

الفصل والتشخيص الكروماتوغرافي لبعض الأحماض الفينولية والكاربوكسيلية في قشرة أشجار القوغ الأسود
Populus nigra L. النامية في مشجر نينوى

طلال قاسم التكاوي

قسم الغابات / كلية الزراعة والغابات / جامعة الموصل – العراق

E-mail: talaltakay@yahoo.com

الخلاصة

استخدمت طريقة الاستخلاص التعاقبي باستعمال جهاز الاستخلاص المستمر (Soxhlet) بواسطة مذيبين مختلفي القطبية (البنزين والايثانول 95%) بالتعاقب، واستعمل المبخر الدوار للحصول على المستخلص الخام، كما استعملت تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء (HPLC) لفصل وتشخيص بعض الأحماض الفينولية والعضوية في قشرة أشجار القوغ الأسود *Populus nigra L.* النامية في مشجر نينوى، وتقدير النسب المئوية لتواجدها في كل من مستخلص البنزين الخام والمستخلص الايثانولي الخام، وقد تبين المذيبان في نوعية الأحماض المفصولة وعددها ونسبها المئوية ومساحة كل منحني والتي تمثل صورة لتركيز الأحماض المفصولة، وقد شخصت الأحماض الآتية: حامض الاوكزاليك وحامض ألكليك واسيتايل حامض السالسليك وحامض السيناميك.

الكلمات الدالة: الأحماض الفينولية، الأحماض الكاربوكسيلية، *Populus nigra*.

تاريخ تسلم البحث: 2013/7/10، وقبوله: 2013/11/11.

المقدمة

يعد القوغ الأسود من الأنواع غير المحلية، ينمو في المناطق الجبلية ويتواجد أيضا في بغداد وبعقوبة وكربلاء والحلة والرمادي، شجرته متساقطة الأوراق متوسطة إلى كبيرة الحجم (الداوودي، 1979)، وهو من الأشجار السريعة النمو إذ يعطي إنتاجا كميًا متميزًا بفترات زمنية قصيرة، يمكن استخدام خشبة في الكثير من الصناعات مثل الألواح المنشورة والخشب المعاكس وصناعة الأثاث وصيدان ألقاب والأعمدة كما أنه يدخل في صناعة ألجينة ألورقية (Peterson، 2000) إلى جانب استخدامه في مختلف أنحاء العالم لإنتاج الألياف والوقود (Nixon وآخرون، 2001)، وقد أمكن الحصول على هجن من القوغ مقاومة للجفاف والحشرات والأمراض (Fang وآخرون، 2007)، وقد عزلت من أنواع القوغ العديد من المركبات الفعالة حيويًا مثل الأحماض الفينولية والفلافينويدات والتربينات (Dudonne وآخرون، 2011)، تحوي القشرة على مستوى عالي من الفينولات مقارنة مع بقية الأعضاء (Siddhuraju وآخرون، 2002) لتراكمها مع العمر ولدورها في توفير الحماية (Sultana وآخرون، 2007)، ينتج حامض الخليك في النبات من تحلل مجاميع الاسيتيل للهميسليلوز، وخاصة من زايلان xylans الأخشاب الصلدة، ويستعمل في العديد من الصناعات التطبيقية ومنها المبيدات الحشرية (Xu، 2008)، ويعد من الحوامض الضعيفة إذ يتأين جزئيًا إلى أيون الهيدروجين وأيون الخلات، وهو مثبت للكائنات الحية المسببة للتخمر ويمكنه اختراق جدران خلية البكتريا ويثبط نموها (Takahashi وآخرون، 1999) كما يستعمل كمبيد للفطريات، فضلًا عن استعماله في تحضير الأسبرين (acetylsalicylic acid) وذلك بتفاعله مع حامض السالسليك. تعد فطريات العفن الأبيض من المفسخات الرئيسية للأشجار الميتة والساقطة، لأنها قادرة على تجزئة مكونات الخشب بإفراز مجموعة من المحللات oxidoreductases المفككة للكتلين (Nerud وShah، 2002)، كما يفسخ الخشب من قبل فطريات العفن البني (تفكك السليلوز والهيميسليلوز) عن طريق توليد جذور الهيدروكسيل من بيروكسيد الهيدروجين، ويساهم الحديد والمنغنيز والنحاس في توليد جذور الهيدروكسيل (Henry، 2003)، وبوجود الحديد في الخشب يتكون Fe-oxyhydroxides ويمكن لحامض الاوكزاليك (الموجود في الخشب أصلاً) استخلاص الحديد من الخشب لتكوين معقدات من Fe-oxalate أو استخلاص المنغنيز ومنع فطريات العفن البني أو الأبيض من تكوين معقد معه لتفسيخ الخشب (Pozo1 وآخرون، 2010)، يعد حامض الاوكزاليك من الأحماض الكاربوكسيلية القوية (VanHees وآخرون، 2000) ويؤدي عدة أدوار في أيض الفطريات، إذ يعمل كواهب ومستقبل للإلكترونات ويستخلص المعادن من الخشب (ومنها الحديد والمنغنيز والنحاس) التي تساهم في إنتاج الجذور الحرة فيما يسمى بتفاعل فنتون Fenton reaction، ويعمل أيضًا على تنظيم الازموزية و pH الخشب (Hofrichter، 2002). توجد الأحماض الفينولية في مختلف أجزاء النبات ومنها الأجزاء الخشبية مثل الساق والقشرة، وهي مهمة للنمو الطبيعي والتطور والدفاع ضد الإصابات المرضية والأضرار الميكانيكية (Stevanovic وآخرون، 2009) ولدى حصول إصابة ميكانيكية أو مرضية للأشجار يحصل تكدن شديد لجدران الخلية وتجمع عالي للفينولات (Kusumoto وآخرون، 2005) ومنها حامض السيناميك ومشتقاته (Bonello وآخرون، 2003) وهو من

