

УДК 634.0.813.2

ГРУППОВОЙ СОСТАВ И КИСЛОТЫ ХВОИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ РАЗНОГО ПЕРИОДА ВЕГЕТАЦИИ

© Д.С. Миксон*, В.И. Роцин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 (Россия),
e-mail: ms.mikson@mail.ru

Представлены результаты по исследованию экстрактивных веществ хвои лиственницы сибирской. Определено содержание экстрактивных веществ из зеленой и желтой хвои, извлекаемых органическими растворителями с различной полярностью. Установлено, что в желтой хвое прослеживается увеличение в 2 раза содержания экстрактивных веществ, растворимых в углеводородном экстрагенте, и снижается на 30% при экстракции пропан-2-олом. Определен групповой состав экстрактов хвои, извлекаемых петролейным эфиром из изопропанольного экстракта. Содержание нейтральных веществ в обоих сборах хвои практически одинаково, но желтая хвоя содержит меньше «связанных» в виде сложных эфиров кислот. Отмечено высокое содержание восков в хвое, которые преимущественно состоят из вторичного спирта *нонакозанола-10*.

Установлен состав свободных и «связанных» кислот хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации. В хвое преобладают группы высших жирных ненасыщенных С-18 кислот. Смоляные кислоты представлены кислотами изопимарового ряда (изопимаровая и сандаракопимаровая) и абиетинового типа: абиетиновая, дегидроабиетиновая и левопирровая кислоты. В желтой хвое увеличивается в 4 раза содержание дегидроабиетиновой кислоты и идентифицированы оксикислоты: 15-гидроксиабиетиновая и 15-гидроксидегидроабиетиновая кислоты. Среди высших жирных кислот идентифицированы три- и тетраеновые С-20 кислоты.

Ключевые слова: хвоя, *Larix sibirica* Ldb., экстрактивные вещества, групповой состав, свободные кислоты, «связанные» кислоты.

Введение

Древесина является неисчерпаемым ресурсом биосферы. Почти половину территории России занимают леса. Больше всего их на Европейском Севере, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. В этих лесах сосредоточено около 80% насаждений хвойных пород деревьев. Среди всех хвойных лиственница является самой распространенной лесообразующей породой [1]. В литературе приводятся данные по изучению состава исходной древесины лиственницы и черного щелока от ее сульфатной варки [2]. Иркутскими учеными подробно изучен и систематизирован состав фенольных соединений из различных частей биомассы лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) и лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.), а новосибирскими – состав соединений живиц [3]. На основании проведенных исследований были предложены способы получения дигидрокверцетина из древесины лиственницы [4], комплексная безотходная переработка биомассы лиственницы [5], в том числе коры лиственницы. Авторы [6] исследовали состав фенольных соединений экстрактов в кроне лиственницы сибирской из различных частей (хвоя, древесная часть, кора).

Несмотря на многочисленные исследования в литературе практически отсутствуют данные по составу соединений хвои лиственницы, растворимых в углеводородном экстрагенте. Недостаточная изученность химического состава экстрактивных веществ различных частей кроны дерева лиственницы в отличие от других

Миксон Дарья Сергеевна – ассистент,
e-mail: ms.mikson@mail.ru

Роцин Виктор Иванович – доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой технологии
лесохимических продуктов, химии древесины
и биотехнологии, e-mail: kaf.chemdrev@mail.ru

хвойных пород не позволяет преодолеть невосприимчивость древесной зелени лиственницы сибирской – отхода лесозаготовок и разработать технологию получения биопродуктов. Сложность использования отхода лесозаготовок лиственницы

* Автор, с которым следует вести переписку.

также связана и с изменчивостью состава сырья в течение года из-за особенности лиственницы сбрасывать хвою, что приводит к изменчивости химического состава.

Цель исследования – изучение группового состава хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации; определение составов свободных и «связанных» кислот и их сравнение в хвое летнего и осеннего сборов.

Экспериментальная часть

Объект исследования – хвоя лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.) разного периода вегетации. Образцы летнего (далее по тексту – зеленая хвоя) сырья были отобраны 28 июля 2013 г. в Турунтаевском лесничестве Томской области с одного дерева (возраст – 72 года, высота – 17.6 м, диаметр на высоте 30–36 см, диаметр на высоте 130 см – 28.7 см), и образцы осеннего сырья (желтая хвоя) были отобраны 30 октября 2013 г. в Ботаническом саду СПБГЛТУ им. С.М. Кирова. Принадлежность исходных образцов к ботаническому виду *Larix sibirica* Ldb. подтверждена кафедрой ботаники и дендрологии СПБГЛТУ им. С.М. Кирова.

