

УДК 661.12

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ БЕЛОГО И ЖЕЛТОГО МОРЕЙ

© *К.Г. Боголицын^{1,2*}, А.Э. Паршина¹, А.С. Дружинина², Е.В. Шульгина¹*

¹ *Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru*

² *Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УРО РАН, наб. Северной Двины, 23, Архангельск, 163000 (Россия)*

Бурые водоросли являются ценным источником разнообразных биологически активных соединений. На их накопление оказывает влияние множество факторов окружающей среды, в которой произрастают макрофиты. Целью настоящего исследования является проведение сравнительных исследований общего химического состава бурых водорослей Белого и Желтого морей для обоснования возможности их использования как сырья для получения новых фарм-субстанций. Используя предлагаемую схему, которая подразумевает проведение последовательных сверхкритической флюидной, кислотной, щелочной и водной экстракции, удалось выделить различные компоненты бурых водорослей, в том числе белково-полисахаридный комплекс, который в случае видов *Laminaria digitata* и *Laminaria saccharina* более чем на 80% состоит из целлюлозы и белка. Полученные методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием данные подтверждают качественный состав комплексов, а также указывают на его чистоту. Выявлены отличия в химическом элементном и компонентном составе, на которые оказывают влияние условия произрастания макрофитов. Полученные химические соединения из биомассы бурых водорослей, в особенности комплекс белок-полисахариды, имеют высокий потенциал для получения на их основе новых фармакологических препаратов для целей здоровьесбережения. Основываясь на ранее полученных данных, можно предположить наличие у данного комплекса двойной активности – энтеро-сорбционной и иммуномодулирующей.

Ключевые слова: бурые водоросли, Арктика, химический состав, экстракция, белок, целлюлоза.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 0793-2020-0005.

Введение

В современном мире все более остро встает вопрос поиска новых материалов для получения физиологически важных химических соединений, которые могут быть использованы в качестве фармацевтических препаратов или добавок к продуктам питания, кормам. Учитывая то, что наземные растительные источники уже в достаточной мере исследованы, все больше внимания в последнее время уделяется морской флоре,

Боголицын Константин Григорьевич – доктор химических наук, профессор, директор Института экологических проблем Севера, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Паршина Анастасия Эдуардовна – аспирант, e-mail: a.parshina@narfu.ru

Дружинина Анна Сергеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru

Шульгина Елена Валерьевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией кафедры теоретической и прикладной химии, e-mail: e.shulgina@narfu.ru

которая обладает рядом преимуществ: быстрый рост, низкие требования к условиям произрастания, обширные запасы в мировом океане.

Водоросли активно используются в странах Азии (Китай, Индонезия, Япония, Корея, Филиппины, Малайзия) уже на протяжении столетий преимущественно в пищевых целях, а также как средства нетрадиционной медицины. Здесь распространены не только вылов дикорастущих видов, но и их культивирование. Наибольшими масштабами

* Автор, с которым следует вести переписку.

мировой переработки отличаются бурые водоросли, в основном за счет крупных объемов производства ламинарии в Китае [1].

Химический состав бурых макрофитов подвержен влиянию множества факторов, таких как соленость воды, температура, солнечная радиация, концентрация углекислого газа, доступность питательных компонентов [2]. Таким образом, макрофиты, произрастающие в различных условиях окружающей среды, должны обладать специфическим составом, тем самым определяя приоритеты использования тех или иных видов для целей получения разнообразных продуктов.

Бурые водоросли представляют собой сложный комплекс органических и неорганических веществ. Наибольшую ценность на данный момент представляют углеводные компоненты – полисахариды, среди которых можно выделить фукоидан, ламинаран, альгиновые кислоты. Они выполняют важные физиологические функции в клетках (запасные и структурные углеводы, осмолиты), составляют большую часть биомассы водоросли, и на их изучение направлено наибольшее количество работ.

Многие компоненты бурых водорослей проявляют высокую биологическую активность и поэтому являются ценным сырьем для производства различного рода биологически активных добавок, компонентов косметических и фармакологических препаратов. Так, они обладают антиоксидантной, антикоагулянтной, иммуномодулирующей, противоопухолевой активностью и др. [3–5].

