

EDN: CNKNQQ

УДК 54.04; 544.01

Distribution of Phenolic Redox-Components of Siberian Larch of the European North of Russia

**Maria A. Gusakova^a, Sergey S. Khviyuzov^{a*},
Konstantin G. Bogolitsyn^{a, b} and Nina A. Samsonova^a**

*^aN. Laverov Federal Center for Integrated Arctic
Research of the Ural Branch of RAS*

*^bNorthern (Arctic) Federal University
named after M. V. Lomonosov
Arkhangelsk, Russian Federation*

Received 12.01.2024, received in revised form 26.11.2024, accepted 31.01.2025

Abstract. Samples of Siberian larch grown in the European North of Russia were selected as objects of research. The characteristic differences in the chemical composition of the heartwood, sapwood and bark are shown. A fraction of phenolic compounds, including flavonoids, was extracted by 80 % ethanol. These compounds are the most reactive in redox interactions. The irregular distribution of phenolic compounds and their redox properties in the wood tissue was established using a complex of physic-chemical methods (spectrophotometric, HPLC, indirect redoxometry). This mechanism of self-regulation ensures the stability of larch wood in oxidative processes and biostability.

Keywords: Siberian larch, phenolic compounds, flavonoids, taxifolin, redox properties, effective oxidative potential.

Acknowledgements. This research was funded from the project agreement 125021902595-1 «Bioactive phenolic polysaccharide natural complex: structure, properties, multifunctional materials». The authors used the equipment of the «Critical Technologies of Russian Federation in the Field of Environmental Safety of Arctic» Centre of Collective Use of Scientific Equipment (Federal Center for Integrated Arctic Research, Russia).

Citation: Gusakova M. A., Khviyuzov S. S., Bogolitsyn K. G., Samsonova N. A. Distribution of Phenolic Redox-Components of Siberian Larch of the European North of Russia. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 15–25.
EDN: CNKNQQ



Распределение фенольной редокс-компоненты лиственницы сибирской Европейского Севера России

М. А. Гусакова^а, С. С. Хвиюзов^а,
К. Г. Боголицын^{а, б}, Н. А. Самсонова^а

^аФедеральный исследовательский центр
комплексного изучения Арктики
имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН

^бСеверный (Арктический) федеральный университет
имени М. В. Ломоносова
Архангельск, Российская Федерация

Аннотация. На примере лиственницы сибирской Европейского Севера России показаны характерные различия химического состава ядровой, заболонной древесины и коры. Экстракцией 80 % этанолом выделена фракция фенольных соединений, включая флавоноиды, как наиболее реакционноспособных в редокс-взаимодействиях. С использованием комплекса физико-химических методов анализа (спектрофотометрические, ВЭЖХ, косвенная редокс-метрия) показана неравномерность количественного распределения и различия редокс-свойств фенольных соединений в объеме древесины. Данная характерная особенность является механизмом саморегуляции, что обеспечивает устойчивость древесины лиственницы в окислительных процессах и ее биостойкость.

Ключевые слова: лиственница сибирская, фенольные соединения, флавоноиды, дигидрокверцетин, редокс-свойства, эффективный окислительный потенциал.

Благодарности. Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2025–2027 гг. «Биоактивный фенольно-полисахаридный природный комплекс: структура, свойства, полифункциональные материалы» 125021902595-1 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

Цитирование: Гусакова М. А., Хвиюзов С. С., Боголицын К. Г., Самсонова Н. А. Распределение фенольной редокс-компоненты лиственницы сибирской Европейского Севера России. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 15–25. EDN: CNKNQQ

Введение

Лиственница является основной лесообразующей породой в России. Обширный ареал произрастания приходится на территории северо-востока Европейской части России, Урала, Сибири и Дальнего Востока с субарктическим и резко-континентальным климатом. На Европейском Севере преимущественно произрастает лиственница сибирская (*Larix sibirica*), доля которой составляет от 0,2 до 5 % [1]. Лиственница характеризуется преобладанием ядровой части, повышенным (до 39 %) содержанием клеток поздней древесины, плотностью 660–725 кг/м³, высокими

механическими свойствами и биостойкостью, что обуславливает ее широкое использование в строительстве [2, 3].