فينولات الخشب ويرتبط (في خشب القوغ) باللكتين كوحدة نهائية إذ يربط الهيسليلوز باللكتين (Sun وآخرون، 2001) ويتواجد في مختلف أجزاء أشجار الغابات، وبعد الجزء الفليني من القشرة مصدر غني لحمض السيناميك (Freire وآخرون، 2002) وهو جزء من البوليمرات المكونة لجدار الخلية ومن العوائق الفيزيائية ضد أكالات النباتات والجفاف والتأثيرات المتعددة الأخرى فضلا عن كونه عائقا كيميائيا (Lattanzio وآخرون، 2006)، يتواجد حامض السالسليك (2-هيدروكسي حامض البنزويك) في مختلف النباتات وفي قشرة القوغ والصفصاف بشكل حر أو مرتبط (استر) (Toiu وآخرون، 2011) ويعد الهرمون المسؤول عن مقاومة النبات للضغوط البيئية والهجمات المرضية (Sugiyama وHirota، 2009)، وله خواص مضادة للفطريات (Khadem وMarles، 2010)، إذ يمنع نمو هابفات الفطريات التي تؤدي إلى الموت العكسي للنباتات الخشبية (Lattanzio وLattanzio، 2006)، ويؤدي وجوده في مكان الإصابة إلى زيادة إنتاج المركبات الفينولية الدفاعية (Zeneli وآخرون، 2006)، وقد وجدت علاقة عكسية لزيادة مستواه مع نمو يرقات الحشرات (Lattanzio وLattanzio، 2006). لقد حظيت أشجار القوغ في العراق باهتمام واسع في مجال التربية والتحسين وزراعة الأنسجة والعمليات التنموية والإدارية المختلفة وبعض خصائصه الفيزيائية والميكانيكية والتشريحية وفي مجال صناعة الورق والخشب المضغوط وبعض الخصائص الكيميائية، إلا أن مكوناته الكيميائية الثانوية ذات الأثر الفعال لم تدرس بعد، وقد هدف البحث إلى تشخيص بعض الأحماض الفينولية والكاربوكسيلية في القشرة.

