

Paprastojo apynio veislių derlingumas ir spurgų eterinio aliejaus cheminė sudėtis

Kęstutis Obelevičius, Rimantas Venskutonis¹

Vytauto Didžiojo universiteto Kauno botanikos sodas, ¹Kauno technologijos universitetas

Raktažodžiai: veislė, technologinė branda, spurgai, derlius, eterinis aliejus.

Santrauka. Šio darbo tikslas – nustatyti Lietuvoje auginamų paprastojo apynio šešių veislių („Fredos derlingieji“, „Alta“, „Granit“, „Marynka“, „Dubskij zeleniak“ ir „Aromat polessja“) derlingumą bei eterinio aliejaus cheminę sudėtį. Nustatyta, kad didžiausias derlius gali būti iš vidutinio ankstyvumo ir vidutinio vėlyvumo veislių, kurių spurgai subręsta paskutinį rugpjūčio–pirmą rugsėjo mėnesio dešimtadienį. Vėlyvosios veislės netinkamos auginti dėl per ilgo vegetacijos laikotarpio, tačiau gali būti panaudotos naujoms veislėms kurti. Eterinis aliejus išskirtas hidrodistiliacijos būdu ir analizuotas dujų chromatografijos bei masių spektrometrijos metodais. Didžiausias eterinio aliejaus kiekis nustatytas „Marynka“ veislės spurguose (2,10 ml/100 g), mažiausias – „Dubskij zeleniak“ (0,46 ml/100 g). Visų veislių spurguose iš viso identifiukuoti 62 eterinio aliejaus komponentai. Eteriniuose aliejuose didžiausią dalį sudarė mircenas, β -kariofilenas, α -humulenai ir β -farnezenai (E). Nustatyta ir kitų eterinio aliejaus komponentų kiekybinių skirtumų. Kai kuriose veislėse nustatyta daug esterių ir ketonų.

Įvadas

Paprastasis apynys (*Humulus lupulus* L.) savaimė auga visoje Lietuvos teritorijoje. Jo spurgai nuo seno naudojami alaus gamybai bei liaudies medicinoje. Dažniausiai žaliava renkama iš natūralių augaviečių, nors XVIII–XIX a. dvaruose, o XX a. 70-aisiais metais bandyta ūkiuose apynius auginti gamybinėse plantacijose. Dabar tik po keletą apynių kerų auginama sodybose savo reikmėms, ypač šiaurės, šiaurės rytų Lietuvoje.

Dabar apynio spurgai pripažinti ne tik liaudies medicinoje, bet ir farmacijoje: jie naudojami įvairiems preparatams gaminti, vartojami ligoms gydyti, nes spurguose yra susikaupę daug įvairių biologiškai veiklių cheminių junginių. Tai specifinės, tik apynio spurguose besikaupiančios karčiosios medžiagos, alfa (α), beta (β), gama (γ) rūgštys, taip pat polifenoliai, eteriniai aliejai, vitaminai ir hormonai (1–3). Be to, apynio spurgai yra nepakeičiama žaliava kosmetikos, parfumerijos, gaiviųjų gėrimų, midaus gamyboje, o daugiausia jų sunaudojama alaus gamybai. Visos pramonės rūšys naudoja atvežtinę žaliavą, tik farmacijos pramonė naudoja ir nedidelius kiekius vietinių apynių spurgų. Nuo 1924 m. Vytauto Didžiojo universiteto Kauno botanikos sode vykdomi apynio veislių tyrimai, išvesta ir keletas vietinių veislių. Nustatyta, kad Lietuvos klimato sąlygos tinka apyniams auginti, tačiau reikia labai kruopščiai atrinkti veisles. Dauge-

lyje šalių tyrinėta ne tik bendra apynio spurgų veikliųjų medžiagų sudėtis, bet ir jų sudėtinių dalių veikimas. O Lietuvoje buvo tiriamos tik įvairių veislių savybės, nustatomas alfa rūgštis ir eterinio aliejaus kiekis spurguose. Tuo tarpu mokslinės literatūros duomenys rodo, kad apynių eterinio aliejaus sudėtis daugiausia priklauso nuo jų veislės ir ji gali būti panaudota kaip skiriamoji veislių savybė (4, 5). Todėl šio darbo tikslas ir buvo nustatyti Vytauto Didžiojo universiteto Kauno botanikos sode auginamų įvairios kilmės ir ankstyvumo apynio veislių derlingumą ir eterinio aliejaus sudėtį.

