

---

## AVANTAZHET DHE KUFIZIMET E METODËS SË EKSTRAKTIMIT ME CO<sub>2</sub> NËNKRITIK NË KRAHASIM ME METODAT TRADICIONALE TË EKSTRAKTIMIT TË BIMËVE MEDICINALE DHE AROMATIKE

S. ABAZI, K. TARAJ

Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës, Bulevardi Zogu i Parë, Tiranë, ALBANIA

AKTET IV, 1: 48 - 53, 2011

### PERMBLEDHJE

Analiza e përbërjes kimike të komponentëve volatilë të konopicës (*Vitex agnus-castus*) në ekstrakte të mara me metoda klasike, do të krahasohet me atë të ekstraktimit me CO<sub>2</sub> në gjendje nën kritikë. Si metoda klasike janë përdorur ato të ekstraktimit me tretësa organikë, si hekzan dhe diklorometane (DCM), në refluaz dhe në Soxhlet, si dhe distilimi me avuj uji. Përbajtja kimike e këtyre ekstrakteve është krahasuar me atë të ekstraktit të marë me CO<sub>2</sub> nën kritik. Ky ekstraktim është bërë në një autoklavë në temperaturë 35<sup>0</sup>C dhe 65bar që imiton parimin e aparatit Soxhlet. Në këto kushte CO<sub>2</sub> është akoma një lëng por shumë afër gjemdjës së tij kritikë. Analiza kimike e përbërjes së ekstrakteve të marra është bërë me GC-M

**Fjale kyce:** bimë medicinale, CO<sub>2</sub> nënkritik, vajra esencial

### SUMMARY

The analysis of extracts of konopica (*Vitex agnus-castus*) taken from classical methods of extraction will be compared to the extract taken from subcritical CO<sub>2</sub>. As classical methods have been used those of solvent extraction, like hexane and dichloromethane (DCM), in reflux and under Soxhlet extraction, and also the distillation with water. Chemical composition of these extracts has been compared to the chemical composition of subcritical CO<sub>2</sub>. This extraction has been done in autoclave under pressure, 65bars and in a temperature 35<sup>0</sup>C. In these conditions the CO<sub>2</sub> is still in liquid condition. This method is an imitation of the Soxhlet extraction. The chemical analyses have been done with a GC-MC.

---

### HYRJE

Analiza e përbërjes kimike të bimëve medicinale me metoda standarte të ekstraktimit me tretësa organike dhe ujqorë është përshkruar shumë mirë në literaturë. Gjithashtu shpesh herë janë përdorur edhe metodat e ekstraktimit me lëngje në gjendje mbikritike kritike (super fluid extraction, SFE) [1]. Ne disa raste janë përdorur edhe gaze të lëngëzuar. Këtu ne do të paraqesim një metodë që paraqet ekstraktimin e konopicës me CO<sub>2</sub> nën kritik, por që ndodhet fare pranë gjendjes kritikë.

Si bimë medicinale kemi zgjedhur konopicën (*Vitex agnus castus*) [2] pasi është një bimë

shumë e rëndësishme medicinale dhe në vendin tonë gjendet me shumicë. Kjo bimë për shkat të rëndësisë së saj në mjekësi ka qënë studiuar në imtësi. Në literaturë gjenden gjithashtu edhe raste të studimit të saj me lëngje mbikritikë [3]. Por gjatë përdorimit të lëngjeve mbikritike duhet shpesh të përdoren kushte presioni dhe të temperaturë shumë të larta, të cilat shkojnë shpesh herë deri në 400 bar dhe 200<sup>0</sup>C. Kurse në rastin tonë ne jemi pothuajse në temperaturë ambienti dhe në presion deri 65 bar. Qëllimi i këtij punimi është të krahasojmë përbërjen kimike të ekstrakteve të mara me metoda kalsike e atë të ekstraktimit me CO<sub>2</sub>. Supozohet se CO<sub>2</sub> i

lëngët në gjendje nën kritike ka një polaritet të ulët. Për këtë qëllim janë përzgjedhur si tretës organikë heksani dhe diklorometani. Nga natyra e komponimeve kimike që do të ekstrahohen do të mund të gjykohej mbi polaritetin relativ të CO<sub>2</sub> nënkritik.

