

## 4. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

---

УДК 543.429.23 : 665.944.54

Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, Е.И. Гапанькова,  
И.А. Латышевич, А.Г. Шутова, С.Н. Шиш, С.А. Ламоткин

### СОСТАВ ЖИВИЦЫ СОСЕН ПОДРОДА *PINUS*, ИЗУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ЯМР

*Введение.* Хвойные – самая многочисленная и наиболее распространенная группа растений среди современных голосемянных. В семействе сосновых выделяют четыре наиболее крупных рода – пихта, лиственница, ель и сосна. Род сосна содержит около ста видов. Соответственно количеству хвоинок в пучке различают дву-, трёх- и пятихвойные сосны. Это признак считался настолько важным, что был положен в основу деления всего рода сосна (*Pinus*) на два подрода: стробус (*strobus*, пятихвойные) и пинус (*pinus*, дву- и трёххвойные).

К подроду стробус относятся так называемые мягкие сосны со светлой древесиной, содержащие сравнительно немного смолы. Подрод пинус представляет твердые сосны, обычно с большим содержанием смолы. В результате травматического действия на стволы деревьев с повреждением коры обильно выделяется смола (живица), в состав которой входят преимущественно моно-, сескви- и дитерпены. Отгонкой моно- и сесквитерпенов из очищенной и обезвоженной живицы получают жидкий дистиллят (скипидар) и твердый осадок (канифоль), в котором содержатся главным образом смоляные кислоты (СК).

Скипидар нашел широкое применение как растворитель, сырье в производстве камфоры, терпинеола, терпингидрата, флотореагентов, ядохимикатов, а также медицинских препаратов. Канифоль и ее производные применяются для проклейки бумаги и картона, модификации пленкообразующих лакокрасочных материалов, в производстве электроизоляционных мастик и компаундов, высокоплавких адгезивов, в качестве флюса при пайке металлов. Соли СК канифоли – эмульгаторы и сиккативы.

Качество продукции сильно зависит от качественного и количественного состава компонентов живицы, и поэтому очевиден интерес по ее изучению. Существует достаточно много работ по анализу живицы различных видов сосен.

В работе [Соколов и др., 1958] при помощи ГЖХ и титрования установлен состав кислой части живицы сосны обыкновенной (*P. sylvestris*), произрастающей в Республике Беларусь. В ней обнаружена левопимаровая кислота. Одновременно в смеси СК найдены дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновые кислоты, а также пимаровая, изопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая и абиетиновая кислоты.

Методом ГЖХ была проанализирована живица сосны тяжелой (*P. ponderosa*) и сосны Жеффрея (*P. jeffreyi*) [Anderson et al., 1969]. В первом случае идентифицировано 8 (восемь) монотерпенов, во втором – 10 (десять). Главным качественным различием между этими двумя видами являлось присутствие углеводов *n*-гептана, *n*-нонана и *n*-ундекана в живице сосны Жеффрея и их отсутствие в живице сосны тяжелой. Качественный состав СК в этих живицах был такой же, как и в живице сосны обыкновенной, кроме отсутствия неоабиетиновой кислоты в живице сосны Жеффрея. Кроме того, в заметных количествах были обнаружены олеиновая и линолевая жирные кислоты.

Сравнительный анализ монотерпенов живицы сосны скрученной (*P. contorta Douglas ex London*), произрастающей на территории северо-западной Америки, при помощи ГЖХ проведен в работе [Foggest, 1987]. Показано, что содержание монотерпенов зависит от климатических факторов, высоты произрастания деревьев и вероятности смешивания с другими видами сосен.

Анализ терпеноидов живицы сосны Паласса или крымской (*P. nigra subsp. pallasiana*) был проведен при помощи ГЖХ и ПМР-спектроскопии [Хан и др., 1984]. Живица собрана с деревьев в возрасте 100–130 лет в 1982 г., произрастающих в Крымском заповедно-охотничьем хозяйстве. Монотерпены представлены  $\alpha$ -пиненом (91,8%), камфеном (3,1%),  $\beta$ -пиненом (2,6%) и  $\beta$ -фелландреном (2,5%). Среди сесквитерпенов идентифицировали гермакрен D (90,3%),  $\delta$ -кадинен (4,6%),  $\beta$ -бизаболен (2,0%), лонгифолен (1,0%) и следы лонгигциклена,  $\alpha$ -копаена и  $\alpha$ -иламбена. Из фракции дитерпенов выделили пимарадиен и изопимарадиен, а из фракции кислородсодержащих соединений – пимариналь, изопимариналь, пимаринол и изопимаринол, а также оксифиры – 15-оксиметилабиетат и 15-оксиметилдегидроабиетат. СК были представлены пимаровой (4,5%), изопимаровой (14,0%), дегидроабиетиновой (11,0%), абиетиновой (29,5%), неоабиетиновой (4,0%), а также палюстровой и левопимаровой (37,0%).

В работе [Булгаков, 1988] проведен сравнительный анализ ГЖХ анализ состава живиц сосны ладанной (*P. taeda* L.), приморской (*P. maritima* Lamb), Веймутова (*P. strobus* L.), скрученной (*P. contorta* Dougl) и обыкновенной. Образцы живицы сосны ладанной собирали в Аджарии, приморской – в Абхазии, Веймутова и скрученной – в Ленинградской области, а обыкновенной – в Республике Беларусь. Установлено, что все изученные сосны независимо от их вида и места произрастания продуцируют живицы, имеющие одинаковый качественный состав монотерпеновых углеводов, но различное количественное содержание СК.

