

Institutul de biologie farmaceutică și fitochimie (director: prof. H. Friedrich, doctor-farmacist) a Universității din Münster, R.F.G. și Catedra de farmacognozie (cond.: prof. G. Rácz, doctor-farmacist) a I.M.F. din Tîrgu-Mureș

## ANALIZA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A ULEIULUI VOLATIL OBTINUT DIN FRUNZE DE IENUPĂR (*JUNIPERUS COMMUNIS* L.) RECOLTATE DIN ROMÂNIA\*

dr. H. Hörster, dr. C. Csedő, dr. G. Rácz

Într-o lucrare anterioară (2) am arătat că prin recoltarea exclusivă a fructelor mature de ienupăr se pierde o bună parte a recoltei posibile, de aceea am recomandat valorificarea fructelor (galbulelor) nemature (9). În aceeași ordine de idei se pune și problema posibilității de valorificare a frunzelor de ienupăr, ca materie primă industrială, în vederea obținerii unor produse diuretice.

Cetina de ienupăr este accesibilă în cantități însemnate în urma măsurilor de defrișare efectuate în scopul îmbunătățirii pășunilor din zona deluroasă și muntoasă (8).

Uleiul volatil din frunzele de ienupăr, așa cum constată *Banthorpe* și colab. (1) în anul 1973, nu a format obiectul unor analize sistematice, privind compoziția chimică. Analizele anterioare s-au referit la unele mostre comerciale de origine necunoscută sau la unele probe recoltate în condiții ecologice extreme. Autorii menționați, efectuînd analiza gaz-cromatografică a uleiului volatil obținut de la diferiți taxoni din cadrul genului *Juniperus*, găsesc din totalul de monoterpene 82% alfa-pinen la *J. communis* și 93% la *J. communis* ssp. *nana* Syme. Dintre ceilalți componenți monoterpenici ei identifică la ambii taxoni limonen și mircen, iar la tipul speciei, în plus beta-pinen, sabinen și tuionă.

Într-un studiu anterior, *Hörster* (5) a urmărit variația conținutului în ulei volatil la *J. communis*, în funcție de vîrsta frunzelor și a găsit că la 20 de probe recoltate în R.F. Germania (Vestfalia și părțile nord-estice ale țării) media este de 0,8%, în cazul frunzelor tinere, față de numai 0,6% la frunzele dezvoltate. În ceea ce privește compoziția chimică a uleiului volatil, rezultatele analizelor gaz-cromatografice au corespuns în linii mari cu cele publicate de *Rudloff* și *Sood* (10). În completarea datelor care rezultă din cercetările lui *Banthorpe* și colab. (1), *Hörster* (5) a mai putut identifica prezența următoarelor terpene: 1,4-cineol, borneol, acetatul de bornil și terpinen-4-ol. Dintre aceste substanțe, 1,4-cineolul este identificat pentru prima dată din aceste frunze (5). Spre deosebire de rezultatele ob-

\* Lucrarea a fost efectuată cu sprijinul Fundației Humboldt (R.F. Germania)

ținute de *Rudloff* și *Sood* (10) nu s-au putut identifica derivații oxidați: mirtenal, mirtenol și acetat de mirtenil.

În prealabil, *Karlsen* și *Baerheim Svendsen* (7) au pus în evidență și prezența delta-3-carenului care a fost relevat mai târziu și de către *Rudloff* și *Sood* (10). Autorii din urmă au identificat în frunzele de *J. communis* recoltate în Canada și metilesterul acidului citronelic, citronelol, acetat de citronelil, nerolidol, farnesol. Dintre substanțele prezente numai în procent redus, au izolat isopulegolul și epsilon-cadinenul.

Studii similare s-au efectuat și de către *Goriaev* și *Ignatova* (3).

Scopul cercetărilor noastre a fost analiza gaz-cromatografică a uleiului volatil din frunzele de *J. communis*, recoltate la noi în țară, în vederea cunoașterii compoziției chimice a acestuia, precum și a deosebirilor față de probele provenite din alte părți ale lumii.

