

УДК 547.9:582.284.5

## БИОАКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭФИРНОГО ЭКСТРАКТА ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ОБЛЕПИХИ *HIPPOPHAE RHAMNOIDES L.*

© Т.П. Кукина<sup>1\*</sup>, Д.Н. Щербаков<sup>2,3,4</sup>, К.В. Генши<sup>2</sup>, Н.В. Пантелева<sup>3</sup>, Е.А. Тулышева<sup>2</sup>,  
О.И. Сальникова<sup>1</sup>, А.Е. Гражданников<sup>1,5</sup>, П.В. Колосов<sup>2</sup>, Г.Ю. Галицын<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н. Ворожцова, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия), e-mail kukina@nioch.nsc.ru;

<sup>2</sup> Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия)

<sup>3</sup> ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», р.п. Кольцово, Новосибирская область, 630559 (Россия)

<sup>4</sup> ООО ИПК «Зетген», р.п. Кольцово, Новосибирская область, 630559 (Россия)

<sup>5</sup> Сибирский государственный университет геосистем и технологий, ул. Плеханова, 10, Новосибирск, 630108 (Россия)

<sup>6</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 10, Новосибирск, 630090 (Россия)

Изучен состав липофильных компонентов облиственных побегов облепихи, крупнотоннажного отхода при производстве облепихового масла и при омолаживающих рубках культурных насаждений облепихи. В качестве экстрагента сырья использован метил-трет-бутиловый эфир, обладающий всеми достоинствами диэтилового эфира, но лишенный его недостатков. Он не образует перекисей и не создает повышенной загазованности за счет более высокой температуры кипения. Методами хроматомасс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии исследован химический состав МТБЭ экстракта облиственных побегов облепихи. Идентифицированы 74 нейтральных и 38 кислых компонентов, в том числе полипренолы, долихолы, тритерпеновые спирты и кислоты, стерины. МТБЭ в качестве экстрагента повышает выход биоактивных тритерпеновых кислот и диолов, включая уваол, эритродиол и бетулин по сравнению с гексаном. Эти соединения могут повышать некоторые полезные свойства полученного экстракта.

*Ключевые слова:* облепиха, *Hippophae rhamnoides L.*, экстрактивные вещества.

### Введение

Облепиха *Hippophae rhamnoides L.* является источником большого числа биологически активных веществ. Однако на протяжении десятилетий основным крупнотоннажным продуктом облепихи было облепиховое масло [1]. В последние годы наблюдается рост интереса к интенсификации переработки облепихи, увеличению спектра продуктов, получаемых на основе комплекса веществ, накапливающихся в различных тканях этого растения в период вегетации. Теоретическим базисом для глубокой переработки облепихи являются многолетние исследования, позволяющие утверждать, что не только облепиховое масло может быть источником ряда ценных биологически активных соединений.

Кукина Татьяна Петровна – старший научный сотрудник, доцент, e-mail: kukina@nioch.nsc.ru

Щербаков Дмитрий Николаевич – кандидат биологических наук, доцент кафедры органической химии, e-mail: scherbakov\_dn@vector.nsc.ru

Генши Константин Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, e-mail: gensh632@gmail.com

Окончание на С. 158.

Ранее было показано, что в листьях облепихи содержится множество биологически активных веществ, включая полипренолы и долихолы, которые выполняют важные функции в жизнедеятельности животных организмов [2]. Тритерпеновые кислоты, в частности, урсоловая, олеоноловая, коросоловая, маслиновая [3], востребованы в каче-

\* Автор, с которым следует вести переписку.

стве терапевтических средств, биодобавок и синтонов для получения биоактивных соединений с более высокой биодоступностью и эффективностью [4–6]. Диметилстерины, метилстерины и стерины, обладающие способностью подавлять абсорбцию холестерина [7–9], проявляют также иммуномодулирующую, антиоксидантную, антилипидемическую, жаропонижающую, противовоспалительную, антимикробную, антифунгальную, противопротозойную активность [9–15]. Такие соединения, как лупеол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -амирины,  $\beta$ -ситостерин демонстрируют хемопревентивный и противораковый эффекты, проявляют кардиопротекторную, противотуберкулезную и анти-ВИЧ активность [10–15]. Эссенциальные кислоты, каротиноиды, флавоноиды, такие как мирицитин, кверцетин, кемпферол демонстрируют витаминную активность [1]. Также в литературе имеются сведения о тритерпеновых компонентах коры и побегов и их биоактивности [16–19].

