
REKUPERIM I KOMPONENTËVE ORGANIKË TË UJRAVE TË SHKARKIMEVE INDUSTRIALE NGA IMPIANTET E DISTILIMIT TË BIMËVE AROMATIKE

S. ABAZI, H. FICO

Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës, Tiranë, Shqipëri

AKTET IV, 1: 168-172, 2011

PËRMBLEDHJE

Ujrat industriale që formohen gjatë hidrodistilimit të bimëve medicinale dhe aromatike përmbajnë një sërë komponimesh organike. Në këtë punim këto ujra janë analizuar për përmbajtjen e tyre në substanca organike, e cila është krahasuar më pas me atë të vajrave esenciale. Janë përdorur për këtë qëllim dy lloje ujrash industriale: hidrolatet dhe ujrat që bien poshtë kazanit të distilimit, pra ato ujra që nuk kodistilojnë me vajin esencial. Në të dy rastet një sasi e caktuar e këtyre ujrave është ekstraktuar me tretësia organikë dhe pasi është larguar tretësi, janë analizuar me gaz kromatograf (GC). Identifikimi i komponimeve volatile u bë me Mas-Spektrometër (MS).

Fjalë kyçe: bimë medicinale, GC-MS, ekstraktim, hidrolatë, vajra esenciale

SUMMARY

Industrial waters formed during the hydro distillation of medicinal and aromatic plants contain a range of organic compounds. In this work these waters have been analyzed for their contain in organic substances, which has been latër compared to the chemical composition of total essential oils. For this study are used two types of waters: hidrolatës and the waters coming underneath the distillation vessel, waters that do not coo distill with the essential oils. In both cases an amount of waters has been extractëd with solvent and aftër solvent evaporation they are analyzed with a GC-MS. The identification of volatile compounds has been done with Mass Spectrometër.

HYRJE

Bimët aromatike dhe medicinale në Shqipëri kanë qenë përdorur prej shumë kohësh. Një pjesë e mirë e këtyre bimëve janë studiuar në detaje përsa i përket përmbajtjes së vajrave esenciale të tyre¹. Industria e përpunimit të këtyre bimëve aromatike është shumë e zhvilluar në Shqipëri. Mijra tonë bimë medicinale dhe aromatike mbliidhen, përpunohen dhe eksportohen çdo vit. Nga hidrodistilimi i këtyre bimëve prodhohen me mijra hektolitra ujra të ndotur të cilët për momentin shkarkohen në natyrë.

Përmbajtja kimike e këtyre ujrave nuk është analizuar asnjëherë në vendin tonë. Në literaturë ka disa shembuj të analizave që u janë bërë hidrolatëve. Nga këto analiza rezulton se këto ujra përmbajnë komponime polare si alkol terpekinë, dhe fenole². Në disa rastë këto ujra

janë përdorur si konservues në industrinë ushqimore për shkak të aftësisë së tyre antioksiduese, duke vonuar oksidimin e yndyrnave, si në rastin e marinadave të ndryshme³.

Mund të vihet re se hidrolatet e mara nga distilimi i bimëve aromatike kanë një aromë të këndshme. Gjithashtu, duke patur parasysh që kemi të bëjmë me ujra të marra nga distilimi, pra ujra shumë të pastër, këto hidrolate mund të përdoren në industrinë e sapuneve dhe detergjentëve si dhe në aromaterapi.

Për sa u tha më sipër është e nevojshme që të bëhet një dozim i përmbajtjes së komponimeve organike të tyre. Gjithashtu analiza kimike e ujrave poshtë kazanit u bë me qëllim që të shihet nëse mund të rritet rekuperimi i komponimeve volatile që kalojnë në këto ujra.

MATERIALET DHE METODA

Kjo punë u bë në bashkëpunim me kompaninë Xherdo. Hidrolatet dhe ujrata poshtë kazanit u morën nga kjo kompani.

Si fillim u përzgjedh sherebela (*Salvia officinalis*). Origjina e bimëve është e panjohur. Distilimi është bërë në impiante industriale me kapacitet 2 m³. Një skemë e impiantit industrial është paraqitur në Fig. 1.