Основная часть экстрактивного комплекса приходится на водорастворимый полисахарид – арабиногалактан (до 35 %), находящийся в клеточной стенке в виде аквакомплекса в широком температурном диапазоне, при этом количество смолистых компонентов незначительно (1–3 %) [4, 5]. Древесина лиственницы характеризуется значительным содержанием флавоноидов, обладающих высокими антиоксидантными свойствами, выступающих ингибиторами свободнорадикального окисления в растительной ткани. Их накопление (до 2,5 %) преимущественно происходит в комлевой части ядровой древесины, где они представлены флавоновыми соединениями с преобладанием (до 90 отн.%) дигидрокверцетина, 8–9 % составляют кверцетин и дигидрокемферол [6–8].

Химический состав древесины, свойства отдельных компонентов могут варьироваться в зависимости от условий произрастания. Высокая реакционная способность фенольных соединений в редокс-процессах основана на возможности окисления фенольной гидроксильной группы до хинона. Алифатические гидроксильные группы углеводов характеризуются слабо выраженными редокс-свойствами. В результате фенольные соединения, главным образом флавоноиды, выполняют роль природного антиоксидантного наполнителя древесной матрицы, обеспечивая естественную устойчивость лиственницы к действию неблагоприятных факторов среды. В связи с этим целью работы является исследование распределения низкомолекулярных фенольных соединений и оценка их редокс-свойств в объеме древесины на примере лиственницы Европейского Севера России.

Материалы и методы

Четыре образца комлевой части древесины лиственницы сибирской возрастом 70–90 лет, диаметром 30–40 см были отобраны в северотаежной зоне Архангельской области. В поперечном срезе древесины были выделены отдельные участки: сердцевина (1–4 %), средняя ядровая часть (25–30 %), наружная часть ядра (40–45 %), заболонь (20–30 объем.%) и кора. Выделенные образцы древесины и коры были измельчены с помощью роторно-ножевой мельницы ЛМ 201 (Россия) с водяным охлаждением и просеяны через набор сит. Для определения химического состава использовали опилки размером от 0,5 до 1 мм.

Количество веществ, экстрагируемых этанолом, установлено с использованием аппарата Сокслета ускоренного действия. Содержание лигнина определено методом Класона в модификации Комарова обработкой 72 % H_2SO_4 . В полученных гидролизатах установлено содержание кислоторастворимого лигнина спектрофотометрическим методом при 280 нм и гемицеллюлоз – фотоколориметрическим методом, основанным на реакции моносахаридов с фенолом в присутствии серной кислоты. Содержание целлюлозы определено методом Кюршнера обработкой опилок азотно-спиртовой смесью соотношением 1:4 [9, 10].

Для исследования растворимой фракции фенольных соединений использованы экстракты, выделенные 80 % этанолом при гидромодуле 10 в кавитационном режиме при 30–35 °C в течение 48 часов из фракции опилок размером менее 0,5 мм [11].

Количественное определение суммы фенольных соединений в экстрактах проведено колориметрическим методом Фолина-Дениса, основанным на их взаимодействии с фосфовольфрамо-

вой и фосфомолибденовой гетерополикислотами в щелочной среде с образованием окрашенного комплекса, при длине волны 730 нм на спектофотометре UV-1800 («Shimadzu», Япония) [12].

Общее содержание флавоноидов определено спектрофотометрическим методом, основанным на реакции комплексообразования. При добавлении 2 % спиртового раствора $AlCl_3$ в спектрах исследуемых экстрактов происходит bathochromный сдвиг полосы поглощения флавоноидов до 381 нм, полнота адсорбции наступает в течение 30 мин. Спектр поглощения соответствовал максимуму поглощения комплекса дигидрокверцетина и $AlCl_3$, выбранного в качестве стандарта [13].

Изменение относительного содержания фенольных структур определено $\Delta\varepsilon$ -методом, основанным на bathochromном смещении спектральных полос при ионизации фенольных гидроксильных групп. Электронные спектры экстрактов записаны в диапазоне 220–500 нм без добавления щелочи и в 0,2 М NaOH. По данным дифференциальных спектров, полученных вычитанием нейтрального спектра из щелочного, рассчитаны отношения приведенных оптических плотностей в максимумах около 300 и 360 нм, соответствующих поглощению несопряженных и сопряженных фенольных структур [14].

