

УДК 543.42:581.19:668.445:582.475.4

АНАЛИЗ СОСТАВА ЖИВИЦЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ МЕТОДОМ ЯМР

Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А.,
Клюев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.

ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072,
Минск, ул. Сурганова, 13;
spektr@ifoch.bas-net.by

Живица сосны обыкновенной (Ж) является важным сырьем для предприятий лесопромышленной области. В ее состав входит большое количество соединений, основные из которых – смоляные кислоты (СК), монотерпены (МТ), сексви- и дитерпены. Отгонкой терпенов из очищенной и обезвоженной живицы получают жидкий дистиллят (скипидар) и твердый остаток (канифоль). Используемый для анализа компонентов Ж хроматографический метод [1] имеет ряд недостатков. Во-первых, в большинстве случаев СК необходимо перевести в метиловые эфиры, что удлиняет время анализа и может привести к потере части соединений. Во-вторых, даже использование современных капиллярных колонок не позволяет разделить некоторые компоненты смеси. В-третьих, из-за высокой температуры, при которой происходит анализ, возможны термические реакции и, соответственно, искажение результатов. Метод ЯМР лишен этих недостатков. Однако, свидетельств о его применении для анализа Ж немного. Анализировался состав Ж сосны пицундской и эльдарской по спектрам ^1H ЯМР [2] и сосны черной по спектрам ^{13}C ЯМР [3].

Цель настоящей работы – определение возможности применения ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии для анализа состава Ж сосны обыкновенной, установление зависимости ее состава от района произрастания и от времени хранения.

Образцы Ж отбирали в сосняках естественного происхождения с деревьев 60–80-летнего возраста в летние месяцы в период проведения подсочных работ. Подсочка проводилась без использования химических стимуляторов. Из отобранных образцов Ж составляли сборную пробу от 10–15 деревьев. Отбор проб проводился в окрестностях следующих городов республики Беларусь: Браслав (1), Комарин (2), Хойники (3). Пробы отбирались и от одиночных деревьев в различных районах г. Минска: парк культуры и отдыха им. 50-летия Великого Октября (4), ул. Солтыса (5), ТЭЦ-4 (6) и ул. Филимонова (7), а также в окрестностях г. Казани (8). Кроме того, анализировалась старая Ж, находившаяся на

стволах сосен, произрастающих в районах городов Москвы (9), Витебска (10), Лепеля (11), Санкт-Петербурга (12), Казани (13). Образцы Ж (8) и (13) взяты из раны на стволе сосны с разницей в год. Анализировалась также Ж разных годов сбора, поступившая на Борисовский лесохимический завод и хранившаяся в закрытой таре: 2008 – (14), 1991 – (15). Образцы Ж с 20-летних деревьев взяты в окрестностях г. Минска (16).

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записывали на спектрометре AVANCE-500 (500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц – для ^{13}C) в 5 мм стандартных ампулах. Для этого 50 мг Ж растворяли в 0.5 мл CDCl_3 . Растворы всех образцов были гомогенными. Химические сдвиги компонентов определяли относительно сигналов растворителя (^1H , CHCl_3 , $\delta=7.27$ м.д.; ^{13}C , CDCl_3 , $\delta=77.7$ м.д.). Спектры записывали в «количественном» режиме.

Нами были идентифицированы следующие СК: дегидроабиетиновая (I), неоабиетиновая (II), изопимаровая (III), абиетиновая (IV), пимаровая (V), левопимаровая (VI), палюстровая (VII). Отнесение линий в протонных и углеродных спектрах этих кислот дано в работе [4]. В заметном количестве присутствовали также следующие МТ: мирцен (VIII), Δ^3 -карен (IX), α -пинен (X), лимонен (XI), β -пинен (XII) и камфен (XIII), интерпретация ^{13}C ЯМР спектров которых дана в [5].

В таблице приведено содержание 7 СК, 6 МТ, а также их суммарное содержание в 16 образцах.

Из таблицы видно, что для свежих образцов Ж, собранных у зрелых растений (1 – 8, 14) наблюдается высокое содержание МТ (28.7 – 37.9 %), среди которых преобладают α -пинен (14.7 – 24.8 %) и Δ^3 -карен (9.0 – 17.2 %). В этой ситуации среди СК доминирует левопимаровая кислота (19.7 – 27.9 %). В Ж молодых деревьев (16) МТ значительно меньше – 18.3 %, а распределение СК более равномерное. Район произрастания деревьев мало влияет на количественный состав компонентов Ж. Можно отметить незначительное увеличение содержания Δ^3 -карена и уменьшение количества левопимаровой кислоты в экологически неблагоприятных районах (3, 6).

