere në kollonën gas kromatografike.

Figura 1. Skemë e funksionimit të head-space

Sasia e analitit të transferuar në instrument është proporcionale me vëllimin e fazës së gaztë, dhe me përqëndrimin e analitit, duke pranuar që hapsira mbi kampion është në ekuilibër me kampionin. Gjatë kësaj procedure, komponimet me pika vlimi më të larta (me masë molekulare të madhe) eliminohen duke rritur selektivitetin dhe LOD të analitëve volatilë për të cilët ka interes të studjohen. Ndarja e komponentëve organikë volatilë në fazën e gaztë varet nga disa faktorë: tretshmëria në ujë ose solvent, polariteti, natyra jonike e analitit dhe solventit, pesha molekulare dhe temperatura. Metoda statik head-space përdoret për të analizuar komponimet organike volatile në ushqime, pije, komponime farmaceutike dhe kampione të tjerë. Metoda statik head-space nuk realizojnë ekstraktimin e plotë të mostrës, me përjashtim të rasteve të gazeve shumë volatile dhe prandaj analizat kualitative dhe kuantitative kërkojnë kalibrim të kujdesshëm.

Teknika Head-space është zhvilluar në vitet 1980 për të analizuar komponimet e pranishme në ajrin **që** rrethon objekte **të ndryshme**. **Zakonisht** objektet me interes janë objektet me aroma **të** mira si bimët, lulet dhe ushqimet [1]. Një nga pionierët e hershëm **të kësaj** teknologjie ishte Roman Kaiser i cili e përdori atë për të matur dhe karakterizuar aromat e pyjeve tropikale [2]. Teknikat Headspace që atëherë janë përdorur gjerësisht **për të** kampionuar hapësirën e lules in vivo të një larmie **të madhe** bimësh dhe përbërjeve **të tyre** aromatike si derivatet e acideve yndyrore (aldehidet, alkoolet dhe ketonet), benzenoidet dhe komponimet izoprenoidike [3]. Braja D. Mookherjee ishte ndër pionierët **më të** hershëm **të kësaj** teknike. Ishte misioni i tij, nëpërmjet përdorimit **të** teknologjisë head-space, të karakterizonte ndryshimin që pëson aroma e një lule pasi të mblidhet. Pas kapjes me sukses **të** aromave, ai dhe ekipi i tij vazhduan **të** studiojnë dhe dokumentojnë **më** tej **këto** ndryshime **në** fruta, erëza dhe bimë **të tjera** [4]. Kjo teknologji do të “revolucionarizonte industrinë e aromave” duke sjellë aromat e gjalla **të** luleve **në** industrinë e parfumeve [5]. **Këto** komponime nga ana tjetër kapen duke përdorur një sërë teknikash, mes tyre sipërfaqe **të** ftohta, kurthe tretës dhe materiale adsorbuese, me teknikat e fundit të afta për periudha **më të** gjata grumbullimi. Mostrat **më pas mund të** analizohen duke përdorur teknika **të tilla si** kromatografia e gazit, spektrometria e masës ose NMR e karbonit-13.

Metodologjia

Marrja e mostrave të *Salvia officinalis*

Mostrat e *Salvia officinalis* janë marrë nga popullatat e egra të zonës së Anamoravës, Gjilan në zonën jugore të Kosovës. Bimët e *Salvia officinalis* u mblodhën në muajin Gusht 2022. Stacionet e marrjes së mostrave të sherebelës ishin në lartësinë 1000 – 1200 m nga niveli i detil. Në secilin stacion janë zgjedhur pjesët ajrore të bimës të *Salvia officinalis*. Bimët e secilit stacion u thanë në hije që të mos humbasin karakteristikat morfologjike. Materiali bimor pas tharjes u copëtua në mulli në pjesë të vogla < 0.5 cm për analizën e mëtejshme [5, 6, 7].

Mjete dhe Reaktivë

Përzierja e n-Alkaneve (C8-C20), Tolueni dhe sulfati i natriumit me pastërti të lartë për përdorime gaz kromatografike u sigurua nga Sigma Aldrich. Përzierja e n-alkaneve nga n-oktani (C8) deri në eikosanet (C20) u përdorën për llogaritjen e indekseve të Kovats (KI). Indekset e Kovatsit dhe të dhëna nga literatura u përdorën për përcaktimin cilësor të komponimeve kryesore kimike në vajin esencial të bimëve të sherebelës [6; 7].

Aplikimi i teknikës Head-space për përbërësit volatilë tek sherebela

5 g nga pjesët ajrore të bimëve të *Salvia officinalis* u futën në një shishe SPME me vëllim 10 ml. Shishet janë të pajisura me tapë tefloni të përshtatshme për analizën e tyre me anë të teknikës Head-space. Shiringa manuale e SPME e pajisur me fibër PDMS (Polydimethyl siloxane) 100 um u fut nëpërmjet tapës të teflonit në pjesën e sipërme të mostrës. Shishja u vendos në Banjo Mari në temperaturën 50°C për 40 minuta. Pas procesit të adsorbimit shiringa (fibra PDMS) transferohet në aparatin e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID ku realizohet injektimi i tyre (procesi i desorbimit në 280°C për 20 sekonda). Ndarja e komponimeve volatile të sherebelës do të realizohet në kollonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33mm x 0.25um.

Izolimi i vajrave esencialë me anë të hidrodilimit

Materiali bimor i *Salvia officinalis* (50 g bimë nga pjesët ajrore të *Salvia officinalis*) ishin subjekt i hidro-distilimit për 4 orë pa ndërprerje me aparaturën e llojit Clevenger (rekomanduar nga Pharmacophea

Aurel Nuro, Miranda Misini, Arben Harizi, Fatmir Faiku, Kleva Shpati,
Ardit Shehi, Aurora Napuçe, Aida Dama

Europea, 2014) për izolimin e vajit esencial. Vaji esencial u grumbullua në 2 ml Toluen 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 *Salvia officinalis* në Toluen (v/v) që ishte dhe subjekt i analizës GC/FID [8; 9].