Индивидуальный состав фенольных соединений определен методом ВЭЖХ с использованием системы LC 30AD Nexera X2 со спектрофотометрическим детектированием (Shimadzu, Япония): колонка NukleodurPolarTec, 150×3,0 мм, 3 мкм (Macherey-Nagel, Германия), элюент – смесь ацетонитрила и воды с добавкой муравьиной кислоты 0,5 %. Разделение проводили в градиентном режиме: скорость потока элюента составляла 0,25 мл/мин, содержание ацетонитрила – от 10 до 90 %, температура термостата 40 °С, объем вводимой пробы 5 мкл, детектирование при 280 нм.

Значения эффективного окислительного потенциала $\varphi_{O_2}^*$ фенольных соединений определены методом косвенной оксидометрии в системе $K_3[Fe(CN)_6]$ - $K_4[Fe(CN)_6]$ (Ferri- Ferro), концентрации $10^{-3}/10^{-4}$ М, в 0,01 М KOH при 25 °С в атмосфере азота [15–17]. Для измерения потенциала использован иономер Эксперт-001.1.01 («Эконикс-Эксперт», Россия) с помощью платинового ЭВП-1 и хлорсеребряного электрода сравнения. Стандартное отклонение эффективного потенциала не превышает 5 мВ.

$$\varphi_{O_2}^* = \varphi^{нач} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ferri}^{нач}}{c_{\Sigma} - c_{Ferri}^{нач}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ferri}^{равн}}{c_{\Sigma} - c_{Ferri}^{равн}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2c_{ArO}^{нач} - 4c_{Ferri}^{нач} + 4c_{Ferri}^{равн}}{c_{Ferri}^{нач} - c_{Ferri}^{равн}} + \frac{2,303RT}{2F} pH, \quad (1)$$

где $\varphi^{нач}$ – начальный потенциал окислительно-восстановительной системы Ferri-Ferro, мВ; $c_{Ferri}^{нач}$, $c_{Ferri}^{равн}$, $c_{ArO}^{нач}$ – начальная, равновесная концентрация Ferri, фенольных гидроксильных групп, моль/л; c_{Σ} – сумма начальных концентраций Ferri и Ferro, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К моль; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль.

Результаты и обсуждение

Древесное вещество можно рассматривать как нанобиокомпозит полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) и ароматических соединений (высокомолекулярного лигнина и низкомолекулярных экстрактивных веществ). Изменение химического состава, особенностей ми-

Таблица 1. Химический состав древесины лиственницы, мас. %

Table 1. Chemical composition of larch wood, weight %

Образец	Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнин (Класон/ кислотораств.)	Экстрактивные этанолом	Зольность
Сердцевина	39,9	22,8	26,0/2,0	8,2	0,3
Средняя часть ядра	40,8	25,0	23,8/1,1	8,1	0,3
Наружная часть ядра	39,1	26,5	24,3/1,1	7,4	0,4
Заболонь	44,1	22,1	27,1/1,8	3,5	0,4
Кора	33,3	8,3	38,0/2,1	11,8	6,1

кросструктуры в объеме древесины обуславливает анизотропию механических свойств [15, 18]. Химический состав древесины не постоянен и зависит от вида, возраста, части исследуемой древесины, условий произрастания, влияния биотических факторов. В древесине лиственницы содержание целлюлозы составляет 35–44 %, лигнина – 26–30 %, в коре – 26 и 25 % соответственно [3, 19]. В табл. 1. представлены усредненные данные по содержанию основных компонентов в исследуемой древесине.

Суммарное содержание определяемых компонентов составило 98,8–99,5 %. В объеме древесины статистически большее содержание целлюлозы и лигнина наблюдается в заболонной части. Ядровая древесина характеризуется большим (на 0,7–4,4 %) количеством гемицеллюлоз и экстрактивных веществ (на 3,9–4,7 %). Различия компонентного состава древесины обусловлены особенностями формирования соответствующих годичных колец за счет отличий интенсивностей процессов биосинтеза основных компонентов, а также непрерывным транспортом веществ, происходящих в течение всего жизненного цикла. Неравномерность распределения лигнина при формировании древесного вещества показана в работах [20, 21]. Кора по химическому составу значительно отличается от древесины и характеризуется повышенным содержанием экстрактивных веществ, лигнина, зольности и наименьшим количеством углеводов. Характерные особенности компонентного состава коры обусловлены морфологическим строением, что обеспечивает выполнение защитной, проводящей и опорной функций.