Одновременный состав монотерпеноидов и СК при помощи ГЖХ был установлен для однолетних саженцев сосны скрученной [Lewinson et al., 1993]. Анализировались экстракты метил-трет-бутиловым эфиром саженцев, выращенных в питомнике США. Было установлено, что главными монотерпенами являются  $\beta$ -пинен (44,7%),  $\beta$ -фелландрен (33,6%), 3-карен (10,5%) и  $\alpha$ -пинен (8,2%), а СК – левопимаровая (36,8%), палюстровая (16,5%), изопимаровая (14,1%), неоабиетиновая (12,4%), абиетиновая (11,7%), дегидроабиетиновая (5,8%), сандаракопимаровая (1,7%) и пимаровая (1,0%).

Сосна тонкинская (*P. tonkinensis*) и сосна меркуза (*P. merkusii*) являются видами, произрастающими в субтропическом регионе. При помощи ГЖХ и масс-спектрометрии проведен сравнительный анализ живиц этих сосен, выросших на о. Хайнань (Китай) [Lange et al., 1987]. Установлено, что скипидар, выделенный из живицы, состоит в основном из  $\alpha$ -пинена (90,9% и 82,0% соответственно). Вторым по важности является  $\beta$ -пинен (6,5% и 3,4% соответственно). Среди СК обнаружены палюстровая и левопимаровая (40,6% и 38,4%), абиетиновая (13,1% и 16,3%), изопимаровая (14,2% и 14,6%), сандаракопимаровая (9,5% и 9,8%), неоабиетиновая (5,9% и 2,9%) и дегидроабиетиновая (2,8% и 8,2%). В отличие от других видов сосен в живице анализируемых присутствует двухосновная бициклическая меркусовая кислота (14,0% и 9,7%). Кроме того, в заметных количествах определены изопимараль и изопимарол и идентифицированы два бициклических дитерпеновых спирта: антикопалол и агатадиол. В результате проведенных исследований авторы утверждают, что эти сосны нельзя относить к разным видам и они принадлежат к сосне меркуза.

Прямая идентификация и количественное определение кислых и нейтральных дитерпенов с использованием спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  в живице сосны черной (*P. nigra*) была проведена авторами работы [Rezzi et al., 2002]. Живица была собрана при подсочке с деревьев, произрастающих на Корсике, и анализировалась без предварительного разделения. Исследовано два образца. Содержание компонентов в этих образцах отличается,

здесь авторы проводят их средние значения. Были обнаружены следующие СК: абиетиновая (5,9%), дегидроабиетиновая (4,9%), неоабиетиновая (8,1%), палюстровая (12,8%), левопимаровая (17,6%), пимаровая (3,7%), изопимаровая (3,7%) и сандаракопимаровая (0,5%). Кроме того, присутствовал альдегид пимараль (0,6%), два спирта: изоцеиброл (3,9%) и 4-эпицеиброл (3,8%), а также углеводород цеибрен (0,8%). Наиболее сильные отличия в содержании СК в образцах были для абиетиновой, дегидроабиетиновой и левопимаровой кислот.

В работе [Племенков и др., 2004] исследовался состав СК живицы сосны обыкновенной и ели европейской (*Picea exelsa*) методом ГХ-МС. Пробы были взяты в июне 2003 г. в лесах Волго-Вятского региона (Марийская республика) и Прибалтики (Калининградская обл.). Установлено, что в состав живицы входят следующие СК: пимаровая (10,86%), изопимаровая (8,26%), дегидроабиетиновая (64,58%) и абиетиновая (7,86%). Неожиданно большое содержание дегидроабиетиновой кислоты объясняется участием ферментов, присутствующих в живице.

Влияние радиоактивных и токсичных элементов на химический состав живицы сосны обыкновенной изучено в работах [Шпак и др., 2006; Ламоткин и др., 2006]. Образцы живицы отбирали в сосняках естественного происхождения в Республике Беларусь с 10–15 деревьев подпочкой в летние месяцы. Состав компонентов анализировали методом ГЖХ и  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Было установлено, что содержание 3-карена в загрязненных районах больше, чем в чистых, а  $\alpha$ -пинена – наоборот. Содержание СК мало зависит от степени загрязнения соответствующей территории.

Методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии изучен состав бальзамов живицы сосны обыкновенной, произрастающей в различных районах Республики Беларусь [Скаковский и др., 2008]. Отбор живицы осуществляли подпочкой деревьев 60–80-летнего возраста, а для получения бальзама из нее отгоняли скипидар. Для идентификации смесей были записаны спектры индивидуальных СК. Установлено, что содержание СК в бальзамах живиц, полученных в различных районах произрастания, отличается незначительно. Длительное хранение бальзамов приводит к обогащению их абиетиновой кислотой.

Анализ состава живицы сосны обыкновенной проведен методом  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР [Скаковский и др., 2008]. Отбор живицы осуществляли с деревьев 60–80-летнего возраста в летние месяцы в окрестностях следующих городов Республики Беларусь: Браслав, Комарин, Хойники, в Минске, а также в окрестностях Казани. Кроме того, анализировалась старая живица, находившаяся на стволах сосен, произрастающих в районах следующих горо-

дов: Москва, Витебск, Лепель, Санкт-Петербург, Казань. Были идентифицированы следующие СК: дегидроабетиновая, неоабетиновая, изопимаровая, абетиновая, пимаровая, левопимаровая и палюстровая, а также монотерпены: мирцен, 3-карен,  $\alpha$ -пинен, лимонен,  $\beta$ -пинен и камфен. Установлено, что район произрастания деревьев мало влияет на количественный состав компонентов живицы. В живице, долго находившейся на стволах сосен, резко уменьшается доля монотерпенов из-за их летучести и левопимаровой кислоты из-за реакции изомеризации, соответственно возрастает доля абетиновой и дегидроабетиновой кислот.