Aparatura dhe analiza gazkromatografike

Analiza gaz kromatografike e vajit esencial të *Salvia officinalis* u realizua për të dy metodat në aparatin Varian 450 GC, të pajisur me me injektor PTV dhe dedektor me jonizim në flakë (FID). Me përjashtim të mënyrës së injektimit kushtet e tjera të punës së aparatit ishin të njëjta për të dy metodat. Temperatura e injektorit dhe e dedektorit u vendosën respektivisht në 280°C dhe 300°C. 2ul e vajit esencial të *Salvia officinalis* 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. Kollona kapilare VF-1ms (30 m x 0,33 mm x 0,25 mu) 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 koheve të daljes (RT) me indekset 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 sipërfaqjeve të pikeve (6; 7; 8). Kromatogramat e marra me HS (Figura 2) dhe aparatin Clevengar (Figura 3) për vajin esencial të *Salvia officinalis* për mostrat e sherebelës nga zona e Gjilanit 2022, janë paraqitur mëposhtë:

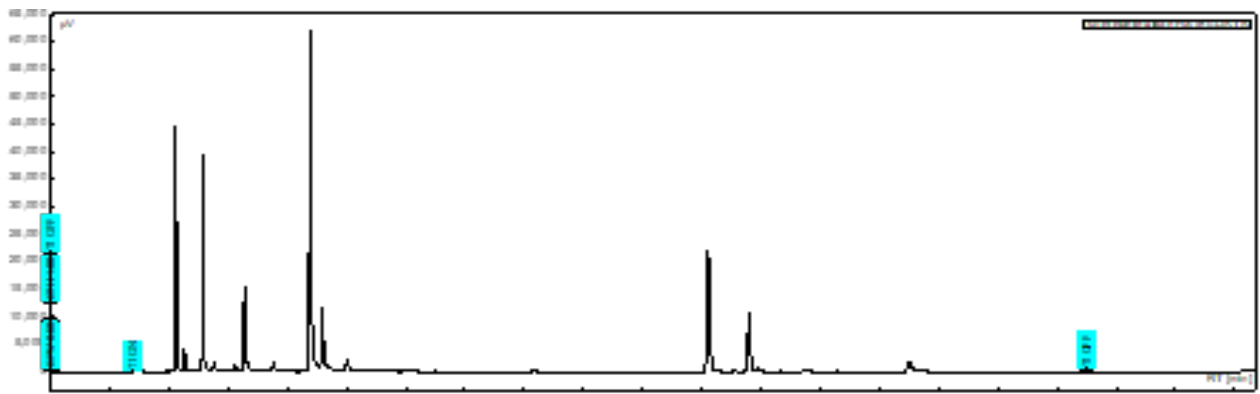


Figura 2. Kromatogramë e analizuar me teknikën HS/SPME ndjekur nga GC/FID për bimët e sherebelës nga zona e Anamoravës, Gjilan, Kosovë, 2022

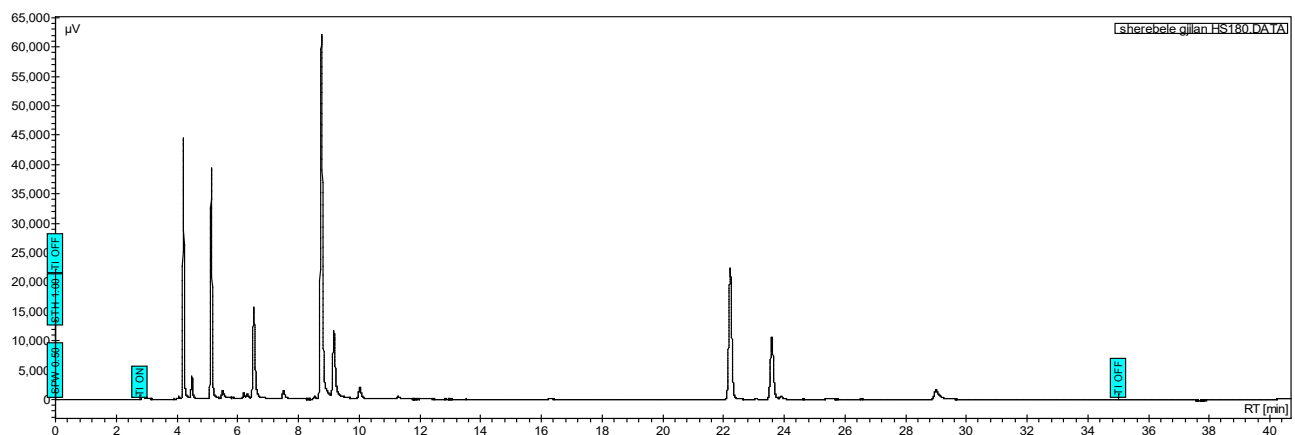


Figura 3. Kromatogramë e marrë me GC/FID për vajin esencial të Salvia officinalis (Anamorava, Gjilan, Kosovë) marrë me anë të hidro-distilimit me aparatin Clevengar

Rezultatet

Në këtë studim janë marrë në analizë bimë të sherebelës nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë. Përbërsit kimikë të bimëve të sherebelës janë matur njëkohësisht me teknikën Head-space dhe hidrodistilimit me aparatën Clevenger. Profili kimik i mostrave të *Salvia officinalis* për të dy teknikat u analizua duke përdorur teknikën me GC/FID. Në secilën nga mostrat e analizuar me teknikën HS u dedektuan 88 – 124 komponime kurse me anë të hidrodistilimit 112 - 138 komponime. Në këtë studim u morën 20 komponimet kryesore që përbëjnë më shumë se 90% të totalit të pikeve të identifikuar për të dyja metodat. Të dhënat janë në përqindje kundrejt totalit të pikeve përveç pikut të toluenit që u përdor si tretës në rastin e hidro-distilimit me aparatën Clevenger. Piket me sipërfaqe më të ulët se 0.05% nuk u morrën në konsideratë në këtë studim.