Экстракцией растительного сырья водно-спиртовыми средами при относительно низких температурах без использования гидролиза минеральными кислотами извлекается низкомолекулярная фенольная фракция и не затрагивается лигнинная составляющая. Использование 80 % этанола позволяет провести наиболее полное извлечение дигидрокверцетина [8, 11]. Содержание фенольных соединений представлено на рис. 1.

Лиственница характеризуется высоким содержанием и неравномерным распределением растворимых фенольных соединений в объеме древесины. Их наибольшее количество (6,2 %) характерно для коры, а в древесине – при переходе от ядровой к заболонной части (3,5 %). Фенольные соединения, как активные участники редокс-процессов, обеспечивают выполнение функции коры как защитного химического барьера. Важнейшей группой фенольных соединений являются флавоноиды – вторичные метаболиты полифенольной природы, участвующие

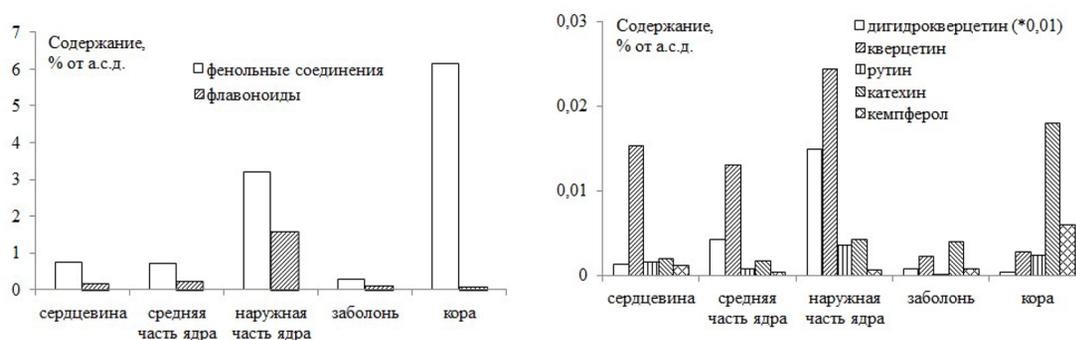


Рис. 1. Распределение содержания фенольных соединений

Fig. 1. Distribution of the content of phenolic compounds

в процессах роста и развития растений. В объеме древесины наблюдается неравномерное распределение их общего содержания: наибольшее – в наружной части ядра (1,6 %), минимальное – в заболони (0,1 %) и коре (0,08 %).

Схожий качественный состав фенольной фракции наблюдается для всего объема древесины, который сопоставим с данными для лиственницы, произрастающей на территории Сибири [7]. Среди них основную часть составляют флавоноиды, содержание мономерных фенолов незначительно. Методом ВЭЖХ определено до 98 % флавоноидов, среди них наиболее распространен – дигидрокверцетин (62 % в коре, 87–98 отн.% в древесине). Характер распределения в объеме древесины общего содержания флавоноидов по данным ВЭЖХ и спектрофотометрического метода совпадает. Наибольшее содержание дигидрокверцетина обнаружено в наружной части ядра (1,5 %), наименьшее – в коре (0,05 %). Среди других флавоноидов в объеме древесины преобладает кверцетин (до 0,024 %), в коре – катехин (0,018 %). Кемпферол и рутин содержатся в значительно меньших количествах (до 0,001 и 0,002 %). Общее содержание флавоноидов в коре оказалось ниже, чем в объеме древесины. При этом в коре обнаружено большее содержание низкомолекулярных фенолов: ванилиновый спирт ($1,3 \cdot 10^{-4}$ %), ацетованилон ($1,1 \cdot 10^{-4}$ %), ванилин ($4,3 \cdot 10^{-4}$ %), ванилиновая ($4,3 \cdot 10^{-4}$ %) и бензойная кислота ($2,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% от а.с.д.).

Редокс-свойства фенольных соединений определяются их строением. Наличие сопряженной с бензольным кольцом электроноакцепторной карбонильной С=О- группы за счет отрицательных (–)I-индуктивного и (–)M-мезомерного эффектов значительно снижает редокс-свойства фенольной гидроксильной группы по сравнению с несопряженными фенолами. Изменение относительного содержания несопряженных и сопряженных фенольных структур определено $\Delta\varepsilon$ -методом по соотношению полос поглощения $\Delta D_{300}/\Delta D_{360}$ на дифференциальных спектрах, представленных на рис. 2.