Таким образом, облиственные побеги облепихи являются потенциальными источниками биологически активных компонентов и поэтому целью работы являлось изучение химического состава МТБЭ-экстракта облиственных побегов облепихи.

### Экспериментальная часть

Измельчение сырья проводилось на электрической мельнице. Использован ротационный испаритель Büchi, Швейцария. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках Sorbfil и Армосорб в системе гексан – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), Проявление хроматограмм проводили опрыскиванием пластинок смесью ванилин – серная кислота – спирт в соотношении 1 : 10 : 90 с последующим подогревом пластинки. Очистка целевых соединений осуществлялась с помощью колоночной хроматографии на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (MerckGrade 7734) 70–230 mesh. В качестве элюента применен гексан с повышающимся от 1 до 50% содержанием диэтилового эфира. Хроматомасс-спектры записаны на приборе Hewlett Packard G1800 A, состоящем из газового хроматографа HP 5890 серии II и масс-селективного детектора HP 5971. Колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм с сорбентом HP-5MS (5% – дифенил, 95% – диметилсилоксан). Газ-носитель – гелий (1 мл/мин). Температура колонки: 2 мин. при 50 °С, далее повышение температуры со скоростью 4 °С/мин. до 300 °С, 30 мин при 300 °С. Температура испарителя 280 °С, источника ионов 170 °С. В качестве аналитического прибора для ВЭЖХ использован жидкостный хроматограф Милихром-2 с УФ-детекцией при длине волны 210 нм; колонка 7.0×0.2 см, заполненная сорбентом ProntoSil 120-5-C18; элюент – смесь метанола с ацетоном (1 : 3 по объему).

В качестве экстрагента нами выбран малотоксичный растворитель метил-трет-бутиловый эфир, обеспечивающий более высокую степень извлечения липофильных компонентов растительного сырья, чем гексан, таких как сложные эфиры, включая жиры, углеводороды, свободные алифатические кислоты, полипренолы, долихолы, нейтральные тритерпеноиды и стерины в свободном и связанном виде. В последнее время МТБЭ широко используется как для фитохимических исследований, так и для пилотной переработки растительного сырья [20–22]. Использование МТБЭ перспективно, так как позволяет удлинить технологическую цепочку за счет использования более полярных растворителей с целью исчерпывающего извлечения биологически активных компонентов и комплексной утилизации крупнотоннажного сырья.

Экстракция проводилась в аппарате Сокслета в течение 7 ч. Выход экстракта составил 4.3%.

Для облегчения анализа МТБЭ-экстракт облепихи сначала разделяли на кислые и нейтральные компоненты (рис.) [23–25]. Свободные кислоты выделялись из суммарного экстракта щелочной экстракцией

*Пантелеева Нина Витальевна* – стажер-исследователь  
отдела биотехнологии, e-mail: nino4ka\_panteleeva@mail.ru

*Тулышева Екатерина Анатольевна* – магистрант,  
e-mail: erizidakarma@mail.ru

*Сальникова Ольга Иосифовна* – ведущий инженер,  
e-mail: olga@nioch.nsc.ru

*Гражданников Александр Евгеньевич* – ведущий инженер,  
старший преподаватель кафедры техносферной безопасности, e-mail: agrash@nioch.nsc.ru

*Колосов Петр Владимирович* – кандидат химических наук,  
доцент кафедры органической химии,  
e-mail: petro.kolosov@gmail.com

*Галицын Георгий Юрьевич* – кандидат сельскохозяйственных наук,  
старший научный сотрудник, e-mail: goga@bionet.nsc.ru

2%-ным водным раствором едкого натра. Нейтральная часть при этом являлась суммой алифатических углеводородов и алифатических и тритерпеновых спиртов в свободном виде и в виде сложных эфиров с алифатическими кислотами. Также была необходима дополнительная стадия фракционирования – омыление: с помощью щелочного гидролиза были получены фракции суммарных кислот и неомыляемых веществ (рис.). Кислые компоненты анализировали в виде метиловых эфиров, как описано ранее [25]. Неомыляемый остаток

дополнительно фракционировали хроматографически на колонке с силикагелем и анализировали аналогично [23–25] без дериватизации. Для определения вклада этерифицированных спиртов навеску нейтральных компонентов фракционировали на хроматографической колонке с силикагелем без предварительного омыления. При этом выделены фракция углеводов (8.2%), 2 фракции сложных эфиров, составляющие 12.8 и 3.5% от взятой навески соответственно и фракция, содержащая свободные спирты с примесью хлорофилла (70.8%). Сложноэфирные фракции омыляли водно-спиртовым раствором щелочи, как описано выше для цельных экстрактов. Продукты омыления подкислили 10%-ной соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали свежеперегранным МТБЭ в делительной воронке (3×10 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывали дистиллированной водой и сушили над безводным сульфатом натрия. Профильтрованный от осушителя раствор вакуумировали на ротационном испарителе до полного удаления растворителя. Полученный продукт гидролиза метилировали диазометаном и анализировали без разделения на кислые и нейтральные компоненты.