Tabela 1 jep të dhënat mesatare, shmangjen standarte, vlerën maksimale dhe minimale të 10 matjeve paralele të realizuara me HS dhe 10 matje të realizuara me hidro-distilim për bimët e sherebelës nga zona e Gjilanit, Kosovë 2022. Është e dukshme që vendin kryesor tek këto mostra, vendin kryesor e zënë monoterpenet për të dyja teknikat. Totali i monoterpeneve në mostrat e analizuar me teknikën HS ishin nga 91.2% për deri në 94.1% ndërsa për teknikën e hidrodistilimit ishin nga 92.2% deri 94.0%. Grupet kryesore të terpeneve që u gjeten tek sherebela për të dy metodat ishin monoterpenet. Profili i monoterpeneve ishte i ngjashëm për të dy metodat, monoterpenet e oksigjenuara u gjetën më me shumicë e pas tyre vijnë monoterpenet biciklike, monoterpenet monociklike, monoterpenet alifatike dhe monoterpenet aromatike. Seskuiterpenet (*beta*-Cariophyllene dhe *alpha*-Humulene) u identifikuan tek sherebela për të dy teknikat. Monoterpenet e oksigjenuara (*alpha* + *beta*-Thujones, Camphour, Cineole dhe Borneol) përbëjnë grupin kryesor të komponimeve të dedektuara për të dy metodat. Niveli më i lartë i tyre u gjet për mostrat e sherebelës të analizuar me anë të hidro-distilimit me 67.1% ndërsa me HS përqindja e tyre ishte më e vogël se 45%. Kjo diferencë midis dy metodave mund të jetë e lidhur kryesisht me faktin se këto komponime kanë pika vlimi më të larta dhe avullimi i tyre mund të bëhet me vështirësi. Gjithashtu tretshmëria e mirë e tyre në ujë për shkak të pranisë së grupeve polara është një faktor që mund të ndikojë në rritjen e përqindjes të tyre në vajin esencial të sherebelës të marrë me aparatën Clevenger. Këto komponime shfaqen në kromatogramë pas minutës së gjashtë deri në minutën e dymbëdhjetë.

Tabela 1. Të dhënat e marra me teknikat Head-space dhe hidro-distilim për mostrat e *Salvia officinalis* nga zona e Gjilanit, 2022

	Teknika Clevenger				Teknika Head-space			
	Average	STDEV	Min	Max	Average	STDEV	Min	Max
alpha-Pinene	3.47	1.70	2.26	4.67	11.28	0.23	11.12	11.44
Camphen	4.59	1.12	3.79	5.38	1.50	0.23	1.34	1.66
beta-Pinene	1.96	1.39	0.98	2.94	11.99	0.16	11.87	12.10
Myrcene	0.56	0.01	0.55	0.56	1.09	0.01	1.08	1.10
Limonene	0.54	0.39	0.26	0.81	0.38	0.04	0.35	0.40
alpha-Terpinene	0.86	0.35	0.61	1.11	0.48	0.06	0.43	0.52
Cineole	11.03	2.71	9.11	12.94	7.52	0.47	7.18	7.85
para-Cymene	0.32	0.13	0.22	0.41	0.85	0.04	0.82	0.88
gamma-Terpinene	0.68	0.74	0.16	1.20	0.23	0.11	0.15	0.31
Cis-Sabinene hydrat	0.46	0.02	0.44	0.47	0.05	0.04	0.02	0.07
Linalool	0.12	0.03	0.10	0.14	0.24	0.00	0.24	0.24
alpha-Thujone	27.49	1.74	26.26	28.72	27.99	0.23	27.82	28.15
beta-Thujone	4.91	1.59	3.78	6.03	7.45	0.27	7.26	7.64
Camphour	19.71	1.05	18.96	20.45	1.33	0.03	1.31	1.35

Borneol	1.94	0.68	1.46	2.42	0.36	0.27	0.17	0.55
Terpinen-4-ol	0.29	0.16	0.17	0.40	0.20	0.08	0.14	0.25
alpha-Terpineol	0.89	0.91	0.25	1.53	0.14	0.01	0.13	0.14
Bornyl acetate	0.73	0.82	0.15	1.31	0.17	0.02	0.15	0.18
beta-Cariophyllene	7.71	6.84	2.87	12.54	13.02	0.68	12.54	13.50
alpha-Humulene	4.91	1.71	3.70	6.12	6.43	0.31	6.21	6.65
Total	93.12	1.29	92.20	94.03	92.66	2.09	91.18	94.13
Σ Monoterpene	80.50	9.84	73.54	87.46	73.21	1.10	72.43	73.98
Σ Monocyclic monoterpenes	2.08	1.48	1.03	3.12	1.08	0.21	0.93	1.23
Σ Bicyclic monoterpenes	10.47	4.19	7.50	13.43	24.81	0.65	24.35	25.27
Σ Aliphatic monoterpenes	0.56	0.01	0.55	0.56	1.09	0.01	1.08	1.10
Σ Oxygenated monoterpenes	67.09	4.04	64.23	69.95	45.38	0.21	45.23	45.52
Σ Aromatic monoterpenes	0.32	0.13	0.22	0.41	0.85	0.04	0.82	0.88
Σ Sesquiterpenes	12.62	8.55	6.57	18.66	19.45	0.99	18.75	20.15