Наибольшее значение $\Delta D_{300}/\Delta D_{360}$ наблюдается для экстрактов наружного слоя ядра, что свидетельствует о максимальном содержании несопряженных фенольных структур, наименьшее – в коре с повышенным содержанием окисленных фенольных соединений. Неравномерное распределение сопряженных и несопряженных фенольных структур свидетельствует о различии редокс-состояния растительной ткани в объеме древесины.

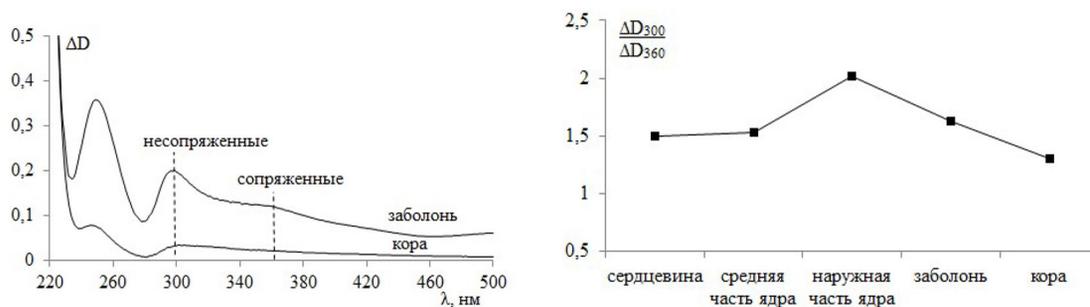


Рис. 2. Дифференциальные спектры экстрактов и изменение соотношения $\frac{\Delta D_{300}}{\Delta D_{360}}$

Fig. 2. Differential spectra of extracts and changing the ratio $\frac{\Delta D_{300}}{\Delta D_{360}}$

Фенольные соединения являются важнейшей составляющей антиокислительной системы, обеспечивающей регуляцию метаболизма и адаптацию растений к изменениям условий среды, включая реакции и ответ на стрессовые воздействия [22]. Дигидрокверцетин является ингибитором процессов перекисного окисления, по величине антиоксидантной активности превосходит другие флавоноиды (лютеолин, кверцетин, эпикатехин) и витамины С и Е [23, 24]. Неравномерное распределение фенольных метаболитов, в том числе дигидрокверцетина в объеме древесины, как активных антиоксидантов, свидетельствует о неоднородности редокс-свойств древесного вещества. Лиственница характеризуется наибольшим содержанием ядровой части, поэтому, вероятно, максимальные количества дигидрокверцетина в наружной части ядра обеспечивают устойчивость ядровой древесины к окислительным процессам, а минимальные количества в заболони дают возможность протекания интенсивных окислительных лигнификационных процессов.

Функциональная трансформация фенольной компоненты (окисление фенольных структур с образованием редокс-системы «фенол-хинон») происходит в течение всего жизненного цикла растений. Редокс-система Ferri-Ferro в щелочной среде окисляет фенольные гидроксильные группы и не взаимодействует с алифатическими гидроксильными, карбонильными, карбоксильными группами. Взаимодействие фенолят-анионов с системой Ferri-Ferro носит обратимый характер на начальных стадиях образования феноксильного радикала и комплекса катиона феноксония и ферроцианид-иона, характеризующихся быстрым снижением концентрации окислителя (рис. 3). Промежуточный комплекс по сравнению с хинонметидом, подвергающимся внутримолекулярным перегруппировкам, имеет наибольшую устойчивость [15, 16, 25]. Величина $\varphi_{0_2}^*$ рассчитана на основе псевдоравновесия между редокс-системой Ferri-Ferro, субстратом и продуктами его окисления. По физическому смыслу $\varphi_{0_2}^*$ является стандартным потенциалом и определяется строением фенольного соединения. Для приведения данных $\varphi_{0_2}^*$ относительно стандартного водородного электрода необходимо вычесть слагаемое $2,303RTpH/2F$ (352 мВ), учитывающее влияние диссоциации кислых групп фенолов. Изменение величин $\varphi_{0_2}^*$ экстрагируемых фенольных соединений показано на рис. 4.