Таким образом, существует достаточно много публикаций, посвященных изучению различными методами состава живиц сосен подрода *Pinus*. Кроме того, проанализировано влияние экологических факторов на содержание ее компонентов. Однако нет сравнительного исследования живицы различных видов сосен, также не изучен состав живицы одного вида сосен, взятой у отдельных деревьев в разные периоды и произрастающих в отличающихся условиях. Это обусловило проведение настоящего исследования.

Цель работы – исследование состава живицы сосен подрода *Pinus* методом ЯМР, сравнительный анализ смолы различных видов, установление состава образцов живицы от отдельных деревьев одного вида и из разных мест произрастания.

*Методики исследования.* Для анализа состава большинство образцов живицы были собраны с деревьев, произрастающих в Центральном ботаническом саду Национальной академии наук Беларуси, со стволов деревьев на месте удаления ненужных веток. Живицы сосны обыкновенной (Раубичи и пригород Слуцка, Беларусь) получили подсочкой, а все остальные – из ран деревьев, произведенных различными способами. Подробно виды сосен, место сбора живицы, дата ее сбора и дата записи спектров указаны в табл. 1. Кроме того, были записаны спектры СК сосен черной австрийской (*P. nigra*) (Ав), крючковатой (*P. uncinata*) (Кр) и кулундинской (*P. sylvestris ssp. Kulundensis*) (Ку), взятых из коллекции Бардышева И.И., находящихся в запаянных в 1963 г. стеклянных ампулах. Все живицы были взяты у двухвойных видов сосен, кроме сосны жесткой (*P. rigida*) (треххвойная).

Для анализа компонентного состава живицы растворяли (60–100 мг) в 0,5 мл  $\text{CDCl}_3$ . Спектры зарегистрированы на спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно при температуре 293 К. В качестве внутреннего стандарта для ядер  $^1\text{H}$  использовали остаточный сигнал  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7,27$  м.д.), а для ядер  $^{13}\text{C}$  – сигнал растворителя ( $\delta = 77,7$  м.д.).

Таблица 1

**Смоляные кислоты дву- и треххвойных\* видов сосен, место и время сбора и время записи спектров ЯМР**

**(Resin acids of two- and three-coniferous\* pine species, place and time of collection and time of recording of NMR spectra)**

№ п/п	Смоляная кислота	Место сбора живицы	Дата сбора живицы	Дата записи спектров
1	Черная австрийская (Ав)	–	02.03.1963 г.	02.12.2009 г.
2	Черная австрийская (Ав1)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	25.11.2009 г.
3	Алеппская (Ал)	о. Закинтос, Греция	12.07.2016 г.	10.08.2016 г.
4	Горная (Го)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	30.09.2009 г.
5	Жесткая* (Же)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	02.09.2009 г.
6	Жесткая* (Же1)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	08.09.2016 г.	07.06.2017 г.
7	Жесткая* (Же2)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	12.09.2017 г.	06.12.2017 г.
8	Коха (Ко)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	28.10.2009 г.
9	Крючковатая (Кр)	–	02.03.1963 г.	23.12.2009 г.
10	Кулундинская (Ку)	–	02.03.1963 г.	13.01.2010 г.
11	Муррея (Му)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	08.09.2016 г.	21.06.2017 г.
12	Муррея (Му1)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	12.09.2017 г.	13.12.2017 г.
13	Обыкновенная (Об)	Ул. Солтыса, Минск, Беларусь	15.05.2006 г.	26.05.2006 г.
14	Обыкновенная (Об1)	Пригород Казани, Россия	28.06.2006 г.	02.05.2007 г.
15	Обыкновенная (Об2)	Парк Челюскинцев, Минск, Беларусь	07.08.2017 г.	09.08.2017 г.
16	Обыкновенная (Об3)	Раубичи, Беларусь	30.09.2017 г.	04.10.2017 г.
17	Обыкновенная (Об4)	Пригород Слуцка, Беларусь	11.08.2019 г.	21.08.2019 г.
18	Паласса (Па)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	18.11.2009 г.
19	Паласса (Па1)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	02.09.2009 г.	28.06.2017 г.
20	Паласса (Па2)	Ильичевск, Украина	08.08.2012 г.	22.08.2012 г.
21	Паласса (Па3)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	08.09.2016 г.	16.08.2017 г.
22	Паласса (Па4)	Ботанический сад, Минск, Беларусь	12.09.2017 г.	22.12.2017 г.

Для идентификации соединений были предварительно записаны спектры ЯМР индивидуальных СК: абиетиновой, дегидроабиетиновой, изопимаровой, левопимаровой, неоабиетиновой, палюстровой и пимаровой. Авторы не располагали образцом сандаракопимаровой кислоты и поэтому использовали ее спектральные данные из статьи [Muto et.al., 2008]. Для монотерпенов были записаны спектры ЯМР камфена, 3-карена, лимонена, мирцена,  $\alpha$ -пинена,  $\beta$ -пинена, терпинолена,  $\beta$ -фелландрена и п-цимола. Количественное определение компонентов живицы проводили на основании интегральных интенсивностей соответствующих линий в  $^1\text{H}$  спектрах ЯМР.