مواد البحث وطرقه

أخذت القشرة عند مستوى الصدر (1.3م) من ثلاث أشجار بعمر (15 سنة) في مشجر نينوى الاصطناعي وجففت هوائيا ثم طحنت وغرلت، اتبعت طريقة الاستخلاص ألتعاقبي بوساطة جهاز الاستخلاص المستمر (Romero وVargas، 2005) باستعمال (20) غرام من مسحوق القشرة و(300مل) من مذيبان مختلفا القطبية، البنزين والايثانول (95%) كل على حده، واستعمل المبخر الدوار للحصول على المستخلص الخام لكل مذيب، ثم أجريت عملية التحلل ألامضي لكلاهما (Harborne، 1973)، واستخدمت تقنية كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء للتشخيص بعد إعداد المحاليل القياسية، وقد حقن (3 مايكروليتر) من كل محلول قياسي في جهاز HPLC باستعمال عمود الفصل C18 (Majors، 2001) واستخدم الطور الناقل اسيتونيتريل : ماء (20:80) بسرعة جريان (1.3مل/دقيقة) وكشف عن الاستجابات الكروماتوغرافية عند طول موجي (280 نانوميتر)، نتج عن عملية الفصل رسم منحنى لكل مادة من المواد القياسية مقرونا بزمن الاحتباس الخاص بها، اعتمدت تلك القيم لمطابقتها مع قيم الاحتباس للمركبات التي فصلت من المستخلص الخام بعد أن حقنت في جهاز HPLC وفصلت عند ظروف الفصل المذكورة سابقا نفسها لمعرفة محتواه من المركبات، وقد تم العمل في مختبرات كلية الزراعة والغابات.

النتائج والمناقشة

تباينت المذيبات في نوعية الأحماض المفصولة وعددها ونسبها المئوية ومساحة كل منحنى والتي تعبر عن تركيز الأحماض المفصولة (الجدول 1) و(الأشكال من 1 إلى 6) للأحماض المشخصة والقياسية ويمثل الشكل (7) صيغها الكيميائية، وقد شخصت الأحماض الآتية:

1. حامض الاوكزاليك، ظهر في المستخلص الايثانولي الخام بنسبة (48.619%).
2. حامض ألكليك، ظهر في المستخلص البنزيني الخام بنسبة (7.256%).
3. اسيتايل حامض السالسليك، ظهر في المستخلص البنزيني الخام بنسبة (24.629%) وفي المستخلص الايثانولي الخام أيضا بنسبة (17.060%).
4. حامض السيناميك، ظهر في المستخلص البنزيني الخام بنسبة (16.108%)، كما ظهر في المستخلص الايثانولي الخام بنسبة (6.367%).

يلاحظ ظهور النسب الأعلى في المستخلص البنزيني الخام وهي عالية نسبيا، وقد يعود ذلك إلى التباين في القطبية، وقد بقيت العديد من القمم مجهولة الهوية لعدم توفر المواد القياسية. تعد أشجار القوغ الأسود سريعة النمو وقد يكون ذلك صفة وراثية، إلا أن نتائج الأبحاث بينت أن حامض السالسليك يؤدي مع الجبرلينات دورا مهما في العديد من عمليات النمو والتطور للنبات (Navarro وآخرون، 2008)، وقد بين Jeyakumar وآخرون (2008) انه يزيد من طول النبات ومساحة الورقة وسرعة النمو والوزن الجاف الكلي (فهو يحسن نمو النبات لأنه يؤدي إلى تحسين تغذيته)، وكذلك الحال لدى زيادة نسبة حامض السيناميك (Ghasemzadeh وآخرون، 2010)، وقد يكون ذلك سببا لسرعة نمو أشجار القوغ الأسود، ولعل وجود اسيتايل حامض السالسليك بنسبة عالية نتيجة لتفاعل حامض السالسليك مع حامض ألكليك، وهي إشارة إلى أن أشجار القوغ الأسود قد تستعمل (الأسبرين الطبيعي) للتعميم أو للشفاء من بعض إصابات المرضية، كما أن النسبة العالية لحامض

