

УДК 634* 813. 2

ГРУППОВОЙ СОСТАВ И СВОБОДНЫЕ КИСЛОТЫ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЧАСТЕЙ КРОНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

© *А.В. Трошина, асп.*

В.И. Роцин, д-р техн. наук, проф.

С.-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,
Институтский пер., 5, С.-Петербург, Россия, 194021

E-mail: aleksandra_troshina@mail.ru

В настоящее время остро стоит вопрос комплексной переработки лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.). В промышленности в основном используется только стволовая ее часть, а отходы лесозаготовки (крона дерева) утилизируется нерационально. Между тем именно древесная зелень содержит колоссальный запас биологически активных веществ, которые можно использовать в медицине, косметической и пищевой промышленности, сельском хозяйстве и при производстве товаров технического назначения. Одной из причин такого избирательного подхода к использованию является низкая изученность компонентного состава зеленой биомассы дерева.

В данном сообщении представлены результаты исследования состава основных структурных компонентов разных частей кроны дерева (хвои, коры, древесной части побегов), содержания экстрактивных веществ, извлекаемых различными органическими растворителями и водой, группового состава смолистых веществ частей кроны и свободных кислот.

Установлено, что наибольшее количество эфирных масел, а также экстрактивных веществ, растворимых в этилацетате, петролейном и диэтиловом эфирах, содержится в коре (1,96 % от массы сухого сырья) ветвей. Экстрактивные вещества, извлекаемые горячей водой и изопропиловым спиртом, преобладают в хвое. Содержание экстрактивных веществ, растворимых в петролейном эфире, – важная для практического использования группа экстрактивных веществ, распространенных в хвое, коре и древесной части в соотношении 1,0:4,2:1,6. Наибольшее содержание их отмечено в коре.

Групповой состав приведен по результатам разделения смолистых веществ на группы веществ по кислотно-щелочной схеме. Экстрактивные вещества хвои в основном состоят из нейтральных веществ, свободные кислоты преобладают в коре. Экстракты коры и древесной части по сравнению с экстрактами хвои содержат больше смоляных кислот, экстракты хвои – больше высших жирных кислот.

Свободные кислоты древесной зелени и отдельно каждой из частей кроны, предварительно переведенные в форму метиловых эфиров обработкой диазометаном, проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что состав свободных кислот отдельных частей древесной зелени имеет существенные различия. В хвое преобладают высшие жирные кислоты, главным образом линолевая и пальмитиновые кислоты. Кора и древесная часть в основном состоят из смоляных кислот, на долю изопимаровой кислоты приходится большая часть. Линоленовая кислота не определена в коре и древесной части ветвей, олеиновой кислоты нет в хвое. Смоляные кислоты представлены изопимаровым рядом, абиетиновым и лабдановым типами кислот. Бициклическая кислота – коммунная,

определена только в коре и древесной части ветвей. Во всех частях древесной зелени обнаружена фракция полярных кислот в количестве до 25 % от суммы кислот.

Ключевые слова: *Larix sibirica* Ldb., древесная зелень, смолистые вещества, структурные компоненты, групповой состав, свободные кислоты.

Введение

Лиственница сибирская (*Larix sibirica* Ldb.) относится к основным лесобразующим породам Западной Сибири и является самой распространенной древесной породой лесосырьевой базы РФ. На ее долю приходится более 50 % площади хвойных лесов [7].

В настоящее время в промышленности активно используется только стволовая часть лиственницы, составляющая около 60 % от всей биомассы дерева. Отходы лесозаготовки древесины лиственницы не используются, что связано с недостаточной изученностью химического состава экстрактивных веществ хвои и других частей кроны дерева, а также с листопадностью зеленой части кроны. Возможно, более глубокие знания об экстрактивных веществах отдельных частей кроны лиственницы дадут импульс для практического использования и этой части биомассы дерева, увеличат степень использования древесного сырья в лесном комплексе РФ.

Цель настоящего исследования – определение состава основных структурных компонентов разных частей кроны дерева (хвои, коры и одревесневшей части побегов), содержания экстрактивных веществ, извлекаемых различными органическими растворителями и водой, определение группового состава смолистых веществ из разных частей древесной зелени и установление состава свободных кислот.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была использована древесная зелень лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.), собранная 28 июля 2011 г. с одного дерева, произрастающего в 20 км восточнее г. Томска, в Турунтаевском лесничестве.

Принадлежность дерева к ботаническому виду *Larix sibirica* Ldb. подтверждена кафедрой ботаники и дендрологии СПбГЛТУ имени С.М. Кирова.