*Результаты исследования.* Одним из наиболее простых составов обладает живица сосны алеппской (*P. halepensis*). На рис. 1 представлены ее ЯМР спектры.

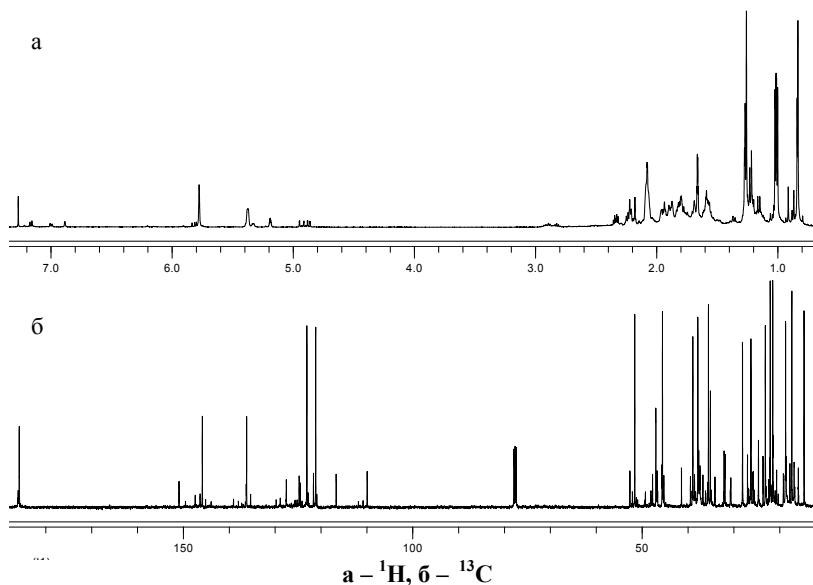


Рис. 1. ЯМР спектры раствора живицы сосны алеппской в  $\text{CDCl}_3$ : а –  $^1\text{H}$ , б –  $^{13}\text{C}$   
Fig. 1. NMR spectra of Alepp pine oleoresin in  $\text{CDCl}_3$

Идентифицировано 6 СК: абиетиновая, дегидроабиетиновая, изопимаровая, неоабиетиновая, палюстровая и сандаракопимаровая и один монотерпен –  $\alpha$ -пинен. Количественное содержание этих соединений приведено в табл. 2.

Таблица 2

Состав компонентов живицы сосен различных видов, мол. %

The composition of the components of the resin of pines of various types, they say. %

№ п/п	Смоляные кислоты, монотерпены	Ав	Ав1	Ал	Го	Же	Же1	Же2	Ко	Кр	Ку	Му	Му1	Об	Об1	Об2	Об3	Об4	Па	Па1	Па2	Па3	Па4
1	Абиетиновая	25,7	13,4	52,8	11,7	6,2	5,2	6,2	10,2	10,8	8,5	28,2	41,7	5,0	10,3	15,2	25,0	9,5	17,5	17,7	8,8	12,9	40,2
2	Дегидроабиетиновая	9,8	7,0	8,4	7,7	9,1	21,2	17,1	11,9	7,8	3,8	8,5	7,4	2,3	1,1	12,6	2,4	2,2	3,5	15,4	12,9	11,1	5,0
3	Изопимаровая	9,0	20,8	11,8	7,1	2,5	6,2	4,6	7,4	4,7	4,2	13,2	12,0	3,1	4,2	6,6	3,6	4,2	6,3	6,3	10,4	8,0	6,7
4	Левопимаровая	3,6			25,0	19,2			16,1	34,1	40,9			28,3	25,7	4,7		16,5	18,2		5,2	8,3	
5	Неоабиетиновая	15,8	3,8	2,8	8,4	4,7		2,1	6,2	14,9	14,8	11,9	8,3	7,0	6,9	4,6	8,9	8,9	12,5	5,4	2,8	7,0	11,3
6	Палюстровая	19,7	5,8	2,2	13,5	11,2	3,0	7,2	10,8	13,5	14,7	18,8	7,9	12,8	7,3	9,1	14,3	14,4	15,4	7,9	9,2	11,9	12,6
7	Пимаровая	4,9	6,4		9,2	5,8	5,2	7,0	13,3	9,5	7,1	7,8	6,0	7,7	6,5	6,4	6,1	7,0	10,0	11,7	8,0	6,7	7,1
8	Сандракопимаровая	1,4	2,2	1,7	2,3	1,2	0,8	1,0	2,2	1,7	2,1	1,3	1,4	0,6	0,8	0,2	0,4	0,9	1,9	1,0	0,8	0,9	1,3
9	Камфен		1,3												0,5	0,4	0,7	0,6	0,4			0,8	0,6
10	3-карен				4,1										12,3	10,0	5,1	9,4	18,2				
11	Лимонен														0,5	0,1	0,3	1,8				0,8	0,4
12	Мирцен														0,8	0,4	0,3	0,4	0,7				
13	α-пинен		11,2	16,3	4,1	15,1	19,8	19,7	6,8				3,7	15,1	22,6	18,7	22,5	10,1	10,6	10,9	29,3	15,6	8,8
14	β-пинен		4,2			11,0	14,7	11,1	11,1	1,0				0,5	0,2	0,3	0,3	0,4				0,8	0,3
15	Терпинолен															0,6	0,2	0,4	0,6				
16	β-фелландрен													5,6									
17	п-цимол												1,3	1,9							3,8		2,4

Для сосны черной австрийской (*P. nigra*) были записаны спектры двух образцов: живицы, собранной непосредственно с дерева, произрастающего в Ботаническом саду и СК, запаянных в 1963 г. Так же, как и для сосны алеппской, в образце живицы не была обнаружена левопимаровая кислота, но в незначительных количествах (3,6%) она присутствовала в СК. Одновременно в свежем образце было ~ в 2 раза меньше абиетиновой кислоты, что свидетельствует о трансформации с течением времени лабильной левопимаровой кислоты в абиетиновую [Скаковский и др., 2007]. Таким образом, отсутствие в живице левопимаровой кислоты еще не указывает на то, что она не образуется в дереве сосны черной австрийской.