Një grup tjetër i rëndësishëm i komponimeve të gjetura tek sherebela ishin monoterpenet biciklike (*alpha* + *beta*-Pinene, Camphene and *cis*-Sabinene hydrate) maksimumi për teknikën Head-space me 24.8% kundrejt teknikës klasike të hidrodistilimit me 10.5%. Kjo diferencë e lartë me rreth 2.5 herë më shumë për HS është e lidhur me faktin se këto komponime janë pjesa më volatile tek bima e sherebelës dhe shfaqen midis minutës 4 dhe 5. Teknika HS është më e përshtatshme për izolimin e komponimeve volatile. Një fakt interesant është përqindja e lartë e sesquiterpeneve (komponimeve me pika vlimi më të larta për shkak të masës molekulare të madhe) gjithashtu me teknikën HS (19.5%) u identifikuan me përqëndrim më të lartë kundrejt teknikës Clevengar (12.6%). Kjo gjë duhet të jetë e lidhur edhe me një proces ekstraktimi të ndryshëm të teknikës Head-space kundrejt distilimit. Në teknikën HS disa komponime lidhen më mirë bazuar si në përqëndrimin e tyre në fazë të gaztë dhe në polaritetet që kanë këto molekula kundrejt fazës mikro-ekstraktuese e cila në rastin tonë është fibra e PDMS. Shpesh kjo përmendet edhe me termin diskriminim i mostrës ku një teknikë ka preferencë ndaj disa komponimeve dhe nuk është e përshtatshme për disa komponime të tjera. Për terpenet monociklike (*alpha*+*gamma*-Terpinene and Limonene) vihet re se maksimumi i tyre ishte më i lartë rreth 2 herë për teknikën Clevengar (2.1%) kundrejt HS (1.1%). Faktorë që janë të lidhur me avullueshmërinë dhe polaritetin e këtyre molekulave mund të ndikojnë në diferencat e vërejtura. Monoterpenet alifatike (Myrcene) dhe monoterpenet aromatike (para-Cymene) u gjetën në përqindje jo sinjifikative ($\leq 1\%$) për të pasur ndikim në profilin e përgjithshëm kimik të vajit esencial nga zona e Gjilanit.

Diskutime

Në Figurën 4 është dhënë profili i monoterpeneve të oksigjenuara që ishin dhe grupi kryesor i analizuar tek bimët e *Salvia officinalis* me të dy metodat (HS dhe Clevengar). Komponentët që u gjetën më me shumicë për të dyja metodat në sherebelën e marrë nga zona e Anamoravës (Gjilan), Kosovë 2022 ishin për metodën HS: *alpha*-Thujone > *beta*-Thujone > Cineole; ndërsa për teknikën e hidro-distilimit me aparatën Clevengar terpenoidet kryesore ishin: *alfa*-Thujone > Camphour > Cineole > *beta*-Thujone > Borneol. Përbërjet e ndryshme kimike të gjetura për bimët e sherebelës me të dy teknikat janë të lidhura me pikat e vlimit të individëve kimike dhe polaritetin e molekulave të tyre [5, 6, 7].

Shuma e dy komponimeve kryesore tek bima e sherebelës (*alfa* + *beta*-Thujone) nuk ka diferenca sinjifikative midis teknikës së hidro-distilimit dhe Head-space (Figura 5). Ka një avantazh të lehtë të teknikës HS sidomos për *beta*-Thujone por kjo mund të jetë edhe rezultat i proceseve diskriminuese gjatë procesit HS. Numri më i vogël i pikeve me këtë teknikë ndikon në rritjen matematikore të përqindjeve të pikeve

të komponimeve totale të identifikuara. Është e rëndësishme të citojmë se gjithashtu se nivelet e alfa + beta-Thujoneve ishin të njëjta/më të vogla se zonat e tjera të vendit tonë.

Përqindjet për Camphor (Figure 6) për teknikën e hidrodistilimit me aparatën Clevengar (19.2%) ishin reth 17 herë më të larta se me teknikën Head-space (1.2%). Ky ndryshim mund të jetë i lidhur nga njëra anë me polaritetin e molekulës gjë që e bën atë të tretshme në ujë dhe nga ana tjetër me pikën e vlimit më të lartë (presione të ulta të avujve) për këtë molekulë duke e bërë jo të preferuar për teknikën HS.

Po kështu edhe për Cineole (Figure 7) vlerat më të larta i gjejmë për aparatën Clevengar (11.1%) kundrejt HS (7.4%). Diferenca më e ulët për këtë komponim është e lidhur me faktin se Cineole ndryshe nga Camphor ka pikë vlimi më të ulët duke e bërë molekulë të preferuar për teknikën HS.

Monoterpenet monociklike janë dhënë në Figurën 8. Edhe pse përqindjet e tyre nuk kanë ndikim sinjifikativ në totalin e komponimeve kryesore të dedektuar tek sherebela interesant ishte fakti se këto komponime u gjetën të gjitha në sasi më të madhe me teknikën e hidrodistilimit edhe pse ato janë pak polare dhe kanë relativisht pika vlimi të ulëta. Diskriminimi i tyre në këtë rast me teknikën HS mund të jetë si pasojë e fazës së polidimetil siloksanit (PDMS) e cila nuk duket të jetë shumë e përshtatshme për këtë grup komponimesh.