Согласно ГОСТу 21769-76, древесная зелень должна представлять собой охвоенные ветви (побеги) не более 8 мм, заготовленные со свежесрубленных деревьев.

Отобранные образцы вручную делили на части: хвою, кору и древесную часть. Соотношение частей составило 4 : 2 : 1 соответственно. Осеннюю хвою (желтая хвоя) исследовали двух видов: раннюю собранную с ветвей и опавшую на землю. Сырье измельчали до размера фракций 1–2 мм в мельнице типа МР-1.

Исходное сырье охарактеризовали по химическому составу. Влажность определяли методом высушивания до постоянной массы при 105 ± 2 °С, массовую долю целлюлозы – азотно-спиртовым методом [7], содержание лигнина с 72%-й H_2SO_4 в модификации Комарова [7], арабиногалактан – путем обработки водного экстракта спиртом [8]. Вещества, экстрагируемые горячей водой, определяли настаиванием по стандартной методике определения водорастворимых веществ [8], а летучие с паром – методом гидродистилляции [9]. Каротиноиды и хлорофилл определяли экстракцией образцов хвои ацетоном при одновременном растирании со стеклом, экстракцию ацетоном проводили до получения бесцветного раствора. Содержание хлорофилла в ацетоновом экстракте определяли методом УФ-спектроскопии. Каротиноиды определяли хроматографированием сконцентрированного ацетонового экстракта на тонкослойной пластине (сорбент-силикагель) с последующим вымыванием каротиноидов из силикагеля, собранного на качественном участке хроматограммы фиксированным количеством гексана (10 мл), и выявлением каротиноидов при помощи УФ-спектроскопии [10].

Исходные образцы зеленой и желтой хвои с ветвей охарактеризовали по содержанию экстрактивных веществ, извлекаемых органическими растворителями с различной полярностью в двух-трех повторностях – петролейный эфир (ПЭ), диэтиловый эфир (ДЭ), этилацетат (ЭА) и пропан-2-ол (ИП), по стандартной методике в аппарате Сокслета [7] емкостью 50 мл, растворитель отгоняли под вакуумом и высушивали до постоянной массы.

Экстрактивные вещества, отдельно из зеленой и желтой (опавшей хвои), для дальнейшего исследования нарабатывали по методике экстрагирования пропан-2-олом в аппарате Сокслета (объем 1000 мл), время экстракции – 8 ч, модуль 1 : 2.5.

Ранее было установлено, что извлечение веществ, растворимых в петролейном эфире (пределы кипения 40–70 °С) из суммы экстрактивных веществ, извлекаемых пропан-2-олом, близко по выходу и составу экстрактивных веществ, выделяемых из древесной зелени углеводородным экстрагентом (нефрас) в промышленных экстракторах оросительно-дефлегмационного типа [11].

ИП-экстракт после отгонки растворителя разбавляли водой (соотношение 1 : 1) и экстрагировали 3-кратными порциями ПЭ на установке в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре 50–60 °С и постоянном перемешивании. После отстаивания содержимое разделяли на 2 слоя – нижний и верхний. Нижний слой – вещества, нерастворимые в петролейном эфире, верхний – смолистые вещества, растворимые в петролейном эфире.

Остаток ИП-экстракта, после извлечения ПЭ, последовательно экстрагировали ДЭ и ЭА. В остатке, после последовательного извлечения экстрактивных веществ органическими растворителями, определяли содержание водорастворимых веществ. Для этого измеряли объем водно-изопропанольного остатка, отби-

рали 50 мл остатка, упаривали на водяной бане, а затем сушили до постоянной массы при 105 ± 2 °С. Содержание экстрактивных веществ рассчитывали в объеме остатка относительно взятого на экстракцию образца к массе исходного сухого сырья.

Вещества ИП-экстракта, растворимые в петролейном эфире, характеризовали разделением их на группы веществ: нейтральные вещества и свободные кислоты по кислотнo-щелочной схеме [11]. Нейтральные вещества после проведения щелочного гидролиза в этаноле разделяли на «связанные» кислоты и неомыляемые вещества. Воски отделяли из ПЭ-экстракта после его охлаждения при температуре $+2$ °С в течение 14–16 ч. Повторной кристаллизацией из ПЭ получили аморфное вещество, по данным ТСХ и ГЖХ состоящее из одного соединения, которое идентифицировано методом ЯМР-спектроскопии.