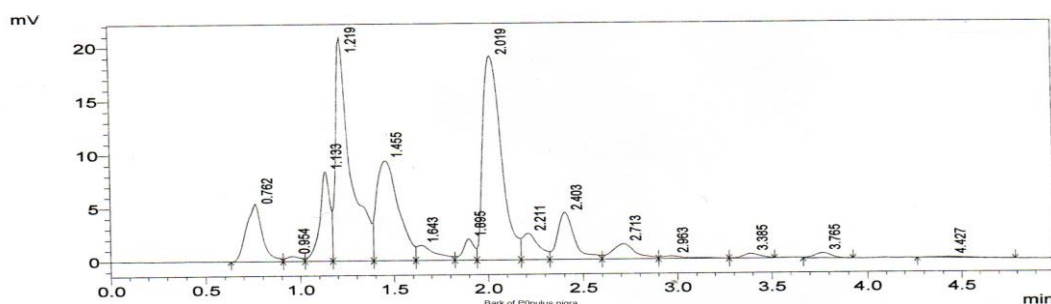
الاوكراليك في القشرة قد توفر الحماية لهذه الأشجار من فطريات العفن البني والأبيض المفسخة للخشب، يمكن استعمال القشرة لتنقية المياه الملوثة بالعناصر الفلزية الثقيلة (McSweeny وآخرون، 2006) إذ يمكن لحامض الاوكراليك استخلاص تلك العناصر (Pozo1 وآخرون، 2010)، لذلك يستعمل الخشب والقشرة كمرشحات طبيعية للإزالة عناصر الفلزات الثقيلة من الماء لقدرتهما على امتصاص وتبادل الايونات بسبب مكوناتهما الكيميائية فضلا عن تركيبهم المسامي (Dintzis و Laszlo، 1994) إذ تمتص هذه البوليمرات (المستخلصات والسليولوز واللكتين والهيميسليولوز والبكتين) مدى واسع من المواد الذائبة، خاصة كاتايونات المعادن ثنائية التكافؤ (Rowell و Lee، 2004 و Kmiecik وآخرون، 2005)، وتمتلك المركبات الفينولية مواقع فعالة لارتباط ايونات العناصر الفلزية الثقيلة (Reddad وآخرون، 2002). وإذا علمنا أن تكاليف تصفية المياه بالمرشحات الصناعية لعام (1998) قد بلغت (17) بليون دولار وقد خمن Noble (2000) أن تصل إلى (75) بليون دولار عام (2020)، لذلك تحولت الأنظار نحو استعمال المرشحات الطبيعية، لذا اقترح الاستفادة من قشرة القوغ الأسود في هذا المجال وإجراء البحوث المتعلقة بهذا الأمر.

الجدول (1): يمثل الأحماض المشخصة في كل من المستخلص البنزيني الخام والمستخلص الايثانولي الخام مع نسبها المئوية وزمن الاحتباس لكل منها فضلا عن زمن الاحتباس القياسي.

Table (1): Identified acids in Benzene crude and Ethanolic crude with its percentages, retention time and standard retention time.

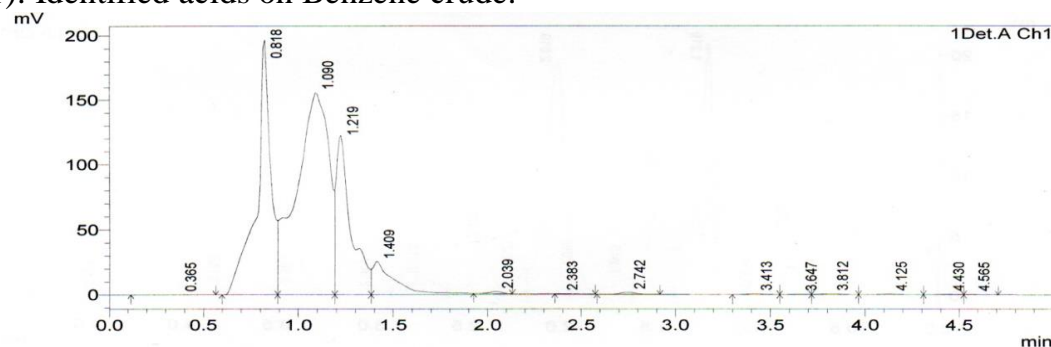
R _t القياسية Standard	المستخلص الايثانولي الخام Ethanolic crude		المستخلص البنزيني الخام Benzene crude		الأحماض المشخصة Identified acids
	(%)	R _t	(%)	R _t	
1.084	48.619	1.090	*	*	Oxalic acid حامض الاوكراليك
1.136	*	*	7.256	1.133	Acetic acid حامض الخليك
1.240	17.060	1.219	24.629	1.219	Acetylsalicylic acid اسيتايل حامض الساليسليك
1.402	6.367	1.409	16.108	1.455	Cinnamic acid حامض السيناميك