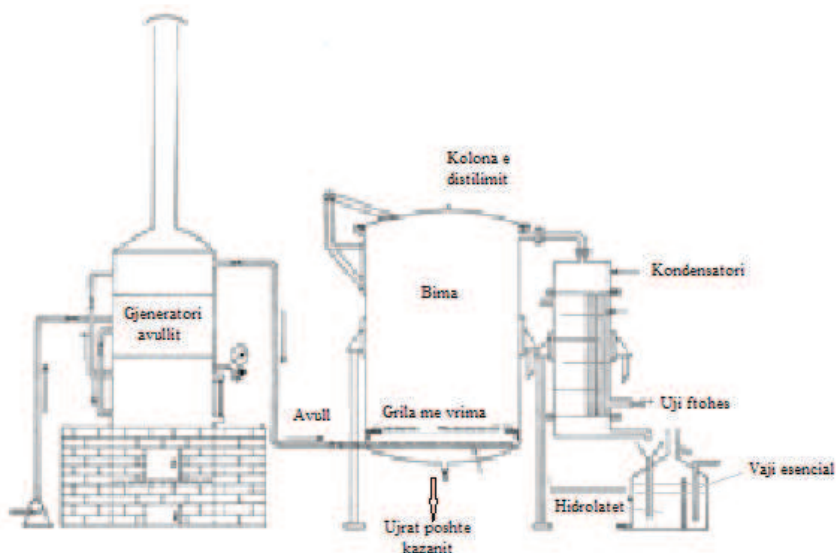


Figura 1. Skema e impiantit industrial të distilimit me avull të bimëve aromatike

Hidrolatet janë ujrata që distillojnë bashkë me vajin esencial, kurse ujrata poshtë kazanit janë ujrata që kondensojnë në kazanin e distilimit dhe që merren nga fundi i kazanit siç tregohet dhe në figurën e mësipërme.

Për çdo rast, mostra hidrolati me një vëllim prej 25 L u morën nga impianti i distilimit. Në rastin e përcaktimit të substancave organike në hidrolat u morën 2L nga mostra industriale për ekstraktim në laborator, kurse në rastin e ujrave poshtë kazanit u morën mostra me një vëllim prej 5L.

Në rastin e hidrolateve mostra e marrë u ekstraktua me 200 ml petroletër. Ujrata e mbetur u ngopën me kripë dhe u riekstraktuan përsëri me solventin përkatës. Pas avullimit të solventit në rotaevaporator, mbetjet u peshuan për të llogaritur rendimentin. Më pas u përgatitën mostrat për analizë me GC-MS dhe me kromatografi në shtresë të hollë (TLC). Për përgatitjen e mostrave për analizën me GC-MS u mor një vëllim prej 0.1 ml nga ekstrakti krudo dhe u hollua me 5 ml heksan. Kurse për

përgatitjen e mostrave për analizën me TLC 0.1ml e ekstraktit krudo u hollua në 2 ml heksan. Kurse ujrata poshtë kazanit u analizuan me dy mënyra të ndryshme.

Një mostër prej 5L u ekstraktua drejtpërdrejt me 300 ml diklorometan (DCM). Ujrata e mbetur u ngopën me kripë dhe u riekstraktuan përsëri me solventin përkatës. Pas avullimit të solventit në rotaevaporator, mbetjet u peshuan për të llogaritur rendimentin. Më pas u përgatitën mostrat për analizë me GC-MS dhe me kromatografi në shtresë të hollë (TLC) me të njëjtën procedurë si dhe në rastin e hidrolatëve (shiko më sipër).

Një mostër prej 2L u distilua deri sa u morën 1000 ml distilat. Ky i fundit u ekstraktua me 200 ml DCM, më pas u avullua solventi në rotaevaporator. Analiza u bë me GC-MS dhe me TLC si në rastin e hidrolatëve.