Нонакозанол-10. Кристаллы белого цвета; $T_{пл}$ 79–81 °С; В спектре ЯМР 1H ($CDCl_3, \delta$, м.д.) присутствовали следующие сигналы: 0.8787 м.д. – триплет на 6H, концевые метильные группы; 1.2542 м.д. – широкий синглет на 48H, $-CH_2-$ группы в цепи молекулы; 1.4245 м.д. – дублет на 4H, протоны у атомов углерода, находящихся рядом с атомом углерода вторичной спиртовой группой; 3.508 м.д. – триплет на 1H, протон атома углерода с вторичным гидроксилом.

ИК-спектры отдельных фракций получены на приборе ИК-Фурье спектрометре ФМС 1201 в таблетках KBr или CCl_4 .

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C индивидуальных соединений записывали на приборе «JEOL JNM – ECX400A» (для 1H – 399.9 МГц) в растворе $CDCl_3$, δ – шкала; ^{13}C – 100 МГц.

Кислоты анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Перед проведением анализа свободные и «связанные» кислоты хвой были прометилованы диазометаном для получения метиловых эфиров кислот.

Анализ проводили на газовом хроматографе фирмы «Agilent Technologies 6850C» с квадрупольным масс-спектрометром «Agilent Technologies 5973N», стандартная кварцевая капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м и с внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы (5% фенилметилсилоксан) – 0.25 мкм. Разделение потока 1 : 100. Температурный режим колонки: для метиловых эфиров кислот – от 150 до 280 °С с программированием температуры 5 °С/мин.

Идентификацию свободных и «связанных» кислот проводили сравнением масс-спектров полученных на хроматограмме пиков соединений с масс-спектрами банка данных NIST 0.5.L. и WILEY 275.L.

Обсуждение результатов

В результате эксперимента были получены следующие данные по химическому составу. Целлюлоза в зеленой хвое составила 13.2% (здесь и далее % от массы сухого сырья), лигнин – 32%, арабиногалактан – 3.3%, водорастворимые вещества – 35.2%. Выход эфирного масла из хвой лиственницы сибирской составил 0.52%, что значительно ниже, чем в пихте, в древесной зелени которой содержание эфирного масла может достигать 2.0–2.5% [12], но выше, чем из хвой ели (0.31%) [3]. Содержание хлорофилла составляет 3302.0 мг/кг сух. сырья и каротиноидов 189.1 мг/кг сух. сырья.

Желтая хвоя, собранная с ветвей лиственницы, не была охарактеризована по приведенным выше показателям. Результаты определения содержания экстрактивных веществ, извлекаемых различными экстрагентами, приведены в таблице 1.

Из результатов анализа следует, что содержание экстрактивных веществ увеличивается с увеличением полярности растворителя в обоих сборах хвой. Доля экстрактивных веществ в желтой хвое, извлекаемых наиболее полярным растворителем (ИП), снижается по отношению к зеленой хвое, но возрастает доля соединений, растворимых в неполярных экстрагентах (ПЭ, ДЭ). В сравнении с другими породами лиственница сибирская уступает по содержанию экстрактивных веществ, растворимых в ПЭ и ДЭ эфире хвое ели (7.8 и 9.7%) [11, 13] и хвое сосны (15.0 и 21.9%) [13].

Таблица 1. Содержание экстрактивных веществ в зеленой и желтой хвое лиственницы сибирской

Показатель	Содержание, % от массы сухого сырья	
	Зеленая хвоя	Желтая хвоя
Вещества, экстрагируемые:		
петролейным эфиром	2.5	4.6
диэтиловым эфиром	7.2	7.4
этилацетатом	12.6	14.7
изопропиловым спиртом	32.8	21.7

Для дальнейших исследований образцы хвои экстрагировали ИП и после отгонки растворителя, фракционировали экстракт последовательно растворителями с возрастающей полярностью (ПЭ, ДЭ, ЭА). Содержание экстрактивных веществ, растворимых в ИП, составило: 33.2% (зеленая хвоя) и 6.8% (опавшая хвоя, собранная с почвы). Результаты экстрагирования приведены в таблице 2. Для получения неполярной группы соединений – смолистых веществ использовали ПЭ. Следует отметить, что в желтой хвое группа смолистых веществ, извлекаемая ПЭ из ИП-экстракта, является основной группой соединений (76.9%), содержание которой в 3.5 раза выше, чем в зеленой хвое. Но выход смолистых веществ в пересчете от массы сухого образца желтой хвои (5.2%) ниже относительно летней хвои (6.9%). В сравнении с другими породами, содержание экстрактивных веществ, извлекаемых в тех же условиях ПЭ из ИП-экстракта хвои, лиственница уступает хвое сосны обыкновенной – 19.4% от массы сухого сырья [14].

