

УДК 543.429.23:547.587

Тычинская Людмила Юльевна,
к. х. н., зав. лаб. ФХМИ, ИФОХ НАНБ
Tychinskaya Lyudmila Yulievna,
PhD in Chemistry, Head of the Laboratory
of Physicochemical Research Methods
Institute of Physical Organic Chemistry,
National Academy of Sciences of Belarus

Попов Евгений Германович,
к. б. н., в. н. с., ЦБС НАНБ
Popoff Eugene Herman,
PhD in Biology, Leading Researcher,
Central Botanical Garden,
National Academy of Sciences of Belarus

Молчанова Ольга Александровна,
н. с., ИФОХ НАНБ
Molchanova Olga Alexandrovna,
Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry,
National Academy of Sciences of Belarus

Гапанькова Елена Игоревна,
н. с., ИФОХ НАНБ
Gapankova Elena Igorevna, Researcher,
Institute of Physical Organic Chemistry,
National Academy of Sciences of Belarus

Богушевич Светлана Евгеньевна,
к. х. н., в. н. с., ИБОХ НАНБ
Bogushevich Svetlana Evgenievna,
PhD in Chemistry, Leading Researcher,
Institute of Bioorganic Chemistry,
National Academy of Sciences of Belarus

Научный руководитель:
Скаковский Евгений Доминикович,
к. х. н., в. н. с., ИФОХ НАНБ
Skakovskii Evgeny Dominikovich,
PhD in Chemistry, Leading Researcher,
Institute of Physical Organic Chemistry,
National Academy of Sciences of Belarus

**СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСИНЫ
СОСНЫ PINUS SYLVESTRIS L., ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЯМР
SEASONAL CHANGES IN THE COMPOSITION OF SCOTS PINE
(PINUS SYLVESTRIS L.) WOOD EXTRACTS STUDIED BY NMR SPECTROSCOPY**

Аннотация. Проведен ЯМР-анализ состава хлороформенных экстрактов древесины сосны *Pinus sylvestris* L. с идентификацией компонентов и определением динамики их



относительного содержания в образцах, ежемесячно отбираемых на протяжении годового вегетационного периода. Установлено, что концентрация практически значимых веществ в древесине сосны существенно зависит от времени периода вегетации (сезона года).

Abstract. NMR analysis was performed on the composition of the *Pinus sylvestris* L. wood chloroform extracts, including the identification of components and the determination of their content in samples collected monthly throughout the annual growing season. It was revealed that the concentration of practical value compounds in the pine wood depends on the stage of the growing season.

Ключевые слова: Хлороформ-экстракты древесины сосны, ЯМР-анализ.

Keywords: Chloroform extracts of Scots pine wood, NMR-analyses.

Введение. По данным официальной статистики Белстата и Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь на начало 2025 года лесом покрыто около 40,3 % территории Беларуси, причём леса, образуемые сосной обыкновенной (*Pinus sylvestris* L., далее сосна) составляют 48 % при среднем возрасте насаждений 57 лет. Сосновая древесина, как возобновляемый материал, используется в различных областях промышленности. Она в основном состоит из органических веществ углеводного характера: 50 % целлюлозы и 20 % гемицеллюлоз, более 20 % – лигнина. Остальная часть представлена различными минеральными солями (зольные элементы $\leq 0,5\%$ от массы) и низкомолекулярными соединениями, большая часть которых относится к экстрактивным веществам [1]. Они классифицируются на два типа: экстрагируемые органическими растворителями и экстрагируемые водой и подразделяются на следующие группы: углеводороды (терпеновые); спирты (многоатомные, высшие алифатические, циклические, в т. ч. терпеновые и стерины); альдегиды и кетоны (терпеноиды); высшие жирные кислоты и их эфиры; смоляные кислоты (СК); углеводы и их производные; фенольные соединения; азотсодержащие соединения (белки, алкалоиды); соли неорганических и органических кислот.

Экстрактивные органические вещества древесины сосны широко востребованы в строительной, химической и пищевой индустрии, а также в медицине, фармацевтике и косметике. Например, талловое масло является сырьём для выработки жидкого топлива (биодизель), а жирные кислоты из него перерабатываются в алкидные смолы, клеи, мыла, защитные покрытия (лаки, краски), смазки и моющие средства; СК известны, как эмульгаторы в процессе получения синтетических каучуков, а также как плёнкообразователи и пигментные усилители печатных красок (полиграфия), кроме того, СК используются для получения ароматических соединений различного биомедицинского назначения, повышения вкусовых качеств и сохранности пищевых продуктов и напитков; стерины в виде добавок улучшают функциональные свойства нутрицевтиков и косметических средств; лигнаны являются продуктом высокой терапевтической ценности для создания лекарственных средств [1–4].

Необходимость совершенствования технологии для увеличения выхода целевых продуктов, извлекаемых из древесины сосны, объясняет неослабевающий поток соответствующих научных исследований. Рассмотрим далее некоторые из них.