TLC u bënë me pllaka silici dhe si eluent u përdor një përzierje heksan / acetat etili 5/1. Si detektor u përdor vanilina.

GC u bë në një aparat të tipit Varian, i pajisur me një kolonë ZB-5 30m të gjatë dhe me një detektor mas-spektrometër. Programi i temperaturës: 1 minutë në 80°C, gradient temperature 5°C/min deri në 280°C. Injektimi u bë me autosampler. Temperatura e injektorit ishte 250°C. U injektua 1 ml mostër dhe u përdor një split 1:100. Për dedektimin u përdor metoda e jonizimit elektronik dhe u përdor një skan për jone me masë $m/z=40$ deri në $m/z=400$



Figura 2. TLC e ekstraktit të marrë nga hidrolatet e sherebelës

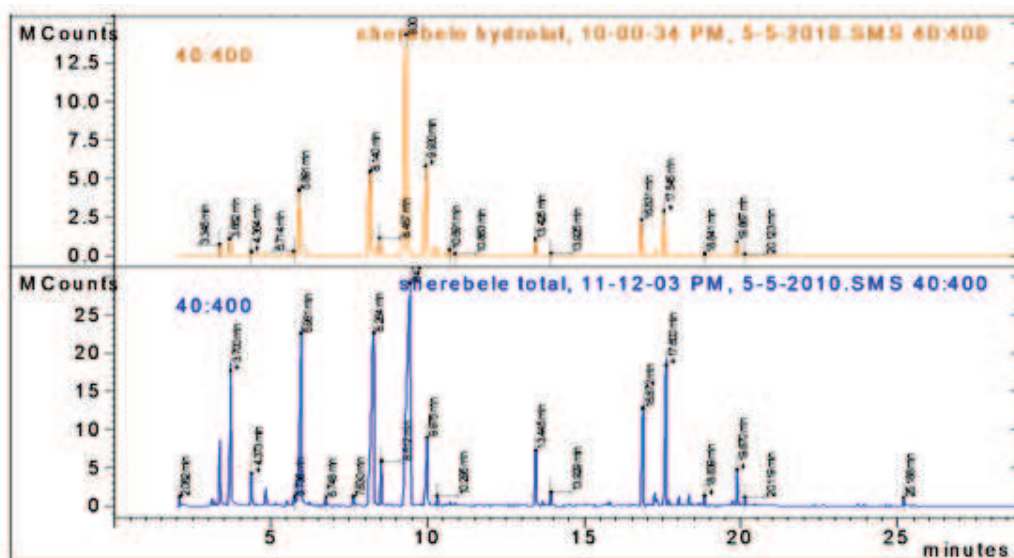


Figura 3. GC-MS e ekstraktit të hidrolatit dhe të vajit esencial total

REZULTATE DHE DISKUTIME

Nga mostra industriale e hidrolatëve të sherebelës u morën pas ekstraktimit me petroletër 3.646g substanca organike, e cila përbën një rendiment prej 0.183%. Kurse nga ekstraktimi dytë, i bërë fazës ujore pas ngopjes me kripë u mor një rendiment shtesë prej

0.031%. Më pas të dyja fazat organike u bashkuan dhe u analizuan me TLC dhe GC-MS. Figura 1 paraqet TLC e ekstraktit të marrë e krahasuar kjo me TLC e vajit esencial total. Vihet re nga TLC se hidrolati përmban pothuajse të gjithë komponentët që gjenden në vajin esencial total, por në sasi më të madhe gjenden

komponimet më polare, ato me RF reth 0.5. Analiza me GC-MC tregoi po të njëjën gjë. Figura 3 tregon kromatogramat e mara për ekstraktin e hidrolatit dhe atë të vajit esencial total. Nga këto kromatograma duket qartë se majoritar në kromatogramën e hidrolatëve është piku me RT=9.30.