### MATERIALI DHE METODA

Bima e përzgjedhur për studim është konopica. Vendi i saktë i grumbullimit të saj nuk dihet, por ne e kemi marrë nga grumbullues të bimëve medicinale të rrethit të Fierit. Për ekstraktim u përdorën frutat e bimës, të cilat u grinë në formë pluhuri para se të përdreshin në ekstraktim.

Distilimi me ujë u bë në një balon 2L. 40g bimë e grirë u përziej me 1L ujë dhe u distiluan në një aparat Klevenger për 4 orë. Më pas fazat u ndanë dhe u logarit rendimenti në çdo rast. Analiza e cdo ekstrakti u bë me Gaskromatograf (GC) me detektor Masspektrometër (MS).

Ekstraktimi me solvent u bë në një aparat Soxhlet. Në gishtëz u futën 25g bimë e bluar dhe u bë ekstraktimi për 5 orë. Më pas solventi u largua dhe në rotaevaporator dhe mbetja u analizua me GC-MS. Si solventë u përdorën heksani dhe diklorometani (DCM).

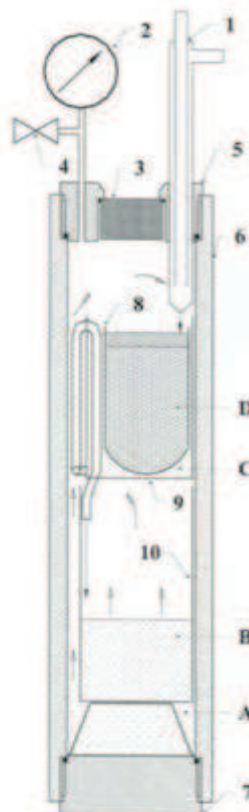
Kurse ekstraktimi me CO<sub>2</sub> u bë në një autoklavë si në Figurën 1

Presioni i përdorur është 65bar dhe temperatura 35°C. Ekstraktimi u bë për rreth 4 orë, që i përgjigjet 12 cikleve Soxhlet. Otpimizimi i kohës së ekstraktimit ishte bërë më parë. Vazhdimi i ekstraktimit për më tepër se 4 orë nuk sjell ndonjë rritje të ndjeshme të rendimentit të ekstraktimit. Pas përfundimit të ekstraktimit u largua CO<sub>2</sub> i lëngët dhe ekstrakti u mor i pastër, pa gjurmë solventi.

TLC u bënë me pllaka silice 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, gradienti i temperaturës 5°C/min deri në 280°C.



1. Ftohës, 2. Manometër, 3. Dritare, 4. Ventil, 5. Guarnicion, 6. Cilindër, 7. Bazamenti, 8. Gëzhoja, 9. Gota me sifon, 10. Gota për mbledhjen e ekstraktit, A. Lëngu –gazi ekstraktues (dioksid karboni) B. Ekstrakti, C. Tretësira e ekstraktit, D. material për ekstraktim

**Figura 1.** Skema e aparatit për ekstraktimin me CO<sub>2</sub>

### REZULTATET DHE DISKUTIMI

Distilimi me ujë i konopicës dhe 0.17g ekstrakt për 40g bimë të përdorur, që i përgjigjet një rendimenti prej 0.42%. Ekstrakti i marrë u hollua me heksan dhe u injektua në GC-MS. Kromatogrami i paraqitur në Figurën 2 tregon

përbërjen kimike të komponimeve volatilë të konopicës.