Типичный пример – работа [5], где авторами выявлено и количественно определено содержание фенольных и смоляных кислот в экстрактах стволовой древесины и отходов лесопиления сосны в четырёх климатических регионах Финляндии. Экстракцию проводили метанолом, а анализ компонентов – методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения. Методом ВЭЖХ в экстрактах было идентифицировано 12 веществ, а методом ЯМР – дополнительно ещё 5. Наиболее представленными соединениями были пиносильвин, монометилловый эфир пиносильвина, а также лигнаны и неолигнаны. Региональные различия в содержании экстрактивных веществ оказались незначительными. Эти же авторы продолжили своё



исследование с применением других методических подходов: экстракцию осуществляли смесью ацетона и воды, а для анализа экстрактивных веществ использовали метод газовой хроматографии с плазменно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием [6]. Было установлено, что в экстрактах количественно преобладают СК, триглицериды и жирные кислоты; при этом триглицериды и СК в основном были сконцентрированы в стволовой древесине и в опилках, а жирные кислоты – в коре и ветвях. Региональные различия в содержании экстрактивных веществ были небольшие.

В работе [7] методом ^1H - и ^{13}C - ЯМР-спектроскопии в растворах живицы зрелых сосен идентифицированы СК: абиетиновая, дегидроабиетиновая, неоабиетиновая, изопимаровая, пимаровая, палюстровая и доминирующая левопимаровая (20–28 %); также монотерпены (29–38%): α -пинен (15–25 %), Δ^3 -карен (9–17 %), мирцен, лимонен, β -пинен и камфен. В то же время авторы обнаружили, что в живице молодых сосен содержание монотерпенов значительно меньше (~18 %), а СК распределены более равномерно.

Монотерпены, полученные гидродистилляцией хвои сосны, имели более разнообразный состав и количественно отличались от таковых в живице. Однако, и в хвое, и в живице главные по содержанию – α -пинен и Δ^3 -карен [8]. Отметим, что анализировалась хвоя деревьев 20–40-летнего возраста, отобранная в осенние и зимние месяцы в пяти разных местах произрастания.

В работе [9] методами ГХ и ЯМР был изучен состав масла семян сосны. Среди главных компонентов детектированы триглицериды линолевой, γ -линоленовой и олеиновой жирных кислот, а также и другие, содержащие пальмитиновую, *цис*-9-эйкозеновую, стеариновую, олеиновую и *цис,цис,цис*-5,9,12-октадекатриеновую (пиноленовую). В масле семян наряду с триглицеридами выявлены *sn*-1,2-диглицериды (~ 2%).

Давно установлено, что состав экстрактов изменяется в течение года. Так, в монографии 1981 г [10] представлены данные анализа в течение вегетации состава эфирных экстрактов побегов сосны *P. sylvestris*. Побег отбирали на территории Минского лесничества 15 числа каждого месяца в период с марта по декабрь. Экстракты сосновых побегов содержали в основном хлорофилл А. Результаты УФ-спектроскопии майских смол, показали отсутствие первичной левопимаровой кислоты. К концу вегетационного периода наблюдалось увеличение содержания неоабиетиновой, палюстровой и пимаровой кислот. Исследования экстрактов СК сосновых побегов показали, что по мере роста в молекулах СК идёт окисление, изомеризация и диспропорционирование.

Исследованию вариаций в концентрациях терпенов, СК и фенольных соединений в молодых сеянцах сосны, произрастающих в Финляндии и Эстонии, в различные времена года посвящена работа [11]. Методом газовой хроматографии совместно с масс-спектрометрией анализировали гексановые экстракты. Весной в побегах было больше Δ^3 -карена, α -пинена, β -пинена, сабинена и общего количества монотерпенов, а мирцена и трициклена – меньше по сравнению с осенью. Содержание левопимаровой и дегидроабиетиновой кислот было выше осенью, а фенолов – весной.

Метод ЯМР был использован авторами работы [12] для изучения сезонных изменений состава живицы сосны. Исследовались растворы живицы в хлороформе (CDCl_3), в которых были идентифицированы и количественно определены следующие компоненты: абиетиновая, дегидроабиетиновая, изопимаровая, левопимаровая, неоабиетиновая, палюстровая, пимаровая и сандаракопимаровая кислоты, а также монотерпены: камфен, лимонен, мирцен, α -пинен, β -пинен и терпинолен. Выявлено, что в период низких температур уменьшается количество выделившейся живицы и содержащегося в ней α -пинена. Другие монотерпены в это же время не обнаружены. Установлено, что содержание дегидроабиетиновой, изопимаровой, неоабиетиновой, пимаровой и сандаракопимаровой кислот в течение года изменяется незначительно.



Обнаружена связь между количеством абиединовой, левопимаровой и палюстровой кислот, что обусловлено изомеризацией левопимаровой кислоты с образованием, главным образом, абиединовой кислоты.

Сезонная динамика в содержании терпеновых углеводов в эфирном масле сосен была изучена в работе [13]. Исследовали 25–40-летние деревья из естественных лесных массивов. Содержание эфирного масла в течение года изменялось в пределах 2,1–2,6%. Методами ЯМР и ГЖХ идентифицированы и количественно измерены α -пинен, камфен, Δ^3 -карен, лимонен, борнилацетат, β -кариофиллен и δ -кадинен. Было установлено, что количество борнилацетата возрастает в летний период, указывая на увеличение доли окислительных процессов, протекающих в ассимиляционном аппарате сосны. Методом ГХ в летний период зафиксировано высокое содержание сесквитерпенов, очевидно, из-за более низкой их летучести. Установлено также, что содержание α -пинена, Δ^3 -карена, β -кариофиллена и δ -кадинена с началом вегетативного периода закономерно уменьшается, так как в цепи биосинтеза они являются промежуточными соединениями.