Из ИП-экстракта зеленой хвои извлекается используемыми органическими растворителями около 30% экстрактивных веществ, в том числе более 20% веществ, растворимых в ПЭ. Из желтой хвои этими же растворителями выделено более 90% от суммы веществ, растворимых в ИП, причем доля веществ, растворимых в ПЭ, составляет около 3/4 экстракта.

Содержание экстрактивных веществ, извлекаемых изопропиловым спиртом из образцов желтой хвои, собранной с ветвей, и желтой хвои, собранной с почвы, значительно различается (21.7% (табл. 1) и 6.8% (табл. 2) соответственно). Можно предположить, что хвоя перед самым опадением практически полностью освобождается от соединений, растворимых в полярных растворителях (ЭА, ИП и вода). Нельзя исключить и второй вариант, когда хвоя на почве «промывается» дождем и снегом, «вынося» из хвои полярные соединения (во время отбора хвои с почвы, прошло более месяца с момента начала опадения. Осень была дождливой и холодная. Временами выпадал снег, который таял в течение дня).

Несмотря на увеличение доли неполярных веществ в экстракте, извлекаемого ИП, абсолютное их содержание снижается в желтой хвое по сравнению с зеленой хвоей (табл. 2).

Неполярную группу смолистых веществ, извлекаемых петролейным эфиром из ИП-экстракта хвои, разделили по кислотно-щелочной схеме на группы соединений (табл. 3).

Как следует из полученных данных, в составах экстрактивных веществ наблюдаются существенные различия в отдельных группах соединений. По содержанию свободных кислот летняя и осенняя хвоя существенно не различаются, однако по содержанию «связанных» кислот, выделенных из нейтральных веществ, зеленая хвоя, содержание в которой «связанных» кислот выше, доминирует в сравнении с желтой хвоей. В нейтральных веществах из желтой хвои доля «связанных» кислот в 2.4 раза ниже. Как известно, в кроне дерева, а именно в хвое, происходят основные процессы фото- и биосинтеза и накопление экстрактивных веществ, необходимых для резервного питания дерева в осенне-зимний и начальный период вегетации древесного растения. Учитывая то обстоятельство, что лиственница сибирская сбрасывает хвою на зиму, то, вероятнее всего, кислоты, в виде сложных эфиров или продуктов их гидролиза из хвои переходят в побеги. Это обстоятельство можно подтвердить тем, что в сентябре суммарное содержание липидов в хвое не превышает 7%, в летние месяцы достигает 12–14% [15]. В желтой хвое определено более высокое содержание восков по сравнению с зеленой хвоей.

Идентификация по масс-спектрам показала, что эпикутилкулярные воски представлены алифатическими спиртами и их производными [16–18]. Основной компонент – нонакозанол-10 (95.5%, здесь и далее от массы восков). Характеристическими сигналами по данным масс-спектра чистого нонакозанола-10 (на ГЖХ-хроматограмме отсутствовали пики других соединений, кроме пика нонакозанола-10 со временем удерживания 39.429 мин) являлись: осколочный ион массой: 157 (47%), который соответствует фрагменту молекулы $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{СНОН}]^+$. Второй характерный осколочный ион имеет массу 297 (49%) и отвечает фрагменту $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{СНОН}]^+$.

Кроме нонакозанола-10 в составе восков идентифицированы: нонакозанон-10 (3.4%; масс-спектр, m/z ,%: осколочные ионы 295(50%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CO}]^+$ и 155(43%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]^+$), октакозанол-10 (0.3%; масс-спектр, m/z : 157(45%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{СНОН}]^+$, 283(44%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{СНОН}]^+$), гептакозанол-10 (0.8%; масс-спектр, m/z : 157(45%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{СНОН}]^+$, 269 (43%) – $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{СНОН}]^+$).

Результаты идентификации свободных и «связанных» групп кислот хвои лиственницы приведены в таблице 4.

Содержание насыщенных кислот в группе свободных и «связанных» кислот составило в зеленой хвое – 30.3 и 31.3%, в желтой – 24.9 и 31.9% соответственно. Насыщенные кислоты представлены в основном

кислотами с четным количеством атомов углерода в цепи молекул от С-12 до С-30, где доминирующей является пальмитиновая кислота, характерная для хвойных пород, содержание которой составляет от 15 до 17% в хвое разного периода вегетации. Определены кислоты с нечетным количеством атомов углерода в цепи молекул. Идентифицирована 14-метилпальмитиновая кислота, о наличии которой ранее в лиственнице не сообщалось, гептадекановая и трикозановая кислоты. Особую группу составляют ненасыщенные редко встречающиеся в растениях С-20 кислоты с тремя и четырьмя двойными связями в цепи молекул [19].