Në këtë kromatogramë do vihen re vetëm ato komponime volatilë të cilat kodistilojnë me ujin, prandaj dhe rendimenti është i ulët.

Ekstraktimi Soxhlet i konopicës me heksan dhe 2.28g ekstrakt për 25.83g bimë të përdorur, që i përgjigjet një ërendimenti prej 8.83%. Pas avullimit të heksanit në rotaevaporator mbetja u hollua me heksan dhe u injektua në GC-MC. Figura 3 tregon kromatogramën e marrë në këtë rast.

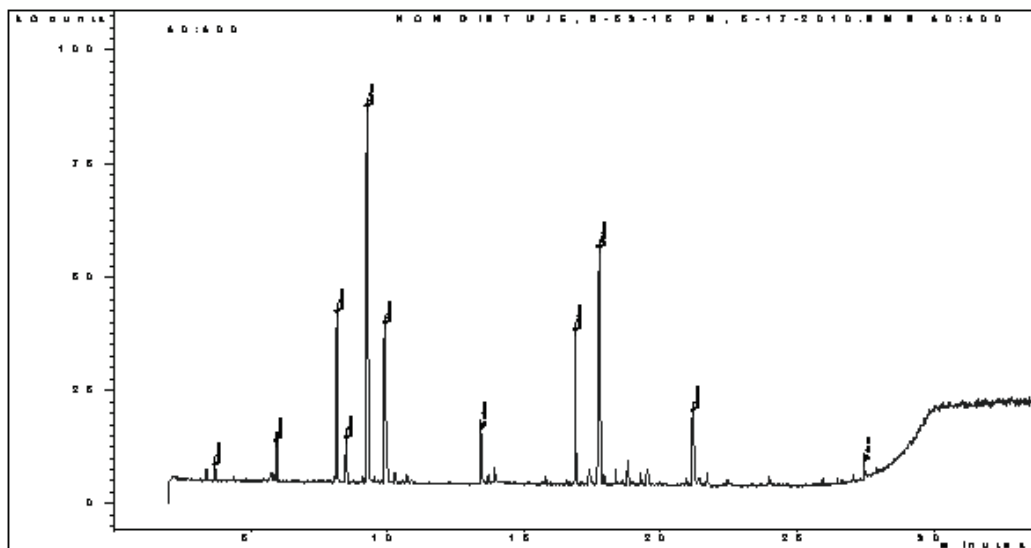


Figura 2. GC-MS i ekstraktit të distilimit me ujë të konopicës

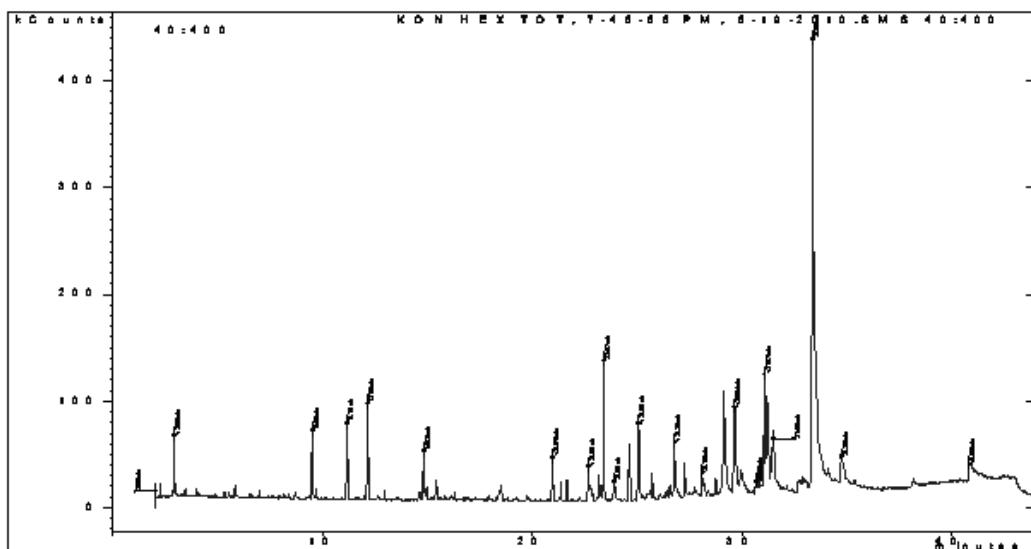


Figura 3. Kromatograma e ekstraktit të marrë nga Soxhlet me heksan