Таким образом, на основании анализа содержания компонентов живицы и эфирного масла хвои сосны установлено, что в течение года наблюдаются серьёзные изменения в содержании компонентов этих веществ, что существенно для выбора сроков их экстракции для практического применения.

Несмотря на важность сезонных изменений содержания компонентов древесных экстрактов, для оптимизации технологии получения востребованных веществ эти изменения изучены недостаточно подробно.

Цель данного исследования – анализ компонентного содержания хлороформенных экстрактов древесины сосны обыкновенной в течение года методом ЯМР, который позволяет одновременно анализировать все извлекаемые в раствор соединения.

Материалы и методика исследования. Для анализа состава древесины использовали побеги сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) – 40-летнего дерева, произрастающего в северном лесопарке г. Минска. Для экспериментов отбирали побеги длиной ~30 см, периодически срезая их с одной мощной ветви нижнего яруса в течение года 15 числа каждого месяца. Образцы хранили в морозильнике при -18°C до времени проведения анализа состава древесины. Подготовка исследуемого раствора включала предварительную очистку побегов от хвои и коры и измельчение древесины до фрагментов ~0,5 см с последующим проведением экстракции компонентов из навески (~0,3 г) дейтерированным хлороформом (CDCl_3 , 2 г) в течение 12 ч при комнатной температуре. Перед регистрацией спектров ЯМР растворы фильтровали. Общий вес экстрагированных в разное время года веществ был практически одинаков (~4 % от веса воздушно-сухого образца исходной древесины).

Спектры ЯМР записаны на спектрометре AVANCE-500 (Bruker, FRG) с рабочими частотами 500- и 125 МГц для ядер ^1H и ^{13}C , соответственно, при температуре 20°C . ^1H -спектры регистрировали в "количественном" режиме, используя 30° -й импульс и 128 накоплений, для записи ^{13}C -спектров – 60° -й, спектры накапливались ~12 ч. Релаксационная задержка между импульсами составляла 5 с в обоих случаях, память при накоплении – 64 К и 128 К – при обработке спектров. Перед интегрированием проводилась ручная регулировка фазы и базовой линии. Спектры на ядрах ^{13}C были необходимы для более полного определения компонентов экстрактов.

Для идентификации соединений в идентичных условиях предварительно были записаны ^1H - и ^{13}C - спектры предполагаемых СК, монотерпенов, жирных кислот и масла семян сосны. Химические сдвиги присутствующих в смеси соединений в протонных спектрах определяли с использованием сигнала примеси растворителя – CHCl_3 ($\delta=7,27$ м.д.), в ^{13}C – самого растворителя ($\delta=77,7$ м.д.). Все экспериментальные данные получены и обработаны при помощи пакета программ XWIN-NMR 3.5.



Количественные расчёты проводили на основании интегральных интенсивностей групп сигналов соответствующих соединений в протонных спектрах.

Результаты и их обсуждение. При анализе экстрактов нами были идентифицированы 9 СК: абиетиновая (1), 15-гидроксидегидроабиетиновая (2), дегидроабиетиновая (3), изопимаровая (4), левопимаровая (5), неоабиетиновая (6), палюстровая (7), пимаровая (8) и сандаракпимаровая (9). Из альдегидов идентифицирован дегидроабиеताल (10). Среди монотерпенов присутствовали: камфен (11), Δ^3 -карен (12), лимонен (13), мирцен (14), α -пинен (15) и β -пинен (16). Одновременно в экстрактах находились свободные жирные кислоты: линолевая (17), γ -линоленовая (18), олеиновая (19), пиноленовая (20) и пальмитиновая (21), также они входили и в состав триацилглицеридов (22); в ряде образцов обнаружена бензойная кислота (23) и, вероятно, присутствует стеариновая, как свободная, так и в составе триглицеридов, что сложно однозначно идентифицировать методом ЯМР.

Отнесение химических сдвигов ^1H и ^{13}C СК (1, 3–8) дано в работе [14], СК (2) – в работе [15], СК (9) – в работе [16]. Интерпретация химических сдвигов ^1H и ^{13}C дегидроабиеталя (10) представлена в работе [15], а монотерпенов (11–16) в работах [8, 17]. ЯМР спектры жирных кислот (17–21) и их триглицеридов (22) рассмотрены в работах [9, 18].

На рис. 1 представлены фрагменты протонного ЯМР спектра экстракта образца декабря 2025 г. – они демонстрируют, наличие СК, и в больших количествах – жирных кислот и их триглицеридов.