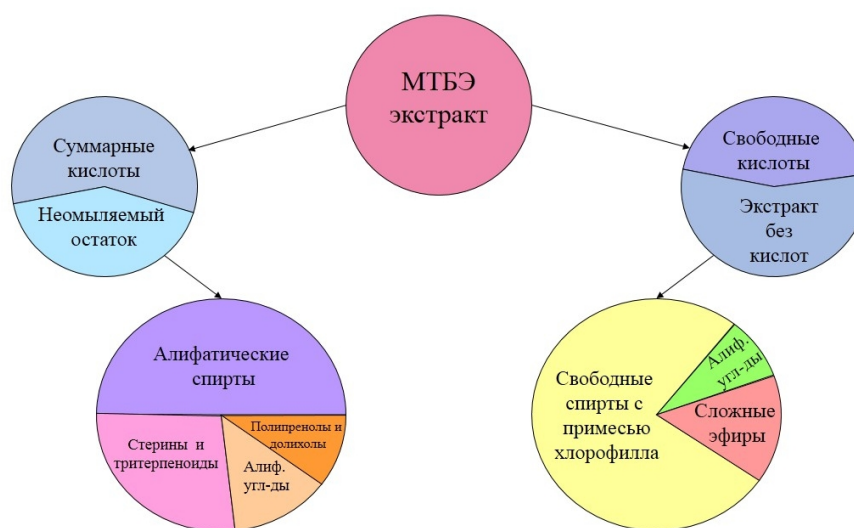


Схема анализа экстракта облиственных побегов облепихи

**Обсуждение результатов**

Неомыляемые вещества представляют собой сумму алифатических углеводов, алифатических и тритерпеновых спиртов, полиизопреноидов (полипренолов и долихолов включительно), а также стеринов и тритерпеноидов (табл. 1).

Таблицы 2–5 иллюстрируют качественный и количественный состав фракций алифатических углеводов, алифатических спиртов, полипренолов и долихоллов, стеринов и нейтральных тритерпеноидов из облиственных побегов облепихи, собранных в 2012–2014 гг. Таблицы составлены по данным ХМС- и ВЭЖХ-анализа с учетом веса фракций, полученных в ходе хроматографического разделения.

Из таблицы 2 следует, что во фракции алифатических углеводов преобладают парафины с нечетным числом атомов. Содержание четных углеводов значительно ниже. Основные компоненты этой фракции нонакозан, гентриаконтан и гептакозан составляют в сумме более 75% этой группы соединений.

Основные компоненты фракции алифатических спиртов – фитол, октадеканол, докозанол и тетракозанол составляют около 80% этой группы соединений.

Таблица 1. Соотношение групп соединений в неомыляемом остатке (НО)

Группа соединений	% в НО	% в экстракте	% в сырье
Алифатические углеводороды	12.0	4.9	1.1
Алифатические спирты	49.1	19.9	4.6
Полипренолы и долихолы	6.5	3.6	0.8
Стерины и тритерпеноиды	30.2	12.2	2.8

Таблица 2. Распределение компонентов во фракции алифатических углеводородов (% от массы фракции)

Компонент	%	Компонент	%
Нонадекан	0.25	Сквален	1.27
Эйкозан	0.58	Нонакозан	48.62
Генэйкозан	0.90	Триаконтан	5.50
Докозан	1.02	Гентриаконтан	22.95
Трикозан	1.39	Дотриаконтан	1.18
Тетракозан	1.13	Тритриаконтан	1.03
Пентакозан	2.31	Тетратриаконтан	0.32
Гексакозан	1.82	Пентатриаконтан	0.32
Гептакозан	6.06	Гексатриаконтан	0.21
Октакозан	4.03	Гептатриаконтан	0.10

Таблица 3. Распределение компонентов во фракции алифатических спиртов (% от массы фракции)

Компонент	%	Компонент	%
Гексадеканол	0.1	Докозанол	15.3
Гептадеканол	Сл.	Трикозанол	0.8
Фитол	20.2	Тетракозанол	30.8
Октадеканол	13.2	Пентакозанол	0.9
Эйкозанол	8.5	Гексакозанол	7.1
Генэйкозанол	3.0	Октакозанол	0.2