Наименее исследованными компонентами водорослевой биомассы являются белки и целлюлоза. В литературе существует мало работ, посвященных исследованию белковой составляющей бурых водорослей. В чистом виде белок из них выделить крайне проблематично, так как углеводы образуют прочные межмолекулярные связи с белками, тем самым формируя жесткую матрицу клеточной стенки макрофитов. В совокупности с невысоким содержанием белка в биомассе бурых водорослей выделение становится трудно реализуемым.

Рассматривая белки как фармакологическую субстанцию, можно заключить, что наибольшая перспективность – у продуктов их деструкции – пептидов. Рядом исследователей установлено, что водорослевые пептиды обладают важными свойствами, такими как антиоксидантная активность, антипролиферативная, антигипертензивная, противомикробная и т.д. [6–8].

Концепция существования водорослевой целлюлозы была предложена еще в 19 веке. Тогда она рассматривалась как нерастворимая часть биомассы, которая остается после экстракции альгинатов. Несмотря на то, что существование целлюлозы в бурых водорослях было подтверждено в следующем веке, широкого применения она не нашла [9].

Ранее нами было установлено, что такие компоненты бурых водорослей, как целлюлоза и полифенолы также обладают рядом важных свойств, которые позволяют их использовать в качестве сорбентов, антиоксидантов, антибактериальных препаратов [10, 11]. Водорослевая клетчатка, основным компонентом которой является целлюлоза, хорошо сорбирует ионы тяжелых металлов и бактерии [10].

Учитывая возникающие сложности при выделении чистых субстанций белка и целлюлозы из бурых водорослей, можно сделать вывод, что рационально будет не выделять их в чистом виде, а путем последовательной экстракции получить комплекс белка с целлюлозой. Таким образом, можно предположить, что продукт будет обладать свойствами энтеросорбента, за счет присутствия целлюлозной матрицы и иммуномодулятора за счет белковой компоненты, которая далее может быть гидролизована до пептидов [12–14].

Цель данного исследования – проведение сравнительных исследований общего химического состава бурых водорослей Белого моря и образцов Желтого моря.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Материалами для исследования послужили образцы арктических бурых водорослей четырех видов: *Laminaria digitata*, *Laminaria saccharina*, *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum*, отобранные в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» в прибрежной зоне Соловецких островов в Белом море летом 2015 года. Образцы водорослей *Ecklonia cava* и *Undaria pinnatifida* были отобраны осенью 2019 года в Желтом море (о. Джеджу, Республика Корея).

Образцы водорослей были высушены до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 30 ± 1 °С, затем измельчены и расфракционированы. Для эксперимента использовали фракцию 0.25–0.50 мм. Измельченный материал хранили в герметичной стеклянной таре в темном помещении.

Экстракция биомассы бурых водорослей. Для получения полного спектра химических компонентов бурых макрофитов была проведена последовательная экстракция согласно схеме, представленной на рисунке 1.

Первый этап – извлечение липидно-пигментного комплекса из массы водоросли путем сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) на установке ASFE, Waters, США. Экстракцию проводили при давлении 300 атм, 80 °С углекислым газом с этанолом в качестве соразтворителя, скорость подачи 6 мл/мин (CO₂), 0,6 мл/мин (этанол), время экстракции – 1 ч. Далее обезжиренную водорослевую массу подвергали последовательно кислотной, щелочной и водной экстракции при термостатировании и постоянном перемешивании. В ходе трехкратной кислотной экстракции HCl при 60 °С извлечена совокупность водорастворимых компонентов. После кислотной экстракции биомасса была промыта дистиллированной водой до нейтральной реакции, и подвергнута экстракции 1.5%-ным раствором карбоната натрия для извлечения альгинатов. Последний этап – экстракция водой при температуре 60 °С в 6 стадий для получения белково-полисахаридного комплекса (БПК). Полученные экстракты (кислотный, щелочной, водный) были проанализированы на содержание основных химических компонентов бурых водорослей.

Определение содержания минеральных веществ. Зольность исходных образцов бурых водорослей, а также образцов белково-целлюлозного комплекса была определена по массе остатка после сжигания биомассы при температуре 550 °С в муфельной печи [15].

Определение содержания маннита. Содержание маннита в биомассе и экстрактах проводили согласно методу [16]. Суть метода заключается в образовании окрашенных комплексов маннита с ионами меди и последующим спектрофотометрическим определением его количеств по оптической плотности получаемых растворов.