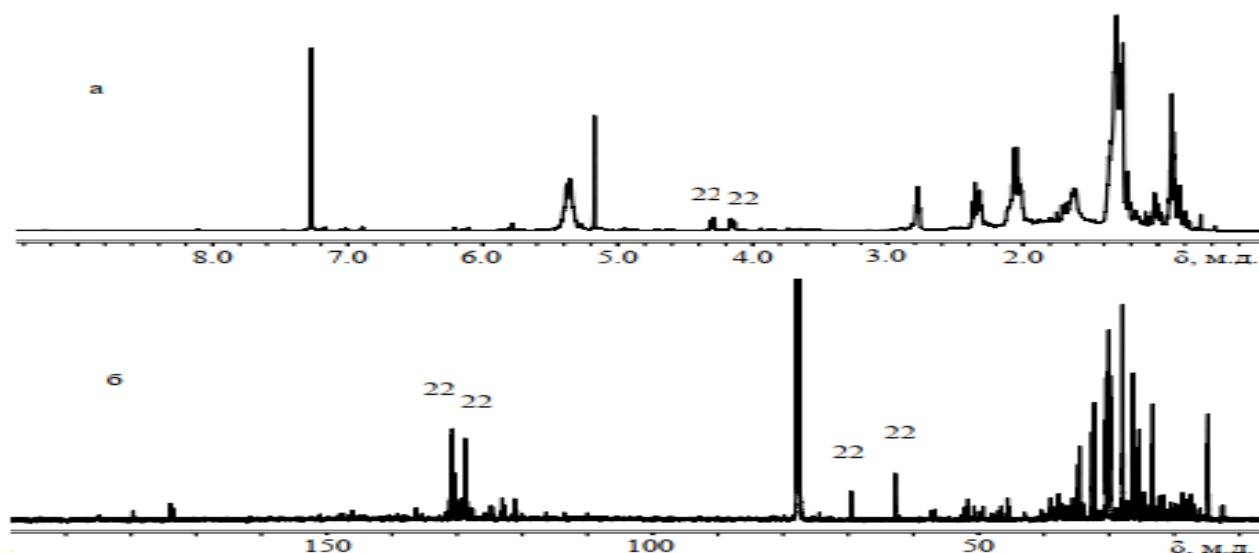


Рисунок 1. Фрагменты спектров ЯМР (а – ^1H , б – ^{13}C)
 CDCl_3 -экстракта образца древесины сосны (декабрь 2025 г.)

Больше информации можно получить при тщательной обработке ^1H -спектров в области поглощения протонов ароматических групп и двойных связей, альдегидных и спиртовых групп (рис. 2а) – цифрами обозначены пики поглощения атомов водорода соответствующих соединений. Сигналы С-атомов двойных связей жирных кислот и их триглицеридов приведены на рис. 2б. Видно, что преобладают линолевая (17) и олеиновая (19) кислоты. Необходимо отметить, что некоторые сигналы этих кислот представлены дублетами, что свидетельствует о том, что они принадлежат углеродным атомам кислот в триглицеридах, поскольку углеродные атомы двойных связей жирных кислот, присоединенных к концевым (метиленовым) группам глицерина, отличаются химическими сдвигами от аналогичных, образующих эфирную связь с центральной (метиновой) группой глицерина. Однако,



интенсивность линий в этих дублетах отличается от интенсивности линий в спектре, характерном для масла семян сосны, являющегося смесью триацилглицеридов [9]. Поэтому можно утверждать, что одновременно с триглицеридами в экстрактах присутствуют свободные жирные кислоты.

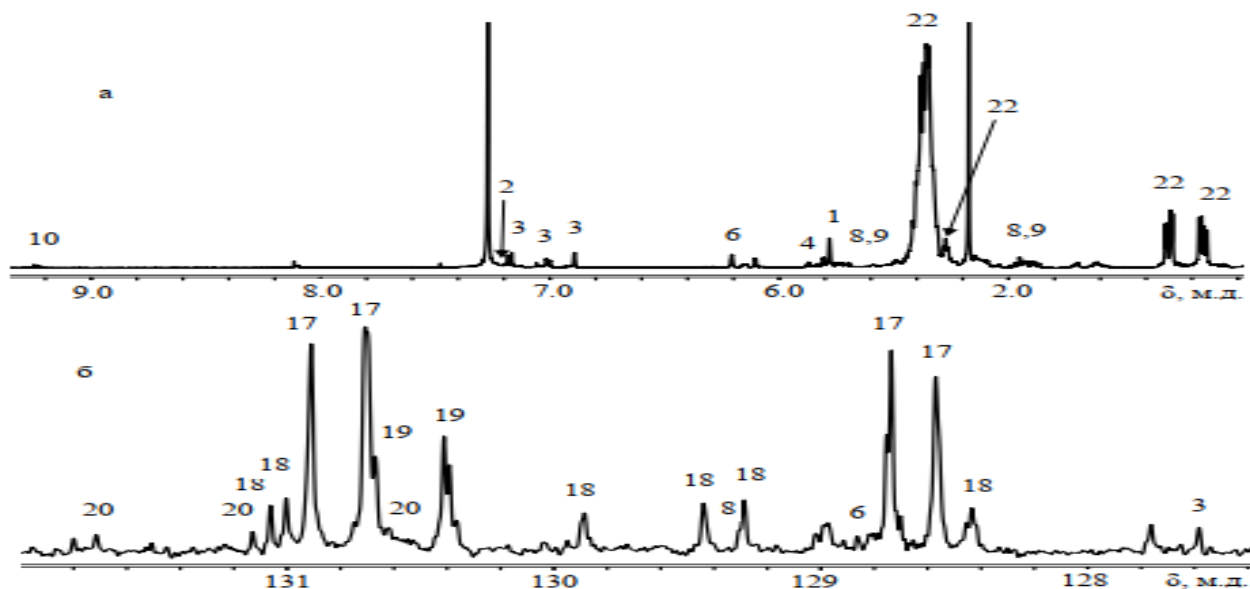


Рисунок 2. Масштабированные фрагменты спектров ЯМР (а – ^1H , б – ^{13}C) CDCl_3 -экстракта древесины сосны (декабрь 2025 г.)