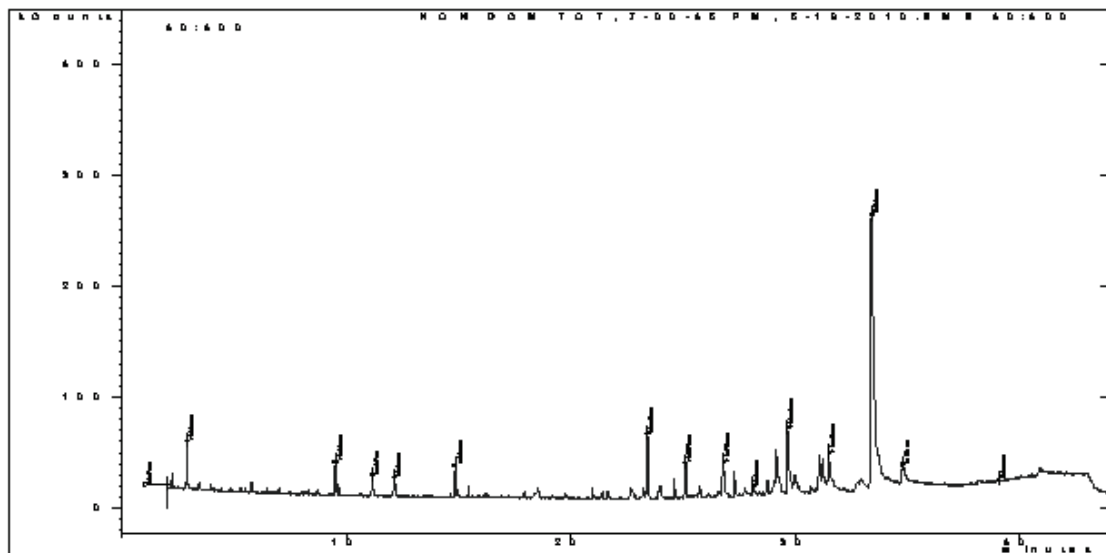


Figura 4. Kromatograma e ekstraktit të marrë nga Soxhlet me DCM

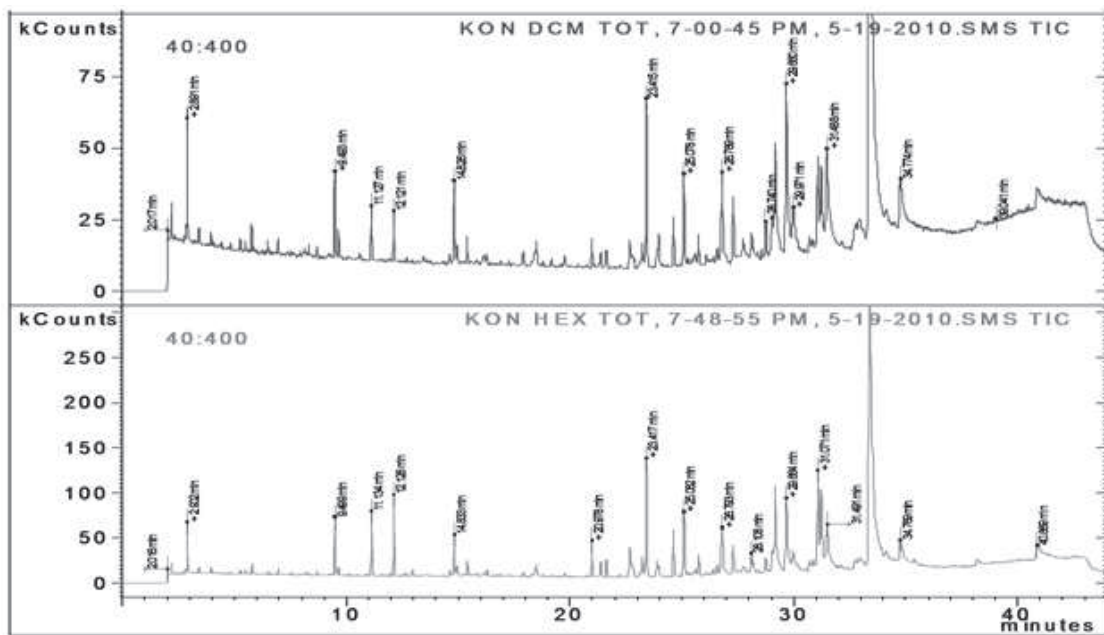


Figura 5. Kromatogramat e distilimit me heksan dhe DCM

Duke e krahasuar me kromatogramën e marrë nga distilimi me ujë I konopicës hiet re se kemi një mori piqesh në zonën e temperaturave të larta.

Këto janë të gjitha ato substanca që ne nuk i shohim në distilimin me ujë pasi nuk kodistilojnë me ujin. Natyra e këtyre substancave është e