R_t: *لم يظهر المركب R_t زمن الاحتباس بالدقيقة (%) النسبة المئوية
Retention time(min.) (percentage)



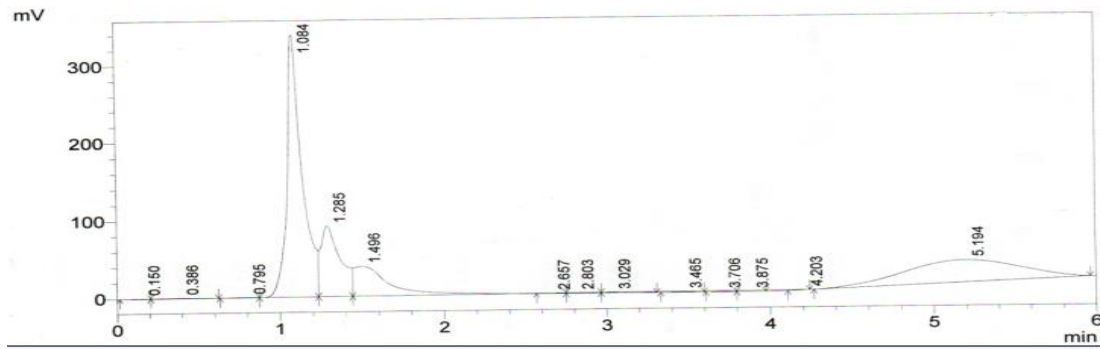
الشكل (1): الأحماض المشخصة بتقنية HPLC من المستخلص البنزيني الخام.

Fig.(1): Identified acids on Benzene crude.



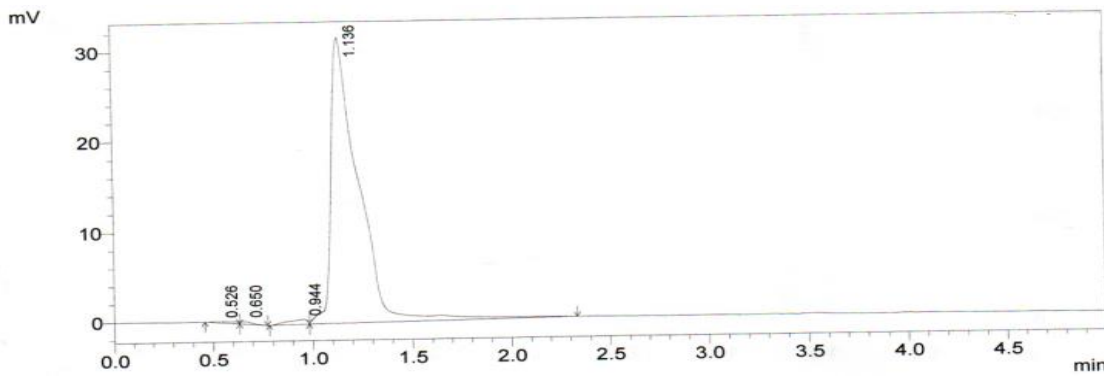
الشكل (2): الأحماض المشخصة بتقنية HPLC من المستخلص الايثانولي الخام.