На рис. 3а показан фрагмент протонного спектра экстракта древесины, полученного в марте. Заметно одновременное присутствие СК и монотерпенов, но существенно меньше содержание триацилглицеридов. Такую же информацию даёт и ^{13}C ЯМР-спектр экстракта (рис. 3б, цифрами показано поглощение веществ). В данном случае главными компонентами являются СК.

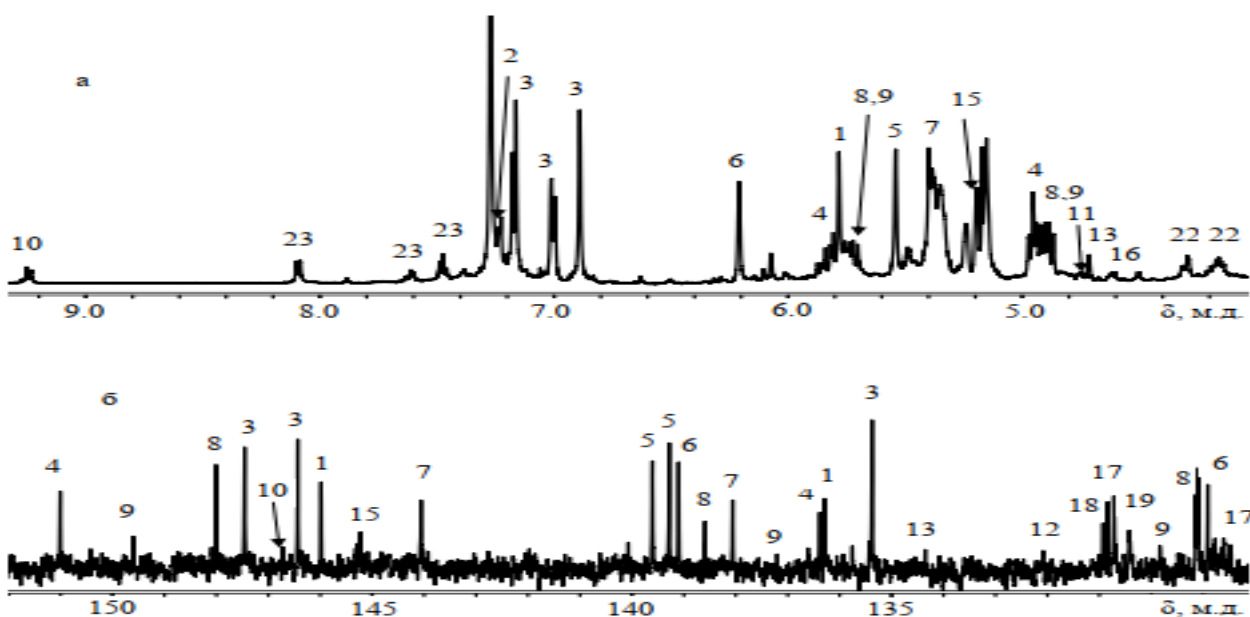


Рисунок 3. Фрагменты спектров ЯМР (а – ^1H , б – ^{13}C) CDCl_3 -экстракта древесины сосны (март 2025 г.)



Проведенные нами исследования показали, что доля смоляных, жирных кислот и их триглицеридов возрастает в течение вегетационного периода (от середины весны до начала осени). В течение осени главными компонентами экстрактов снова становятся жирные кислоты и их триглицериды. Необходимо отметить, что анализ экстрактов проводился нами с 2019 г. по 2026 г. и содержание компонентов в аналогичные периоды в образцах несколько отличалось, поэтому в табл. 1 приведены усредненные значения.

Таблица 1

Изменения усредненного состава хлороформенных экстрактов древесины сосны обыкновенной в течение года с I-го по XII-й месяц, (моль %)