ndryshme dhe përfshin një serë komponimesh jo polarë por që kanë një pikë vlimi të lartë. Analiza me MS e tyre tregoi se ato janë në përgjithësi dyllra dhe disa komponime me baze steroidale. Kurse përsa i përket komponimeve volatile kemi një ngjashmëri të madhe me kromatogramën e distilimi me avuj uji.

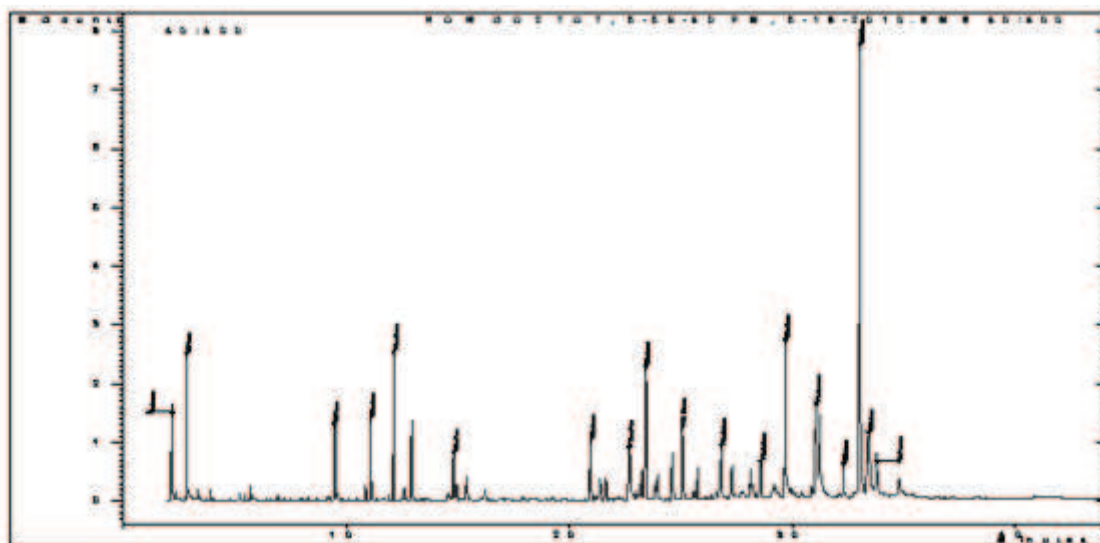
Distilime me Soxhlet duke përdorur DCM si solvent dha 2.11g ekstrakt për 26.93g bimë të përdorur, që do të thotë një rendiment prej 7.84%. Vihet re se rendimenti me Soxhlet me DCM jep një rendiment pothuajse të njëjtë me atë me hekzan. Pas avullimit të solventit ekstrakti u realizua me GC-MS. Figura 4 paraqet kromatogramën e marë në këtë rast.