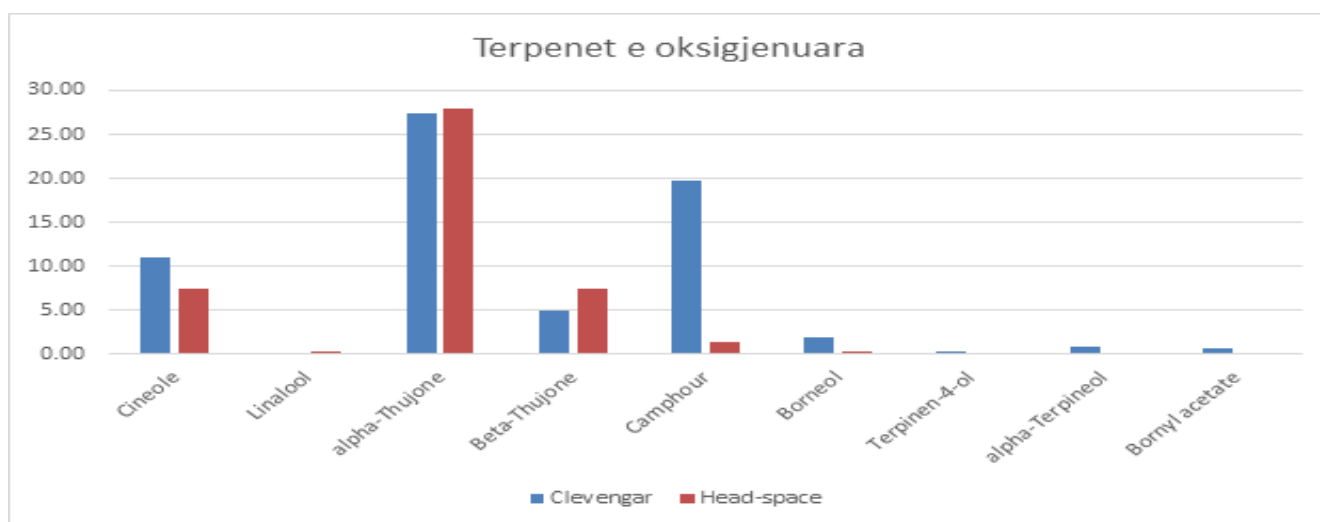


Figura 4. Profili i monoterpeneve të oksigjenuar (grupi kryesor) për vajin esencial të mostrave të Salvia officinalis nga zona e Gjilanit, Kosovë, 2022

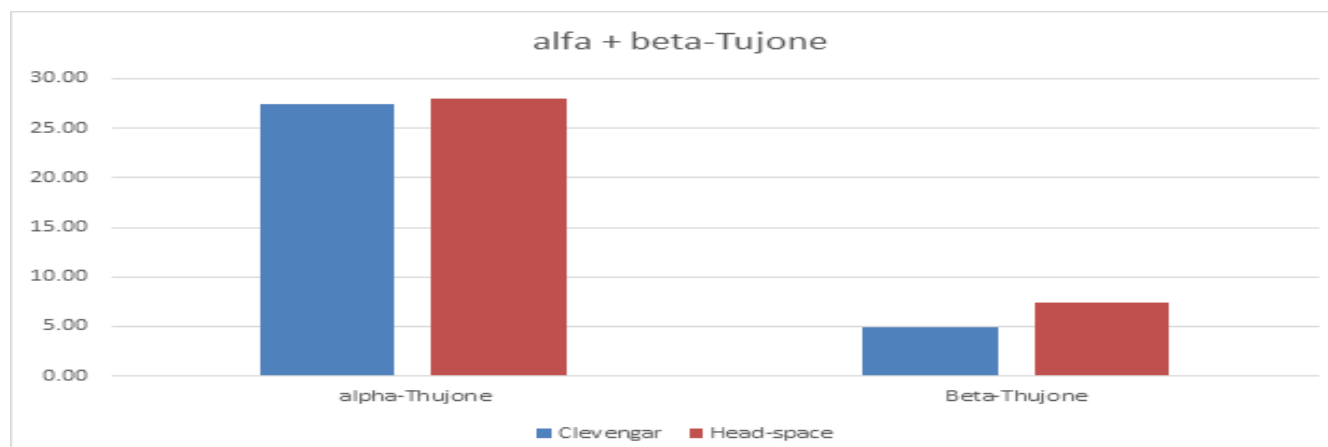


Figura 5. Profilet për alfa dhe beta-Tujone (Komponimet kryesore) në mostrat e Salvia officinalis, Gjilan, Kosovë, 2022

Aurel Nuro, Miranda Misini, Arben Harizi, Fatmir Faiku, Kleva Shpati,
Ardit Shehi, Aurora Napuçe, Aida Dama

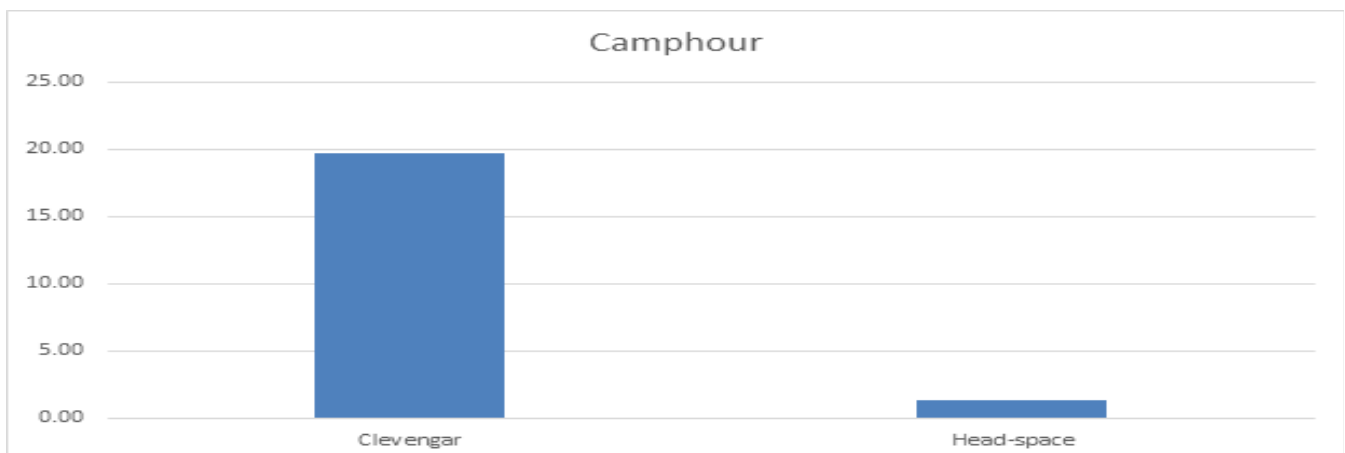


Figura 6. Kamfuri në mostrat e *Salvia officinalis*, nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë, 2022