Таблица 4. Распределение компонентов в полиизопренодной фракции (% от массы фракции)

Компонент	%	Компонент	%
ПП-8*	1.7	ПП-15	3.1
ПП-9	3.2	Д-15	0.8
ПП-10	17.1	ПП-16	5.2
ПП-11	38.4	Д-16	1.2
ПП-12	10.2	ПП-17	6.7
ПП-13	4.2	Д-17	1.4
Д-13**	0.7	ПП-18	3.2
ПП-14	0.9	Д-18	0.6
Д-14	0.2	ПП-19	1.1

Примечание. \* – полипренол, содержащий 8 изопреновых единиц; \*\* – долихол, содержащий 13 изопреновых единиц

Таблица 4 показывает, что основные компоненты фракции – полипренолы длиной 10–12 изопреновых единиц, как показано ранее для листьев облепихи [2]. Компоненты с более длинной цепью, в том числе долихолы, находятся в листьях в виде сложных эфиров [17, 18], поэтому гексановый экстракт обогащен ими в отличие от МТБЭ-экстракта [25]. Высокий процент долихолов в полиизопреноидной фракции увеличивают перспективность липофильного концентрата облиственных побегов облепихи в качестве биоактивной субстанции.

Основной компонент терпеновой фракции –  $\beta$ -ситостерин (табл. 5), а также трудноразделимая смесь  $\alpha$ -амирина, лупеола и циклоартенола, кроме того были обнаружены фукостерин и компоненты, ранее найденные в листьях облепихи [17, 18].

При этом содержание биологически активных эритродиола и уваола значительно выше, чем в экстракте, полученном гексаном [25], т.к. растворимость диолов в МТБЭ существенна. Помимо эритродиола и уваола, обнаружено небольшое количество бетулина, не обнаруженного в гексановом экстракте и в экстрактах листьев. В качестве минорных (с содержанием менее 0.1%) компонентов идентифицированы стигмаста-7,25-диенол, стигмаста-3,5-диен, нонакозанон, бутиролспермол, циклоэвкваленол, стигмаста-7,24(28)-диенол, ситостенон. МТБЭ-экстракт имеет более высокое содержание токоферолов, чем гексановый.

Из таблицы 6 следует, что часть алифатических и тритерпеновых спиртов находится в экстракте в этерифицированном виде. При этом содержание  $\beta$ -ситостерина и диметилстеаринов в цельном неомыляемом остатке приблизительно равно, а во фракциях сложных эфиров диметилстеарины преобладают примерно в 1.5 раза.

Во всех фракциях преобладают пальмитиновая, линолевая, линоленовая, бегеновая кислоты (табл. 7), характерные для листьев облепихи. Гидрокси- и двухосновные кислоты более характерны для фракции свободных кислот. Во фракциях свободных и суммарных кислот обнаружены олеаноловая и урсоловая кислоты. Идентифицирована бетулиновая кислота, не обнаруженная ранее в листьях облепихи, но найденная, как и бетулин, в коре ветвей [19]. Во фракции кислот, выделенных из сложных эфиров, присутствуют только алифатические кислоты.

Таблица 5. Распределение компонентов во фракции тритерпеноидов и стеринов (% от массы фракции)

Компонент	%	Компонент	%
Стигмастанол	1.2	Олеаноловый альдегид	0.1
β-Ситостерин	39.2	Урсоловый альдегид	0.1
Фукостерин	1.7	Уваол	8.6
β-Амирин	7.7	Эритродиол	4.6
α-Амирин+лупеол+циклоартенол	32.6	28-нор-олеан-12,18(17)-диен-3-ол	0.1
24-метилен-циклоартанол	0.6	28-нор-урс-12,18(17)-диен-3β-ол	0.1
Цитростадиенол	1.6	Обтузифолиол	1.0
Кампестерин	0.1	Бетулин	0.5

Таблица 6. Компоненты сложнэфирных фракций МТБЭ-экстракта древесной зелени облепихи

Компонент/Фракция	СЭ-1*	СЭ-2	Компонент/Фракция	СЭ-1	СЭ-2
Октадеканол	3.5	1.9	Гептакозанол	0.4	–
Фитол	12.3	5.3	2-Нонакозанон	0.4	–
Эйкозанол	8.8	6.9	α-Токоферол	0.6	11.0
Докозанол	14.8	10.0	Обтузифолиол	0.4	–
Трикозанол	0.4	–**	β-Ситостерин	11.3	8.5
Тетракозанол	18.1	10.8	Стигмастанол	1.1	1.2
Пентакозанол	0.6	–	Фукостерин	0.7	–
Сквален	0.6	–	β-Амирин	3.3	1.9
Гексакозанол	4.0	–	α-Амирин+лупеол+циклоартенол	18.1	11.2
γ-Токоферол	0.3	–	Урсоловый альдегид	0.3	–
δ-Токоферол	–	1.9	Полипренолы	–	29.5

Примечание. \* – сложные эфиры; \*\* – не обнаружено.