Определение содержания легкогидролизуемых полисахаридов. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП) в биомассе и экстрактах проводили титриметрически после полного гидролиза раствором 6 М соляной кислоты при 110 °С. В полученных гидролизатах определяли содержание редуцирующих веществ методом Макэна и Шоорля [17].

Определение содержания белка. Количество белка в исходной биомассе водорослей и БПК было установлено путем пересчета общего азота в белок с использованием коэффициентов, ранее рассчитанных для данных видов бурых водорослей [18].

Содержание общего азота определяли на элементном анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector, Италия). Параметры процесса: СНН-конфигурация, высокотемпературное сжигание пробы в присутствии кислорода с последующим газохроматографическим разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи высокочувствительного катарометрического детектора. Температура печи – 980 °С, детектора – 115 °С, время окисления – 6.6 сек, давление – 120 кПа. Относительная погрешность анализа составляет не более 5%.

Определение содержания полифенолов. Содержание полифенолов (ПФ) в экстрактах определяли согласно методу [19] с небольшими модификациями. 1 мл образца смешивали с 5 мл 10% раствора Folin-Ciocalteu. После 5 мин инкубации добавляли 4 мл 7.5% карбоната натрия. Смесь инкубировали в темноте 1 ч при комнатной температуре. Затем измеряли поглощение при 765 нм на УФ-спектрофотометре Spekol 1300. Содержание полифенолов определяли по калибровочной кривой, построенной по растворам флороглюцина.

Определение содержания альгиновых кислот. Массовую долю альгиновых кислот в биомассе определяли титрованием соляной кислотой избытка гидроксида натрия, оставшегося после взаимодействия с альгиновыми кислотами [20]. Для определения содержания альгиновых кислот в экстрактах использовали гравиметрический метод. Суть метода заключается в подкислении раствора до pH 2–3 раствором 10–18%-ной соляной кислоты, сопровождаемое осаждением геля альгинатов. Осадок промывали, высушивали и взвешивали [21].



Рис. 1. Схема экстракции бурых водорослей

Определение содержания целлюлозы. Количество целлюлозы определяли гравиметрически по методу Кюршнера-Хоффера после четырехкратного кипячения биомассы со смесью этилового спирта и концентрированной азотной кислоты (4 : 1). После обработки остаток отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали, сушили, взвешивали [17].

ИК-спектроскопия бурых водорослей и БПК. Запись спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре IR Prestige 21 («Shimadzu», Япония) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle с призмой ZnSe («Pike», США). ИК-спектры записаны при разрешении 4 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, число сканирований – 128.

Обсуждение результатов

При сопоставлении элементного состава бурых водорослей (табл. 1) наблюдается зависимость от места произрастания. Так, южные виды содержат большее количество углерода (36–37%) в сравнении с северными (29–34%), что согласуется с данными, полученными авторами работы [2] при сопоставлении состава водорослей вида *Saccharina latissima*, произрастающих во Франции, Великобритании и Норвегии. Также более высокое содержание углерода, согласно исследованию [22], может быть обусловлено сбором южных видов в осенний период, для которого характерны наибольшие количества данного элемента.

В содержании водорода и азота не выявлено значительных колебаний, которые указывали бы на регион произрастания, за исключением высокого содержания азота в водоросли *U.pinnatifida*, что характерно для более южных видов [2].

Содержание белка вычислили путем умножения общего содержания азота на коэффициент пересчета для бурых водорослей (3.60–5.33), скорректированный с учетом особенностей химического состава каждого вида.

При определении содержания белка по общему азоту в широкой практике используется коэффициент пересчета 6.25. Он был рассчитан для наземных растений с учетом того, что их белок содержит 16% азота [23]. Однако применение данного коэффициента для расчета в случае водорослей не позволяет получить корректные данные несмотря на то, что используется авторами до сих пор.

Рядом исследователей были рассчитаны и предложены коэффициенты пересчета общего азота в белок, специфичные для красных, бурых и зеленых водорослей [23], а также для отдельных видов [24]. Стоит отметить, что, вероятно, более точным методом является суммирование всех аминокислот, входящих в белок после исключения молекулярной массы воды [25].

В таблице 2 отражен общий химический состав бурых водорослей. Наибольшее содержание белка было найдено в четырех ламинариевых видах (7.60–19.50% масс). Полученные значения коррелируют с теми данными, которые имеются в литературе по содержанию белка в бурых макрофитах [24, 26].