В образце живицы сосны горной (*P. montana*) главным компонентом является левопимаровая кислота, а из монотерпенов обнаружены только 3-карен и α-пинен в незначительных количествах (4,1%).

Сосна жесткая относится в треххвойным соснам, ее живицу собирали трижды: в 2009, 2016 и 2017 гг. Необходимо отметить, что составы живицы всех трех образцов отличались. Так, в последних двух образцах не была



обнаружена левопимаровая кислота, а в образце, взятом в 2016 г., отсутствовала и неоабиетиновая. Однако в этих образцах главной СК была дегидроабиетиновая, а содержание абиетиновой было приблизительно одинаковым. Высокое содержание монотерпенов ( $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен) показывает, что смола долго не находилась на деревьях – в противном случае они бы испарились. Хотя образцы отбирались все в сентябре, такое существенное различие в количественном составе компонентов можно объяснить различным вкладом биохимических ферментативных процессов [Племенков и др., 2004].

В живице сосны Коха (*P. Kochiana Klotsch*) были обнаружены все 8 СК, но этот образец был единственным из исследованных, в котором содержание  $\beta$ -пинена почти в два раза превышало содержание  $\alpha$ -пинена.

СК сосен крючковатой и кулундинской, запаанные в 1963 году в стеклянные ампулы, заметно отличаются по своему количественному составу от СК сосны черной австрийской. У последней главные СК – абиетиновая и палюстровая, а в составе СК сосен крючковатой и кулундинской преобладает левопимаровая, что указывает на отсутствие по разным причинам реакций изомеризации в данных образцах.

Образцы живицы сосны Муррея (*P. murrayana Balf.*) были взяты дважды: в 2016 и 2017 гг. В обоих случаях главной кислотой являлась абиетиновая, а левопимаровая отсутствовала. Так как после отбора проб до анализа прошло достаточно много времени: в первом случае – 9 мес., а во втором – 3 мес., то образцах было мало монотерпенов. В образце 2017 г. преобладал  $\beta$ -фелландрен.

Поскольку сосна обыкновенная является наиболее распространенным и доступным видом, были проанализированы пять образцов живицы: два из Минска (ул. Солтыса и Парк Челлюскинцев), по одному – из леса в районе Раубичей и Слуцка, а также один образец – из леса в пригороде Казани. Спектры ЯМР последнего представлены на рис. 2.

В случае сосны обыкновенной набор компонентов живицы был наиболее богатым: 8 СК и 7 монотерпенов. Необходимо отметить, что содержание левопимаровой и абиетиновой кислот в пяти образцах сильно отличается и оно антибатно. Причем в образце из леса в районе Раубичей, спектры которого записали через 4 дня после подсочки, авторы не обнаружили левопимаровой кислоты, а абиетиновая и палюстровая были главными. Из монотерпенов наиболее сильно изменялось содержание 3-карена и  $\alpha$ -пинена.

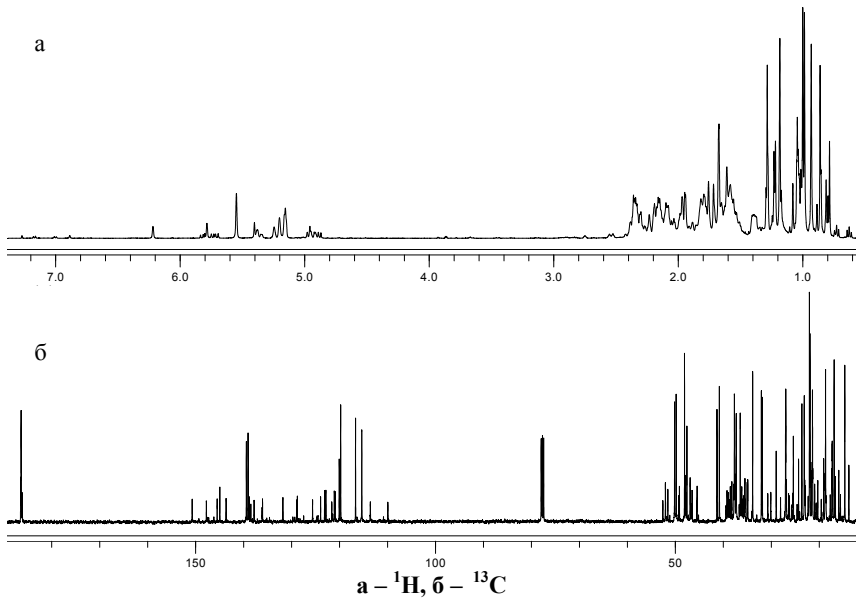


Рис. 2. ЯМР спектры раствора живицы сосны обыкновенной в  $\text{CDCl}_3$ : (а –  $^1\text{H}$ , б –  $^{13}\text{C}$ )  
 Fig. 2. NMR spectra of a solution of Scots pine oleoresin in  $\text{CDCl}_3$