Наибольшие значения $\varphi_{0_2}^*$ (805 мВ) характерны для образцов коры с высоким содержанием окисленных фенольных соединений. Минимальные значения $\varphi_{0_2}^*$ (755–771 мВ) и наибольшая

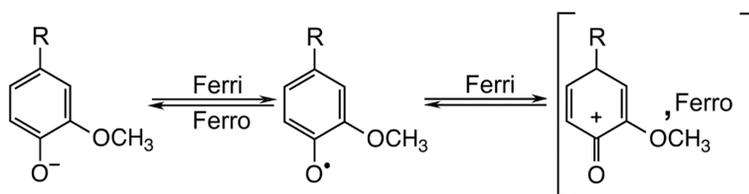
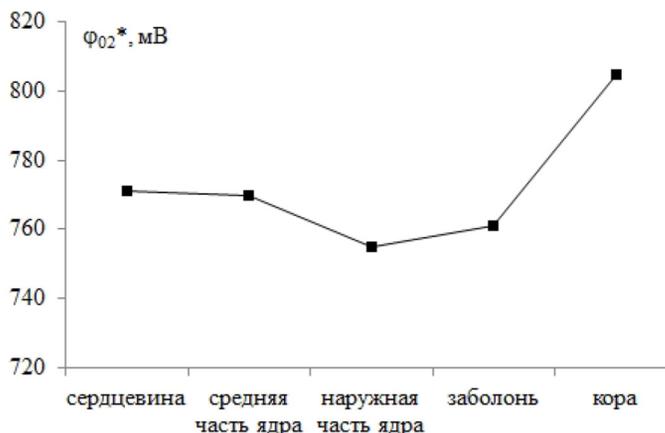


Рис. 3. Равновесные стадии окисления фенольных соединений в щелочной среде [15, 17]

Fig. 3. Equilibrium stages of oxidation of phenolic compounds in an alkaline medium [15, 17]

Рис. 4. Изменение величин $\varphi_{0_2}^*$ фенольной фракцииFig. 4. Changes in the values of the $\varphi_{0_2}^*$ of the phenolic fraction

реакционная способность наблюдается для образцов заболони и ядровой части за счет значительного преобладания в их составе дигидрокверцетина и несопряженных фенольных соединений. Величина $\varphi_{0_2}^*$ дигидрокверцетина составила 751 мВ, что сопоставимо с несопряженными мономерными фенолами (α -гваяцилпропанол 754 мВ, ванилиновый спирт 757 мВ) и значительно меньше, чем для сопряженных фенолов – ванилина (897 мВ) и ванилиновой кислоты (812 мВ), а также хвойных диоксанлигнинов (800–880 мВ в зависимости от их функционального состава и молекулярной массы) [15]. В молекуле дигидрокверцетина содержатся пять свободных гидроксильных групп, а в макромолекуле лигнина на одну фенилпропановую единицу – 0,34, поэтому при меньшем содержании флавоноидов, их вклад в редокс-свойства растительной ткани сопоставим с лигнинной составляющей. Ранее было показано, что лигнины ядровой части сосны характеризуются большими значениями $\varphi_{0_2}^*$ по сравнению с лигнинами заболони [20]. Наименьшие значения $\varphi_{0_2}^*$ для экстрактов заболони, вероятно, обусловлены значительно меньшим возрастом их клеток по сравнению с ядровой частью и наличием менее окисленной фракции фенольных соединений. Таким образом, высокая реакционная способность фенольных соединений позволяет выступать им в качестве основного химического барьера в окислительных процессах, что обеспечивает выполнение защитной функции в растительной ткани.

Заключение

На примере лиственницы сибирской Европейского Севера России показаны значительные изменения в объеме древесины общего содержания фенольных соединений, флавоноидов, включая дигидрокверцетин, экстрагированных 80 % этанолом. В древесине наибольшее содержание фенольной фракции наблюдается в наружной части ядра. Кора характеризуется наибольшим содержанием общих фенольных соединений и наименьшим флавоноидов. Фракция флавоноидов обладает большей реакционной способностью в редокс-процессах по сравнению с лигнином. Неравномерность распределения фенольных соединений, различия их редокс-свойств в объеме древесины являются механизмом саморегуляции, обеспечивающим естественную биостойкость древесины лиственницы.