Таблица 7. Распределение компонентов во фракциях кислот (% от массы фракции)

Кислота / Образец	Суммарные кислоты	Свободные кислоты	Связанные кислоты	Кислоты сложнэфирной фракции	
				1	2
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Бензойная		–		1.60	
Лауриновая C <sub>12</sub>	0.32	Сл.			
Миристиновая C <sub>14</sub>	2.92	0.87	3.28	2.64	4.78
Пентадекановая C <sub>15</sub>	0.72	0.74	0.68	0.83	0.83
Пентадеценовая C <sub>15:1</sub>	0.37	–			
Пальмитиновая C <sub>16</sub>	12.38	16.52	17.55	15.53	21.86
Гексадекандиовая C <sub>16</sub>	0.13	0.80			
Пальмитолеиновая C <sub>16:1</sub>	0.97	0.81		0.70	7.13
Пальмитолинолевая C <sub>16:2</sub>	Сл.	0.16			
Пальмитолиноленовая C <sub>16:3</sub>	0.54	0.68		0.31	0.51
2-гидрокси-гексадекановая		0.26			
Маргариновая C <sub>17</sub>	0.41	0.55	0.30	0.31	0.45
Гептадекантриеновая	0.32	0.68			
Стеариновая C <sub>18</sub>	2.06	2.50	2.54	2.48	3.40
Олеиновая C <sub>18:1</sub>	1.18	2.16	3.99	3.65	5.29
Вакценовая		3.25	4.63	1.28	4.65
Линолевая C <sub>18:2</sub>	9.11	12.53	10.20	8.45	13.94
Линоленовая C <sub>18:3</sub>	17.60	25.20	10.51	10.92	11.31
9,12,15-Октадекантриеновая	1.42	0.35	2.02		
Арахидиновая C <sub>20</sub>	4.88	2.20	7.54	10.50	5.80
Эйкозандиовая	0.18	0.21			
Генэйкозандиовая C <sub>21</sub>	0.76	0.29	1.04	1.48	0.88
Бегеновая C <sub>22</sub>	14.25	3.25	23.05	30.44	14.26
Докозандиовая	0.73	0.23			
2-гидрокси-докозандиовая	0.22	0.12			
Трикозандиовая C <sub>23</sub>	1.18	0.38	1.14	1.43	1.04
Тетракозандиовая C <sub>24</sub>	3.11	0.79	3.95	5.17	2.88
Пентакозандиовая C <sub>25</sub>	0.51	–		0.12	
Гексакозандиовая C <sub>26</sub>	0.31	0.39	0.25	0.75	0.12

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5	6
Окгакозановая C <sub>28</sub>	0.46	0.52	0.25	0.18	0.14
Нонакозановая C <sub>29</sub>	0.18	–			
Триаконтановая C <sub>30</sub>	1.58	0.42	0.89	0.45	0.45
Дотриаконтановая C <sub>32</sub>	0.15	–			
Олеаноловая	4.63	7.5			
Урсоловая	8.50	7.96			
Бетулиновая	0.43	0.52			
Ацетилолеаноловая	0.34	0.48			
Ацетилурсоловая	0.43	0.59			

### Выводы

1. Методами хроматомасс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии исследован химический состав МТБЭ-экстракта облиственных побегов облепихи.

2. Идентифицированы 74 нейтральных и 38 кислых компонентов, в том числе полипренолы, долихолы, тритерпеновые спирты и кислоты, стерины.

3. Основной компонент стериновой фракции – β-ситостерин. Его содержание – 4.9% от массы экстракта, что значительно выше, чем в эфирных экстрактах листьев и жоме плодов облепихи, но ниже, чем в гексановом экстракте. В экстракте обнаружен преимущественно в свободном виде (соотношение свободный : связанный 13 : 1).

4. Содержание высокоактивных тритерпеновых кислот (до 5.3% массы экстракта), тритерпеновых спиртов (до 7.5%) и полиизопреноидных спиртов полипренолов и долихоллов (до 3.6%) позволяет считать облиственные побеги облепихи перспективным растительным сырьем.

