

УДК 547.913:543.544.45

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ХВОИ ПЯТИХВОЙНЫХ СОСЕН СЕВЕРНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЕВРАЗИИ

© Д.В. Домрачев,¹ Е.В. Карпова,^{1,2} С.Н. Горошкевич,³ А.В. Ткачев^{1,2*}

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия),
e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2,
Новосибирск, 630090 (Россия)

³Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
пр. Академический, 10/3, Томск, 634055 (Россия)

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен состав образцов эфирного масла из хвои шести видов пятихвойных сосен: *Pinus pumila*, *Pinus sibirica*, *Pinus parviflora*, *Pinus armandii*, *Pinus koraiensis*, *Pinus cembra* и одного естественного межвидового гибрида *Pinus sibirica* × *Pinus pumila*. Эфирное масло получено методом параллельной гидродистилляционно-экстракции. Анализ состава образцов показал, что основными компонентами эфирного масла являются моно- и сесквитерпеновые соединения: α-пинен (5–63%), камфен (0,7–3,6%), β-пинен (0,7–7%), β-мирцен (0,5–3,4%), 3-карен (0–16%), лимонен (0,6–7,9%), β-фелландрен (0,7–5,3%), терпинолен (0,4–6,7%), борнилацетат (0,2–12%), α-терпинилацетат (0–4,6%), карифиллен (0,4–24%), гумулен (0,1–4%), гермакрен D (0,1–24%), бициклогермакрен (0,1–3,6%), γ-кадинен (0,9–2,3%), δ-кадинен (2,2–6,1%), гермакрен D-4-ол (0–6,8%), Т-кадиол (0,7–2,9%), α-кадиол (0,7–6,0%).

Ключевые слова: эфирное масло, параллельная двойная экстракция, монотерпеноиды, сесквитерпеноиды, дитерпеноиды, хромато-масс-спектрометрия, пятихвойные сосны, *Pinus pumila*, *Pinus sibirica*, *Pinus parviflora*, *Pinus armandii*, *Pinus koraiensis*, *Pinus cembra*, *Pinus sibirica* × *Pinus pumila*, *Pinaceae*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы интеграционных исследований СО РАН на 2009–2011 гг. (интеграционный проект №53 «Генофонд хвойных Урала и Сибири: структура, принципы сохранения и использование в селекционных программах»).

Введение

Летучие вещества лесообразующих хвойных деревьев рода *Pinus* выделяются в атмосферу в большом количестве [1], оказывая влияние на многие атмосферные процессы, в том числе и на формирование аэрозолей, играют важную роль как сигнальные вещества для насекомых [2, 3], обладают антибактериальной и антифунгальной активностью [4, 5] и широко используются как биологически активные вещества [6]. Настоящая работа посвящена изучению состава летучих веществ хвои у шести видов пятихвойных сосен Северной и Восточной Евразии. Изученные виды относятся к секции *Strobus*: кедровые сосны (*P. cembra*, *P. sibirica*, *P. koraiensis*, *P. pumila*) – относят к подсекции *Cembrae*, а веймутов сосны (*P. parviflora*, *P. armandii*) – к подсекции *Strobi* [7]. Подсекции выделены главным образом по структуре шишек, раскрывающихся у *Strobi* и не раскрывающихся у *Cembrae*. Если использовать не только этот, но и другие значимые признаки, то многие виды, традиционно относимые к разным подсекциям, оказываются значительно ближе друг к другу, чем к видам той же подсекции [8, 9]. Приходится констатировать, что создание естественной системы секции *Strobus* всё еще находится на этапе первоначального накопления информации, главным содержанием которого является обоснование иерархии классифицирующих признаков и анализ их изменчивости. Поскольку используемых ранее признаков оказалось явно недостаточно для решения проблемы, актуален поиск новых. Летучие вещества – один из таких признаков. Он широко применяется в таксономии хвойных [10–12].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Хемотаксономическое использование информации о содержании летучих веществ несколько ограничивается высоким уровнем их географической внутривидовой изменчивости [13–15]. Поэтому в корректном хемотаксономическом исследовании каждый вид должен быть представлен несколькими географическими экотипами. Настоящая публикация – это первый опыт анализа структуры разнообразия в группе близкородственных евроазиатских видов шести хвойных сосен, некоторые из них представлены несколькими географическими экотипами.

Экспериментальная часть

Сбор и подготовка растительного материала

Образцы 2-летней хвои собирали 22 июня 2009 г. на Научном стационаре «Кедр» Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, в 30 км к югу от Томска (LAT 56°13', LON 84°52'). В 3 случаях из 10 использовались сеянцы, выращенные из семян популяционного сбора (с многих деревьев). Посев производили после 6-месячной стратификации семян при температуре от 0 до +5 °С в открытый грунт во второй декаде мая на глубину 2–3 см. Почва темно-серая лесная, супесчаная. Посевы были обеспечены обычным уходом (полив по мере необходимости, ручная прополка). Никаких мероприятий по удобрению, подкормке, защите от заморозков, болезней и вредителей не проводилось. Число сеянцев на погонный метр строчки – 50–70 шт., расстояние между строчками 15–20 см. В начале 4-го года растения пересаживали в школьное отделение питомника с размещением 30×30 см. Таким образом, и сеянцы, и саженцы находились все время на полном солнечном освещении.

В остальных 7 случаях использовали прививки, черенки для которых заготавливали в естественных насаждениях с нескольких средневозрастных генеративных деревьев 2-го класса роста. В качестве подвоя использовали культуры местного экотипа *P. sibirica* в возрасте 5–6 лет высотой 25–30 см. Размещение подвоев – 3 × 3 м на полном солнечном освещении. Почва темно-серая лесная, супесчаная, не обрабатываемая, покрытая разнотравной луговой растительностью. Прививки были обеспечены обычным уходом: обрезка подвоя и сенокошение. Характеристика образцов дана в таблице 1.

Собранная хвоя сразу же была помещена в пластиковые пакеты и 24 ч находилась при температуре 0 °С в холодильнике, после чего содержалась при температуре –18 °С до момента извлечения летучих веществ (2–10 дней).

Извлечение летучих веществ

Сумму летучих веществ получали методом микрогидродистилляцией образцов с одновременной непрерывной экстракцией дистиллята гексаном в стеклянной лабораторной установке собственного изготовления, выполненной по схеме, описанной в работах [16–18]. Подробное описание принципа работы такой установки дано в [19, с. 48–50].