Tyrimo medžiaga ir metodai

Paprastojo apynio veislių lyginamojo bandymo sklypas įrengtas Vytauto Didžiojo universiteto Kauno botanikos sode. Bandymo vietos reljefas lygus, dirvožemis – velėninis jaurinis, glėjiškas priemolis, perėinantis į sunkų priemolį. Dirvožemio mechaninė sudėtis nustatyta Kačinskio metodu Agrocheminių tyrimų centre, Kaune. Bandymo plote derlingumui nustatyti tirta po 10 kiekvienos veislės kerų, atlikti trys pakartotiniai tyrimai. Apyniai auginti pagal Žitomiro apynininkystės instituto (Ukraina) parengtą agrotechniką ir metodines rekomendacijas (6, 7). 1999–2001 m. ištirtos šešios įvairios kilmės ir ankstyvumo veislės (po vieną ankstyvąją („Alta“) ir vėlyvąją („Granit“), po 2 vidutinio ankstyvumo („Fredos derlingieji“,

„Dubskij zeleniak“) ir vidutinio vėlyvumo („Marynka“, „Aromat Polessja“), nustatytas orasausis technologškai subrendusių spurgų derlius (kg/ha). Spurgai buvo skinami technologinės brandos vystymosi fazės metu, džiovinti šildomoje džiovykloje 45–48°C temperatūroje. Duomenų matematinis statistinis patikimumas apskaičiuotas naudojant kompiuterių statistinę programą ANOVA.

Eterinis aliejus išskirtas hidrodistiliacijos būdu iš 50 g susmulkintos žaliavos per 2 val. (8). Eterinis aliejus buvo ištirpinamas pentane ir gautas 2 proc. koncentracijos tirpalas analizuojamas dujų chromatografijos ir masių spektrometrijos metodais naudojant didelės atskyrimo galios kapiliarinę kolonėlę.

Rezultatai ir jų aptarimas

Derlingumas. Apynių derlingumas priklauso ne tik nuo genotipo, bet ir nuo klimato sąlygų. Nustatyta, kad yra didelė koreliacija tarp vidutinės paros oro temperatūros vegetacijos laikotarpiu ir derlingumo (vegetacijos pirmos pusės koreliacijos koeficientas – 0,896, antros – 0,806) bei kritulių kiekio vegetacijos laikotarpiu ir derlingumo (koreliacijos koeficientas – 0,689) (7, 9). Tyrimo metais palankiausios sąlygos derlingumo atžvilgiu buvo 2001 m., o 1999 m. visų tirtųjų veislių derlingumas buvo mažesnis, nes aukšta temperatūra laikėsi liepos ir rugpjūčio mėnesiais, t. y. prieš žydėjimą, žydėjimo ir spurgų formavimosi laikotarpiu, be to, šiuo laikotarpiu stigo ir kritulių. Vienodomis sąlygomis augintų veislių derlingumo skirtumus galima paaiškinti genotipo skirtumais (10). Derlingesnės yra vidutinio ankstyvumo ir vidutinio vėlyvumo veislės (1 lentelė), technologinę spurgų brandą pasiekiančios rugpjūčio mėn. trečiąjį – rugsėjo mėn. pirmąjį dešimtadienį.