Образцы старой Ж (9 – 13) заметно отличаются по составу от рассмотренных образцов. Во-первых, в них увеличивается доля неидентифицированных соединений. Во-вторых, уменьшается количество СК (5.3 – 25.6 %), что, главным образом, связано с их летучестью. В-третьих, перераспределяется содержание СК. Наиболее сильные изменения связаны с левопимаровой и дегидроабиетиновой кислотами. Первая в ферментативном процессе с участием кислорода преобразуется во вторую. Если же Ж находится в закрытой таре (15), то этот процесс про-

текает значительно медленнее или вовсе не протекает, а уменьшение содержания левопимаровой кислоты связано с ее изомеризацией в другие СК.

Таблица. Содержание компонентов живиц сосны обыкновенной (%)

Идентифицированные соединения	Источник живицы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I								
II	1.9	1.5	3.2	2.0	2.5	1.7	2.4	1.2
III	6.8	6.8	7.0	6.3	7.1	7.7	7.7	7.3
IV	3.0	2.0	3.7	4.0	3.4	2.9	3.3	4.8
V	4.7	6.6	6.2	4.3	5.1	6.1	5.4	7.9
VI	5.6	6.4	7.6	7.6	7.8	6.0	6.8	7.0
VII	24.0	20.3	19.7	22.4	27.5	20.8	26.1	27.9
Σ СК	11.1	8.7	10.0	14.5	12.1	9.8	11.7	7.7
VIII	57.1	52.3	57.4	61.1	65.5	55.0	63.4	63.8
IX	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	1.0	0.6	0.7
X	9.0	13.7	17.2	9.4	12.1	13.5	9.4	10.9
XI	24.8	22.1	17.7	18.8	14.7	21.1	18.4	18.4
XII	2.6	0.5	0.4	0.8	0.7	1.1	0.6	0.4
XIII	0.7	0.9	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	0.7
Σ МТ	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
	37.9	37.9	36.6	30.0	28.7	37.2	29.7	31.3

Идентифицированные соединения	Источник живицы							
	9	10	11	12	13	14	15	16
I	13.7	12.3	15.4	30.1	19.7	1.4	6.0	4.8
II	4.5	6.1	4.4	3.0	2.6	8.3	6.0	11.2
III	6.9	5.7	4.8	8.7	11.1	3.9	3.6	5.1
IV	15.5	9.7	8.3	9.7	9.4	6.6	8.7	10.3
V	9.8	14.6	12.4	10.4	15.7	6.9	6.9	10.9
VI	7.5	15.8	9.2	4.3	8.4	26.4	17.9	17.9
VII	9.4	10.4	8.6	3.7	5.2	10.3	10.8	14.9
Σ СК	67.3	74.6	63.1	69.9	72.1	63.8	59.9	75.1
VIII	–	0.1	–	–	0.9	0.6	0.4	0.1
IX	1.2	3.1	2.7	1.3	2.6	11.8	12.6	6.9
X	23.0	2.1	9.2	13.2	4.0	16.3	19.6	10.7
XI	0.2	–	–	0.4	0.2	0.8	1.3	0.2
XII	0.5	–	–	–	0.2	0.9	0.9	0.2
XIII	0.2	–	–	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2
Σ МТ	25.1	5.3	11.9	15.2	8.0	30.6	34.9	18.3

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии может быть успешно применен для анализа состава живицы сосны обыкновенной. Состав компонентов незначительно зависит от района произрастания деревьев и сильно зависит от

их возраста и времени нахождения живицы на стволах сосен. Длительное ее хранение также изменяет соотношение смоляных кислот и моно-терпенов.

Литература

1. Semiz G., Heijari J., Isik K., Holopainen J.K.// *Biochem. Syst. Ecol.* – 2007. – V. 35. – № 10. – P. 652 – 661
2. Дребущак Т.Д., Шмидт Э.Н., Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Кемертелидзе Э.П., Пентегова В.А.// *Химия природных соединений.* – 1992. – № 3. – С. 316 – 320
3. Rezzi S., Bighelli A., Castola V., Casanova J.// *Ind. Crops Prod.* – 2005. – V. 21. – № 1. – P. 71 – 79
4. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Козлов Н.Г., Клюев А.Ю., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Рыков С.В.// *Ж. прикл. спектр.* – 2008. – Т. 75. – № 3. – С. 411 – 415
5. Скаковский Е.Д., Ламоткин С.А., Шпак С.И., Тычинская Л.Ю., Гайдукевич О.А., Ламоткин А.И.// *Ж. прикл. спектр.* – 2006. – Т. 73. – № 2. – С. 246 – 249.