Хвою измельчали, нарезаая металлическими ножницами на кусочки длиной 0,5–2 см, взвешивали и помещали в круглодонную колбу емкостью от 0,5 до 2 л так, чтобы она занимала не более 1/3 объема колбы, и добавляли воду до половины объема колбы. Колбу подсоединяли к аппарату для параллельной гидродистилляции-экстракции и нагревали в течение 5 ч, поддерживая интенсивное равномерное кипение воды. После завершения экстракции полученный гексановый раствор летучих веществ высушивали безводным Na₂SO₄, отделяли от осушителя фильтрованием и концентрировали на ротационном вакуумном испарителе при комнатной температуре в вакууме водоструйного насоса до постоянного веса. Полученное масло пере носили в стеклянную ампулу и запаивали, ампулы до проведения анализов хранили в темноте при –12 °С. Выход летучих веществ определяли как отношение массы полученного экстракта к массе взятой для экстракции хвои. Количество отобранной для исследования хвои и выход летучих веществ даны в таблице 1.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование

Подготовка образцов для анализа. Анализируемую смесь (1–10 мкл) растворяли в 500 мкл ацетона, к полученному раствору добавляли 100 мкл гексанового раствора смеси, содержащей равные весовые количества нормальных углеводородов C₈, C₉ ... C₂₄ суммарной концентрации 0,1%.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов хвои растений рода *Pinus*

№ п/п	Характеристика образца	Вес образца хвои, г	Выход экстракта, %
1	<i>P. pumila</i> , Кунашир. Семена собраны на о. Кунашир, восточный склон кальдеры влк. Головинина (LAT 43°52' LON 145°33'), высота над уровнем моря 150 м, в зарослях курильского бамбучка (<i>Sasa kurilensis</i>) с отдельными, редко расположенными крупными (высота 2–2,5 м, диаметр кроны 5–10 м) экземплярами <i>P. pumila</i> . Для сбора хвои использовали 25 сеянцев. Возраст – 5 лет, высота 20–25 см.	55	0,38
2	<i>P. pumila</i> , Байкал. Семена собраны в северной части Байкальского хр., на пер. Даван (LAT 55°45' LON 108°51'), над Байкальским тоннелем БАМ, высота над уровнем моря 1000 м, в мощных сплошных субальпийских зарослях <i>P. pumila</i> высотой 2–2,5 м. Для сбора хвои использовали 20 сеянцев. Возраст – 7 лет, высота 20–25 см.	62	1,57
3	<i>P. sibirica</i> , Байкал. Черенки собраны в северной части хр. Хамар-Дабан (Южное Прибайкалье), в 12 км к юго-западу от ст. Слюдянка, в долине р. Слюдянки (LAT 51°30' LON 103°40'), на крутом (40°) склоне северо-западной экспозиции, высота над уровнем моря 900 м, в типичном средневозрастном (200–220 лет) насаждении <i>P. sibirica</i> с подлеском из <i>P. pumila</i> , тип леса рододендроновый (<i>Rhododendron aureum</i>). Для сбора хвои использовали 8 клонов по 1-й прививке каждого клона, возраст прививок 13 лет, высота 220–230 см.	93	0,80
4	<i>P. sibirica</i> , Север. Черенки собраны в северной части Западно-Сибирской равнины (южная часть зоны предтундровых редколесий), в 2 км к востоку от ст. Коротчаево (LAT 65°50', LON 78°10'), 1-ая надпойменная терраса р. Пур, в молодом (100 лет) редколесье с равным участием <i>P. sibirica</i> и <i>Larix sibirica</i> . Для сбора хвои использовали 8 клонов по 1 прививке каждого клона, возраст прививок 14 лет, высота 210–220 см.	106	1,05
5	<i>P. sibirica</i> , Томск. Черенки собраны в юго-восточной части Западно-Сибирской равнины (зона подтайги), в 25 км к западу от Томска, в Нижнее-Сеченовском припоселковом кедровнике (LAT 56°30', LON 84°39'), на террасе р. Порос, высота над уровнем моря 100–110 м, почва темно-серая лесная, тип леса разнотравный, возраст деревьев 160–180 лет. Для сбора хвои использовали 8 клонов по 1-й прививке каждого клона, возраст прививок 18 лет, высота 350–400 см.	102	1,01
6	Естественные гибриды <i>P. pumila</i> × <i>P. sibirica</i> . Черенки собраны в северной части хр. Хамар-Дабан (Южное Прибайкалье), 5 км к юго-западу от метеостанции «Хамар-Дабан», в верховьях р. Подкомарной (LAT 51°26', LON 103°33'), в верхней части лесного пояса, высота над уровнем моря 1400 м, в типичном разреженном разновозрастном насаждении <i>P. sibirica</i> с подлеском из <i>P. pumila</i> , тип леса рододендроновый (<i>Rhododendron aureum</i>). Гибриды были разнообразны по возрасту и размеру: от небольших 70–80-летних до огромных (30–40 м в диаметре) очень старых клонов. Для сбора хвои использовали 8 клонов по 1-й прививке каждого клона, возраст прививок 11 лет, высота 140–160 см.	94	0,62
7	<i>P. parviflora</i> . Черенки собраны в Чехии, Арборетум «Костелец» (LAT 49°59', LON 14°51'), 20 км к востоку от Праги с расположенных в экспозиции арборетума следующих привитых культиваров этого вида: Tamarizina, Dwarf, Baldwin, Kokuho, Negishi, Saphir, Goldiloks. Возраст прививок 15–20 лет. Для сбора хвои использовали 6 клонов по 1-й прививке каждого клона, возраст прививок 6 лет, высота 40–50 см.	34	0,13
8	<i>P. armandii</i> . Семена собраны в самом северном сегменте ее ареала: Центральный Китай, провинция Шэньси, хр. Циньлин, г. Тайбайшань (LAT 33°57', LON 107°32'), высота 2400 м над уровнем моря (нижняя часть пояса хвойных лесов; верхняя часть высотного диапазона, в котором распространен этот вид), в типичном разреженном разновозрастном насаждении. Возраст деревьев, с которых собраны семена, 120–150 лет. Для сбора хвои использовали 5 сеянцев (все, что осталось от нескольких десятков всходов). Возраст 6 лет, высота 30–35 см.	31	0,16
9	<i>P. koraiensis</i> . Черенки собраны на крайнем западе ареала этого вида, на юго-восточном склоне хр. Малый Хинган, высота 400 м над уровнем моря (пояс низкогорных широколиственно-темнохвойных лесов), в 12 км к северу от ст. Известковая Транссибирской железнодорожной магистрали (LAT 49°05', LON 131°35'), на пологом восточном склоне, в зрелом кедрово-еловом насаждении, тип леса кустарниковый, возраст деревьев 240–260 лет. Для сбора хвои использовали 8 клонов по 1-й прививке каждого клона, возраст прививок 13 лет, высота 180–200 см.	178	0,48
10	<i>P. cembra</i> . Черенки собраны на крайнем юге ареала, на южном макросклоне Альп, высота 1800 м над уровнем моря (верхняя часть лесного пояса; нижняя часть высотного диапазона, в котором распространен этот вид), в 12 км к северо-западу от г. Тренто (LAT 46°08', LON 11°01'), на пологом северо-западном склоне, в типичном разреженном разновозрастном насаждении. Возраст деревьев, с которых собраны черенки, 180–200 лет. Для сбора хвои использовали 4 клона по 2 прививки каждого клона, возраст прививок 14 лет, высота 200–230 см.	149	0,61