5. Предложенная схема экстракции позволяет удлинить технологическую цепочку за счет использования более полярных растворителей с целью исчерпывающего извлечения биологически активных компонентов.

### Список литературы

1. Кошелев Ю.А., Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск, 2004. 320 с.
2. Кукина Т.П., Деменкова Л.И., Ралдугин В.А., Максимов Б.И., Чижов О.С., Веселовский В.В., Моисеенков А.М. Полипренолы и долихолы листьев облепихи // Сибирский химический журнал. 1991. №6. С. 89–93.
3. Кукина Т.П., Ралдугин В.А. Маслиновая и 2α-гидроксурсоловая кислоты из листьев облепихи // Сибирский химический журнал. 1992. №2. С. 92–93.
4. Liu J. Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid // Journal of ethnopharmacology. 1995. Vol. 49. Pp. 57–68.
5. Hussain H., Green I.R., Ali I., Khan I.A., Ali Z., Al-Sadi A.V., Ahmed I. Ursolic acid derivatives for pharmaceutical use: a patent review (2012–2016) // Expert Opin. Ther. Pat. 2017. Vol. 27. N9. Pp. 1061–1072.
6. Растительные ресурсы России: Дикорастущие цветковые растения, их компонентный состав и биологическая активность. М.; СПб.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. Т. 3. 601 с.
7. Pollak O.J. Effect of plant sterols on serum lipids and atherosclerosis // Pharmacology and Therapeutics. 1985. Vol. 31. N5. Pp. 177–208. DOI: 10.1016/0163-7258(85)90022-1.
8. Pollak O.J. Reduction of blood cholesterol in man // Circulation. 1953. Vol. 7. Pp. 702–706.
9. Ahrens E.H., Hirsch J., Insull W., Blomstrand R., Tsaltas T.T., Peterson M.L. The influence of dietary fats on serum-lipide levels in man // Lancet. 1957. Vol. 272. Pp. 943–953.
10. Mavar-Manga H., Haddad M., Pieters L., Baccelli C., Penge A., Quetin-Leclercq J. Anti-inflammatory compounds from leaves and root bark of *Alchornea cordifolia* (Schumach.&Thonn.) Mull. Agr. // Journal of Ethnopharmacology. 2008. Vol. 115. Pp. 25–29.
11. Patent 05186326 (JP). Skin aging preventing cosmetics containing lupeol and or its organic acid esters / M. Nishida, H. Naeshiro, T. Asai, O. Hashimoto / 1994.
12. Bin Sayeed M.S., Karim S.M.R., Sharmin T., Morshed M.M. Critical Analysis on Characterization, Systemic Effect, and Therapeutic Potential of Beta-Sitosterol: A Plant-Derived Orphan Phytosterol // Medicines. 2016. Vol. 3. Pp. 29–54. DOI: 10.3390/medicines3040029.
13. Vazquez L.H., Palazon J., Navarro A., Ocaca J. The Pentacyclic Triterpenes α, β-amyrins: A Review of Sources and Biological Activities // Phytochemicals – A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health. InTech, 2012. Pp. 488–501.
14. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. Biological Activities of Lupeol // International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences. 2009. Pp. 46–66.
15. Wal A., Srivastava R.S., Wal P., Rai A., Sharma S. Lupeol as a magical drug // Pharmaceutical and biological evaluations. 2015. Vol. 2. N5. Pp. 142–151.

16. Азарова О.В. Кора и побеги облепихи крушиновидной новый сырьевой источник биологически активных веществ: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Барнаул, 1998. 19 с.
17. Salenko V.L., Kukina T.P., Karamyshev V.N., Sidel'nikov V.N., Pentegova V.A. Chemical study of Hippophae rhamnoides. Main components of the neutral fraction of saponification products of extracts from sea buckthorn leaves // Chemistry of Natural Compounds. 1985. Vol. 21. Pp. 481–485.
18. Кукина Т.П. Биологически активные изопреноиды листьев облепихи: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1992. 113 с.
19. Yang Z.G., Li H.R., Wang L.R., Li Y.H., Lu S.G., Wen X.F., Wang J., Daikonya A., Kitanaka S. Triterpenoids from *Hippophae rhamnoides* L. and Their Nitric Oxide Production-Inhibitory and DPPH Radical-Scavenging Activities // Chem. Pharm. Bull. 2007. Vol. 55. N1. Pp. 15–18.
20. Khokhrina E.A., Shpatov A.V., Popov S.A., Sal'nikova O.I., Shmidt E.N., Um B.H. Non-Volatile Compounds of Needles, Trimmed Saplings, and Outer Bark of *Pinus densiflora* // Chemistry of Natural Compounds. 2013. Vol. 49. N3. Pp. 561–565.
21. Патент № 2460741 (РФ). Способ переработки берёзовой коры с получением бетулина и субериновых кислот / С.А. Попов, Л.П. Козлова, Л.М. Корнаухова, А.В. Шпатов, Э.Э. Шульц, Г.А. Толстиков / 2012.
22. Патент № 2464035 (РФ). Способ получения борнеола из отходов экстрактивных веществ древесной зелени пихты / Т.П. Кукина, Е.В. Малыхин, С.А. Попов, А.М. Чибиряев / 2012.
23. Кукина Т.П., Баяндина И.И., Покровский Л.М. Неполарные компоненты экстрактов зверобоя продырявленного // Химия растительного сырья. 2007. №3. С. 39–45.
24. Kukina T.P., Frolova T.S., Salnikova O.I. Neutral Constituents of *Chamaenerion angustifolium* Leaves // Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50. N2. Pp. 233–236.
25. Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Tulysheva E.A., Salnikova O.I., Grazhdannikov A.E., Kolosova E.A. Bioactive Components of Sea Buckthorn *Hippophae rhamnoides* L. Foliage // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2017. Vol. 43. N7. Pp. 747–751.