Таблица 2. Содержание ЭВ, извлекаемых последовательно органическими растворителями из ИП-экстракта зеленой и желтой хвои

Показатель	Содержание, % от массы сухого сырья	
	Зеленая хвоя	Желтая хвоя (с почвы)
Вещества, экстрагируемые ИП-спиртом	33.2	6.8
Вещества, экстрагируемые последовательно из ИП-экстракта:		
петролейным эфиром	21.0/6.9*	76.9/5.2*
диэтиловым эфиром	3.2/1.1	10.5/0.7
этилацетатом	4.7/1.6	4.2/0.3
водорастворимые соединения (остаток)	70.0/22.0	8.1/0.6

* В числителе: содержание ЭВ в % от ИП-экстракта; в знаменателе – % от массы сухого сырья.

Таблица 3. Групповой состав смолистых веществ хвои разного периода вегетации, % от массы ПЭ-части ИП-экстракта

Экстрактивные вещества	Содержание, % от массы ИП-экстракта	
	Зеленая хвоя	Желтая хвоя (с почвы)
Воск	8.0	23.8
Свободные кислоты	31.5	28.0
Нейтральные вещества, в т.ч.:	59.8	48.1
неомыляемые вещества	43.1	40.1
«связанные» кислоты	16.4	6.9

Таблица 4. Состав кислот из хвои разного периода вегетации, содержание (%) от массы отдельных групп кислот

Название кислоты	Содержание, % от суммы соответствующих групп кислот			
	Зеленая хвоя		Осенняя хвоя	
	свободные	«связанные»	свободные	«связанные»
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Насыщенные кислоты				
Лауриновая	–	0.24	следы	–
Тетрадекановая	0.26	6.16	1.55	6.60
Пальмитиновая	17.71	16.11	15.06	15.30
14-метилпальмитиновая	0.76	0.70	0.43	0.68
Гептадекановая	0.66	0.24	0.36	Следы
Стеариновая	2.10	2.15	1.77	2.12
Арахиновая	0.47	0.55	0.63	1.24
Бегеновая	0.86	0.68	1.44	1.08
Трикозановая	0.36	Следы	0.38	Следы
Лигноцериновая	2.96	0.97	1.57	1.30
Гексакозановая	2.60	0.36	0.97	Следы
Октакозановая	0.90	1.18	0.68	Следы
Триэйконтановая	0.63	1.94	0.11	3.59
Ненасыщенные кислоты				
Коричная	–	–	следы	–
<i>n</i> -Гидроксибензойная	0.18	–	следы	–
Ванилиновая	0.16	–	следы	–
(Z)-7,10-Гексадекадиеновая	0.12	–	0.20	–
(Z)-7,10,13-Гексадекатриеновая	1.32	2.90	0.62	2.91
(Z)-9-Гексадекаеновая	2.16	0.73	0.23	Следы
(Z)-6,9,12-Октадекатриеновая	2.10	4.45	2.52	Следы
Линолевая	8.19	15.03	2.46	6.45

Окончание таблицы 4

1	2	3	4	5
Линоленовая	24.96	40.68	22.46	39.12
(Z)-5,11,14,17-Эйкозатетраеновая	1.23	1.38	0.62	1.92
(Z)-11,14,17-Эйкозатриеновая	0.20	–	0.48	1.60
Смоляные кислоты				
Сандаракопимаровая	0.57	–	0.74	–
Изопимаровая	3.96	–	4.36	–
Левопимаровая	0.24	–	0.35	–
Дегидроабиетиновая	4.68	–	20.7	–
Абиетиновая	5.60	–	2.84	–
15-Гидроксиабиетиновая	–	–	3.34	–
15-Гидроксидегидроабиетиновая	–	–	3.66	–

Арахидоновая кислота практически всегда присутствует во фракциях кислот из хвойных и лиственных пород деревьев. Содержание линоленовой кислоты в 2 раза выше в «связанных» кислотах, чем в свободных, при этом содержание в соответствующих группах кислот разного сбора хвой практически одинаково. В зеленой хвое линоленовой кислоты определено в 2–4 раза выше, чем в желтой хвое, и прослеживается увеличение в «связанных» кислотах, аналогично линоленовой кислоте. Высокое содержание линоленовой кислоты (39–40.6% в «связанных» кислотах) не характерно ни для одной хвойной породы. Кроме этого, эти кислоты являются незаменимыми для организма животного и человека [20], что может явиться обстоятельством для специального направления их использования в медицине и фармацевтике.