Место произрастания – сырое, мшистое, с большим количеством родников. Тип леса – смешанный, состав древостоя – лиственница, сосна, ель, режа – береза.

Характеристика исследуемого дерева лиственницы сибирской: возраст – 72 года, высота – 17,6 м, диаметр на высоте 30 см – 36,0 см, диаметр на высоте 130 см – 28,7 см.

Критерием отбора образцов древесной зелени являлся поперечный диаметр веток – не более 7 мм. Но фактически основную часть составляли охвоенные побеги диаметром от 5 до 3 мм и меньше – кондиционная древесная зелень для химической переработки.

Отобранные образцы древесной зелени вручную были разделены на хвою, кору и древесную часть. Соотношение этих частей соответственно 4 : 2 : 1. До проведения анализов заготовленные образцы хранили в холодильнике при температуре $t = -15$ °С.

Перед проведением анализов сырье измельчали в мельнице МР-1 до размеров 1 ... 2 мм [12].

При установлении состава исходных образцов частей древесной зелени экстрактивные вещества, извлекаемые органическими растворителями (петролейным и диэтиловым эфиром, этилацетатом и изопропиловым спиртом), определяли по стандартной методике экстрагирования в аппарате Сокслета с последующей отгонкой растворителя на роторном испарителе и высушиванием полученных веществ до постоянного веса [6]. Экстрагирование горячей водой проводили настаиванием при модуле 1 : 50 согласно стандартной методике определения водорастворимых веществ [6]. Массовую долю целлюлозы определяли азотно-спиртовым методом Кюршнера, лигнин – с 72 %-й серной кислотой в модификации Комарова [6], содержание арабиногалактана – обработкой водного экстракта спиртом [1].

Массовые доли экстрактивных веществ, целлюлозы, лигнина и арабиногалактана к абс. сухому сырью рассчитаны с учетом влажности исследуемых образцов.

В основе определения хлорофилла и каротиноидов лежит одна из стандартных методик, дополненная некоторыми изменениями, позволяющими повысить точность и скорость проведения анализа. Метод заключается в обработке исследуемых образцов древесной зелени (хвоя, кора, древесная часть) ацетоном и тщательном перетирании с измельченным стеклом. Экстракцию ацетоном проводили до получения бесцветного раствора. Содержание хлорофилла в ацетоновом экстракте определяли методом УФ-спектроскопии, каротиноиды – хроматографированием сконцентрированного ацетонового экстракта на тонкослойной пластинке на силикагеле с последующим вымыванием каротиноидов из силикагеля, собранного на качественном участке хроматограммы фиксированным количеством гексана (10 мл), и выявлением каротиноидов при помощи УФ-спектроскопии [10].

Летучие с водяным паром вещества в хвое, коре и одревесневшей части определяли методом гидродистилляции [3].

Для наработки экстрактивных веществ из элементов древесной зелени использовали в качестве экстрагента изопропиловый спирт. Последующей обработкой полученного экстракта петролейным эфиром выделяли неполярную группу соединений – смолистые вещества.

Схема разделения изопропанольных экстрактов растворителями возрастающей полярности хорошо зарекомендовала себя на практике (см. рисунок). Изопропанол как высокополярный растворитель извлекает наибольшее количество экстрактивных веществ, последовательная обработка



Схема анализа древесной зелени и ее составных частей лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ldb.)

растворителями позволяет выделить отдельные группы соединений. Как показали более ранние исследования, вещества, извлекаемые из изопропанольного экстракта петролейным эфиром, по количественному и качественному составу близки к экстрактивным веществам, извлекаемым углеводородным экстрагентом в производственных условиях в аппаратах оросительно-дефлегмационного типа [8].

Наработку экстрактивных веществ, извлекаемых изопропанолом из древесной зелени, хвои, коры и древесной части, производили путем экстрагирования в аппарате Сокслета вместимостью 1000 мл в течение 10 ч с момента

закипания растворителя. В процессе экстракции поддерживалось интенсивное кипение растворителя. Модуль экстракции 1 : 5. Изопропанол отгоняли на роторном испарителе под вакуумом.

Полученный изопропанольный экстракт экстрагировали петролейным эфиром в круглодонной колбе с обратным холодильником на водяной бане при температуре 55...58 °С и постоянном перемешивании. После отстаивания содержимое колбы разделилось на два слоя – нижний (нерастворимые в петролейном эфире вещества) и верхний (растворимые – смолистые вещества). Верхний слой декантировали, нижний снова экстрагировали до исчерпывания. Растворитель (петролейный эфир) добавляли небольшими порциями по 70...80 мл при суммарном модуле экстракции 1 : 15. Растворитель отгоняли на роторном испарителе.