Хромато-масс-спектрометрия. Хромато-масс-спектрограммы регистрировались на приборах Agilent 5973N (НИОХ СО РАН) и Agilent 5973N EI/PCI (Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет). Разделение компонентов исследуемых эфирных масел проводили на газовых хроматографах серии Agilent 6890, входящих в состав упомянутых хромато-масс-спектрометрических систем. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5ms длиной 30 м и с внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксан, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм. Температура испарителя – 280 °С, объем пробы – 1 мкл, разделение потока 100 : 1. Температурный режим колонки:

50 °С (2 мин) – 50–240 °С(4°/мин) – 240–280 °С(20°/мин) – 280 °С(5 мин).

Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором – 280 °С. Масс-спектры регистрировались на квадрупольном масс-спектрометре HP MSD 5971 при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Данные собирались со скоростью 1,9 скан./сек в диапазоне 30–650 а.е.м. (Agilent 5973N) или 3 скан./сек в диапазоне области 29–500 а.е.м. (Agilent 5973N EI/PCI). Задержка между вводом пробы в испаритель хроматографа и началом записи хромато-масс-спектрограммы составляла 3,0 мин.

Вычисление линейных индексов удерживания J_x проводили по формуле

$$J_x = J_n + 100k \frac{t_{R_x} - t_{R_n}}{t_{R(n+k)} - t_{R_n}}, \quad (1)$$

где $J_n = 100n$ – индекс удерживания n -алкана, содержащего в молекуле n атомов углерода, t_R – абсолютные времена удерживания компонентов, t_x – время удерживания исследуемого вещества, а t_n и t_{n+k} – времена удерживания ближайших реперных n -алканов с числом атомов углерода соответственно n и $n+k$, причем $t_n < t_x < t_{n+k}$.

Идентификация компонентов. Компоненты исследуемых смесей идентифицировали по полным масс-спектрам, значениям линейных индексов удерживания, приведенным в руководстве [19], и по собственной библиотеке хромато-масс-спектрометрических данных. Их анализ выполнен при параллельном использовании двух различных систем обработки данных: AMDIS (The Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) [20] и Agilent ChemStation [21].

Количественный анализ выполняли методом внутренней нормировки по площадям газохроматографических пиков, вычисленных с помощью пакета Agilent ChemStation без использования корректирующих коэффициентов. Условия интегрирования подбирались таким образом, чтобы учитывались только площади компонентов с относительным содержанием не ниже 0,01%. За 100% принимали сумму площадей пиков компонентов с линейными индексами удерживания в диапазоне 800–2400. Соотношение компонентов с перекрывающимися пиками рассчитывали по интенсивностям линий индивидуальных ионов.

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования образцов приведены в таблице 2, а хроматографические профили сесквитерпеноидов для всех образцов показаны на рисунке.

Обсуждение результатов

Для извлечения летучих веществ использовали микрогидродистилляцию с одновременной непрерывной экстракцией дистиллята гексаном: этот метод хорошо зарекомендовал себя при количественном анализе малых количеств летучих веществ [16, 17]. Таким способом удастся извлечь и сконцентрировать не только гидрофобные компоненты, образующие отдельную фазу – эфирное масло, но также и летучие с паром водорастворимые вещества [18].

Состав летучих веществ, полученных методом параллельной гидродистилляции-экстракции хвои кедровых сосен (*P. pumila*, *P. sibirica*, *P. cembra*, *P. koraiensis*, *P. armandi*, *P. parviflora*), ранее не публиковался. Вместе с тем летучие вещества, выделенные другими способами из этих видов, неоднократно являлись объектами пристальных исследований. В первую очередь это относится к широко распространенным лесообразующим породам. Эфирное масло из *P. cembra* представляет собой коммерческий продукт и используется в ароматерапии как источник душистых веществ, состав летучих компонентов из живицы (моно-, сескви- и дитерпеноиды) приведен в работе [22]. Моно-, сескви- и дитерпеноиды живицы *P. koraiensis* приведены в работах [23–25], а терпенаиды живицы *P. sibirica* – в работах [25, 26]. Состав эфирного масла побегов *P. pumila* опубликован в работе [27]. В работе [28] показано, что выходы эфирных масел для разных видов рода *Pinus* колеблются в диапазоне 0,08–2,33%, причем отмечается, что для *P. pumila* основными компонентами фракции монотерпеноидов являются карановые соединения, а для *P. parviflora* – соединения камфанового ряда. Среди сесквитерпеноидов доминируют соединения кариофилланового и кадалино-

вого рядов с преобладанием последних. В работе [29] для образцов эфирного масла *P. armandii* из разных географических точек ареала найдены сильные вариации содержания основных компонентов: 0–74% для α -пинена, 0–39% для 3-пинена, 0–29% для кариофиллена, 0,4–29% для «кадиндиена» (в оригинальной работе так и написано: «*cadindiene*», хотя вещества с таким названием не существует; по всей видимости, речь идет о каком-то неидентифицированном диеновом углеводороде кадалинового ряда).

Как видно из таблицы 2, все 10 исследованных образцов эфирного масла схожи между собой по составу: как моно-, так и сесквитерпеновые соединения представлены одним и тем же набором основных компонентов. Из рисунка, на котором показаны хроматографические профили исследованных образцов в области сесквитерпеноидов, видно, что характеристичными для исследованной серии образцов являются две группы сесквитерпеновых соединений – это (1) гермакрен D, бициклогермакрен и биогенетически родственные гермакрону D соединения кадалинового ряда (α -муролен, γ -кадинен, δ -кадинен) и (2) спирты кадалинового ряда (Т-кадинол, Т-муролол, δ -кадинол и α -кадинол). Относительное содержание этих компонентов мало меняется от образца к образцу и может рассматриваться как диагностический признак летучих веществ исследованных образцов. Наибольшим разбросом по относительному содержанию сесквитерпеноидов выделяется пара кариофиллен-гумулен, а также гермакрен-D-4-ол и оплопанон, в некоторых образцах они обнаруживаются в заметном количестве, а в других отсутствуют вообще. Основные различия между образцами состоят в наборе и содержании большого количества минорных компонентов – сесквитерпеноидов и дитерпеновых соединений.