Стоит также отметить, что на содержание белка серьезное влияние оказывает сезон сбора макрофитов. Так, рядом исследователей установлено, что наибольших значений количество белка достигает в зимний период и ранней весной с минимальным содержанием летом. Полученные в данном исследовании результаты подтверждают это, поскольку собранные в осенний период корейские макрофиты содержат большее количество белка в сравнении с арктическими видами, отобранными летом.

Содержание маннита стабильно больше в образцах ламинарий, чем в фукусовых, за исключением случая *U.pinnatifida*, где содержание маннита оказалось крайне низким.

Наибольшее количество фенольных соединений обнаружено в фукусовых видах (6.8–8.1%), тогда как ламинариевые содержат их в количестве, не превышающем 1% [22]. Однако исключением является южная водоросль *E.cava*, для которой содержание флоротаннинов находится на уровне фукусовых [27].

Таблица 1. Элементный состав бурых водорослей, % с.в.*

	С	Н	N
Фукусовые виды			
<i>Ascophyllum nodosum</i>	34.81±1.23	5.04±0.14	1.84±0.07
<i>Fucus vesiculosus</i>	29.04±1.07	3.95±0.11	1.41±0.06
Ламинариевые виды			
<i>Laminaria digitata</i>	33.98±1.21	5.35±0.15	1.45±0.05
<i>Laminaria saccharina</i>	32.27±1.10	5.51±0.17	1.65±0.06
<i>Ecklonia cava</i>	37.74±1.22	5.03±0.15	1.85±0.07
<i>Undaria pinnatifida</i>	36.62±1.20	5.58±0.21	3.75±0.15

* – содержание элемента, % от сухого вещества.

Таблица 2. Химический состав бурых водорослей, % с.в.

	Маннит	ЛГП	Белок	ПФ*	Альгиновые кислоты	Целлюлоза	Зола
Фукусовые виды							
<i>A.nodosum</i>	8.45±0.42	14.60±0.74	6.60±0.33	8.10±0.40	25.50±1.29	5.15±0.27	28.29±0.67
<i>F.vesiculosus</i>	9.30±0.48	20.80±1.05	6.60±0.34	6.80±0.34	23.20±1.16	5.81±0,29	23.84±0.59
Ламинариевые виды							
<i>L.digitata</i>	19.19±0.97	21.10±1.06	7.60±0.38	0.45±0.02	31.40±1.58	6.10±0.31	14.08±0.71
<i>L.saccharina</i>	19.80±0.99	22.20±1.12	8.80±0.44	0.54±0.03	30.65±1.54	6.00±0.30	12.00±0.59
<i>E.cava</i>	20.11±1.04	13.21±0.69	9.60±0.54	7.61±0.44	30.01±1.59	5.15±0.24	13.06±0.65
<i>U.pinnatifida</i>	1.45±0.15	9.95±0.58	19.50±1.08	0.73±0.07	37.86±1.96	4.75±0.26	23.55±0.95

* – полифенолы.

Целлюлоза содержится в водорослях в количестве 4.75–6.10%масс, при этом наиболее перспективные источники для ее выделения – виды арктических ламинарий. Полученные нами значения содержания целлюлозы ниже значений, приведенных в литературе, где указывается, что альгинофиты и агарофиты обладают высоким содержанием целлюлозы 10–13% [28]. На содержание целлюлозы в целом не оказывает влияния сезон сбора, содержание данного компонента в ламинариевых видах остается относительно постоянным в течение года [22].

Наименьшее количество прочих углеводных компонентов установлено в фукусовых видах *A.nodosum* и *F.vesiculosus*. Особенно это касается альгиновых кислот, содержание которых в ламинариевых видах больше в 1.3 раза, что характерно для данного семейства.

В таблице 3 представлены общие данные по химическому составу белково-полисахаридных комплексов.

Все полученные образцы довольно схожи по химическому составу. Содержание маннита уменьшилось до 0.16–0.20%масс. Установлено, что содержание полисахаридов мало (0.10–0.20%масс), однако чуть выше для южных видов (0.26%масс). Несмотря на высокое содержание белка в *U.pinnatifida*, после обработок связанным с клеточной матрицей остается лишь порядка 40%отн.