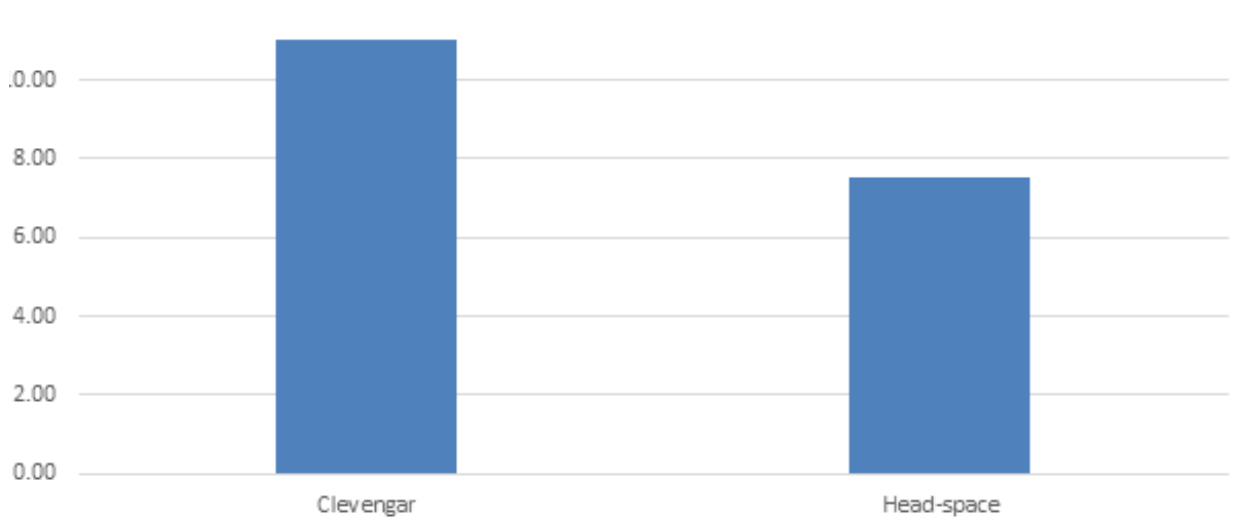


Figura 7. Cineoli në mostrat e *Salvia officinalis* nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë, 2022

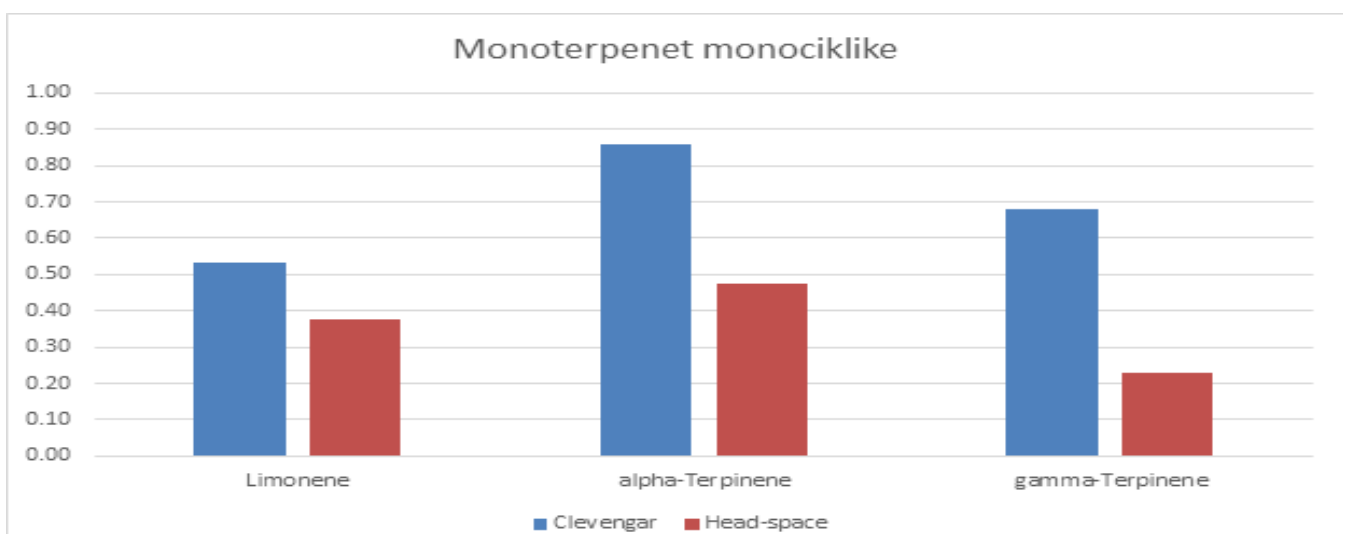


Figura 8. Monoterpenet monociklike për bimët e *Salvia officinalis*, nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë, 2022