### Material și metodă

Probele au fost recoltate în luna septembrie din Munții Harghita de pe pășunile aparținând comunei Mădăraș-Ciuc de la altitudinea de 700—800 m. Probele provin de la 20 de exemplare. După uscarea lăstarilor, frunzele au fost separate de pseudofructe și crengi. Din frunzele uscate și mărunțite s-a obținut uleiul volatil prin antrenare cu vapori de apă în aparat neo-Clevenger după Farmacopeea Română ediția a VIII-a (11). S-a determinat randamentul la fiecare probă, pe urmă uleiurile volatile au fost unite și au servit la analizele gaz-cromatografice. Conținutul în ulei volatil al frunzelor uscate a variat între 0,20—0,61%, media fiind de 0,30% (cu 50% mai mică, decât la probele analizate de către unul din autori, provenite din R.F.G., v. mai sus resp. 5).

S-au utilizat următoarele două aparate:

1. Gaz-cromatograf analitic cu fractometru F6 Perkin-Elmer (detector) cuplat cu integratorul electronic D26. Lungimea coloanei: 50 m, diametrul 0,25 mm, faza staționară polipropilenglicol. Intervalul termic a fost programat între 50—150°C, cu urcare progresivă de 2,5°C pe minut. Gazul purtător: azot (6/30 ml pe minut). Curentul de ionizare dat de flacără:  $1,5 \times 10^{-11}$  A; viteza hirtiei la înregistrare: 1 cm pe minut.

2. Gaz-cromatograf preparativ automat cu fractometru F21 Perkin-Elmer (detector), tub de oțel cu lungimea de 2,7 m cu ulei de nitrilsilicon XE-60—4%; suportul solid: Chromosorb GA.w.DMCS; gaz purtător: azot (80 ml pe minut, din care 10 ml pentru FID). Temperatura programată între 100—220°C cu urcarea progresivă de aproximativ 4°C.

În vederea identificării virfurilor cromatografice (a „picurilor”) s-au utilizat reacțiile de identificare obișnuite, cocromatografierea cu substanțe etalon, respectiv spectroscopia în infraroșu, după cum urmează: Separarea compușilor polari de cei apolari s-a făcut după metoda preconizată de *Hefendehl* (4). Compușii din seria hidrocarburilor terpenice s-au identificat pe cromatoplăci, utilizând ca fază mobilă pentan la temperatura de -35°C. Diferitele zone au fost purificate, iar compușii au fost separați prin gaz-cromatografie preparativă, substanțele izolate fiind pe urmă identificate la spectrometru în infraroșu.

Calcularea procentelor raportate la 100% s-a efectuat după *Kaiser* (6).

## Rezultate

Din analizele gaz-cromatografice efectuate rezultă că uleiul volatil din frunzele de *Juniperus communis*, recoltate în Munții Harghita, conțin 56 de compuși dintre care au putut fi identificați 25. Predomină cantitativ alfa-pinenul (33,7%), urmat de sabinen (27,6%) și — în ordine descrescând — de mircen (5,5%), terpinen-4-ol (4,6%), 1,4-cineol (4,0%), p-cimol (3,6%), beta-felandren (3,3%), terpinen (3,0%). Rezultatele sînt cuprinse în tabelul nr. 1 și pot fi citite de pe gaz-cromatograma anexată (fig. nr. 1).

Tabelul nr. 1

Nr. crt.	Numele compusului	%	Nr. crt.	Numele compusului	%
1	hc	<	29	ester	<
2	alfa-pinen	33,7	30	nec.	<
3	hc	0,1	31	nec.	<
4	camfen	0,5	32	terpinen-4-ol	4,6
5	hc	<	33	nec.	<
6	p-mentan	0,1	34	acetat de linalil	<
7	beta-pinen	1,1	35	ester	<
8	sabinen	27,6	36	acetat de bornil	0,4
9	hc	0,5	37	ester	<
10	mircen	5,5	38	alfa-terpineol	0,2
11	delta-3-caren	0,0	39	borneol	<
12	alfa-felandren	1,3	40	nec.	<
13	alfa-terpinen	1,9	41	alcool	<
14	1,4-cineol	4,0	42	nec.	<
15	beta-felandren	3,3	43	nec.	<
16	p-cimol	3,6	44	nec.	0,8
17	gama-terpinen	3,0	45	nec.	0,1
18	shc-oxidat	2,1	46	acetat de terpinil	<
19	hc	<	47	cariofilen	0,6
20	hc	0,4	48	nerol	<
21	cetona	0,1	49	acetat de neril	0,3
22	peroxid de limonen	<	50	shc	0,5
23	hc	<	51	shc	0,5
24	camfor	<	52	shc	<
25	hc	<	53	shc	<
26	linalool	<	53 a	shc	0,1
27	alcool	<	54	shc	<
28	ester	<	55	shc	0,1
			56	shc	1,5