Nga krahasimi i raportit të intensitetëve të piqueve me RT=9.30 dhe me RT=9.80 vihet re se piku me RT=9,80 është më intëns në kromatogramën e hidrolatëve se sa në atë të vajit esencial. Gjithashtu mund të vihet re se piqet me RT të ulta, nga 3-5 min, pothuaj mungojnë në kromatogramën e hidrolatëve. Kjo është e kuptueshme duke patur parasysh se në këto RT dalin produktë volatile të cilat nuk përmbajnë grupe funksionale dhe si pasojë janë pak të tretshëm në ujë.

Sic shihet edhe nga këto kromatograma në hidrolat ne do gjejmë pothuajse të gjitha substancat që gjenden të vaji esencial total, por më tepër gjenden substance si kamfuri, borneoli, tujonet dhe cineoli, substanca këto me grupe funksional hidroksilik.

Ekstraktimi i drejtpërdrejtë i 5L ujra poshtë kazanit me DCM dha 4.35g kompanime organike, që do të thotë një rendiment prej 0.087%. Pas ngopjes me kripë dhe riekstraktimit u mor edhe një rendiment shtesë prej 0.017%. Pra në këtë rast shihet se ngopja me kripë ndihmon më tepër se sa në rastin e hidrolatëve. Të dy fazat u bashkuan së bashku dhe u analizuan me TLC dhe GC si dhe në rasytin e hidrolatëve.

Gjatë ekstraktimit të drejtpërdrejtë të ujrave poshtë kazanit u vu re formimi i një emulsioni shumë të fortë i cili vështirësontë ndarjen e fraksioneve. Për të eliminuar këtë fenomen ne morëm një volum prej 2L dhe i distilua deri sa u mor reth një litër distilat. Ky distilat u ekstraktua më pas me DCM. Në këtë rast nuk u vu re formimi i emulsionit i cili vjen nga prezenca e substancave shumë polare që gjenden në ujrata poshtë kazanit, si karbohidratë, klorofilë dhe saponina të ndryshme.

Figura 4 tregon TLC e vajit esencial, të hidrolatit, ujrave poshtë kazanit me ekstraktim direkt dhe

atë të ujrave poshtë kazanit me ekstraktim pas distilimit të pjesshëm të tyre.



Figura 4. TLC e të katër ekstraktëve

Nga TLC ne mund të shohim se distilimi i ujrave poshtë kazanit ndihmon në ndarjen më të mirë të fazave gjatë ekstraktimit dhe ndryshon lehtësisht përbërjen kimike të këtyre ekstraktëve.

Analiza me GC-MS e konfirmom akoma më shumë këtë konkluzion. Figura 5 tregon kromatogramat e vajit esencial, të hidrolatit, ujrave poshtë kazanit me ekstraktim direkt dhe atë të ujrave poshtë kazanit me ekstraktim pas distilimit të pjesshëm të tyre. Nga këto kromatograma shihet se në ujrata poshtë kazanit mungojnë plotësisht piquet me RT=3-5 min, të cilat u vunë re në rastin e hidrolatëve. Përsa i përket rastit të ujrave poshtë kazanit pas distilimit të tyre, vihet re një ritje e përmbajtjes së substancës me RT=8.19 në krahasim me përmbajtjen e kësaj substance të hidrolatët. Të ujrata poshtë kazanit vihen re edhe ca pique të rinj të cilët nuk ekzistojnë të hidrolatët apo dhe të vaji esencial, si p.sh. piquet me RT=12.4 dhe 13.9. Por nga ana tjetër, piquet me RT=16.8 dhe 17.5, të cilat gjenden të vajrat esencial dhe të hidrolatët, mungojnë fare në kromatogramat e ujrave poshtë kazanit.