Поступила в редакцию 29 августа 2018 г.

После переработки 12 октября 2018 г.

Принята к публикации 19 октября 2018 г.

**Для цитирования:** Кукина Т.П., Щербаков Д.Н., Генш К.В., Пантелеева Н.В., Тулышева Е.А., Сальникова О.И., Гражданников А.Е., Колосов П.В., Галицын Г.Ю. Биоактивные компоненты эфирного экстракта древесной зелени облепихи *Hippophae rhamnoides* L. // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 157–164. DOI: 10.14258/jcrpm.2019014340.

Kukina T.P.<sup>1\*</sup>, Shcherbakov D.N.<sup>2,3,4</sup>, Gensh K.V.<sup>2</sup>, Panteleyeva N.V.<sup>2</sup>, Tulysheva Ye.A.<sup>2</sup>, Sal'nikova O.I.<sup>1</sup>, Grazhdannikov A.Ye.<sup>1,5</sup>, Kolosov P.V.<sup>2</sup>, Galitsyn G.Yu.<sup>6</sup> BIOACTIVE COMPONENTS OF ETHEREAL EXTRACT OF WOOD GREENING SEA BUCKTHORN *HIPPOPHAE RHAMNOIDES* L.

<sup>1</sup> Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences N.N. Vorozhtsova, pr. Acad. Lavrentieva, 9, Novosibirsk, 630090 (Russia), e-mail kukina@nioch.nsc.ru;

<sup>2</sup> Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia)

<sup>3</sup> FBUN SSC VB "Vector", Koltsovo, Novosibirsk region, 630559 (Russia)

<sup>4</sup> OOO IPK Zetgen, Koltsovo, Novosibirsk region, 630559 (Russia)

<sup>5</sup> Siberian State University of Geosystems and Technologies, ul. Plakhotnogo, 10, Novosibirsk, 630108 (Russia)

<sup>6</sup> Institute of Cytology and Genetics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Acad. Lavrentieva, 10, Novosibirsk, 630090 (Russia)

The composition of lipophilic components of sea buckthorn leafy shoots, a large tonnage waste in the production of sea buckthorn oil and during renewing the cultural plantings of sea buckthorn, was studied. Tert-butyl methyl ether (TBME) was used as an extraction solvent for raw materials having all the advantages of diethyl ether, but devoid of its disadvantages. It does not form peroxides and does not create increased gas content due to the higher boiling point. The chemical composition of the TBME extract of sea buckthorn leafy shoots was studied by gas chromatography–mass-spectrometry and high-performance liquid chromatography. Seventy-four neutral and thirty-eight acidic components, including polyphenols, dolichols, triterpene alcohols and acids, sterols, were identified. TBME as an extractant provides more high yields of bioactive triterpenic acids and diols including uvaol, eritrodiol and betulin in comparison with n-hexane. These compounds can increase some useful properties of obtained extract.

**Keywords:** sea buckthorn, *Hippophae rhamnoides* L., extractive substances.

\* Corresponding author.