Ankstyvosios veislės, kurių vegetacijos laikotarpis trumpesnis, yra mažiau derlingos, nes joms sąlyginai mažai tenka šilumos ir kritulių. Vėlyvosios veislės subrandina didelį derlių, tačiau ne kiekvienais metais pasiekia technologinę spurgų brandą (1999), todėl nerekomenduotina jų auginti gamybiniuose plotuose. Auginimui rekomenduotina rinktis derlingas vidutinio ankstyvumo ir vidutinio vėlyvumo veisles, tokias kaip: Lietuvoje išvestą „Fredos derlingieji“, Ukrainoje išvestą „Aromat Polessja“ arba Lenkijoje išvestą veislę „Marynka“.

Eterinio aliejaus sudėtis. Apynių eterinio aliejaus junginiai pateikiami antroje lentelėje. Daugiausia eterinio aliejaus nudistiliuota iš „Marynka“ veislės apynių, mažiausiai lakiųjų junginių sukaupė „Dubskij zeleniak“ apyniai. Iš viso identifikuoti 62 junginiai. Be lentelėje pateiktų junginių įvairiose veislėse dar buvo identifikuoti šie junginiai: 2-metilbutilacetatas, metil-4-metilvaleratas, 2-nonanonas, linalolis, izopen-til-2-metilbutiratas, metiloktanoatas, mentonas, mentolis, 2-dekanonas, metilnonenoatas, metilnonanoatas, heptil-2-metilpropionatas, undekanonas, metil-8-metildekanoatas, α -kubebenas, α -ylangenas, metilgeranatas, metildekanoatas 2-dodekanonas, izokariofilenas, geranilacetatas, 9-*epi*-kariofilenas (E), γ -muurolenas, kadina-1,4-dienas, α -kadinenas, α -kalakorenas, nerolidolis (E), β -kalakorenas, germakren-D-4-olis, kariofileno oksidas, 2-tetradekanonas, 1-*epi*-kubenolis, γ -eudezmodolis, kubenolis, α -kadinolis.

Visų apynių veislių eteriniame aliejuje daugiausia buvo mirceno, β -kariofileno, α -humuleno ir β -farnezeno (E). Taigi pastarųjų dviejų seskviterpenų su laikymo nepolinėje kolonėlėje laiko trukmė yra labai panaši, todėl šie junginiai nepakankamai gerai atskirti

1 lentelė. Paprastojo apynio veislių orasausių spurgų derlius (kg/ha)

Bandymo Nr.	Veislės pavadinimas	Kilmės šalis	Spurgų derlius (kg/ha)			Vidurkis
			1999	2000	2001	1999–2001
1.	„Alta“	Ukraina	857,2	763,9	1866,5	1162,5
2.	„Fredos derlingieji“	Lietuva	946,6	1514,8	1983,1	1481,5
3.	„Dubskij zeleniak“	Čekija	800,0	977,7	1827,5	1201,7
4.	„Marynka“	Lenkija	880,9	1203,5	1222,8	1102,4
5.	„Aromat Polessja“	Ukraina	1311,0	1166,6	2199,8	1559,1
6.	„Granit“	Ukraina	*	1166,6	1233,2	1199,9**
R ₀₅			15,439	33,635	12,028	
S _x %			2,652	2,775	3,750	

Pastaba: * spurgai nepasiekė technologinės brandos; ** vidurkis 2000–2001 m.