Вещества изопропанольного экстракта, растворимые в петролейном эфире, разделяли на группы по кислотно-щелочной схеме стандартной методики [8]. Подробно этапы разделения представлены на рисунке.

Свободные кислоты суммарной древесной зелени и отдельно из хвои, коры и древесной части анализировали с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Кислоты предварительно были прометилованы диэтиламином.

Разделение метиловых эфиров свободных кислот проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6850C с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5973N. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза, толщина пленки 0,25 мкм). Разделение потока 1 : 100. Температурный режим колонки: программирование температуры от 150 до 270 °С со скоростью 5 °С /мин, выдержка 20 мин при температуре испарителя 250 °С.

Компоненты свободных кислот древесной зелени и ее частей идентифицировали сравнением полученных масс-спектров метиловых эфиров кислот и известных соединений из двух банков данных (WILEY 275.L, NIST 05.L). Количественное содержание кислот определяли методом внутренней нормализации по площадям газохроматографических пиков.

Обсуждение результатов

Исходная древесная зелень, разделенная на составные части (кора, древесина и хвоя), имеет следующие характеристики структурных компонентов и экстрактивных веществ (табл. 1).

Из результатов исследования следует, что отдельные части кроны значительно различаются по составу структурных компонентов и содержанию экстрактивных веществ. Содержание целлюлозы и арабиногалактана наибольшее в древесной части; кора ветвей превосходит хвою и древесную часть по содержанию лигнина и экстрактивных веществ, растворимых в этилацетате, петролейном и диэтиловом эфирах; экстрактивные вещества,

Таблица 1

**Характеристика частей исходной древесной зелени,
% от массы сухого сырья**

Показатель	Значение показателя для образцов древесной зелени		
	Хвоя	Кора	Древесная часть
Вещества, экстрагируемые:			
петролейным эфиром	2,5	10,6	3,9
диэтиловым эфиром	7,2	12,3	5,7
этилацетатом	12,6	15,0	8,0
изопропиловым спиртом	32,8	19,8	11,9
горячей водой	35,2	10,3	11,2
Летучие с паром	0,52	1,96	0,38
Целлюлоза	13,2	27,5	43,4
Лигнин	32,0	38,1	24,0
Хлорофилл*	3302,0	292,4	148,1
Каротиноиды*	189,1	Следы	Следы
Арабиногалактан	3,3	4,9	6,5

* Определены в миллиграммах на килограмм абс. сухого исходного сырья.

извлекаемые горячей водой и изопропиловым спиртом, преобладают в хвое. Кора ветвей характеризуется высоким содержанием эфирных масел, отгоняемых с паром.

Научный и промышленный интерес представляют экстрактивные вещества хвои, коры и древесной части, поэтому сравнение с аналогичными группами веществ таких хорошо известных и изученных пород, как сосна и ель, позволит наметить пути дальнейших исследований и использования в промышленности конкретных частей древесной зелени. Большие различия наблюдаются в содержании веществ, экстрагируемых петролейным эфиром, – в хвое лиственницы сибирской их в 4 – 6 раз меньше, чем в хвое ели (7,8 %), пихты (10,1 %) и сосны (14,4 %) [2]. Веществ, извлекаемых диэтиловым эфиром, в хвое лиственницы меньше в 1,5 – 3,0 раза. По количеству веществ, экстрагируемых изопропиловым спиртом, породы находятся в примерно равном положении. Также лиственница уступает остальным породам по содержанию хлорофилла в хвое в 1,5 – 2,0 раза, но превосходит их по количеству каротиноидов в 1,2 раза [9]. По количеству веществ, извлекаемых петролейным и диэтиловым эфирами и изопропиловым спиртом, в коре и древесной части из древесной зелени значительных различий в породах не отмечено [5, 8]. Кора пихты, кедра и сосны уступает лиственнице сибирской по содержанию эфирных масел в 1,2 – 5,0 раз [11]. Выход эфирного масла из хвои лиственницы сибирской (0,52 %) выше, чем из хвои ели (0,31 %) и некоторых видов сосны (0,13...0,48 %) [4, 7].

В табл. 2 представлены результаты экстрагирования изопропанольного экстракта древесной зелени, хвои, коры и древесной части петролейным эфиром.