Krahasimi i kromatogramës me DCM me atë me hekzan tregon se kemi pothuaj të njëjtën përbërje kimike por raporti i disa substancave është i ndryshëm. Kjo spjegohet për shkakt të ndryshimeve në polaritet që kanë këto dy substanca. Vihet re se kromatograma e ekstraktit me DCM është më e ngarkuar me komponime me pike vlimi më të lartë se sa ajo me hekzan.

Figura 5 paraqet një krahasim të këtyre dy ekstrakteve. Ekstraktimi me CO<sub>2</sub> nënkritik dha një rendiment më të ulët se sa ekstraktimi me soxhlet por më të madh se sa ai i distilimit me

ujë. Nga ky ekstraktim u morën 0.31g ekstrakt për 30.1g bimë, që i përgjigjet një rendimenti prej 1.03%. pas largimit të CO<sub>2</sub> ekstrakti u mor në gjendje të pastër dhe pas hollimit me hexan u injektua në GC-MS. Figura 6 tregon kromatogramën e marë në këtë rast. Nga kjo kromatogramë vihet re se CO<sub>2</sub> ka një përbërje kimike më të larmishme se sa ekstraktet e hekzanit dhe DCM. Vihet re se komponimet volatile të kromatogramës janë në përqindje më të lartë të CO<sub>2</sub> se sa të hekzani dhe DCM.

Në Figurën 7, janë paraqitur të treja kromatogramat së bashku dhe këtu vihen re disa ndryshime të ndjeshme në to. Nga kjo paraqitje vihet re se jo vetëm që komponimet volatile janë në përqindje më të lartë, por vihen re se ekstraktimi me CO<sub>2</sub> përmban edhe disa pike që nuk gjenden fare të rasti i i ekstraktimit me hekzan dhe me DCM. Kjo ndodh me piquet me RT=2.18, 12.96, 28.5 dhe 32.28. Gjithashtu vihet re edhe se piku me RT=12.12 gjendet në përqindje më të madhe të CO<sub>2</sub>. Analiza MS e këtyre piqueve tregoi se komponimi me RT=2.18 është me dy cikle [2.2.1]heptan, 2,2dimetil,3metilen.