2 lentelė. Apynių eterinio aliejaus sudėtis

Junginio pavadinimas	Veislės pavadinimas					
	„Fredos derlingieji“	„Alta“	„Granit“	„Marynka“	„Dubskij zeleniak“	„Aromat polessja“
2-metilpropil-2-metilpropionatas	0,17	0,29	0,20	0,42	0,34	–
α -pinenas	0,06	–	0,05	0,08	0,07	–
β -pinenas + 1-okten-3-olis	0,59	0,74	0,44	0,76	0,58	0,24
β -mircenas	26,35	37,71	38,01	38,34	28,22	24,35
3-metilbutil-2-metilpropionatas	0,59	1,64	0,69	2,88	–	0,27
β -felandrenas + ni	0,33	?	–	1,71	0,54	0,15
β -ocimenas, (E)	0,32	0,64	0,28	0,74	0,12	–
2-undekanonas	0,96	–	–	0,49	–	4,26
Metil-4-decenoatas	0,53	1,60	1,35	1,25	1,30	0,78
Neidentifikuotas	0,80	1,27	–	1,80	0,57	0,60
α -kopaenas	0,29	?	0,31	0,19	0,35	0,21
β -kariofilenas	8,09	11,63	10,51	7,92	8,87	9,01
β -gurjunenas	0,51	?	0,28	0,26	0,36	0,22
α -trans-bergamotenas	0,99	–	–	0,93	–	0,87
α -humulenai	28,14	25,79*	28,61*	15,99	23,33*	32,73
β -farnezenas (E)	14,00	?	?	21,03	?	15,24
α -muurolenas	–	1,32	0,97	0,86	2,08	0,68
γ -gurjunenas	0,37	1,37	–	0,56	–	–
2-tridekanonas + β -selinenas	1,42	1,68	–	0,44	–	2,64
α -muurolenas	0,30	0,58	–	0,36	–	–
α -farnezenas (E,E)	0,64	?	–	–	–	0,53
γ -kadinenas + geranilzobutiratas	0,99	2,48	0,80	0,69	10,65	0,59
δ -kadinenas + <i>cis</i> -kalamenenas	0,94	0,73	1,79	0,69	2,18	0,57
Humuleno epoksidai II	1,97	1,52	0,42	–	2,40	0,44
Eterinio aliejaus kiekis, ml/100 g	0,62	1,54	1,06	2,10	0,46	1,08

* α -humulenai ir β -farnezenai nebuvo atskirti ir integruoti kartu.

ir tikslus kiekvieno iš jų kiekis nenustatytas. Tą galima būtų padaryti papildomai ištyrus eterinių aliejų polinėje kolonėlėje. Pagrindinių junginių kiekis apynių eteriniame aliejuje svyravo gana plačiose ribose. Žinoma, kad junginio poveikis aromatai priklauso nuo jo kiekio medžiagoje ir nuo jo slenkstinės kvapo koncentracijos, todėl medžiagos kvapui gali būti labai reikšmingi ir tie junginiai, kurių kiekis nedidelis.

Išvados

1. Lietuvos klimato sąlygomis didžiausią derlių subrandina vidutinio ankstyvumo ir vidutinio vėlyvumo veislės, technologinę spurgų brandą pasiekiančios rugpjūčio mėn. pirmąjį– rugsėjo mėn. trečiąjį dešimtadieniais.

2. Iš tirtųjų veislių didžiausiu ir pastoviu derlingumu išsiskyrė vidutinio ankstyvumo veislė „Fredos derlingieji“ ir vidutinio vėlyvumo veislės „Aromat Po-

lessja“ bei „Marynka“.

3. Vėlyvosios veislės dėl ilgo vegetacijos laikotarpio nėra tinkamos auginti gamybinėse plantacijose, tačiau gali būti panaudotos kuriant naujas veisles.

4. Eterinio aliejaus kiekis tirtose veislėse buvo nuo 0,46 iki 2,10 ml/100 g. Visų veislių apynių eteriniame aliejuje vyraavo mircenas, β -kariofilenas, α -humulenai ir β -farnezenai, tačiau kai kurių junginių kiekis gerokai skyrėsi.

Padėka

Straipsnio spausdinimą remia Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas (Lietuvos valstybinio mokslo ir studijų fondo valdybos 2004 02 26 nutarimu Nr. 2 remiama tarptautinė mokslinė konferencija „Šiuolaikinės vaistažolininkystės raida“, kuri vyks Vytauto Didžiojo universiteto Kauno botanikos sode 2004 m. rugsėjo 17–18 d.).