Последним видом сосны, для которого анализировали живицу, была сосна Паласса (*P. nigra subsp. pallasiana*). Три образца были взяты в Ботаническом саду (2009, 2016 и 2017 гг.) и один – в парке г. Ильичевска (Украина). Образец 2009 г. был записан дважды: в этом же году и после хранения в закрытом сосуде в 2017 г. Необходимо отметить, что единственный монотерпен –  $\alpha$ -пинен – из образца во время хранения не улетучился. Однако содержание СК резко изменилось: авторы не обнаружили левопимаровую кислоту, уменьшилось содержание неоабиетиновой и палюстровой, увеличилось количество дегидроабиетиновой. Состав живиц, собранных в 2016 и 2017 гг., отличается. Так, в последнем случае отсутствует левопимаровая кислота и много абиетиновой (40,2%), а в живице, собранной в 2016 г., содержание СК сравнимое. Кроме того, в ней обнаружено 5 монотерпенов с преобладанием  $\alpha$ -пинена. Живица из парка г. Ильичевска похожа по составу на живицу из Ботанического сада 2016 г.

**Выводы.** Анализ методом ЯМР живиц сосен подрода *Pinus* для индивидуальных деревьев показал, что их состав хорошо описывается наличием 8 СК и 9 монотерпенов. Однако количественное содержание этих СК

зависит от многих факторов (вида сосны, времени и места сбора, а также условий сбора и хранения образцов). Кроме того, вследствие реакций изомеризации и окисления происходит перераспределение компонентного состава. СК, претерпевающими наибольшие изменения в содержании, являются левопимаровая, абиетиновая, палюстровая, неоабиетиновая и дегидроабиетиновая. Таким образом, содержание СК в живицах индивидуальных деревьев является лабильной характеристикой. Статистический анализ для большой выборки даст заниженные значения для количественного содержания левопимаровой кислоты и завышенные – для абиетиновой, дегидроабиетиновой, неоабиетиновой и палюстровой кислот по сравнению с тем, что продуцируется деревьями.

### **Библиографический список**

*Булгаков А.Н.* Терпеноидный состав бальзамов *Pinus taeda L., p. maritima Lamb., p. strobus L., p. contorta Dougl* интродуцированных в СССР // Растительные ресурсы. 1988. Вып. 2. С. 253–257.

*Ламоткин С.А., Шпак С.И., Ламоткин А.И., Скаковский Е.Д.* Влияние промышленных загрязнений на химический состав живицы сосны // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. статей. Яльчик. 2006. Ч. 2. С. 455–458.

*Племенков В.В., Апполонова С.А., Кирлица Д.А.* К вопросу о нативном содержании смоляных кислот в живицах хвойных // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2004. Т. 5. № 1. С. 30–32.

*Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Козлов Н.Г., Ключев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.* Определение методом ЯМР состава бальзамов живицы сосны обыкновенной // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75. № 3. С. 411–415.

*Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ключев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.* Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР // XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. статей. Яльчик. 2008. Т. 3. С. 172–175.

*Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Барановский А.В., Рыков С.В.* Термическая изомеризация левопимаровой кислоты, изученная методом ЯМР // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. статей. Яльчик. 2007. Вып. 1. С. 545–548.

*Соколов А.Г., Бардышев И.И.* Состав кислой части канифоли из живицы сосны обыкновенной // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1958. № 2. С. 5–7.

*Хан В.А., Большакова И.В., Шмидт Э.Н.* Терпеноиды живицы *Pinus palasiána* // Химия природных соединений. 1984. № 1. С. 116–117.

Шнак С.И., Ламоткин С.А., Ламоткин А.И. Влияние радиоактивных и токсичных элементов на химический состав живицы сосны // Труды БГТУ. 2006. Вып. XIV. С. 165–169.

Anderson A.B., Riffer R., Wong A. Monoterpenes, fatty and resin acids of *Pinus ponderosa* and *Pinus jeffreyi* // *Phytochemistry*. 1969. Vol. 8. P. 873–875.

Forrest G.I. A rangewide comparison of outlying and central lodgepole pine populations based on oleoresin monoterpene analysis // *Biochemical Systematics and Ecology*. 1987. Vol. 15. No. 1. P. 19–30.

Lange W., Wiessman G. Untersuchung des harzbalsams von *Pinus tonkinensis* aus Hainan // *Holz Roh-und workst*. 1987. T. 45. No. 7. P. 285–288.

Lewinsohn E., Savage T. J., Gijzen M., Croteau R. Simultaneous analysis of monoterpenes and diterpenoids of conifer oleoresin // *Phytochemical analysis*. 1993. Vol. 4. P. 220–225.

Muto N., Tomokuni T., Haramoto M., Tatemoto H., Nakanishi T., Inatomi Y., Murata H., Inada A. Isolation of apoptosis and differentiation-inducing substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from leaves of *Juniperus taxifolia* // *Biosci. Biotechnol. Biochem*. 2008. Vol. 72. No. 2. P. 477–484.

Rezzi S., Bighelli A., Castova V., Casanova J. Direct identification and quantitative determination of acidic and neutral diterpenes using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Application to the analysis of *Pinus nigra* // *Appl. spectrosc.* 2002. Vol. 56. No. 3. P. 312–317.