Кислоты/монотерпены	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1. Абиетиновая	5,0	6,7	9,2	8,0	7,9	7,3	6,0	5,8	5,4	5,3	5,2	5,0
2. 15-Гидрокси-дегидроабиетиновая	0,8	1,0	1,2	1,3	0,7	1,1	1,0	0,9	0,6	0,5	0,9	0,9
3. Дегидроабиетиновая	6,3	5,7	9,2	8,0	9,0	9,2	9,0	7,3	5,6	5,0	3,2	2,5
4. Изопимаровая	6,0	7,0	5,2	4,5	3,1	2,9	3,2	3,4	3,6	5,2	4,6	4,5
5. Левопимаровая	7,4	9,1	12,5	8,4	9,1	7,5	7,0	6,6	3,7	3,0	1,0	0,5
6. Неоабиетиновая	1,0	1,8	2,1	2,7	4,9	5,0	5,1	5,3	5,6	4,3	2,6	1,9
7. Палюстровая	2,3	1,2	2,6	2,7	4,1	3,1	3,3	3,6	3,7	3,6	1,3	0,8
8. Пимаровая	3,2	3,5	4,1	5,0	4,5	5,9	4,3	4,3	5,0	4,3	3,6	3,6
9. Сандаракпимаровая	1,3	1,1	0,8	1,3	0,7	1,4	1,2	1,3	0,9	1,1	1,2	1,0
10. Дегидроабиеталь	1,0	0,9	0,7	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,4
11. Камфен	0,3	0,4	1,0	1,2	0,3	-	0,4	0,5	0,3	0,2	0,6	0,7
12. Δ^3 -Карен	4,0	4,6	5,0	5,4	4,9	5,5	-	-	-	1,7	2,0	2,5
13. Лимонен	2,0	2,9	1,4	0,7	1,0	-	-	0,7	-	0,3	1,0	0,9
14. Мирцен	0,3	0,2	0,3	-	-	-	-	0,3	-	0,4	0,3	-
15. α -Пинен	4,6	4,5	4,1	4,5	4,9	2,3	3,7	2,5	-	2,7	4,0	5,0
16. β -Пинен	0,5	0,4	0,3	-	-	-	-	0,1	-	0,2	0,5	-
17. Линолевая	14,4	11,6	6,1	10,0	6,4	11,9	13,5	16,3	19,0	19,5	21,7	24,2
18. γ -Линоленовая	4,5	6,3	2,8	3,0	2,3	3,4	2,0	2,9	6,0	6,0	7,7	6,1
19. Олеиновая	8,4	7,1	5,2	9,0	9,4	9,5	15,0	12,5	12,5	11,7	12,4	14,3
20. Пиноленовая	1,6	1,4	1,0	0,9	1,3	1,1	0,8	1,2	0,6	0,8	1,8	2,0
21. Пальмитиновая	3,3	1,6	3,6	2,0	3,2	3,0	4,2	4,0	5,0	3,7	2,6	3,0
22. Триглицериды	8,5	6,0	3,8	4,2	3,9	4,9	5,3	5,9	7,5	8,4	9,6	10,9
23. Бензойная	-	-	1,5	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-

Изменения состава можно рассматривать как тенденции, наблюдаемые в течение года. Из табл. 1 видно, что содержание практически всех СК увеличивается в течение весенне-летнего вегетационного периода и уменьшается зимой. Максимальное значение их суммарного содержания мы наблюдали с марта по июнь (41,6–46,9 %), а минимальное – в ноябре и декабре (20,7–23,6 %). Это повышает жизнестойкость хвойных деревьев, поскольку СК хорошо защищают их от грибных и бактериальных инфекций, что наиболее актуально именно в весенне-летне-осенний период. Защитную функцию должны выполнять и монотерпены, которые токсичны для насекомых-вредителей (короедов, древоточцев). Однако, пик содержания монотерпенов выявляется в феврале (13,0%) и минимум – в сентябре (0,3 %). Мы полагаем, объяснение кроется не только в условиях генерации этих соединений, но и в



ускоренном метаболизме, и в невысокой температуре их кипения, что в условиях повышенных температур окружающей среды приводит к уменьшению содержания монотерпенов в получаемых экстрактах.

Известно, что в зависимости от климатиков и подвидов между деревьями сосны наблюдаются существенные различия в содержании отдельных компонентов эфирного масла [17]. Так среди них выделяют 9 групп, объединенных в три типа биосинтеза монотерпенов эфирного масла хвой. Различают "пинёнистые" сосны – с большим содержанием α -пинена и незначительным количеством Δ^3 -карена, и "карёнистые" сосны, у которых "всё наоборот". Необходимо отметить, что при проведении исследований с 2019 г. по 2022 г. мы не обнаруживали в экстрактах наличия Δ^3 -карена, а после 2022 г. в исследуемых образцах он стал регистрироваться (в сравнимых с α -пиненом количествах). Поэтому, разделение сосен на "карёнистые" и "пинёнистые" нам представляется неправомерным.

Известно, что жирные кислоты являются эссенциальными метаболитами тканей хвойных деревьев. Наши исследования показали, что наибольшее их количество аккумулируется к декабрю (49,6 %), а наименьшее – регистрируется в марте (18,7 %) и в мае (22,6 %). Это, видимо, связано с физиологическими потребностями деревьев, причём такие же закономерности наблюдаются и для триацилглицеридов, которые необходимы хвойным для успешной перезимовки.

Более чёткую картину наблюдаемой динамики изменений содержания целевых компонентов можно получить, прослеживая отношения их содержания в экстрактах в течение года (табл. 2).

Таблица 2

Отношение содержания компонентов хлороформенных экстрактов
древесины сосны обыкновенной в течение года с I-го по XII-й месяц

Отношение	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$\Sigma 11-16/\Sigma 1-9$	0,35	0,35	0,26	0,28	0,25	0,18	0,10	0,11	0,01	0,17	0,36	0,44
$\Sigma 17-21/\Sigma 1-9$	0,97	0,75	0,40	0,59	0,51	0,67	0,89	0,96	1,26	1,29	1,96	2,40
$22/\Sigma 17-21$	0,26	0,21	0,20	0,17	0,17	0,17	0,15	0,16	0,17	0,20	0,21	0,22
19/17	0,58	0,61	0,85	0,90	1,47	0,8	1,11	0,77	0,66	0,60	0,57	0,59

В первой строке табл. 2 приведено отношение суммарного содержания монотерпенов к суммарному содержанию СК. Данные табл. 2 демонстрируют, что с июля по сентябрь содержание монотерпенов относительно содержания СК минимальное (0,01–0,11), а с ноября по февраль – максимальное (0,35–0,44).