Таблица 2

Содержание смолистых веществ в древесной зелени и ее отдельных частях

Объект исследования	Древесная зелень	Хвоя	Кора	Древесная часть
Сухое исходное сырье	13,3	6,9	17,6	4,3
Изопропанольный экстракт	41,7	21,0	88,9	36,1

Как видно из данных табл. 2, наивысшее содержание смолистых веществ наблюдается в коре (17,6 %), что превышает их содержание в хвое и древесной части соответственно в 2,5 и в 7,6 раз. Петролейная фракция изопропанольного экстракта составляет основу экстрактивных веществ коры (88,9 %), в хвое и древесной части преобладают более полярные группы веществ. Полученные результаты подтверждают целесообразность использования выбранной схемы экстракции. Количество веществ, извлекаемых петролейным эфиром из изопропанольного экстракта соответствующих частей древесной зелени, значительно превышает количество веществ, экстрагируемых петролейным эфиром из исходного сырья. В хвое выход смолистых веществ из спиртового экстракта в 2,0, в коре в 1,8, в древесной части в 1,1 раза выше, чем из соответствующих исходных образцов сырья.

Установлен групповой состав смолистых веществ, извлеченных петролейным эфиром из изопропанольного экстракта образцов древесной зелени и ее составных частей (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что групповой состав составных частей древесной зелени имеет существенные различия. Экстракт хвои в основном состоит из нейтральных веществ (67,5 %), их содержание почти на 30,0 % выше, чем в коре, причем содержание в них связанных кислот практически одинаково. Свободные кислоты преобладают в коре (60,5 %), наименьшее их содержание наблюдается в хвое. Экстракты коры и древесной части содержат больше смоляных кислот, чем экстракты хвои, а последние – больше высших жирных кислот.

Таблица 3

Групповой состав экстрактивных веществ древесной зелени и ее частей, % от массы экстрактивных веществ, растворимых в петролейном эфире

Экстрактивные вещества	Древесная зелень	Хвоя	Кора	Древесная часть
Нейтральные	39,0	67,5	39,2	51,3
В том числе:				
неомыляемые вещества	27,6	43,1	19,4	19,8
связанные кислоты	10,3	16,4	16,1	28,1
Свободные кислоты	60,3	31,5	60,5	48,0
В том числе:				
высшие жирные кислоты	16,6	20,8	17,1	18,9
смоляные кислоты	42,8	9,8	39,6	26,8

В табл. 4 представлены результаты анализа фракций свободных кислот из разных частей древесной зелени с вероятностью идентификации выше 95 %.

Таблица 4

**Состав свободных кислот частей древесной зелени,
% от суммы свободных кислот**

Кислота	Хвоя		Кора		Древесная часть	
	Время удерживания, мин	Содержание, мас. %	Время удерживания, мин	Содержание, мас. %	Время удерживания, мин	Содержание, мас. %
<i>Высшие жирные кислоты</i>						
Миристиновая	7,747	0,26	7,740	0,03	7,741	0,02
Пентадекановая	9,361	0,14	9,358	0,02	9,364	0,09
7, 10, 13-гексадека-триеновая	10,659	1,32	–	–	–	–
Пальмитолеиновая	11,010	2,16	–	–	–	–
Пальмитиновая	11,072	17,71	11,076	0,89	11,073	3,62
14-метилгексадекановая	12,305	0,76	12,300	0,27	12,315	1,94
Гептадекановая	12,798	0,66	12,796	0,08	12,797	0,56
Линолевая	14,001	8,19	14,001	1,18	14,001	4,08
Олеиновая	–	–	14,077	1,01	14,078	3,67
Линоленовая	14,146	24,96	–	–	–	–
Стеариновая	14,523	2,11	14,520	0,17	14,520	0,60
Арахидиновая	17,863	0,47	17,867	0,07	17,863	0,51
Бегеновая	21,020	0,86	21,023	1,47	21,021	1,23
Трикозановая	22,518	0,36	–	–	–	–
Лигноцериновая	23,981	2,96	23,986	1,32	23,982	0,40
<i>Смоляные кислоты</i>						
Коммуновая	–	–	16,420	2,30	16,420	4,64
Сандаракопимаровая	16,932	0,57	16,933	1,70	16,936	1,68
Изопимаровая	17,600	3,96	17,601	20,58	17,601	19,32
Левопимаровая	17,780	0,24	–	–	–	–
Дегидроабиетиновая	18,299	4,68	18,301	9,11	18,301	8,84
Абиетиновая	19,021	5,60	19,020	2,80	19,019	9,24
Неоабиетиновая	–	–	19,947	8,38	–	–