Обращает на себя внимание, что во всех образцах, исключая образец №2, одним из доминирующих сесквитерпеновых углеводородов является гермакрен D, присутствие которого не отмечалось ни для живиц, ни для эфирных масел (см. ссылки, приведенные выше).

Из 6 изученных видов 4 – *P. sibirica*, *P. cembra*, *P. koraiensis* и *P. armandii* – оказались особенно близки по составу летучих веществ. Различия между ними не намного больше, чем между контрастными географическими экотипами *P. sibirica*. Внутри этой группы видов можно выделить две пары: западную и восточную. К западной относятся очень похожие *P. sibirica* и *P. cembra*. Сходство состава их летучих веществ подтверждает широко распространенную точку зрения о филогенетической близости этих видов и их недавней дивергенции [30–32]. Единственное заметное отличие между ними состояло в том, что некоторый дефицит α -пинена восполнялся у *P. cembra*, главным образом, β -фелландреном, доля которого была в 3 раза выше, чем у *P. sibirica*. Вторая пара видов – восточная – это *P. koraiensis* и *P. armandii*. От первой пары она отличается существенно (в 3-5 раз) пониженной долей α -пинена. Близость *P. koraiensis* и *P. armandii* по такому важному для таксономии *Pinus* признаку, как анатомия хвои, неоднократно отмечалась ранее [33–35]. Впрочем, в этой паре различия по содержанию летучих веществ значительно больше, чем в паре *P. sibirica* – *P. cembra*: у *P. armandii* высока доля кариофиллена, α - и β -пинена; у *P. koraiensis* их дефицит компенсируется гермакреном D, 3-кареном, терпиноленом и камфеном. Необходимо отметить, что *P. koraiensis* по составу летучих веществ, особенно сесквитерпенов (см. рис.), близок не только к *P. armandii*, но и к паре *P. sibirica* – *P. cembra*. Этот факт можно интерпретировать в пользу предположения о происхождении *P. koraiensis* от гибридизации кедровых и веймутовых сосен [36].

Таблица 2. Состав образцов эфирных масел хвои *Pinus pumila* (Pall.) Regel., *Pinus sibirica* Du Tour, *Pinus sibirica* × *Pinus pumila* } *Pinus parviflora* Siebold & Zucc., *Pinus armandii* Franch., *Pinus koraiensis* Siebold & Zucc. и *Pinus cembra* L. по данным хромато-масс-спектрометрии

Название компонента	J	Номера образцов по таблице 1									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Содержание компонентов в % от цельного масла {*}									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(2E)-гексеналь	851	+	+	+	0,07	0,06	+	+	–	+	0,08
(3Z)-гексенол	851	+	+	–	+	–	–	–	+	+	+
Сантен	884	+	0,05	–	+	+	+	+	+	0,05	+
Трициклен	921	0,16	0,19	0,16	0,16	0,17	0,13	0,08	0,06	0,48	0,13
3-туйен	926	0,07	0,97	+	+	+	0,67	+	+	0,09	+
α -пинен	932	5,73	32,86	57,28	56,59	63,15	27,65	5,55	28,38	12,77	47,63
Камфен	947	2,29	2,45	0,79	0,75	0,77	1,93	0,93	0,85	3,57	0,66
Триметилциклопентатриен	970	+	+	–	–	–	–	–	–	+	–
Сабинен	973	0,84	2,38	+	+	+	0,58	0,08	+	0,41	0,06
β -Пинен	975	0,65	1,81	1,38	0,95	1,07	1,75	1,36	7,00	2,12	2,21
β -Мирцен	991	1,10	1,29	0,66	0,51	0,49	1,16	0,71	0,96	3,39	0,59