Показатели, приводимые во второй строке табл. 2 показывают отношения суммарного содержания жирных кислот к суммарному содержанию СК. В этом случае минимальное отношение фиксируется в марте (0,40), постепенно возрастая с апреля по ноябрь и достигая максимума в декабре (2,40) с последующим снижением. Третья строка демонстрирует изменение отношения содержания триглицеридов к суммарному содержанию определенных жирных кислот. В этом случае наблюдаемые изменения незначительны, но содержание летом триглицеридов немного ниже, чем в остальные месяцы.

Известно, что содержание отдельных жирных кислот в триглицеридах масла семян хвойных является стабильной характеристикой. Нас заинтересовало, наблюдаются ли изменения содержания в составе хлороформенных экстрактов древесины в течение года основных жирных кислот: олеиновой (19), линолевой (17) и пальмитиновой (21). Наглядно это можно рассмотреть на рис. 4, который представляет фрагменты ^{13}C -ЯМР-спектров в области от 32,00 м.д. до 32,86 м.д. соответствующих экстрактов образцов за апрель (а) и октябрь (б).



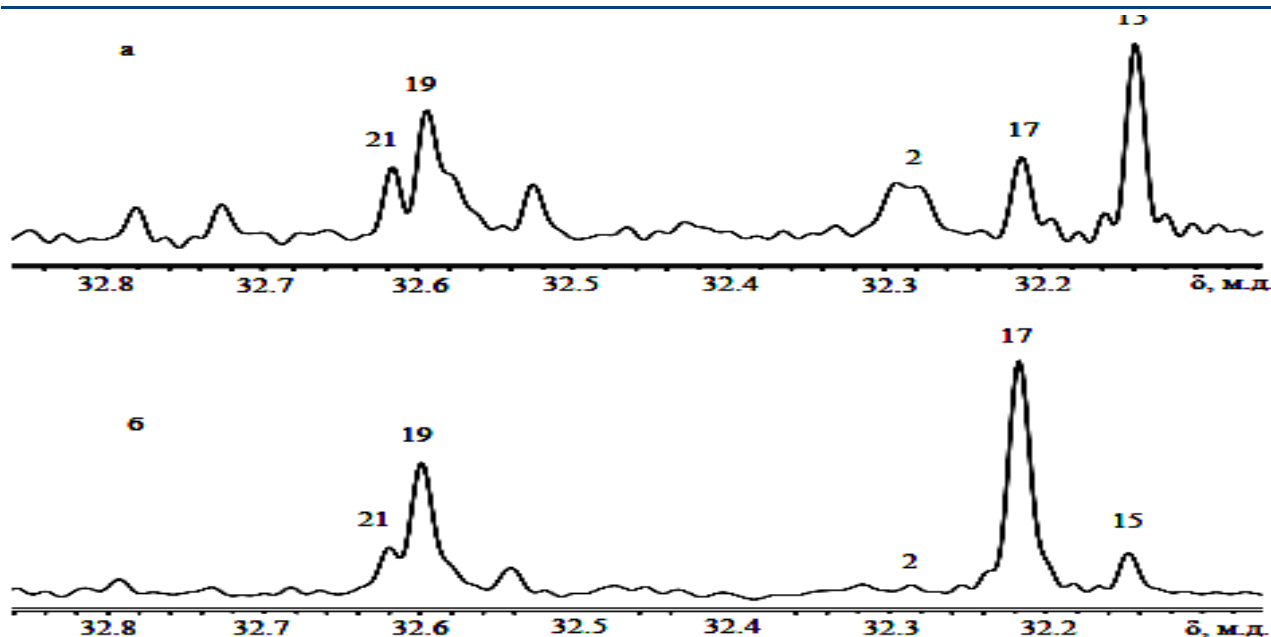


Рисунок 4. Фрагменты спектров ЯМР CDCl_3 -экстрактов образцов древесины сосны: а – апрель, б – октябрь

Цифрами представлены пики поглощения ω -3 углеродных атомов соответствующих жирных кислот, а также пики поглощения 15-гидроксидегидроабетиновой кислоты (2) и α -пинена (15). Можно видеть, что содержание этих соединений в разные сезоны заметно отличается.

Более подробно отношение содержания олеиновой (19) к содержанию линолевой (17) представлено четвертой строкой в табл. 2. Видно, что максимальное количество олеиновой кислоты по сравнению с линолевой наблюдается в вегетационный период, а минимальное – в зимний. Для других жирных кислот чёткие изменения проследить не удалось из-за низкого соотношения "сигнал: шум" в спектрах.

Выводы

1. Содержание экстрактивных (экстрагируемых) компонентов в древесине сосны зависит от времени отбора проб в вегетационный период года:

а) содержание СК увеличивается в течение весенне-летнего вегетационного периода и уменьшается зимой;

б) содержание монотерпенов в экстрактах по отношению к содержанию СК максимально в период с ноября по февраль и минимально – с июля по сентябрь;

в) для жирных кислот характерно увеличение их суммарного количества от осени к зиме (с максимумом в декабре) и дальнейшее уменьшение – с января к весне (минимум с марта по май).

2. Отношения содержания триглицеридов к суммарному содержанию жирных кислот в триглицеридах и свободных жирных кислот у сосны характеризуются несколько меньшим значением летом, однако в целом сезонные показатели не отличаются.