**References**

1. Koshelev Yu.A., Ageyeva L.D. *Oblepikha*. [Sea buckthorn]. Biysk, 2004, 320 p. (in Russ.).
2. Kukina T.P., Demenkova L.I., Raldugin V.A., Maksimov B.I., Chizhov O.S., Veselovskiy V.V., Moiseyenko A.M. *Sibirskiy khimicheskij zhurnal*, 1991, no. 6, pp. 89–93. (in Russ.).
3. Kukina T.P., Raldugin V.A. *Sibirskiy khimicheskij zhurnal*, 1992, no. 2, pp. 92–93. (in Russ.).
4. Liu J. *Journal of ethnopharmacology*, 1995, vol. 49, pp. 57–68.
5. Hussain H., Green I.R., Ali I., Khan I.A., Ali Z., Al-Sadi A.V., Ahmed I. *Expert Opin. Ther. Pat.*, 2017, vol. 27, no. 9, pp. 1061–1072.
6. *Rastitel'nyye resursy Rossii: Dikorastushchiye tsvetkovyye rasteniya, ikh komponentnyy sostav i biologicheskaya aktivnost'*. [Plant resources of Russia: Wild flowering plants, their component composition and biological activity]. Moscow, St. Petersburg, 2010, vol. 3, 601 p. (in Russ.).
7. Pollak O.J. *Pharmacology and Therapeutics*, 1985, vol. 31, no. 5, pp. 177–208, DOI: 10.1016/0163-7258(85)90022-1.
8. Pollak O.J. *Circulation*, 1953, vol. 7, pp. 702–706.
9. Ahrens E.H., Hirsch J., Insull W., Blomstrand R., Tsaltas T.T., Peterson M.L. *Lancet.*, 1957, vol. 272, pp. 943–953.
10. Mavar-Manga H., Haddad M., Pieters L., Baccelli C., Penge A., Quetin-Leclercq J. *Journal of Ethnopharmacology*, 2008, vol. 115, pp. 25–29.
11. Patent 05186326 (JP). 1994.
12. Bin Sayeed M.S., Karim S.M.R., Sharmin T., Morshed M.M. *Medicines*, 2016, vol. 3, pp. 29–54, DOI: 10.3390/medicines3040029.
13. Vazquez L.H., Palazon J., Navarro A., Ocaca J. *Phytochemicals – A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health*. InTech, 2012, pp. 488–501.
14. Gallo M.B.C., Sarachine M.J. *International Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 2009, pp. 46–66.
15. Wal A., Srivastava R.S., Wal P., Rai A., Sharma S. *Pharmaceutical and biological evaluations*, 2015, vol. 2, no. 5, pp. 142–151.
16. Azarova O.V. *Kora i pobegi oblepikhi krushinovidnoy novyy syr'yevoy istochnik biologicheskii aktivnykh veshchestv: avtoref. dis. ... kand. biol. nauk*. [The bark and shoots of sea buckthorn rushinovidnoy new raw material source of biologically active substances: author. dis. ... Cand. biol. sciences]. Barnaul, 1998, 19 p. (in Russ.).
17. Salenko V.L., Kukina T.P., Karamyshev V.N., Sidel'nikov V.N., Pentegova V.A. *Chemistry of Natural Compounds*, 1985, vol. 21, pp. 481–485.
18. Kukina T.P. *Biologicheskii aktivnyye izoprenoidy list'yev oblepikhi: Dis. ... kand. khim. nauk*. [Biologically active isoprenoids of sea buckthorn leaves: Dis. ... Cand. chemical sciences]. Novosibirsk, 1992, 113 p. (in Russ.).
19. Yang Z.G., Li H.R., Wang L.R., Li Y.H., Lu S.G., Wen X.F., Wang J., Daikonya A., Kitanaka S. *Chem. Pharm. Bull.*, 2007, vol. 55, no. 1, pp. 15–18.
20. Khokhrina E.A., Shpatov A.V., Popov S.A., Sal'nikova O.I., Shmidt E.N., Um B.H. *Chemistry of Natural Compounds*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 561–565.
21. Patent 2460741 (RU). 2012. (in Russ.).
22. Patent 2464035 (RU). 2012. (in Russ.).
23. Kukina T.P., Bayandina I.I., Pokrovskiy L.M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2007, no. 3, pp. 39–45. (in Russ.).
24. Kukina T.P., Frolova T.S., Salnikova O.I. *Chemistry of Natural Compounds*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 233–236.
25. Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Tulysheva E.A., Salnikova O.I., Grazhdannikov A.E., Kolosova E.A. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 747–751.

Received August 29, 2018

Revised October 12, 2018

Accepted October 19, 2018

**For citing:** Kukina T.P., Shcherbakov D.N., Gensh K.V., Panteleyeva N.V., Tulysheva Ye.A., Sal'nikova O.I., Grazhdannikov A.Ye., Kolosov P.V., Galitsyn G.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 157–164. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019014340.