## References

Bulgakov A.N. Terpenoidnyy sostav bal'zamov *Pinus taeda* L., *p. maritima* Lamb., *p. strobus* L., *p. contorta* Dougl. introdutsirovannykh v SSSR [Terpenoid composition of balsams *Pinus taeda* L., *p. maritima* Lamb., *p. strobus* L., *p. contorta* Dougl. introduced in the USSR]. *Rastitel'nyye resursy*, 1988, iss. 2, pp. 253–257. (In Russ.)

Lamotkin S.A., Shpak S.I., Lamotkin A.I., Skakovskiy E.D. Vliyaniye promyshlennykh zagryazneniy na khimicheskiy sostav zhivitsy sosny [Influence of industrial pollution on the chemical composition of pine resin]. *XIII Vserossiyskaya konferentsiya «Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem»*: sb. statey. Yal'chik, 2006. P. 2, pp. 455–458. (In Russ.)

Plemenkov V.V., Appolonova S.A., Kirlitsa D.A. K voprosu o nativnom sodержanii smolyanykh kislot v zhivitsakh khvoynykh [On the question of the native content of resin acids in the resin of conifers]. *Khimiya i komp'yuternoye modelirovaniye. Butlerovskiyee soobshcheniya*, 2004, vol. 5, no. 1, pp. 30–32. (In Russ.)

Skakovskiy E.D., Tyichinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Kozlov N.G., Klyuev A.Yu., Lamotkin S.A., Shpak S.I., Ryikov S.V. Opredelenie metodom YaMR sostava balzamov iz zhivitsy sosny obyiknovennoy [Determination by the NMR method of the composition of balsams from the resin of Scotch pine]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2008, vol. 75, no. 3, pp. 411–415. (In Russ.)

Skakovskiy E.D., Tyichinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Lamotkin S.A., Shpak S.I., Ryikov S.V. Analiz sostava zhivitsy sosny obyknovennoy metodom YAMR [Analysis of the composition of Scots pine resin by NMR method]. *XV Vserossiyskaya konferentsiya «Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem»*: sb. statey. Yal'chik, 2008, vol. 3, pp. 172–175. (In Russ.)

Skakovskiy E.D., Tyichinskaya L.Yu., Gaydukevich O.A., Klyuev A.Yu., Baranovskiy A.V., Ryikov S.V. Termicheskaya izomerizatsiya levopimarovoy kisloty, izuchennaya metodom YAMR [Thermal isomerization of levopimaric acid studied by NMR] // *XIV Vserossiyskaya konferentsiya «Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem»*: sb. statey. Yal'chik. 2007. iss. 1, pp. 545–548. (In Russ.)

Sokolov A.G., Bardyshev I.I. Sostav kisloy chasti kanifoli iz zhivitsy sosny obyknovennoy [The composition of the acidic part of rosin from the resin of Scots pine]. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'*, 1958, no. 2, pp. 5–7. (In Russ.)

Khan V.A., Bol'shakova I.V., Shmidt E.N. Terpenoidy zhivitsy Pinus pallasiana [Terpenoids of the resin of Pinus pallasiana]. *Khimiya prirodnnykh soyedineniy*, 1984, no. 1, pp. 116–117. (In Russ.)

Shpak S.I., Lamotkin S.A., Lamotkin A.I. Vliyaniye radioaktivnykh i toksichnykh elementov na khimicheskiiy sostav zhivitsy sosny [Influence of radioactive and toxic elements on the chemical composition of pine resin]. *Trudy BGTU*, 2006, iss. XIV, pp. 165–169. (In Russ.)

Anderson A.B., Riffer R., Wong A. Monoterpenes, fatty and resin acids of Pinus ponderosa and Pinus jeffreyi. *Phytochemistry*, 1969, vol. 8, pp. 873–875.

Forrest G.I. A rangewide comparison of outlying and central lodgepole pine populations based on oleoresin monoterpene analysis. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1987, vol. 15, no. 1, pp. 19–30.

Lange W., Wiessman G. Untersuchung des harzbalsams von Pinus tonkinensis aus Hainan. *Holz Roh-und workst*, 1987, vol. 45, no. 7, pp. 285–288.

Lewinsohn E., Savage T. J., Gijzen M., Croteau R. Simultaneous analysis of monoterpenes and diterpenoids of conifer oleoresin. *Phytochemical analysis*, 1993, vol. 4, pp. 220–225.

Muto N., Tomokuni T., Haramoto M., Tatemoto H., Nakanishi T., Inatomi Y., Murata H., Inada A. Isolation of apoptosis and differentiation-inducing substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from leaves of juniperus taxifolia. *Biosci. Biotechnol. Biochem*, 2008, vol. 72, no. 2, pp. 477–484.

Rezzi S., Bighelli A., Castova V., Casanova J. Direct identification and quantitative determination of acidic and neutral diterpenes using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. Application to the analysis of Pinus nigra. *Appl. Spectrosc*, 2002, vol. 56, no. 3, pp. 312–317.