Legendă: hc = hidrocarbură  
 shc = hidrocarbură sescviterpenică  
 nec. = necunoscut (neidentificat)  
 < = sub 0,1%

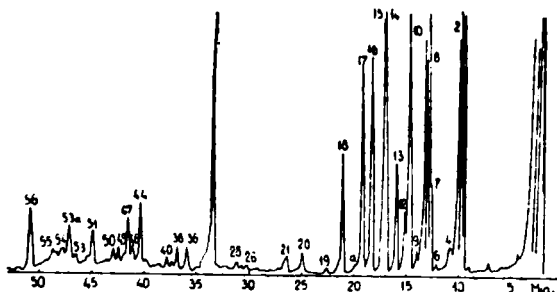


Fig. nr. 1: Gaz-cromatograma uleiului volatil din frunzele de *Juniperus communis*. Numerotarea vîrfurilor („peak”-urilor) corespunde cifrelor din tabelul nr. 1.

Raportul dintre diferitele tipuri de hidrocarburi și derivați oxigenați este relevat de tabelul nr. 2.

Tabelul nr. 2

Tipul compușilor identificați	%
Hidrocarburi	82,4
Hidrocarburi sescviterpenice	3,3
Alcooli monoterpenici	4,8
Oxizi monoterpenici (1,4-cineol)	4,0
Esteri	0,7
<b>Total compuși identificați</b>	<b>95,2</b>

### Discuții

Spre deosebire de datele publicate în literatura de specialitate care se referă la frunze de ienupăr recoltate din alte părți ale lumii, se remarcă conținutul mijlociu de alfa-pinen. Se confirmă prezența mircenului, a sabinenului, a borneolului, a acetatului de bornil și a terpinen-4-olului. Ca și în uleiul provenit din frunze recoltate în R.F. Germania, cel analizat de noi conține 1,4-cineol, dar nu s-a putut identifica delta-3 carenul relevat de alți autori (7, 10).

### Concluzii

Din frunzele de ienupăr (*Juniperus communis* L) recoltate la noi în țară se poate obține ulei volatil cu randamentul mediu de 0,3%. Acest ulei volatil conține 56 de compuși, dintre care s-au identificat 25. Predomină hidrocarburile (82,4%), hidrocarburile sescviterpenice fiind prezente într-un procent mic (3,3%). Din punct de vedere terapeutic prezintă interes în primul rînd alcoolii monoterpenici (4,8%) și oxidul monoterpenic, descris pentru prima dată de colectivul nostru (1,4-cineol în procent de 4,0%).

Sosit la redacție: 14 ianuarie 1974.

## Bibliografie

1. *Banthorpe D. V., Davies H. S., Gatford C., Williams S. R.*: *Planta Medica* (1973), 23, 64;
  2. *Csedő C., Rácz G.*: *Farmacica* (1971), 19, 81;
  3. *Goriaev M. I., Ignatova L. A.* = Trudi Akad. Nauk Kazak. SSR, Izd. Nauka, Alma-Ata, 1969;
  4. *Hefendehl F. W.*: *Archiv. Pharm.* (1967), 300, 438;
  5. *Hörster H.*: *Planta Medica* (1973), 23, 353;
  6. *Kaiser R.*: *Chromatographie i.d. Gasphase*, Mannheim, 1964;
  7. *Karlsen J., Baerheim Svendsen A.*: *Medd. norsk. farmac. Selsk.* (1968), 30, 1;
  8. *Rácz G., Laza A., Coiciu E.*: *Plante medicinale și aromatice*, Ed. Ceres, București, 1970;
  9. *Rácz-Kotilla Elisabeta, Csedő C., Rácz G.*: *Farmacica* (1971), 19, 165;
  10. *Rudloff E., Sood V. K.*: *Canad. J. Chem* (1969), 47, 2081;
  11. *Farmacopeea Română*, ediția a VIII-a, Ed. medicală, București, 1965.
-