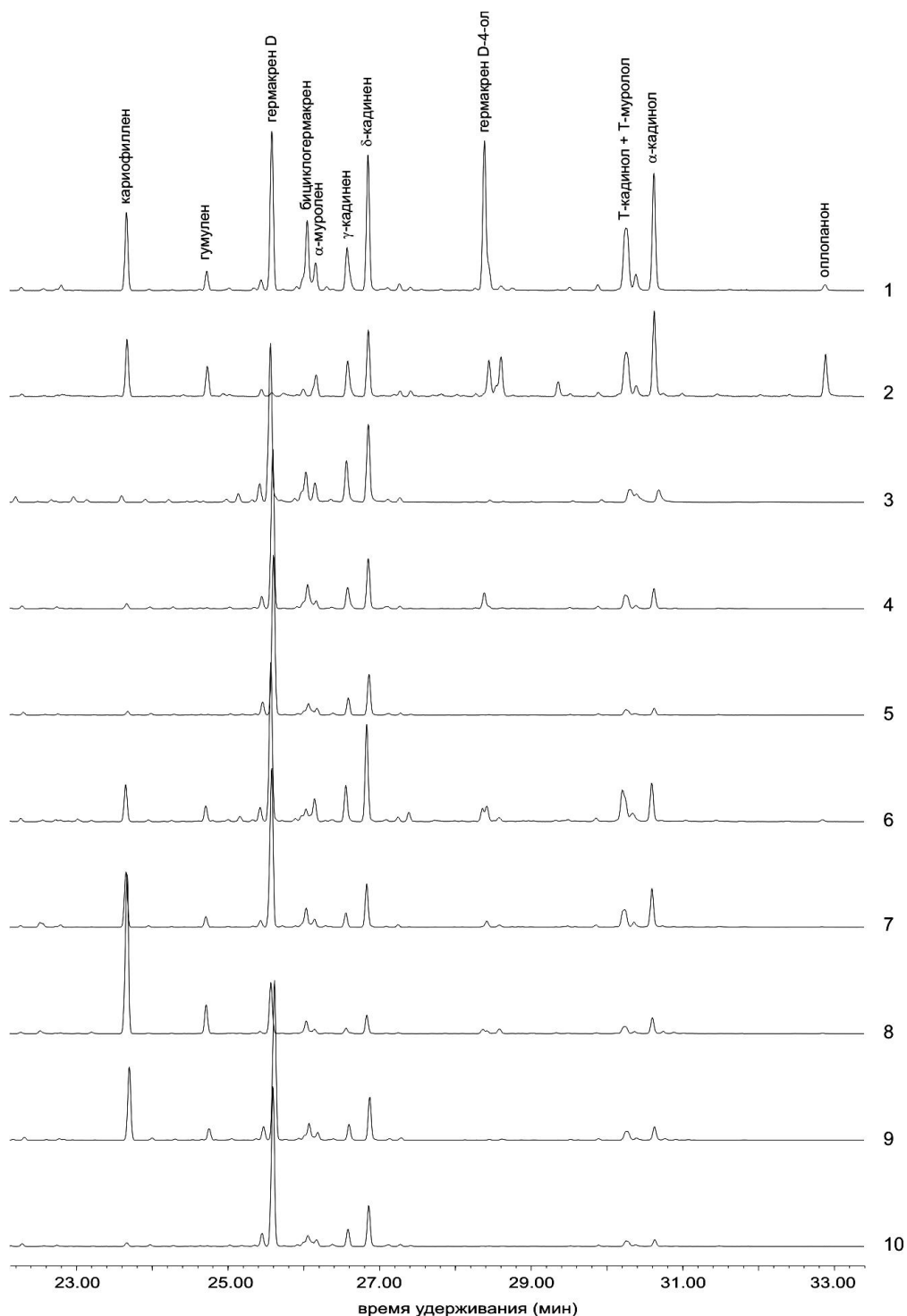
Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
α-Фелландрен	1004	0,08	0,06	+	+	+	0,38	0,05	+	0,61	0,05
3-карен	1010	15,97	4,65	0,23	0,18	0,17	0,08	0,25	0,33	15,34	+
α-Терпинен	1017	0,21	+	+	+	+	0,13	+	+	0,61	+
п-цимол	1024	0,19	1,82	-	+	+	0,47	0,08	0,06	0,19	+
Лимонен	1028	3,11	7,87	2,03	1,46	0,97	6,85	1,35	1,67	3,46	0,58
β-Фелландрен	1028	1,03	2,79	1,71	0,78	1,23	4,51	2,64	0,68	2,17	5,31
γ-Терпинен	1058	0,46	+	0,07	0,07	+	0,30	0,10	0,07	0,35	0,05
Терпинолен	1088	5,48	1,45	0,46	0,47	0,42	5,57	3,32	1,06	6,71	0,44
транс-2,3-эпоксипинан	1097	-	0,29	-	-	-	0,06	-	-	-	-
цис-п-мент-2-ен-1-ол	1121	+	0,15	-	-	-	0,17	-	-	-	-
4-метил-4-гидрокси-циклогексен-2-он	1121	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-
цис-п-мента-2,8-диен-1-ол	1121	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-
транс-п-мент-2-ен-1-ол	1141	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-
Камфора	1144	-	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-
Деканон-2	1158	+	0,14	0,13	0,24	0,20	0,32	-	-	-	0,13
Борнеол	1166	+	-	-	-	-	-	+	0,11	0,08	-
транс-кар-2-ен-4-ол	1175	0,07	-	-	-	-	0,11	+	-	-	-
4-терпинеол	1177	0,28	0,79	+	0,06	-	0,77	0,20	0,06	0,30	+
п-цимен-8-ол + криптон	1187	0,10	2,21	-	-	-	0,53	0,11	-	0,21	-
α-Терпинеол	1191	+	0,21	0,07	0,15	-	0,27	0,28	0,89	0,21	0,14
Метилхавикол	1199	0,39	0,22	+	+	0,10	0,22	+	-	+	0,57
Метилвый эфир тимола	1236	+	0,08	+	+	+	0,17	0,16	+	0,16	0,12
Гераниол	1255	-	0,15	-	-	-	-	-	0,05	-	-
Борнилацетат	1287	0,80	0,28	0,33	0,30	0,19	0,16	12,44	3,94	4,66	0,20
Бициклоэлемен	1339	+	-	0,09	0,06	-	0,06	0,05	-	0,05	+
α-Кубебен	1351	+	+	0,23	0,13	0,15	0,12	0,08	+	0,14	0,07
α-Лонгипинен	1352	-	+	0,90	-	0,17	0,60	-	+	-	-
α-Терпинилацетат	1351	0,14	4,59	0,35	0,23	0,10	4,35	+	+	0,14	-
Цитронеллилацетат	1355	-	-	-	+	-	0,12	-	0,05	-	-
Додеканон-2	1358	-	-	-	0,07	+	0,07	-	0,06	-	0,15
α-Иланген	1372	-	-	0,06	0,05	0,07	-	+	-	0,07	-
α-Копаен	1378	0,11	-	0,32	0,24	0,25	0,18	0,20	0,19	0,26	0,16
β-Бурбонен	1387	0,07	-	0,05	0,07	0,08	0,10	1,08	0,49	0,06	+
β-Кубебен	1392	+	-	0,15	0,15	0,12	0,11	0,10	+	0,13	0,07
β-Элемен	1392	0,20	-	+	+	+	0,09	0,34	0,11	0,06	0,07
β-Лонгипинен	1401	-	-	0,28	-	+	0,12	-	-	-	-
Лонгифолен	1408	-	-	0,15	-	+	0,07	0,05	0,23	+	-
Кариофиллен	1422	2,91	1,77	0,40	0,46	0,38	2,19	8,00	23,79	7,25	0,92
β-Копаен	1432	+	0,05	0,18	0,15	0,18	0,10	0,20	0,05	0,21	0,09
Аромандрен	1440	+	-	0,15	0,15	0,09	0,06	0,09	+	0,10	0,09
цис-мурола-3,5-диен	1448	+	-	0,06	0,05	+	+	+	+	+	0,05
транс-мурола-3,5-диен	1452	+	-	0,11	0,07	0,07	+	0,07	+	0,06	0,07
Гумулен	1456	0,72	0,97	0,06	0,09	0,06	0,94	1,51	3,96	1,17	0,17
(Е)-β-фарнезен	1458	+	+	-	+	+	0,05	0,05	+	+	+
цис-мурола-4(14),5-диен	1465	0,12	0,08	0,22	0,17	0,13	0,16	0,17	0,05	0,18	0,16
9-эпи-кариофиллен	1469	-	-	0,52	-	0,11	0,34	-	0,07	-	-
транс-кадина-1(6),4-диен	1476	0,10	-	0,14	0,11	0,12	0,10	0,17	0,07	0,12	0,17
γ-Муrolен	1480	0,41	0,23	1,19	1,07	1,28	0,86	1,05	0,34	1,38	0,76
Гермакрен D	1484	6,29	0,14	10,79	14,18	15,84	9,78	24,19	7,05	16,01	15,66
β-Селинен	1488	0,05	-	0,18	0,07	0,07	0,05	0,23	0,07	0,09	0,06
Бицикросесквифелландрен	1494	0,14	-	0,25	0,18	0,18	0,17	0,22	0,09	0,19	0,18
4-эпи-кубебол	1495	0,41	0,22	0,11	0,37	-	0,23	+	0,06	0,09	0,05
γ-Аморфен	1496	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-
Бициклогермакрен	1500	2,98	0,07	2,63	2,77	1,70	1,11	3,61	2,15	2,2	3,23
α-Муrolен	1502	0,84	0,51	1,02	0,64	0,65	1,30	1,05	0,54	0,71	0,77
Гермакрен A	1507	0,15	-	-	+	+	0,06	0,25	0,09	+	0,06
δ-Аморфен	1509	-	-	0,26	+	+	+	0,13	+	0,14	+
β-Бизаболен	1511	0,05	-	-	+	+	0,15	-	+	-	+