Таким образом, состав свободных кислот отдельных частей древесной зелени имеет существенные различия. В хвое преобладают высшие жирные кислоты, главным образом линоленовая и пальмитиновая. В коре и древесной части содержится больше смоляных кислот, основная доля приходится на изопимаровую кислоту. Линоленовая кислота не определена в коре и древесной части ветвей, олеиновая кислота – в хвое. Смоляные кислоты представлены изопимаровым рядом, абиетиновым и лабдановым типами кислот. Бициклическая кислота – коммуновая, определена только в коре и древесной части

ветвей. Во всех частях древесной зелени обнаружена фракция полярных кислот в количестве около 25 % от суммы кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антоновский С.Д., Кулакова В.Н., Чочиева А.Ф. Получение и переработка водорастворимых гемицеллюлоз древесины лиственницы // Химия древесины. 1971. №8. С. 147–153.
2. Артемкина Н.А. Низкомолекулярные фенольные соединения древесной зелени ели европейской *Picea Abies* (L) Karst: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2001. 177 с.
3. ГОСТ 21802–84. Паста хвойная хлорофилло-каротиновая. Определение массовой доли летучих веществ, нерастворимых в воде. Введ. 27. 03. 1984.
4. Домрачев Д.В., Карпова Е.В., Горошкевич С.Н., Ткачев А.В. Сравнительный анализ летучих веществ хвои пятихвойных сосен северной и восточной Евразии // Химия раст. сырья. 2011. №4. С. 89–98.
5. Колодынская Л.А., Разина Н.Ю., Роцин В.И., Соловьев В.А. О различии в групповом составе экстрактивных веществ хвои и побегов сосны обыкновенной // Химия древесины. 1984. №5. С. 74–78.
6. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 75–164.
7. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.О., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1987. 96 с.
8. Роцин В.И., Баранова Р.А., Белозерских О.А., Соловьев В.А. Состав экстрактивных веществ хвои и побегов ели европейской // Химия древесины. 1983. №4. С. 56–61.
9. Рубчевская Л.П., Левин Э.Д. О нейтральных липидах камбиальной зоны лиственницы сибирской // Химия древесины. 1981. №4. С. 106–109.
10. Сапожников Д.М. Пигменты пластид зеленых растений и методика их исследования. М.: Наука, 1964. 360 с.
11. Степень Р.А., Репях С.М. Летучие терпеноиды сосновых лесов: моногр. Красноярск: СибГТУ, 1998. С. 67.
12. Ушанова В.М., Ушанов С.В., Репях С.М. Влияние степени измельчения сырья на процесс экстракции // Лесн. журн. 1998. №1. С. 101–105. (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 11.10.12

Group Composition and Free Acids of Extractive Substances of the Crown Parts of Siberian Larch

A.V. Troshina, Postgraduate Student

V.I. Roshchin, Doctor of Chemistry, Professor

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov,

Institutskiy pereulok, 5, St. Petersburg, 194021, Russia

E-mail: aleksandra_troshina@mail.ru

At the present time the problem of complex processing of Siberian larch (*Larix sibirica* Ldb.) is acute. Basically, in industry only larch stem portion is used. Thus, tree crown is utilized irrationally. Meanwhile, it is known that wood green tree is extremely riched in biologically active substances - that can be used in medicine, cosmetic and food industries, agriculture and industrial products. One of the reasons of such a selective approach to the use of tree parts is insufficient knowledge of component composition of tree green biomass.

This report presents the results of a study on the major structural components of different parts of the tree crown: needles, bark and wood part of the shoots, the content of extractive substances, extracted with various organic solvents and water, as well as the group composition of resinous substances in the crown parts and the composition of free acids.

It has been established that the greatest amount of essential oils and extractives are soluble in ethyl acetate and petroleum and diethyl ether are contained in the bark of the branches (1.96 % hereinafter by the weight of the dry materials). Extractives, extracted with hot water and isopropyl alcohol, predominate in the needles. The extractives, soluble in petroleum ether – is an important for practical using group of extractives, common in needle, bark and wood parts in the ratio 1:4, 2:1, 6. Their highest content is observed in the bark.

The group composition is shown by the results of the separation of resinous substances into the groups on the acid-base scheme. The extractives of the needles mainly consist of neutral substances, while free acids are predominant in the bark. The extracts of bark and wood part contain more resin acids than extracts of needles, and the latter - more higher fatty acids.