**Figura 6.** Kromatograma e ekstraktit të marë me CO<sub>2</sub>

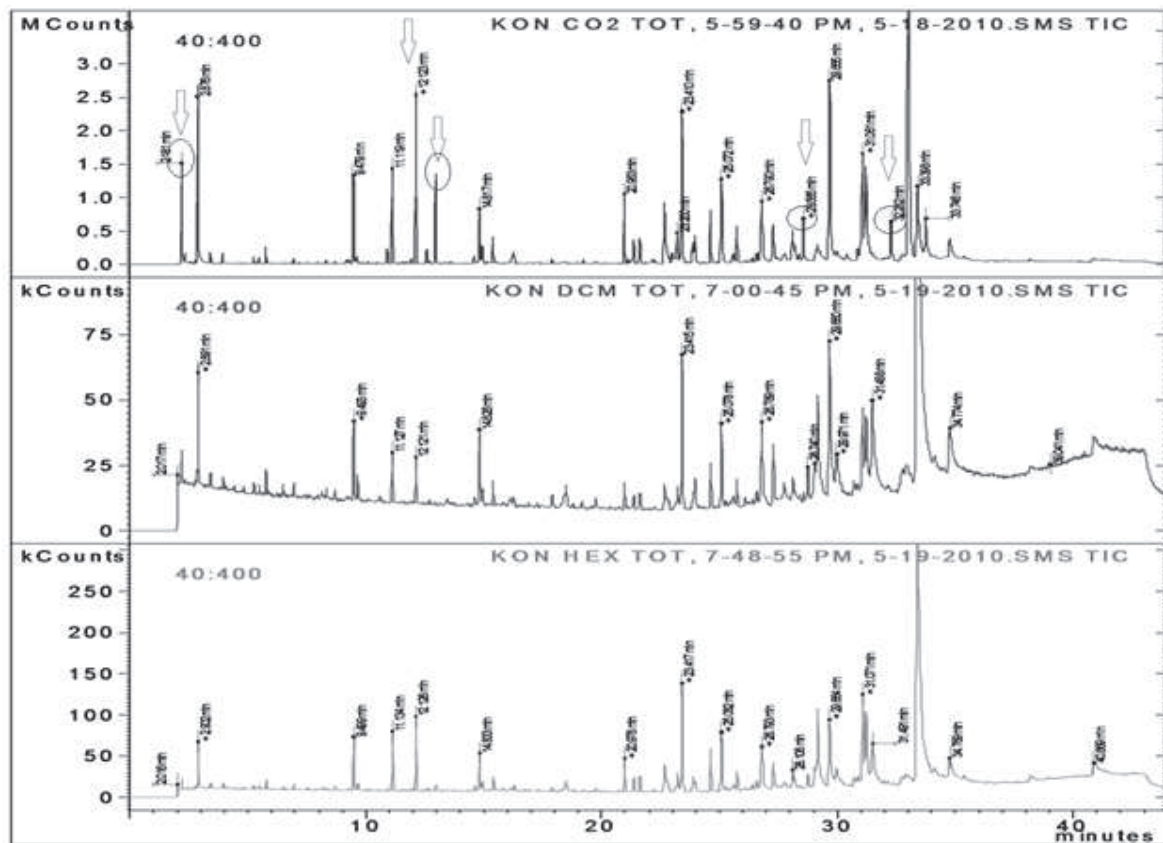


Figura 7. Kromatograma e ekstrakteve të marra me CO<sub>2</sub>, heksan dhe DCM

Për shkak të pikës së ulët të vlimit që ka ky komponim, ka shumë mundësi që ai të avullojë gjatë eliminimit të solventit me avullim. Kurse në rastin e CO<sub>2</sub>, solventi, pra CO<sub>2</sub> është një gas dhe largohet në temperaturë më të ulët se ajo e ambientit duke lënë pas gjithë komponimet volatile. Pra ekstraktimi me CO<sub>2</sub> ka një përparësi shumë të madhe në rastet e izolimit të komponimeve volatië të bimëve. Kurse komponimet me RT= 28.5 dhe RT=32.28 janë steroide, derivate të androstanit. Ko tregon se CO<sub>2</sub> është selektiv edhe për substanca të kësaj natyre.

Si konklusion mun dë themi se rendimenti i ekstraktimit me CO<sub>2</sub>, megjithëse është më i vogël se sa ai i ekstraktimeve me solvent, është më i madh se sa ai i distilimit me avuj uji. Polariteti i CO<sub>2</sub> është më i ngjashëm me atë të

heksanit. Ai ka përparësi ndaj ekstraktimeve me solventë organikë në rastet kur do të izolohen substanca shumë volatile. Gjithashtu ky ekstraktim tregon një fare selektiviteti ndaj molekulave me natyre steroidale.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Lentz H., (1988): "Vorrichtung zur Extraktion durch Flüssigkeiten unter hohen Dampfdrücken" German Patent, 88108074.....
2. www.vitex agnus-castus.com
3. Cossuta D., Simandi B., Hohmann J. (2008): Supercritical fluid extraction of Vitex agnus-castus fruit. The Journal of Supercritical Fluids 47: pp.188-194.