Материал поступил в редакцию 01.10.2021

**Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гапанькова Е.И., Латышев И.А., Шутова А.Г., Шиш С.Н., Ламоткин С.А.** Состав живицы сосен подрода *Pinus*, изученный методом ЯМР // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 237. С. 242–257. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.242-257

Методом ЯМР проведен анализ состава живиц восьми видов сосен подрода *Pinus*: черной австрийской (*P. nigra*), аллепской (*P. halepensis*), горной (*P. montana*), жесткой (*P. rigida*), Коха (*P. kochiana Klotsch*), Муррея (*P. murrayana Balf*), обыкновенной (*P. sylvestris*) и Палласа (*P. nigra subsp. pallasiana*), произрастающих в различных районах. Кроме того, исследовано содержание смоляных кислот, выделенных в 1963 г. из живиц трех видов сосен того же подрода: черной австрийской, крючковой (*P. uncinata*) и кулундинской (*P. sylvestris ssp. Kulundensis*). Установлено, что состав живиц названных видов сосен хорошо описывается наличием восьми смоляных кислот (абиетиновая, дегидроабиетиновая, изопимаровая, левопимаровая, неоабиетиновая, палустровая, пимаровая и сандаларкопимаровая) и девяти монотерпенов (камфен, 3-карен, лимонен, мирцен,  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, терпинолен,  $\beta$ -фелландрен, п-цимол). Количественное содержание этих смоляных кислот зависит от многих факторов (вида сосен, времени и места сбора живицы, а также условий сбора и хранения образцов). Кроме того, наблюдаются реакции изомеризации и окисления, приводящие к перераспределению состава. В изученных живицах содержание монотерпенов сильно отличается, являясь наименьшим у сосны аллепской и наибольшим у сосны обыкновенной.

Ключевые слова: живица, смоляные кислоты, монотерпены, состав, ЯМР спектры.

**Skakovskii E.D., Tychinskaya L.Yu., Hapankova A.I., Latyshevich I.A., Shutava H.G., Shysh S.N., Lamotkin S.A.** NMR analysis of pine tree oleoresin composition of the *Pinus* subgenus. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhniceskoj Akademii*, 2021, iss. 237, pp. 242–257 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.242-257

The NMR method was used to analyze oleoresin composition of eight species of *Pinus* subgenus: Austrian black (*P. nigra*), Alleps (*P. halepensis*), mountain (*P. montana*), hard (*P. rigida*), Koch (*P. kochiana Klotsch*), Murray (*P. murrayana Balf*), common (*P. sylvestris*) and Pallas (*P. nigra subsp. pallasiana*) growing in different areas. In addition, the content of resin acids isolated in 1963 from the oleoresins of three species of pines belonging to the same subgenus: black Austrian, hooked (*P. uncinata*) and Kulunda (*P. sylvestris ssp. Kulundensis*) was studied. It was found that the oleoresin composition of the named pine species is well described by the presence of eight resin acids (abietic, dehydroabietic, isopimaric, levopimaric, neoabietic, palustrine, pimaric and sandaracopymaric) and nine monoterpenes (camphor, 3-carene, limonene, myrcene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, terpinolene,  $\beta$ -felandrene, p-cymol). The quantitative content of these resin acids depends on many factors (pine species, time and place of oleoresin

collection, and sample collection and storage conditions). In addition, isomerization and oxidation reactions are observed, leading to a redistribution of the composition. In the studied oleoresins, the content of monoterpenes differs greatly, being the lowest in Alleps pine and the highest in Scots pine.

**К е у w o r d s :** oleoresin, resin acids, monoterpenes, composition, NMR spectra.

**СКАКОВСКИЙ Евгений Доминикович** – ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

**SKAKOVSKIИ Evgeny D.** – leading researcher in the laboratory of physico-chemical methods of research. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072, Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

**ТЫЧИНСКАЯ Людмила Юльевна** – заведующий лаборатории физико-химических методов исследования Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

**TYCHINSKAYA Lyudmila Yu.** – head of the laboratory of physico-chemical methods of research. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072, Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

**ГАПАНЬКОВА Елена Игоревна** – младший научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: elenagapankova@gmail.com

**HAPANKOVA Alena I.** – junior researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072, Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: elenagapankova@gmail.com

**ЛАТЫШЕВИЧ Ирина Александровна** – научный сотрудник лаборатории мембранных процессов Государственного научного учреждения «Институт физико-органической химии национальной академии наук Беларуси».

220072, ул. Сурганова, д. 13, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

**LATYSHEVICH Iryna A.** – researcher of the Laboratory of Membrane Processes. State scientific institution «Institute of physical organic chemistry national academy of sciences of Belarus».

220072. Surganov str. 13. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

**ШУТОВА Анна Геннадьевна** – ведущий научный сотрудник лаборатории прикладной биохимии Государственного научного учреждения «Центральный ботанический сад НАН Беларуси».

220012, ул. Сурганова, д. 2В, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: anna\_shutova@mail.ru

**SHUTAVA Hanna G.** – leading Researcher, Laboratory of Applied Biochemistry. State Scientific Institution «Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus».

220012. Surganov str. 2В. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: anna\_shutova@mail.ru

**ШИШ Светлана Николаевна** – научный сотрудник лаборатории прикладной биохимии Государственного научного учреждения «Центральный ботанический сад НАН Беларуси».

220012, ул. Сурганова, д. 2В, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: anna\_shutova@mail.ru

**SHYSH Sviatlana N.** – Researcher, Laboratory of Applied Biochemistry. State Scientific Institution «Central Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Belarus».

220012. Surganov str. 2В. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: anna\_shutova@mail.ru

**ЛАМОТКИН Сергей Александрович** – доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

220006, ул. Свердлова, д. 13а, г. Минск, Республика Беларусь. E-mail: jossby@rambler.ru

**LAMOTKIN Sergey A.** – associate professor of the department of physico-chemical methods of product certification. Institution of education «Belarusian State Technological University».

220006. Sverdlova str. 13a. Minsk. Republic of Belarus. E-mail: jossby@rambler.ru