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
γ-Кадинен	1517	2,06	1,35	2,91	2,26	1,67	2,25	2,08	0,88	1,60	2,30
δ-Кадинен	1527	5,14	2,12	5,26	4,40	3,94	5,77	6,12	2,57	4,24	5,18
Транс-кадина-1,4-диен	1536	0,14	–	0,22	0,3	0,22	0,16	0,15	0,06	0,14	0,24
α-Кадинен	1541	0,25	0,18	0,32	0,20	0,19	0,28	0,35	0,12	0,23	0,40
(Е)-α-бизаболен	1545	0,13	0,22	–	0,03	0,09	0,57	+	–	–	0,26
α-Калакорен	1546	+	–	–	–	–	+	+	–	+	–
Сальвиadiensол	1555	–	–	–	0,08	–	0,16	–	–	–	–
β-Калакорен	1565	+	0,08	–	–	–	+	+	–	+	–
Гермакрен D-4-ол	1577	6,76	–	–	1,68	–	0,74	1,04	0,65	–	–
Спатуленол	1580	–	1,34	0,13	–	+	1,01	–	0,38	0,08	0,21
Окись кариофиллена	1586	–	1,69	–	–	–	0,29	–	0,82	–	–
Глобулол	1587	0,24	–	–	0,11	–	–	–	–	0,13	–
Гумулен-6,7-эпоксид	1612	–	0,51	–	–	–	0,08	0,07	0,13	–	–
1,10-ди-эпи-кубенол	1618	0,14	0,10	0,08	0,12	0,05	0,15	0,32	0,08	0,06	0,11
1-эпи-кубенол	1632	0,22	0,14	0,15	0,21	0,13	0,22	0,33	0,11	0,14	0,22
Т-кадинол	1643	2,73	1,64	0,93	1,40	0,65	2,11	2,90	1,15	1,01	2,23
Т-муролол	1644	1,36	0,83	0,40	0,62	0,21	1,16	1,38	0,59	0,48	0,82
δ-Кадинол	1649	0,74	0,43	0,86	0,35	0,23	0,83	0,91	0,37	0,26	0,48
α-Кадинол	1658	4,79	2,90	1,24	1,96	0,71	2,58	5,96	2,40	1,49	3,47
10-гидрокси-цис-каламенен	1662	+	0,1	–	–	–	+	+	–	+	–
10-гидрокси-транс-каламенен	1670	+	0,08	–	–	–	+	+	–	+	–
?	1662	–	–	–	0,06	+	–	0,22	0,36	0,16	0,05
?	1667	–	–	–	+	+	–	0,08	0,23	0,06	+
α-Бизаболол	1688	–	–	–	0,05	0,06	0,06	–	–	–	0,12
Гермакра-1(10),4-диен-6-ол	1693	0,05	–	–	–	–	–	0,15	–	–	–
Оплопанон	1741	0,26	1,47	–	–	–	0,13	0,05	0,06	–	–
?	1814	–	0,21	–	–	–	–	–	–	–	–
?	1825	–	0,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Цембрен	1937	–	+	–	+	+	0,12	0,54	0,47	0,14	+
Изоцембрен	1950	–	–	–	–	–	+	0,05	0,08	+	–
Сандаракопимара-8(14),15-диен	1963	1,50	0,40	–	–	–	0,11	+	–	–	–
Маноилоксид	1992	0,29	0,14	–	0,04	–	0,18	0,25	0,31	0,04	–
?	2014	0,28	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Левопимарадиен	2020	0,11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
?	2051	5,87	0,58	–	–	–	0,17	–	–	–	–
Изоцемброл	2058	–	–	–	0,07	–	0,11	0,42	1,15	0,05	–
Дегидроабитан	2060	0,08	+	–	–	–	–	0,06	–	–	–
Абиетадиен	2083	0,33	–	–	–	–	0,04	0,09	–	–	–
?	2112	0,11	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Сандаракопимариналь	2184	1,47	0,12	–	+	–	+	0,07	0,09	+	–
?	2191	0,47	+	–	–	–	–	–	+	–	–
?	2221	2,56	1,97	–	–	–	+	0,20	–	–	–
?	2240	0,17	–	–	–	–	–	0,20	+	–	+
Дегидроабиеаталь	2272	0,10	–	–	–	–	–	0,10	+	–	+
?	2275	0,80	+	–	–	–	+	+	–	–	–
?	2279	0,78	0,17	–	–	–	–	–	–	–	–
Абиеталь	2308	+	+	–	–	–	–	0,07	+	–	+
?	2310	3,29	0,60	–	–	–	–	–	–	–	–
Метилламбертианат	2325	–	+	0,14	0,60	0,25	+	1,31	0,11	0,08	1,13
Неоабиеаталь	2372	+	–	–	+	+	–	+	0,08	+	+
Сумма, %:		97,92	94,65	98,79	98,81	99,30	98,04	98,05	98,93	99,14	99,18

Примечания: * Компоненты даны в порядке увеличения времени удерживания. Приведены компоненты, содержание которых хотя бы в одном образце не ниже 0,04%; знак «+» означает, что компонент присутствует, но его содержание не превышает 0,04%. Основные пики в масс-спектрах неидентифицированных компонентов, для которых вместо названия стоит знак «?»: J = 1662, m/z 43 (60%), 67 (50%), 79 (100%), 164 (40%); J = 1667, m/z 43 (60%), 67 (40%), 79 (100%), 91 (70%), 93 (60%), 162 (30%); J = 1814, m/z 119 (90%), 162 (100%); J = 1825, m/z 119 (60%), 159 (100%), 187 (70%), 220 (30%); J = 2014, m/z 81 (100%), 95 (90%), 135 (80%), 257 (90%), 272 (50%); J = 2051, m/z 119 (100%), 135 (90%), 177 (40%), 257 (70%), 272 (100%); J = 2112, m/z 109 (100%), 255 (20%), 270 (40%); J = 2191, m/z 119 (40%), 135 (40%), 271 (100%), 286 (70%); J = 2221, m/z 135 (100%), 255 (30%), 270 (20%), 273 (30%), 288 (30%); J = 2240, m/z 91 (100%), 133 (90%), 286 (80%); J = 2275, m/z 91 (70%), 105 (90%), 119 (100%), 133 (80%), 257 (70%), 271 (30%), 286 (100%); J = 2279, m/z 91 (50%), 105 (70%), 119 (75%), 135 (70%), 257 (50%), 271 (40%), 286 (100%); J = 2310, m/z 91 (40%), 105 (50%), 119 (70%), 135 (100%), 175 (30%), 255 (20%), 273 (30%), 288 (100%).