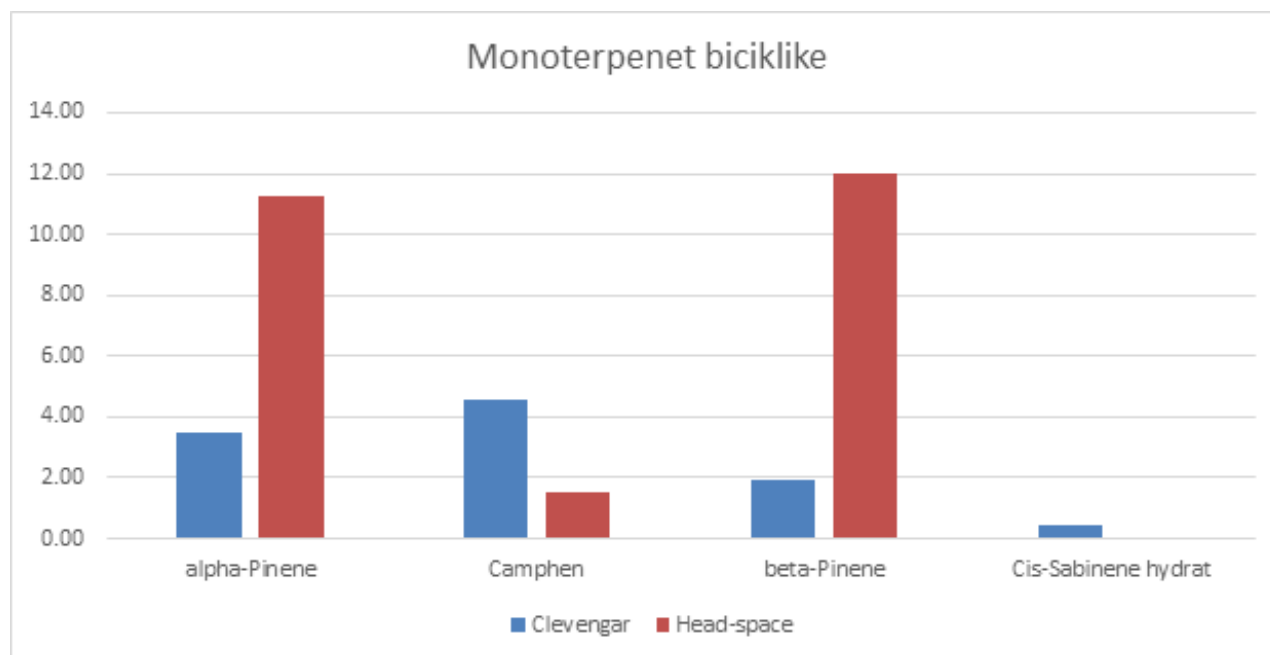


Figura 9. Monoterpenet biciklike për bimët e *Salvia officinalis*, nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë, 2022

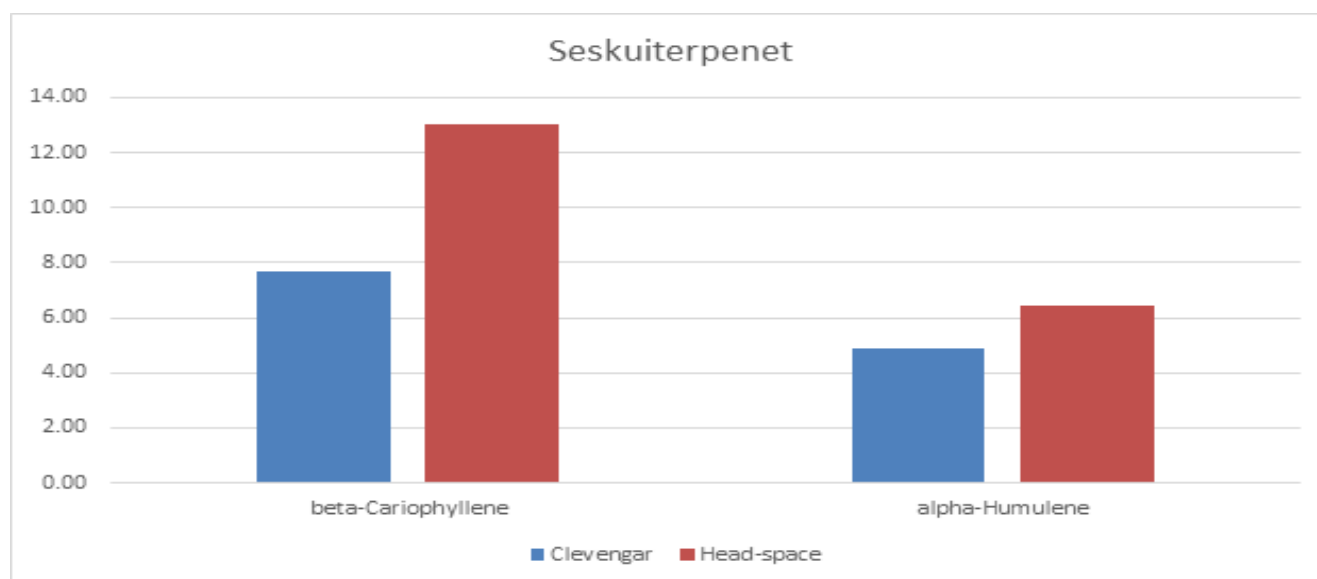


Figura 10. Seskuiterpenet për bimët e *Salvia officinalis*, nga zona e Gjilanit (Anamorava), Kosovë, 2022

Monoterpenet biciklike alfa + beta-Pinen janë gjetur më me shumicë 3-4 herë më shumë me teknikën Head-space. Kjo është e lidhur me pikat e vlimit të ulëta të këtyre komponimeve të cilat janë të parat që shfaqen në kromatogramë. Nuk mund të themi të njëjtën gjë për Camphen dhe Sabinene tek të cilat shihet një preferencë për teknikën e hidrodilimit. Edhe ky ndryshim mund të jetë i lidhur me afërinë që ka fibra e PDMS për disa komponime.