Список литературы / References

- [1] Neverov N. A., Belyaev V. V., Chistova Z. B., Kutinov Y. G., Staritsyn V. V., Polyakova E. V., Mineev A. L. Effects of geo-ecological conditions on larch wood variations in the North European part of Russia (Arkhangelsk region). *Journal of Forest Science* 2017. Vol. 63(4), P. 192–197. DOI: 10.17221/102/2015-JFS
- [2] Venäläinen M., Harju A. M., Nikkanen T., Paajanen L., Velling P., Viitanen, H. Genetic Variation in the Decay Resistance of Siberian Larch (*Larix sibirica* Ledeb.) Wood. *Holzforschung* 2001. Vol. 55(1), P. 1–6. DOI:10.1515/HF.2001.001
- [3] Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: СО РАН, 2011. 236 с. [Babkin V. A., Ostroukhova L. A., Trofimova N. N. Larch biomass: from chemical composition to innovative products. Novosibirsk: SB RAS, 2011. 236 p. (In Russ.)]
- [4] Максис О. Л., Харук Н. В. Особенности состава экстрактивных веществ древесины различных эколого-географических условий. *Химия растительного сырья* 2002. № 4, С. 39–41. [Maksis O. L., Haruk N. V. Features of the composition of extractive substances of wood of various ecological and geographical conditions. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2002. No. 4, P. 39–41. (In Russ.)]
- [5] Казымов Д. С., Махотина Л. Г., Никандров А. Б., Кузнецов А. Г., Аким Э. Л. Особенности переработки древесины *Larix Sibirica* Ledeb. (*Pinaceae*) в волокнистые полуфабрикаты высокого выхода. *Химия растительного сырья* 2021. № 1, С. 317–325. DOI: 10.14258/jcprm.2021018472. [Kazymov D. S., Makhotina L. G., Nikandrov A. B., Kuznetsov A. G., Akim E. L. Features of *Larix Sibirica* Ledeb. (*Pinaceae*) wood processing into high yield fibrous semi-finished products. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2021. No. 1, P. 317–325. (In Russ.)]
- [6] Неверова Н. А., Левчук А. А., Остроухова Л. А., Медведева Е. Н., Онучина Н. А., Бабкин В. А. Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). *Химия растительного сырья* 2012. № 4, С. 91–100. [Neverova N. A., Levchuk A. A., Ostroukhova L. A., Medvedeva E. N., Onuchina N. A., Babkin V. A. Distribution of extractive substances in Siberian Larch wood (*Larix sibirica* Ledeb.) *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2012. No. 4, P. 91–100. (In Russ.)]
- [7] Ivanova S. Z., Gorshkov A. G., Kuzmin A. V., Gordienko I. I., Babkin V. A. Phenolic compounds of Siberian and Dahurian larch phloem. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2012. Vol. 38, P. 769–774. DOI:10.1134/S 1068162012070096

[8] Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. Выделение дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы водно-этанольными растворами. *Химия растительного сырья* 2022. № 4, С. 107–113. DOI: 10.14258/jcprm.20220411959 [Levdanskiy V. A., Levdanskiy A. V., Kuznetsov B. N. Isolation of dihydroquercetin and arabinogalactan from larch wood by aqueous ethanol solutions. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2022. No. 4, P. 107–113. (In Russ.)]

[9] Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология, 1991, 320 с. [Obolenskaya A. V., Yelnitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow: Ecology, 1991. 320 p. (In Russ.)]

[10] Евстигнеев Э. И. Определение полисахаридов в растительном сырье и препаратах лигнина. *Химия растительного сырья* 2016. № 2, С. 5–11. DOI: 10.14258/jcprm.2016021179 [Evstigneev E. I. Determination of polysaccharides in plant raw materials and lignin preparations. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2016. No. 2, P. 5–11. (In Russ.)]

[11] Патент 2372095 РФ. Гаврилов А. Б. *Способ получения нативной формы дигидрокверцетина*. Опубл. 10.11.2009. [Patent 2372095 RU. Gavrilov A. B. *A method for obtaining the native form of dihydroquercetin*. Publ. Date 10.11.2009 (In Russ.)]

[12] Николаева Т. Н., Лапшин П. В., Загоскина Н. В. Метод определения суммарного содержания фенольных соединений в растительных экстрактах с реактивом Фолина-Дениса и реактивом Фолина-Чокальтеу: модификация и сравнение. *Химия растительного сырья* 2021. № 2, С. 291–299. DOI: 10.14258/jcprm.2021028250 [Nikolaeva T. N., Lapshin P. V., Zagoskina N. V. Method for determining the total content of phenolic compounds in plant extracts with Folin-Denis reagent and Folin-Chocalteu reagent: modification and comparison. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2021. No. 2, P. 291–299. (In Russ.)]