Fig.(2): Identified acids on Ethanolic crude.



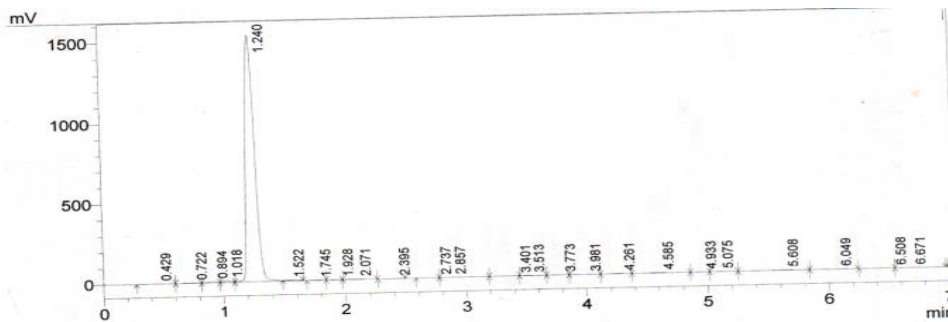
الشكل (3): المنحنى القياسي لحمض الاوكزاليك.

Fig.(3): Standard curve of Oxalic acid.



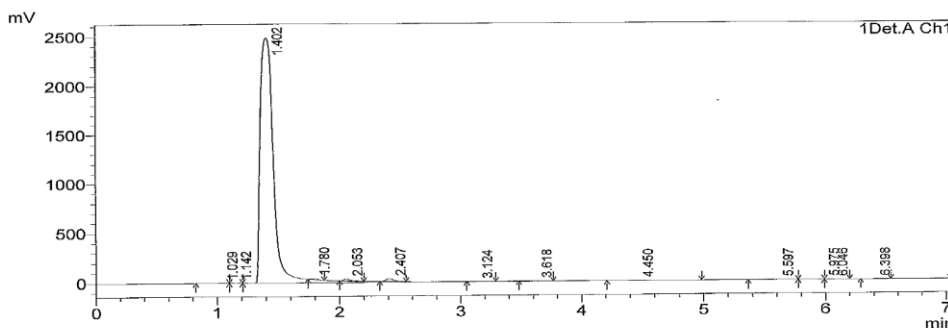
الشكل (4): المنحنى القياسي لحمض الخليك.

Acetic acid Fig.(4): Standard curve of



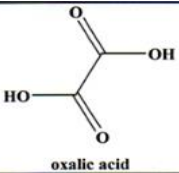
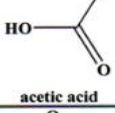
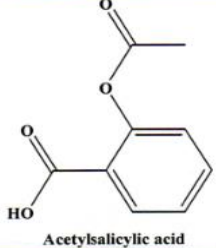
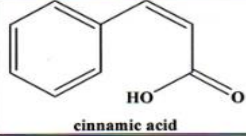
الشكل (5): المنحنى القياسي لاسيتايل حامض الساليسليك.

Fig.(5): Standard curve of Acetylsalicylic acid.



الشكل (6): المنحنى القياسي لحمض السيناميك.

Fig.(6): Standard curve of Cinnamic acid.

 oxalic acid	Oxalic acid حامض الاوكزاليك	1
 acetic acid	Acetic acid حامض الخليك	2
 Acetylsalicylic acid	Acetylsalicylic acid اسيتايل حامض الساليليك	3
 cinnamic acid	Cinnamic acid حامض السيناميك	4

الشكل (7): الصيغ الكيميائية للأحماض المشخصة.

Fig.(7): Chemical structures of identified acids.

CHROMATOGRAPHIC SEPARATION AND IDENTIFICATION OF SOME PHENOLIC AND CARBOXYLIC ACIDS OF *Populus nigra* L. BARK GROWING IN NINAVAH PLANTATION

Talal Kasim Al-Takay

Forestry Dept., College of Agriculture and Forestry, Mosul University. Iraq

E-mail: talaltakay@yahoo.com

ABSTRACT

Separation of some phenolic and carboxylic acids from the bark of *Populus nigra* L. trees was carried out. Sequence of solvents system extraction by two different polar solvents (Benzene and Ethanol 95%) was done by using the Soxhlet in order to prepare crude extract. HPLC was used for separation, identification and also determination of some phenolic and carboxylic acids and its percentages. The results showed a remarkable variation in the kind, number, percentage and the peak area (represented the concentration) of each separated compound. Oxalic acid, Acetic acid, Acetylsalicylic acid and Cinnamic acid were identified.