The crop-producing power and chemical composition of the essential oil of the cones of hop cultivars

Kęstutis Obelevičius, Rimantas Venskutonis¹

Kaunas Botanical Garden, Vytautas Magnus University, ¹Kaunas University of Technology, Lithuania

Key words: cultivar, technological ripeness, cones, yield, essential oil.

Summary: The objective of this study was to determine harvest yield and essential oil composition of six hop cultivars (“Fredos derlingieji”, “Alta”, “Granit”, “Marynka”, “Dubskij zeleniak” and “Aromat polessja”) cultivated in Lithuania. It was found that the highest crop can be obtained from early and middle harvest varieties, which mature during the first decade of September and the third decade of August. Late harvest cultivars are not suitable for cultivation, however they can be used for the development of new cultivars. Essential oils were isolated by hydrodistillation and analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The highest amount of essential oil was determined in Marynka cultivar (2.10 ml/100 g), the lowest one in Dubskij zeleniak 18 (0.46 ml/100 g). Totally, 62 compounds were identified in all cultivars. Myrcene, β -caryophyllene, α -humulene and β -farnesene (E) were major constituents in the essential oils. The differences in the content of other essential oil constituents were determined. Some cultivars were rich in esters and ketones.

Correspondence to K. Obelevičius, Kaunas Botanical Garden, Vytautas Magnus University, Ž. E. Žilibero 6, 46324 Kaunas, Lithuania. E-mail: k.obelevicius@bs.vdu.lt

Literatūra

1. Godovanyj AA, Liashenko NI, Reitman IG, Ezhov IS. Khmel i ego ispolzovaniye (Hops and their employment). Kiev; 1990.
2. Liashenko NI. Gorkije veshchestva khmelja. (Bitter hop materials.) Khmelevodstvo 1990;12:8-12.
3. Obelevičius K. Apynių (*Humulus lupulus* L.) veikliosios medžiagos ir jų gydomosios savybės. (The active substance of hop cones and their healing properties.) Naujausi pasiekimai vaistinių augalų tyrimo srityje. Konferencijos medžiaga; 1996. p. 42-7.
4. Kovačević M., Kač M. Determination and verification of hop varieties by analysis of essential oils. Food Chemistry 2002;77:489-94.
5. Kach M, Kovachevich M. Presentation and determination of hop (*Humulus lupulus* L.) cultivars by min-max model on composition of hop essetntail oil. Monatsschrift für Brauwissenschaft 2004;9-10:180-4.
6. Kolos GE. Razrabotka i usovershenstvovaniye metodik provedeniya opytov i agrokhimicheskikh issledovaniy rastenij i shishek khmelja. (Working out of experiments and methods of agrochemical tests of hop cones and their improvement.) Khmelevodstvo 1988;8:27-33.
7. Godovanyj AA. Intensifikacija khmelevodstva i programirovaniye urozhaev. (Intensification of hop-growing and forecasting of its harvest.) Kiev; 1990.
8. Farmakopėjos straipsnių rinkinys 2001. Eterinių aliejų kiekio nustatymas vaistinėse augalinėse žaliavose. (Selected articles of dispensatory 2001. Establishment of the amount of volatile oils in medicinal vegetable raw materials.) Kaunas; 2001. p. 27-9.
9. Liashenko NI. Vliyanije meteorologicheskikh uslovij na nakoplenije gorkikh veshchestv v khmele. (Influence of meteorological conditions on the accumulation of hop bitter materials.) Khmelevodstvo 1985;7:37-41.
10. Migdal J, Socha Z. Wplyw czynnikow genetycznych i środowiskowych na jakość chmielu. (Influence of genetic and environmental factors on the quality hops.) Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-warzywny 1996;8:5-7.

Straipsnis gautas 2004 04 06, priimtas 2004 05 31
Received 6 April 2004, accepted 31 May 2004