Смоляные кислоты в основном состоят из кислот изопимарового ряда (3.96% – в зеленой хвое и 4.36% в желтой хвое) и абиетинового типа [21]. Содержание дегидроабиетиновой кислоты возрастает с 4.68% (летний сбор) до 20.7% в хвое осеннего сбора, но снижается содержание абиетиновой кислоты. В зеленой хвое содержание смоляных кислот практически в 2.5 раза меньше, чем в желтой.

Выводы

Определено содержание экстрактивных веществ, извлекаемых различными растворителями из хвой лиственницы сибирской. Выявлено, что с увеличением полярности экстрагента (ПЭ, ДЭ, ЭА, ИП) возрастает доля извлекаемых экстрактивных веществ в обоих сборах хвой. В желтой хвое доля веществ, извлекаемых ПЭ и ДЭ, выше, чем в зеленой хвое, но снижается на 11% выход экстрактивных веществ, извлекаемых более полярным растворителем (ИП).

Из ИП-экстракта группа смолистых веществ, извлекаемая ПЭ, составляет 21.0% в зеленой хвое, что значительно ниже, чем в желтой, доля в которой составляет 76.9% от ИП-экстракта. При этом выход экстрактивных веществ из ИП-экстракта в пересчете на сухое сырье выше в зеленой хвое практически в 5 раз в сравнении с желтой.

Установлен групповой состав смолистых веществ хвой разного периода вегетации. Содержание нейтральных веществ в экстракте зеленой хвой составляет почти 60%, что выше, чем в желтой, причем содержание восков выше в желтой хвое (23.8%) относительно летней (8.0%). По содержанию свободных кислот экстракты обоих сборов хвой существенно не различаются, в отличие от группы «связанных» кислот, содержание которых в 2 раза ниже в экстракте из желтой хвой. Суммарно, в кислотах зеленой и желтой хвой преобладают жирные кислоты и составляют 70–90% в соответствующих группах кислот. Впервые идентифицирована 14-метилпальмитиновая кислота в составе насыщенных кислот. Среди ненасыщенных кислот основными кислотами являются линоленовая и линоленовая кислоты, доля которых увеличивается в 2 раза в «связанных» кислотах обоих сборов. Содержание линоленовой кислоты в хвое лиственницы в общем составляет от 22.5% до 40.7%, что не характерно ни для одной хвойной породы.

Экстракт желтой хвой содержит больше смоляных кислот (36.0% от суммы кислот) в сравнении с зеленой (15.0%). Группа смоляных кислот представлена трициклическими дитерпеновыми кислотами пимарового и абиетинового типа только среди свободных кислот. Причем среди кислот пимарового типа идентифицированы кислоты изопимарового ряда: сандаракопимаровая (0.6 и 0.7% – в зеленой и желтой хвое) и изопимаровая (4.0 и 4.4 % соответственно). Абиетиновый тип представлен левопимаровой, абиетиновой и дегидроабиетиновой кислотами. Причем содержание дегидроабиетиновой кислоты в желтой хвое в 4 раза

выше, чем в зеленой. Также в составе смоляных кислот осенней хвои идентифицированы две гидроксикислоты: 15-гидроксиабетиновая и 15-гидроксидегидроабетиновая. Отмечено увеличение доли смоляных кислот в осеннем сырье в 2.4 раза в сравнении с летним.