Keywords: *Populus nigra*, phenolic acids, carboxylic acids.

Received: 10/7/2013, Accepted: 11/11/2013.

المصادر

الداؤودي، محمود داود (1979). تصنيف أشجار الغابات. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. جامعة الموصل.
Bonello, P., AJ., Storer, TR., Gordon and DL. Wood (2003). Systemic effects of *Heterobasidion annosum* on ferulic acid glucoside and lignin of presymptomatic *ponderosa* pine phloem, and potential effects on bark-beetle-associated fungi. *Journal of Chemical Ecology*.29:1167-82.

- Dudonne, S., P. Poupard, P. Coutiere, M. Woillez, T. Richard, JM. Merillon And X. Vitrac (2011). Phenolic composition and antioxidant properties of poplar bud (*Populus nigra*) extract: individual antioxidant contribution of phenolics and transcriptional effect on skin aging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59: 4527-4536.
- Fang, S., J. Xue and L. Tang (2007). Biomass production and carbon sequestration potential in poplar plantations with different management patters. *Journal of Environmental Management*. 85: 672-679.
- Freire, CSR., AJD. Silvestre and CP. Neto (2002). Identification of new hydroxyl fatty acids and ferulic acid esters in the wood of *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung*; 56: 143-9.
- Ghasemzadeh, A., H. Jaafar and A. Rahmat (2010). Elevated carbon dioxide increases contents of flavonoids and phenolic compounds, and antioxidant activities in malaysian young ginger (*Zingiber officinale Roscoe*) Varieties. *Molecules*, 15, 7907-7922.
- Harborne, J.B. (1973). *Phytochemical Methods: A guide to Modern Technique of Plant Analysis*. 1st ed., Cox and Wyman, London, p 52-73.
- Henry, W. P. (2003). In wood deterioration and preservation. ACS Symposium series 845, B. Goodell, D. D. Nicholas T. P. Schultz eds., Washington DC; pp. 175-195.
- Hofrichter, M. (2002). Review: Lignin conversion by manganese peroxides. *Enzyme Microb Technology*. 30:4454-466.
- Jeyakumar, P., G. Velu, C. Rajendran, R. Amutha, M.A.J.R. Savery and S. Chidambaram (2008). Varied responses of blackgram (*Vigna munga*) to certain foliar applied chemicals and plant growth regulators. *Legume Research International Journal* .,31, 110-113.
- Khadem, S. and R. Marles (2010). Monocyclic phenolic acids; hydroxy and polyhydroxybenzoic acids: occurrence and recent bioactivity studies. *Molecules*,15,7985-8005.
- Kmiecik, P., A. S. Lyons, I. White, L. K. Brown and R. M. Rowell. (2005). Use of wood and bark residues to remove copper ions from water. *International Journal of Environment and Pollution*. Manuscript No. IJEP-S1004, No.1-2, 75-78.
- Kusumoto, D. (2005). Concentrations of lignin and wall-bound ferulic acid after wounding in the phloem of *Chamaecyparis obtusa*. *Trees Structures and Functions*;19:451-6.
- Laszlo, J. A. and F. R. Dintzis (1994). Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. *Journal of Applied Polymer Science*. 52: 521-528.
- Lattanzio, V. and V.T. Lattanzio (2006). Role of phenolics in the resistance mechanisms of plants against fungal pathogens and insects. *Phytochemistry: Advances in Research*, 23-67.
- Lee, B. G. and R. M. Rowell (2004). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using lignocellulosic fibers. *Journal of Natural Fibres*, 1(1): 97-108.
- Majors, R.E. (2001). New chromatography columns and accessories at the 2001. *Pittsburgh conference, Part 1.14(5)*: 284-301.
- McSweeny, Rowell and Min (2006). Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion . *Journal of Natural Fibers*, 3(1) 43-58.