3. Наибольшие изменения в течение вегетационного периода у сосны претерпевает значение отношения содержания олеиновой кислоты к линолевой.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы:

1. Попова, Л.Н. Химия и технология органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП: учеб. Пособие / Л.Н. Попова, А.В. Курсин, С.В. Вершилов, А.Н. Евдокимов. – СПб.: ВШТЭ СПб ГУПТД, 2016. – 61 с.



2. Трофимов, А.Н. Технология получения бета-ситостерина из талловых продуктов / А.Н. Трофимов, В.А. Чупрова // *Химия Растительного Сырья*. – 2002. – № 2. – С. 129–132.
3. Девятловская, А.Н. Стерины в анатомических частях древесинной зелени сосны обыкновенной / А.Н. Девятловская, Л.Н. Журавлева, Л.П. Рубчевская, Д.Н. Девятловский // *Вестник КрасГАУ*. – 2009. – № 1. – С. 75–79.
4. Burgberger, M. The power of lignans: plant compounds with multifaceted health-promoting effects / M. Burgberger, J. Mierziak, B. Augustyniak, W. Wojtasik, A. Kulma // *Metabolites*. – 2025. – Vol. 15, № 9. – P. 2–53 (589); <https://doi.org/10.3390/metabo15090589>
5. Verkasalo, E. Extractives of stemwood and sawmill residues of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) for biorefining in four climatic regions in Finland – phenolic and resin acid compounds / E. Verkasalo, V. Möttönen, M. Roitto, J. Versäläinen, A. Kumar, H. Ilvesniemi, W. Siwale, R. Julkunen-Tiitto, O. Raatikainen, L. Sikanen // *Forests*. – 2021. – Vol. 12, № 2. – P. 1–24. (192).
6. Verkasalo, E. Extractives of tree biomass of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) for biorefining in four climatic regions in Finland – lipophilic compounds, stilbenes, and lignans / E. Verkasalo, M. Roitto, V. Möttönen, J. Tanner, A. Kumar, P. Kilpeläinen, L. Sikanen, H. Ilvesniemi // *Forests*. – 2022. – Vol. 13, № 5. – P. 1–22. (779).
7. Скаковский, Е.Д. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР / Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич, А.Ю. Ключев, С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, С.В. Рыков // XII-я Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. статей. – Яльчик, 2008. – Т. 3. – С. 172–175.
8. Скаковский, Е.Д. Применение спектроскопии ЯМР для анализа состава эфирного масла хвои сосны / Е.Д. Скаковский, С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич, А.И. Ламоткин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2006. – Т. 73, № 2. – С. 246–249.
9. Скаковский, Е.Д. ЯМР-анализ масел кедрового ореха (*Pinus sibirica* Du Tour) и семян сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич, и др. // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2007. – Т. 74, № 4. – С. 528–532.
10. Скриган, А.И. Процессы превращения древесины и ее химическая переработка / А.И. Скриган. – Минск: «Наука и техника», 1981. – 206 с.
11. Nery, A. Seasonal and geographical variation of terpenes, resin acids and total phenolics in nursery grown seedlings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) / A. Nery, P. Kainulainen, M. Vnorinen e.a. // *New Phytol.* 1994. – Vol 128, № 4. – P. 703–713.
12. Скаковский, Е.Д. Сезонные изменения состава живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), измеренные методом ЯМР / Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, Е.И. Гапанькова, И.А. Латышевич, Е.Г. Попов, С.А. Ламоткин // *Химия растительного сырья*. – 2022. – № 1. – С. 193–202.
13. Ламоткин, С.А. Сезонная динамика терпеновых углеводов эфирного масла сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / С.А. Ламоткин, Е.Д. Скаковский, Е.Г. Механикова, Е.В. Гиль, Л.И. Романюк // *Труды БГТУ*. – 2019. – Сер. 2. № 1. – С. 17–24.
14. Скаковский, Е.Д. Определение методом ЯМР состава бальзамов сосны обыкновенной / Е.Д. Скаковский, Л.Ю. Тычинская, О.А. Гайдукевич, Н.Г. Козлов, А.Ю. Ключев, С.А. Ламоткин, С.И. Шпак, С.В. Рыков // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – Т. 75, № 3. С. 411–415.
15. Kontsaviti, A. ¹H and ¹³C NMR spectral assignments of abietane diterpenes from *Pinus heldreichii* and *Pinus nigra* subsp *nigra* / A. Kontsaviti, E. Ioannou, M. Couladis, O. Tzakou, V. Roussis // *Magn. Reson. Chem.* – 2017. – Vol. 55, № 8. – P. 772–778.
16. Muto, N. Isolation of apoptosis- and differentiation-including substances toward human promyelocytic leukemia HL-60 cells from leaves of *Juniperus taxifolia* / N. Muto, T. Tomokuni, M. Haramoto, H. Tatemoto, T. Nakanishi, Y. Inatomi, H. Murata, A. Inada // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 2008. – V. 72, № 2. – P. 477–484.



17. Ламоткин, С.А. Эфирные масла хвойных растений Республики Беларусь / С.А. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2022. – 286 с.
18. Sacchi, R. ^1H and ^{13}C NMR of virgin olive oil. An overview / R. Sacchi, F. Addeo, L. Paolillo // Magnetic resonance in chemistry. – 1997. – V. 35, № 13. – P. 133–145.