Хроматографические профили сесквитерпеноидов хвои пяти видов кедровых сосен (цифрами обозначены номера образцов в соответствии с таблицами 1 и 2), полученные методом ГЖХ-МС по полному ионному току в диапазоне 22–34 мин (диапазон индексов удерживания J от 1370 до 1750)

Неожиданно большими оказались различия между *P. pumila* и *P. parviflora*, а также между этой парой видов и остальными четырьмя видами. *P. pumila* выделяется повышенным содержанием лимонена (до 8%), которого у других видов совсем мало, а также α -терпенилацетата (до 5%), которого у других видов нет вовсе. *P. parviflora* характеризуется самым низким из всех изученных видов содержанием α -пинена (всего 5%, это примерно в 10 раз меньше, чем у пары *P. sibirica* – *P. cembra*), а также очень высокой долей гермакрена D и бромиллацетата. Обособленное положение *P. pumila* и *P. parviflora* в секции *Strobis* показано также и некоторыми другими авторами. Так, по результатам исследования ядерной рибосомальной ДНК (ITS region) было установлено [37], что *P. parviflora* – это самый древний из ныне существующих видов

5-хвойных сосен: «развилка» ее и остальных видов располагается в самом основании филогенетического древа. *P. pumila* по этой филогенетической схеме немногим моложе. Он – одна из ветвей следующей тройчатой «развилки». Две другие ветви – (1) *P. krempfii* – уникальный по морфологии реликтовый вьетнамский вид и (2) все остальные 5-хвойные виды.

Огромные различия по составу летучих веществ обнаружены между двумя контрастными географическими экотипами *P. pumila*: в 3–6 раз по содержанию α -пинена, 3-карена, лимонена, терпинолена и гермокрена. Внутривидовые различия в данном случае на порядок больше, чем у *P. sibirica*, и в несколько раз больше, чем межвидовые! Это подтверждает уникальность *P. pumila*, который имеет крупнейший из всех 5-хвойных сосен ареал и распространен в широчайшем диапазоне климатических условий (от «полюса холода» в Северо-Восточной Якутии до субтропического 35° с.ш. в центральной части Японии). Необычайная полиморфность этого вида была показана ранее на примере изофементов [38], а также признаков, характеризующих структуру побега [39].

Несмотря на удаленность *P. pumila* от всех остальных видов по составу летучих веществ, именно на его примере хорошо видна экологическая обусловленность части разнообразия. Так, по содержанию α -пинена его сибирский экотип близок к *P. sibirica*, а дальневосточный неотличим от *P. parviflora*. По содержанию 3-карена и терпинолена дальневосточный экотип *P. pumila* близок также к другому дальневосточному виду *P. koraiensis*. Возможно, некоторая общность состава летучих веществ в данном случае имеет адаптивную природу.

Примерно две трети состава летучих веществ оказались общими для *P. sibirica*, *P. pumila* и их естественных гибридов. У *P. pumila* общее число компонентов (104) оказалось значительно больше, чем у *P. sibirica* (83), причем *Pumila*-специфических компонентов было почти в 5 раз больше, чем *sibirica*-специфических. Гибриды в целом занимали промежуточное положение между видами. Казалось бы, число компонентов у них должно быть больше, чем у видов: к *pumila*-специфическим должны добавиться *sibirica*-специфические. Это предположение не подтвердилось: гибриды заняли строго промежуточное положение и по этому признаку: 93 компонента. Более 20% компонентов встречались у гибридов и одного из видов, но отсутствовали у другого вида. Эти факты демонстрируют сложный характер наследования признаков, характеризующих вторичный метаболизм. Некоторые вещества, найденные у видов, у гибридов отсутствовали: (3Z)-гексенол, глобулол, неоабиталь. У гибридов также обнаружены 2 вещества, отсутствующие у родительских видов. Это *транс*-п-мент-2-ен-1-ол и изоцеибрен. Возможно, исчезновение одних и появление других компонентов у гибридов по сравнению с родительскими видами объясняется специфическими трансформациями генома при гибридизации, которые обнаружены недавно методом ISSR [36].

Список литературы

1. Janson R. W. Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce. // Journal of Geophysical Research — Atmospheres. 1993. V. 98. Pp. 2839–2850.
2. Dormont L., Roques A., Malosse C. Cone and foliage volatiles emitted by *Pinus cembra* and some related conifer species. // Phytochemistry. 1998. V. 49. Pp. 1269–1277.
3. Dormont L., Roques A. Why are seed cones of swiss stone pine (*Pinus cembra*) not attacked by the specialized pine cone weevil, *Pissodes validirostris*? a case of host selection vs. host suitability. // Entomologia Experimentalis et Applicata. 2001. V. 99. Pp. 157–163.
4. Krauze-Baranowska M., Mardarowicz M., Wiwart M. Antifungal activity of the essential oils from some species of the genus *Pinus*. // Zeitschrift für Naturforschung. 2002. V. 57. Pp. 478–482.
5. Essential oils from coniferous trees are antibacterial and antifungal. // Immunotherapy Weekly. 2004. Pp. 52–53.
6. Kubeczka K.-H., Schultze W. Biology and chemistry of conifer oils. // Flavour and Fragrance Journal. 1987. V. 2, N4. Pp. 137–148.
7. Price R.A. Phylogeny and systematics of *Pinus* / R.A. Price, A. Liston, S.H. Strauss. – D.M. Richardson, (ed), Ecology and Biogeography of *Pinus*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. Pp. 49–68.
8. Gernandt D. S., Geada López G., Ortiz García S., Liston A. Phylogeny and classification of *Pinus* // Taxon. 2005. V. 54. Pp. 29–42.
9. Syring J., Farrell K., Businsky R., Cronn R., Liston A. Widespread genealogical nonmonophyly in species of *Pinus* subgenus *Strobilus* // Systematic Biology. 2007. V. 56. Pp. 163–181.
10. Roussis V., Petrakis P. V., Ortiz A., Mazomenos B. E. Volatile constituents of needles of five *Pinus* species grown in Greece. // Phytochemistry. 1995. V. 39. Pp. 357–361.
11. Otto A., Wilde V. Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – A review // Botanical Review. 2001. V. 67. Pp. 141–238.
12. Otto A., Simoneit B.R.T., Wilde V. Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (*Pinus*, Pinaceae) // Botanical Journal of the Linnean Society. 2007. V. 154. Pp. 129–140.