[13] Лобанова А. А., Будаева В. В., Сакович Г. В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья. *Химия растительного сырья* 2004. № 1, С. 47–52. [Lobanova A. A., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Investigation of biologically active flavanoids in extracts from plant raw materials. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya* 2004. No. 1, P. 47–52. (In Russ.)]

[14] Gusakova M. A., Bogolitsyn K. G., Krasikova A. A., Selivanova N. V., Khviuzov S. S. Characterization of the Redox State of the Lignin-Carbohydrate Wood Matrix in the Initial Stages of Development Using the Example of Scots Pine. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2023. Vol. 49(7), P. 1603–1613. DOI: S 1068162023070749

[15] Боголицын К. Г., Лунин В. В. *Физическая химия лигнина*. М.: Академкнига, 2010. 492 с. [Bogolitsyn K. G., Lunin V. V. *Physical chemistry of lignin*. Moscow: Akademkniga, 2010. 492 p. (In Russ.)]

[16] Айзенштадт А. М., Богданов М. В., Боголицын К. Г., Бровко О. С. *Окредметрия в химии древесины (теория и практика)*. Архангельск: АГТУ, 2008. 277 с. [Ayzenshtadt A. M., Bogdanov M. V., Bogolitsyn K. G., Brovko O. S. *Oxredmetry in wood chemistry (theory and practice)*. Arkhangelsk: AGTU, 2008. 277 p. (In Russ.)]

[17] Bogolitsyn K. G., Khviuzov S. S. Features of redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous lignins in the solid and liquid phase. *Polymer Bulletin* 2023. Vol. 80(1), P. 1001–1015. DOI:10.1007/s00289–022–04323-x

[18] Bogolitsyn K. G., Gusakova M. A., Krasikova A. A. Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix. *Planta* 2021. Vol. 254, 30. DOI:10.1007/s00425–021–03675–4

[19] Luostarinen K. Variation in fibre properties of cultivated Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) in relation to radial and axial locations in the trunk. *Annals of Forest Science* 2011. Vol. 68, 985–992. DOI:10.1007/s13595-011-0106-y

[20] Khviyuzov S., Gusakova M., Bogolitsyn K., Volkov A. Differences in the physicochemical properties of lignins in the heartwood and sapwood of *Pinus sylvestris*. *Wood Chemistry and Technology* 2021. Vol. 41(4), P. 177–184. DOI:10.1080/02773813.2021.1954951

[21] Gusakova M., Khviyuzov S., Bogolitsyn K., Krasikova A. Changes in the content of the main components of wood during the life cycle of higher plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*. 2024. Vol. 94(4). P. 727–732. DOI: 10.1007/s40011-024-01597-1.

[22] Шавнин С. А., Юсупов И. А., Монтиле А. А., Голиков Д. Ю., Марина Н. В. Сезонная динамика содержания компонентов антиокислительной системы хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в зоне локального теплового воздействия. *Лесной журнал* 2023. № 2, С. 38–57. DOI:10.37482/0536-1036-2023-2-38-57 [Shavnin S. A., Yusupov I. A., Montile A. A., Golikov D. Yu., Marina N. V. Seasonal Dynamics of Content of Antioxidant System Components in Needles of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Trees Situated in the Local Warming Impact Zone. *Russian Forestry Journal* 2023. No. 2, P. 38–57. (In Russ.)]

[23] Topal F., Nar M., Gocer H., Kalin P., Umit M., Gülçin İ., Alwasel S. Antioxidant activity of taxifolin: an activity – structure relationship. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* 2016. Vol. 31(4), P. 674–683. DOI: 10.3109/14756366.2015.1057723

[24] Roy A., Khan A., Ahmad I., Alghamdi S., Bodour S., Ahmad O., Alshahrani M., Islam S., Islam R. Flavonoids a bioactive compound from medicinal plants and its therapeutic applications. *BioMed Research International* 2022. 5445291. DOI: 10.1155/2022/5445291

[25] Sarkanen K. V., Ludwig C. H. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. New York: Wiley, 1971. 916 p.