Список литературы

1. Милютин Л.И. Биоразнообразие лиственниц России // Хвойные бореальной зоны. 2003. №1. С. 6–9.
2. Дьяченко Л.Г., Рошин В.И., Ковалев В.Е. Смолистые вещества древесины лиственницы (*Larix Gmelini* R.) и продуктов ее сульфатной варки // Химия древесины. 1983. №3. С. 47–51.
3. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987. 97 с.
4. Трофимова Н.Н., Остроухова Л.А., Бабкин В.А. и др. Синтез комплексов дигидрокверцетина с Cu(II) и Zn(II) // Химия и медицина: VII Всероссийская конференция с молодежной научной школой «ОрХиМед-2009». Уфа, 2009. С. 283–284.
5. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Дьячкова С.Г., Святкин Ю.К., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. Безотходная комплексная переработка биомассы лиственниц сибирской и даурской // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. №5. С. 105–115.
6. Транчук Н.В., Рошин В.И. Групповой состав экстрактов из кроны лиственницы сибирской летнего и осеннего сборов // Химия растительного сырья. 2015. №4. С. 63–70. DOI: 10.14258/jcrpm.201504684.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 75–164.
8. Антоновский С.Д., Кулакова В.Н., Чочиева А.Ф. Получение и переработка водорастворимых гемицеллюлоз древесины лиственницы // Химия древесины. 1971. №8. С. 147–153.
9. ГОСТ 21802-84. Паста хвойная хлорофилло-каротиновая. Определение массовой доли летучих веществ, нерастворимых в воде. М., 1984. 17 с.
10. Сапожников Д.М. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования. М., 1964. 360 с.
11. Рошин В.И., Баранова Р.А., Белоозерских О.А., Соловьев В.А. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской // Химия древесины. 1983. №4. С. 56–61.
12. Левин Э.Д., Репях С.М. Переработка древесной зелени. М., 1984. 120 с.
13. Артемкина Н.А. Низкомолекулярные фенольные соединения древесной зелени ели европейской *Picea Abies* (L) Karst: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2001. 177 с.
14. Васильев С.Н., Рошин В.И., Ягодин В.И. Экстрактивные вещества древесной зелени *Pinus sylvestris* L.(обзор) // Растительные ресурсы. 1995. Т. 31, вып. 2. С. 79–119.
15. Панькив О.Г., Паршикова В.Н., Слащенин Д.Г., Степень Р.А. Динамика липидов и их некоторых компонентов древесной зелени лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2009. №3. С. 99–102.
16. Franich R.A., Wells L.G., Holland P.T. Epicuticular wax of *Pinus radiata* needles // Phytochemistry. 1978. Vol. 17. Pp. 1617–1623.
17. Günthardt-Goerg M.S. Epicuticular wax of needles of *Pinus cembra*, *Pinus sylvestris* and *Picea abies* // Forest Pathology. 2007. Vol. 16. N7. Pp. 400–408. DOI: 10.1111/j.1439-0329.1986.tb00208.x.
18. Рубчевская Л.П. Липиды хвойных растений семейства Pinaceae: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Красноярск, 1997. 41 с.
19. Семенова Н.В., Макаренко С.П., Шмаков В.Н. и др. Жирнокислотный состав суммарных липидов хвои и каллусов некоторых хвойных: *Pinus sylvestris* L., *Picea pungens* Engelm., *Pinus koraiensis* Siebold Zucc и *Larix sibirica* Ledeb. // Биологические мембраны. 2017. Т. 34. №4. С. 298–306. DOI: 10.1134/S1990747817040092.
20. Страйер Л. Биохимия. М., 1985. Т. 2. 312 с.
21. Толстикова Т.Г., Толстикова Т.Г., Шульц Э.Э., Толстикова С.Е., Хвостов М.В. Смоляные кислоты хвойных растений. Новосибирск, 2011. 395 с.

Поступила в редакцию 18 апреля 2019 г.

После переработки 3 июля 2019 г.

Принята к публикации 9 июля 2019 г.

Для цитирования: Миксон Д.С., Рошин В.И. Групповой состав и кислоты хвои лиственницы сибирской разного периода вегетации // Химия растительного сырья. 2019. №4. С. 207–214. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045477.

Mikson D.S.*, Roshchin V.I. THE SIBERIAN LARCH GROUP COMPOSITION AND ACID NEEDLES AT DIFFERENT VEGETATION PERIODS

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutskiy per., 5, St. Petersburg, 194021 (Russia), e-mail: ms.mikson@mail.ru

The research results of the Siberian larch needle extractives are presented in paper. The content of extractive substances from green and yellow needles extracted by organic solvents with different polarities is determined. It is found out that the double increase of the yellow needle extractive substances content soluble in hydrocarbon extractant is observed, whereas it is decreased by 30 per cent when extracted with propan-2-ol. The group composition of needle extracts derived from isopropanol extract by petroleum ether is determined. The neutral substances content in both needle collections is practically the same, although the yellow needles contain less acid "bound" in the form of esters. There is a high content of waxes in the needles, which mainly consist of secondary nonacosanol-10 alcohol.

The composition of free and "bound" acids in Siberian larch needles of different vegetation periods is established. The needles are dominated by groups of higher unsaturated C-18 fatty acids. Resin acids are represented by isopimaric acid (isopimaric and sandaracopimaric) and abietic acids: abietic, dehydroabietic and levopimaric acids. In yellow needles, the content of dehydroabietic acid is increased quadrupled and the hydroxy acids are identified: 15-hydroxyabietic acid and 15-hydroxyhydroabietic acid. The tri- and tetraenic C-20 acids are identified among higher fatty acids.

Keywords: needles, *Larix sibirica* Ldb., extractives, group composition, free acids, "bound" acids.