Free acids of the wood green and of each part of the crown were analyzed using the method of chromatography-mass spectrometry, after transforming them into methyl esters by treating with diazomethane.

It has been stated that the free acids composition of separate parts of the wood green differs significantly. Needles are dominated by the higher fatty acids, mainly linoleic and palmitic ones. The bark and the wood part largely consist of resin acids, mostly isopimaric one. No linolenic acid was found in the bark and wood part of the branches, and no oleic acid was found in the needles. Resin acids are presented by three types: isopimaric, abietic acid and labdane acids. The bicyclic acid – communic acid was found only in the bark and wood part of the branches. In all parts of the wood green we detected a fraction of polar acids constituting up to 25 % of the acids.

Keywords: *Larix sibirica* Ldb., wood green, resinous substances, structural components, group composition, free acids.

REFERENCES

1. Antonovskiy S.D., Kulakova V.N., Chochieva A.F. Poluchenie i pererabotka vodorastvorimykh gemitsellyuloz drevesiny listvennitsy [Production and Processing the Water-Soluble Hemicellulose of larch Wood]. *Khimiya drevesiny*, 1971, no. 8, pp.147–153.
2. Artemkina N.A. *Nizkomolekulyarnye fenol'nye soedineniya drevesnoy zeleni eli evropeyskoy Picea Abies (L) Karst.* dis. ... kand. him. nauk [Low Molecular Phenolic Wood greens Compounds of the European Spruce *Picea abies* (L) Karst.: Cand. Chem. Sci. Diss.]. St. Petersburg, 2001, 177 p.

3. GOST 21802–84. *Pasta khvoynaya khlorofillo-karotinovaya. Opredelenie massovoy doli letuchikh veshchestv, nerastvorimykh v vode* [State Standard 21802-84. Coniferous Chlorophyll-Carotene Paste. Determination of the Weight fraction of Volatile Substances Insoluble in Water]. 27.03.1984.

4. Domrachev D.V., Karpova E.V., Goroshkevich S.N., Tkachev A.V. Sravnitel'nyy analiz letuchikh veshchestv khvoi pyatikhvoynykh sosen severnoy i vostochnoy Evrazii [Comparative Analysis of Volatile Substances of the Northern and Eastern Eurasia Fiveneedles-Pine's Needles]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 4, pp. 89–98.

5. Kolodynskaya L.A., Razina N.Yu., Roshchin V.I., Solov'ev V.A. O razlichii v gruppovom sostave ekstraktivnykh veshchestv khvoi i pobegov sosny obyknovennoy [About the Difference in the Group Composition of Needles Extractives and Scots pine Shoots]. *Khimiya drevesiny*, 1984, no. 5, pp. 74–78.

6. Obolenskaya A.V., El'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory Works of the Wood and Cellulose Chemistry]. Moscow, 1991, pp. 75-164.

7. Pentegova V.A., Dubovenko Zh.V., Raldugin V.O., Shmidt E.N. *Terpenoidy khvoynykh rasteniy* [Terpenoids of Conifers Plants]. Novosibirsk, 1987, 96 p.

8. Roshchin V.I., Baranova R.A., Belozerskikh O.A., Solov'ev V.A. Sostav ekstraktivnykh veshchestv khvoi i pobegov eli evropeyskoy [Composition of Needles and European spruce Shoots extractives]. *Khimiya drevesiny*, 1983, no. 4, pp. 56–61.

9. Rubchevskaya L.P., Levin E.D. O neytral'nykh lipidakh kambial'noy zony listvennitsy sibirskoy [About the Neutral Lipids of Siberian larch Cambiane Zone]. *Khimiya drevesiny*, 1981, no. 4, pp. 106–109.

10. Sapozhnikov D.M. *Pigmenty plastid zelenykh rasteniy i metodika ikh issledovaniya* [Plastid Pigments of Green Plants and Methods their Research]. Moscow, 1964.

11. Stepen' R.A., Repyakh S.M. *Letuchie terpenoidy osnovnykh lesov* [Volatile Terpenoids of the Pine Forests]. Krasnoyarsk, 1998, 67 p.

12. Ushanova V.M., Ushanov S.V., Repyakh S.M. Vliyanie stepeni izmel'cheniya syr'ya na protsess ekstraktsii [The Influence the Degree of Crushing Raw Materials to the Extraction Process]. *Lesnoy zhurnal*, 1998, no. 1, pp. 101–105.