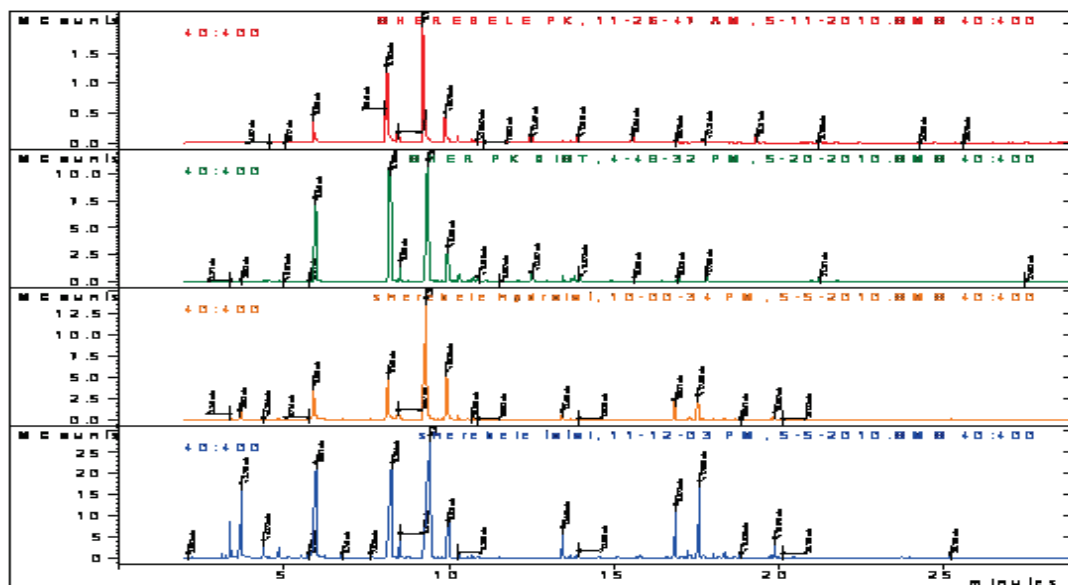


Figura 5. GC-MS e të katër ekstraktëve

Si përfundim mund të konkludohet se hidrolatët janë të pasura me komponime organike. Këto komponime mund të izolohen fare lehtë me një ekstraktim të thjeshtë me solvent organaik. Ose në rast se nuk bëhet recuperimi i tyre, këto ujra mund të përdoren si lëndë e parë për prodhimin e shampove dhe detërgjentëve, pasi kanë një aromë të mire dhe janë ujra të butë. Shtimi i kripës nuk e rit në mënyrë të ndjeshme recuperimin e tyre.

Edhe ujrato poshtë kazanit kanë një përmbajtje të konsiderueshme me substanca organike volatile. Atom und të recuperohen duke bërë një distilim të pjeshëm të tyre dhe më pas ekstraktimin me solvent organikë. Por këto ujra do ishtë e vështirë që të përdoshin ashtu siç në industrinë e shampove apo detërgjentëve.

Sic u tregua dhe me lartë, natura e substancave që gjenden në këto ujra është ngjashme me ato që gjenden në vajin esencial total. Raportët e përqendrimeve të këtyre substancave ne hidrolatët është e ndryshme nga ato që gjenden në vajin esencial. Mbizotërojnë në këto ujra substancat me RT=8-10 minuta, të cilat, duke ju

referuar literaturës dhe MS, u përkasin tujoneve, kamfurit dhe borneolit. Në ujrato poshtë kazanit kanë përbërje kimike të ngjashme me hidrolatët, por në to vihen edhe disa substanca të reja, të cilat mund të vinë nga substanca që nuk ko-distojnë me ujin dhe mbetën në fazën ujore që bie poshtë kazanit.

BIBLIOGRAFIA

- Asllani U. 2004: Esencat e bimëve aromatike e mjekësore të trevave shqiptare. - ILLAR, Tiranë, Albania pp: 49-397.
- D.I. Leo Lira P., Retta D., Tkacik E., Ringuelet J., Coussio J.D., van Baren C. & Bandoni A.L. 2009: Essential oil and by-products of distillation of bay leaves (*Laurus nobilis* L.) from Argentina. - *Industrial Crops and Products*, 30 (2): 259-264
- Mielnik M., Sem S., Egelandsdal B. & Skrede G. 2008. Products from herbs essential oil production as ingredient in marinade for turkey thighs. - *Food Science and Technology*, 41 (1): 93-100.