References

1. Milyutin L.I. *Khvoynnye boreal'noy zony*, 2003, no. 1, pp. 6–9. (in Russ.).
2. D'yachenko L.G., Roshchin V.I., Kovalev V.Ye. *Khimiya drevesiny*, 1983, no. 3, pp. 47–51. (in Russ.).
3. Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin B.A. *Terpenoidy khvoynnykh rasteniy*. [Terpenoids of conifers]. Novosibirsk, 1987, 97 p. (in Russ.).
4. Trofimova N.N., Ostroukhova L.A., Babkin V.A. et al. *Khimiya i meditsina: VII Vserossiyskaya konferentsiya s molodezhnoy nauchnoy shkoloy «OrKHiMed-2009»*. [Chemistry and medicine: VII All-Russian conference with the youth scientific school "OrKHiMed-2009"]. Ufa, 2009, pp. 283–284. (in Russ.).
5. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., D'yachkova S.G., Svyatkin Yu.K., Babkin D.V., Onuchina H.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 1997, no. 5, pp. 105–115. (in Russ.).
6. Tranchuk N.V., Roshchin V.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2015, no. 4, pp. 63–70. DOI: 10.14258/jcprm.201504684. (in Russ.).
7. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, pp. 75–164. (in Russ.).
8. Antonovskiy S.D., Kulakova V.N., Chochiyeva A.F. *Khimiya drevesiny*, 1971, no. 8, pp. 147–153. (in Russ.).
9. GOST 21802-84. *Pasta khvoynnaya khlorofillo-karotinovaya. Opredeleniye massovoy doli letuchikh veshchestv, nerastvorimyykh v vode*. [GOST 21802-84. Softwood paste chlorophyll-carotene. Determination of the mass fraction of volatile substances, insoluble in water]. Moscow, 1984, 17 p. (in Russ.).
10. Sapozhnikov D.M. *Pigmenty plastid zelenykh rasteniy i metodika ikh issledovaniya*. [Pigments of plastids of green plants and the method of their study]. Moscow, 1964, 360 p. (in Russ.).
11. Roshchin V.I., Baranova R.A., Beloozerskikh O.A., Solov'yev V.A. *Khimiya drevesiny*, 1983, no. 4, pp. 56–61. (in Russ.).
12. Levin E.D., Repyakh S.M. *Pererabotka drevesnoy zeleni*. [Processing green wood]. Moscow, 1984, 120 p. (in Russ.).
13. Artemkina N.A. *Nizkomolekulyarnyye fenol'nyye soyedineniya drevesnoy zeleni yeli yevropeyskoy Picea Abies (L) Karst: dis. ... kand. khim. nauk*. [Low molecular weight phenolic compounds of green wood spruce European *Picea Abies* (L) Karst: dis. ... cand. Chem. sciences]. St. Petersburg, 2001, 177 p. (in Russ.).
14. Vasil'yev S.N., Roshchin V.I., Yagodin V.I. *Rastitel'nyye resursy*, 1995, vol. 31, no. 2, pp. 79–119. (in Russ.).
15. Pan'kiv O.G., Parshikova V.N., Slashchenin D.G., Stepen' R.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 3, pp. 99–102. (in Russ.).
16. Franich R.A., Wells L.G., Holland P.T. *Phytochemistry*, 1978, vol. 17, pp. 1617–1623.
17. Günthardt-Goerg M.S. *Forest Pathology*, 2007, vol. 16, no. 7, pp. 400–408, DOI: 10.1111/j.1439-0329.1986.tb00208.x.
18. Rubchevskaya L.P. *Lipidy khvoynnykh rasteniy semeystva Pinaceae: avtoref. dis. ... dokt. khim. nauk*. [Coniferous plant lipids of the Pinaceae family: author. dis. ... doctor. Chem. sciences]. Krasnoyarsk, 1997, 41 p. (in Russ.).
19. Semenova N.V., Makarenko S.P., Shmakov V.N. et al. *Biologicheskiye membrany*, 2017, vol. 34, no. 4, pp. 298–306, DOI: 10.1134/S1990747817040092. (in Russ.).
20. Strayyer L. *Biokhimiya*. [Biochemistry]. Moscow, 1985, vol. 2, 312 p. (in Russ.).
21. Tolstikov G.A., Tolstikova T.G., Shul'ts E.E., Tolstikov S.Ye., Khvostov M.V. *Smolyanyye kisloty khvoynnykh rasteniy*. [Resin acids of conifers]. Novosibirsk, 2011, 395 p. (in Russ.).

Received April 18, 2019

Revised July 3, 2019

Accepted July 9, 2019

For citing: Mikson D.S., Roshchin V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 207–214. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045477.

* Corresponding author.