- Navarro, L., R. Bari, P. Achard, P. Lison, A. Nemri, NP. Harberd and JDG. Jones (2008). DELLAs control plant immune responses by modulating the balance of jasmonic acid and salicylic acid signaling. *Current Biology*. 18:650-655.
- Nixon, DJ., W. Stephens, SF. Tyrrel and EDR. Brierley (2001). The potential for short rotation energy forestry on restored landfill. *Bioresource Technol.* 77: 237-245.
- Noble, T. (2000). Filtration makes solid gains. *Chemical and Engineering News*, 13-15, October.
- Peterson, J.S. (2000). Black cotton wood *Populus balsamifera* L. *United State Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service*. 36.
- Pozo1, C., D. Contreras, J. Freer and J. Rodríguez1 (2010). Effects of humic and oxalic acid in wood biodegradation by *Gloeophyllum trabeum*. *Journal of The Chilean Chemical Society*, 55, N° 4.
- Reddad, Z., C. Gerente, Y. Andres, M.C. Ralet, J. F. Thibault and P. L. Cloirec. (2002). Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*. 49: 23-31.
- Romero, C. Y. and M. Vargas (2005). Extraccion de la ceite de la semilla del neem (*Azadirachta indica*). *Ciencia*. 13:464-474.
- Shah, V. and F. Nerud (2002). Lignin degrading system of white-rot fungi and its exploitation for dye decolorization. *Canadian Journal of Microbiology*. 48:857-870.
- Siddhuraju, P., PS. Mohan and K. Becker (2002). Studies on the antioxidant activity of Indian Laburnum (*Cassia fistula* L.): a preliminary assessment of crude extracts from stem bark, leaves, flowers and fruit pulp. *Food Chemistry* 2002; 79: 61-7.
- Stevanovic, T., P.N. Diouf1 and M.E. Garcia-Perez (2009). Bioactive Polyphenols from Healthy Diets and Forest Biomass. *Current Nutrition and Food Science*, 5, 264-295.
- Sugiyama, Y. and A. Hirota (2009). New potent dpph radical scavengers from amarine-derived actinomycete strain USF-TC31. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 73, 2731-2734.
- Sultana, B, F. Anwar and R. Przybylski (2007). Antioxidant activity of phenolic components present in barks of *Azadirachta indica*, *Terminalia arjuna*, *Acacia nilotica*, and *Eugenia jambolana* Lam. trees. *Food Chemistry*; 104: 1106-14.
- Sun, RC., XF. Sun and SH. Zhang (2001). Quantitative determination of hydroxycinnamic acids in wheat, rice, rye, and barley straws, maize stems, oil palm frond fiber, and fast-growing poplar wood. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 49: 5122-9.
- Takahashi, C.M., D.F. Takahashi, M.L.C. Carvalhal and F. Alterthum (1999). Effects of acetate on the growth and fermentation performance of *Escherichia coli* ko11, *Applied Biochemistry. Microbiology*. 81,193-203.
- Toiu, A., L. Vlase, I. Oniga, D, Benedec and M. Tămaş (2011). HPLC analysis of salicylic derivatives from natural products. *Farmacía*, 59, 1. 106-112.
- Van Hees, P.A.W., U.S. Lundstroëm and R. Giesler (2000). Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma*, 94, 173-200.
- Xu, X. (2008). Direct Conversion of Carboxylate Salts to Carboxylic Acids Via Reactive Extraction, M.S.C. Thesis, Texas A and M University.

Zeneli, G., P. Krokene, E. Christiansen, T. Krekling and J. Gershenzon (2006). Methyl jasmonate treatment of mature Norway spruce (*Picea abies*) trees increases the accumulation of terpenoid resin components and protects against infection by *Ceratocystis polonica*, a bark beetle-associated fungus. *Tree Physiology*.26: 977–988.