Seskuiterpenet u gjetën më me shumicë për teknikën Head-space kundrejt teknikës së hidrodilimit (Figura 10). Edhe pse këto komponime kanë pika vlimit të larta ato janë gjetur më me shumicë për teknikën HS. Kjo duhet të jetë e lidhur kryesisht me afërinë që ka fibra PDMS për këto komponime kundrejt disa komponimeve të tjera.

Konkluzione

Mostrat e vajit esencial të *Salvia officinalis* nga zona e Anamoravës (Gjilan), Kosovë 2022 u analizuan duke përdorur teknikat e hidro-distilimit me aparatin Clevenger (klasike) dhe me teknikën Head-space (teknikë e re) e ndjekur nga GC/FID. Teknika e gazkromatografisë rekomandohet nga literatura. Teknika HS përdoret për herë të parë në vendin tonë në identifikimin e profilin kimik të bimëve mjekësore dhe aromatike. Në këtë studim paraqitur të dhënat (përqindjet) e 20 përbërësve kryesorë që u gjetën për të gjithë vajin esencial të *Salvia officinalis* të marra për të dy teknikat. Komponimet kryesore të shenjave për të gjitha mostrat e sherebeles ishin: alpha-Thujone, beta-Thujone, Camphor, Cineole, and Camphene. Tek mostrat e analizuar të vajit esencial të sherebelës me të dy metodat, vend kryesor zënë monoterpenet. Grupi kryesor i monoterpeneve ishin monoterpene e oksigjenuara. Pas tyre u gjetën monoterpenet biciklike dhe seskuiterpenet. Në përqindje jo sinjifikative janë gjetur monoterpenet monociklike, monoterpenet alifatike dhe monoterpenet aromatike. Ndryshimet e gjetura për të dy metodat janë të lidhura me faktin se komponimet me pika vlimi të ulta të cilat janë më volatile të kenë më tepër preferencë për teknikën HS. Rritja e polaritetit dhe pikës së vlimit të komponimit bën që pmë e preferuar të jetë teknika e hidro-distilimit. Teknika HS mund të përdoret në rastet kur kërkohen të izoloohen në mënyrë selektive disa komponime volatile ose kur përvec profilin terpenoik ka interes edhe njohja e substancave të tjera flurore. Mund të vihet re shumë mirë efekti i diskriminimit të mostrës për shkak të preferencave që vihen re tek teknikat respektive. Përzgjedhja me kujdes e fibrës ekstraktuese është një element i rëndësishëm në profilin e përgjithshëm kimik të bimëve. Përbërja kimike e gjetur për bimët e sherebelës nga zona e Gjilanit, Kosovë nuk ka ndryshime të mëdha krahasuar me zonat e tjera të vendit tonë apo me studimet e tjera të raportuara nga zonat e Ballkanit dhe Mesdheut [8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15].

References

- [1] Asllani U. (1998) Bimët eterovajore dhe mjekësore që rriten në Shqipëri
- [2] Kathe W., Honnef S. & Heym A. (2003) 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.
- [3] Bozin B., Mimica-Dukic N., Simin N., Anac-kov G. (2006), 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, 1822-1828.
- [4] Daferera D.J., Ziogas B.N., Polissiou M.G. (2000), GC–MS analysis of essential oils from some greek aromatic plants and their fungitoxicity on *Penicillium digitatum*, Jour-nal of Agricultural Food Chemistry, 48, 2576–2581.
- [5] Mookherjee, Braja D.; Trenkle, Robert W.; Wilson, Richard A. (1989). “Live vs. Dead. Part II. A Comparative Analysis of the Headspace Volatiles of Some Important Fragrance and Flavor Raw Materials”. Journal of Essential Oil Research. **1:2**: 85-90. doi:10.1080/10412905.1989.9697755.
- [6] Charles (Ed.), Sell; Karen Jenner (2005). “Chapter 14. The Search for Fragrance Ingredients”. The Chemistry of Fragrances (2nd ed.). Royal Society of Chemistry Publishing. pp. 254–293. ISBN 978-0-85404-824-3.
- [7] Charles (Ed.), Sell; Robin Clery (2005). “Chapter 12. Natural Product Analysis in the Fragrance Industry”. The Chemistry of Fragrances (2nd ed.). Royal Society of Chemistry Publishing. pp. 214–228. ISBN 978-0-85404-824-3.
- [8] 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.

- [9] König W.A., Bulow N., Saritas Y. (1999), Identification of sesquiterpene hydrocarbons by gas phase analytical methods, *Flavour Fragr. J.*, 14, 367-378.
- [10] Adams R.P. (1995), Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry, Allured Publishing Corporation, Carol Stream: Illinois, USA.
- [11] Khedher M.R.B., Khedher S.B., Ikbali Chaieb, Slim Tounsi S., Hammami M., (2017) Chemical composition and biological activities of *Salvia officinalis* essential oil from Tunisia, *Experimental and clinical science journal*; Nr. 16: 160–173; doi: 10.17179/excli2016-832
- [12] Oniga I., Oprean R., Toiu A., Benedec D., (2010) Chemical composition of the essential oil of *Salvia officinalis* L. from Romania. *Revista de Medico-Chirurgicale Societati de Medici si Naturalisti din Iasi*; Nr. 114(2):593-599
- [13] Damyanova S., Mollova S., Stoyanova A., Gubenia O. (2016) Chemical composition of *Salvia officinalis* L. essential oil from Bulgaria; *Ukrainian Food Journal*. 2016. Volume 5. Issue 4, pp. 695-700
- [14] Bernotiene G., Nivinskiene O., Butkiene R., Mockute D. (2007), Essential oil composition variability in sage (*Salvia officinalis* L.), *Chemija*, 18, pp. 38–43.
- [15] Awen B.Z., Unnithan C.R., Ravi S., Kermagy A., Prabhu V., Hemlal H. (2011) Chemical Composition of *Salvia officinalis* Essential oil of Libya, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, Vol. 14/1. Pp.89-94