13. Lang K. J. *Abies alba* Mill. – Differentiation of provenances and provenance groups by the monoterpene patterns in the cortex resin of twigs. // *Biochemical Systematics and Ecology*. 1994. V. 22. Pp. 53–63.
14. Canard D., Perru O., Tauzin V., Devillard C., Bonhoure J.-P. Terpene composition variations in diverse provenances of *Cedrus libani* and *Cedrus atlantica*. // *Trees*. 1997. V. 11. Pp. 504–510.
15. Forrest I., Tabbener H., Cottrell J., Connolly T. The genetic structures of a range of Douglas-fir provenance collections after planting in different European countries, assessed with two biochemical marker systems // *Biochemical Systematics and Ecology*. 2001. V. 29. Pp. 769–792.
16. Godefroot M., Sandra P., Verzele M. New method for quantitative essential oil analysis. // *Journal of Chromatography*. 1981. V. 203. Pp. 325–335.
17. Godefroot M., Stechele M., Sandra P., Verzele M. A new method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1982. V. 5, N2. Pp. 75–79.
18. Jayatilaka A., Poole S. K., Poole C. F., Chichila T. M. P. Simultaneous micro steam distillation solvent extraction for the isolation of semivolatile flavor compounds from cinnamon and their separation by series coupled-column gas chromatography. // *Analytica Chimica Acta*. 1995. V. 302. Pp. 147–162.
19. Ткачёв А. В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск, 2008. 969 с.
20. National Institute of Standards and Technology (<http://www.nist.gov/>)
21. Agilent Technology (<http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/software/chromatography/chemstation/pages/default.aspx>).
22. Ралдугин В.А., Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. Схема группового разделения компонентов живицы хвойных. Терпеноиды живицы *Pinus cembra* // *Химия природных соединений*. 1976. № 5. С. 609–613.
23. Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А., Тагильцев Ю.Г. // *Лесохимия и подсочка*. 1976. № 6. С. 11.
24. Хан В.А., Дубовенко Ж.В., Пентегова В.А. Сесквитерпеноиды живиц некоторых видов хвойных семейства Pinaceae Сибири и Дальнего Востока. // *Химия древесины*. 1983. № 4. С. 34–42.
25. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А., Шмидт Э.Н. Терпеноиды хвойных деревьев. Новосибирск, 1987. 96 с.
26. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Вольский Л.Н., Василуок С.М., Чиркова М.А., Шмидт Э.Н. Сесквитерпеновые углеводороды живиц некоторых видов хвойных Сибири. // *Известия СО АН СССР*. 1968. №4 (вып. 2). С. 114–118.
27. Стародубов А.В., Домрачев Д.В., Ткачев А.В. Состав эфирного масла кедрового стланика (*Pinus pumila*) из Хабаровского края // *Химия растительного сырья*. 2009. № 1. С. 81–86.
28. Kurose K., Okamura D., Yatagai M. Composition of the essential oils from the leaves of nine *Pinus* species and the cones of three of *Pinus species* // *Flavour and fragrance journal*. 2007. V. 22. Pp. 10–20.
29. Hui Chen, Ming Tang, Jinming Gao, Xia Chen, Zongbo Li. Changes in the composition of volatile monoterpenes and sesquiterpenes of *Pinus armandi*, *P. tabulaeformis*, and *P. bungeana* in Northwest China // *Chemistry of Natural Compounds*. 2006. Vol. 42. Pp. 534–538.
30. Крутовский К.В., Политов Д.В., Алтухов Ю.П. Межвидовая генетическая дифференциация кедровых сосен Евразии по изоферментным локусам // *Генетика*. 1990. Т. 26, № 4. С. 694–707.
31. Krutovskii K. V., Politov D. V., Altukhov Yu. P. Genetic differentiation and phylogeny of stone pine species based on isozyme loci // *Proceedings-international workshop on subalpine stone pines and their environment: the status of our knowledge*; 1992 September 5–11; St.Moritz, Switzerland. – Ogden, UT: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Intermountain Research Station. 1994. Gen. Tech. Rep. INT-GTR-309. Pp. 19–30.
32. Белоконь М.М., Политов Д.В., Белоконь Ю.С., Крутовский К.В., Малюченко О.П., Алтухов Ю.П. Генетическая дифференциация сосен подсекции *Strobus*: данные изоферментного анализа. // *Доклады Академии наук*. 1998. Т. 358, №5. С. 699–702.
33. Малышев Л.И. Применение анатомического метода для целей определения сосен и выявления их филогении // *Труды Восточно-Сибирского филиала АН СССР. Серия Биологическая*. 1958. №7. С. 107–127.
34. Ferey Y. de Structure des platules et systématique du genre *Pinus* // *Bull. Societe de l'histoire Naturelle*. Toulouse, 1965. V. 100. Pp. 1–50.
35. Литвинцева М.В. Особенности строения клеток паренхимы хвои у видов *Cembrae* рода *Pinus* // *Ботанический журнал*. 1974. Т. 59, №10. С. 1501–1505.
36. Goroshkevich S.N., Petrova E.A., Politov D.V., Bender O.G., Popov A.G., Vasilieva G.V., Khutornoy O.V., Belokon Yu.S. Interspecific hybridization as a factor of reticulate evolution in 5-needle pines of northern and eastern asia // Noshad, David; Noh, Eun Woon; King, John, Sniezko, Richard A., eds. 2009. *Breeding and Genetic Resources of Five-Needle Pines*; 2008 September 22–26; Yangyang, Korea. IUFRO Working Party 2.02.15. Proceeding, Korea Forest Research Institute. Pp. 50–55.
37. Liston A., Robinson W. A., Piñero D., Alvarez-Buylla E. R. Phylogenetics of *Pinus* (Pinaceae) based on nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacer region sequences. // *Molecular Phylogenetics and Evolution*. 1999. V. 11. Pp. 95–109.
38. Politov D.V., Krutovsky K. Phylogenetics, genogeography, and hybridization of five-needle pines in Russia and neighboring countries // *Breeding and genetic resources of five-needle pines: growth, adaptability, and pest resistance*; 2001 July 23–27; Medford, OR, USA. IUFRO Working Party 2.02.15. Proceedings RMRS-P-32. Fort Collins, CO, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station., 2004. Pp. 85–97.
39. Горошкевич С.Н., Попов А.Г. Структура побегов у российских видов *Pinus* из группы *Cembrae* (Pinaceae) // *Ботанический журнал*. 2004. Т. 89, №7. С. 1077–1092.