Это указывает на существование двух типов связывания белка с углеводной матрицей клеточной стенки: химическое, обусловленное наличием ковалентных связей и более слабое – физическое, которое возникает за счет водородных связей и электростатических взаимодействий. Та часть белковых молекул, которая была удалена с экстрактами, вероятно, была слабо связана с углеводными компонентами. Оставшиеся белки, по всей видимости, химически ассоциированы с полисахаридами и целлюлозой [29].

На диаграммах состава БПК (рис. 2) видны существенные различия между группами фукусовых и ламинариевых видов. Если в видах *F.vesiculosus* и *A.nodosum* альгиновые кислоты составляют до 30% биомассы БПК, то для ламинариевых данное значение меньше и в случае *L.digitata* и *L.saccharina* составляет 12–13%отн. Из арктических ламинарий в значительной степени удалена минеральная составляющая, в отличие от корейских видов и арктических фукусов. Вероятно, большие количества остаточных альгинатов, полисахаридов и минеральных веществ связаны между собой. Это может быть обусловлено тем, что в биомассе фукусовых и южных водорослей в большей степени остаются сульфатированные полисахариды, а также соли альгинатов.

С целью подтверждения эффективности экстракционного процесса и наличия в БПК целлюлозы и белков была проведена запись ИК-спектров биомассы до экстракции и конечного БПК (рис. 3). Расшифровка основных пиков приведена в таблице 4.

На спектрах арктических видов бурых водорослей более наглядны изменения в структуре (следовательно, в составе) БПК после проведения всех экстракций. Профили южных видов не имеют значительных различий до и после обработок (за исключением пика 1500 см⁻¹), отмечается лишь изменение интенсивности поглощения.

Широкая полоса в области 3330–3364 см⁻¹ присутствует на всех спектрах и характерна для валентных колебаний групп О-Н и С-Н. В его интенсивность в основном вносят вклад полисахариды, полифенолы, маннит.

Стоит отметить изменение профиля данного пика. После экстракций конечный продукт обладает мономодальным видом распределения в данной области, тогда как для образцов исходных макрофитов обнаруживается тенденция к полимодальному распределению, указывающему на наличие большого количества соединений, вносящих вклад в интенсивность пика.

Таблица 3. Химический состав БПК, % с.в.

	% с.в.	Маннит	ЛГП***	Белок	Альгиновые кислоты	Целлюлоза	Зола
Фукусовые виды							
<i>A.nodosum</i>	масс*	0.20±0.02	0.20±0.02	1.70±0.09	2.90±0.16	4.91±0.26	0.70±0.05
	отн**	2.37±0.13	1.37±0.08	25.76±1.29	11.37±0.57	95.34±4.77	2.47±0.27
<i>F.vesiculosus</i>	масс*	0.20±0.02	0.20±0.02	2.80±0.15	2.70±0.14	5.60±0.29	0.70±0.04
	отн**	2.15±0.12	0.96±0.05	42.42±2.14	11.64±0.59	96.39±4.82	2.94±0.31
Ламинариевые виды							
<i>L.digitata</i>	масс*	0.20±0.02	0.10±0.02	2.80±0.16	1.50±0.08	6.04±0.31	0.10±0.02
	отн**	1.04±0.05	0.47±0.03	36.84±1.85	4.78±0.25	99.02±4.95	0.71±0.05
<i>L.saccharina</i>	масс*	0.20±0.02	0.10±0.02	3.80±0.19	1.40±0.07	5.97±0.33	0.10±0.02
	отн**	1.01±0.06	0.45±0.03	43.18±2.17	4.57±0.23	99.50±4.96	0.83±0.06
<i>E.cava</i>	масс*	0.16±0.02	0.26±0.03	7.90±0.43	4.60±0.24	5.12±0.24	3.86±0.19
	отн**	0.80±0.05	1.97±0.15	82.29±4.16	15.33±0.79	99.42±4.97	29.56±1.48
<i>U.pinnatifida</i>	масс*	0.17±0.02	0.26±0.04	7.70±0.45	4.85±0.23	4.69±0.26	3.55±0.21
	отн**	11.72±0.63	2.61±0.16	39.49±1.99	12.81±0.65	98.74±4.98	15.07±0.99

* – содержание компонента в массе БПК относительно массы водоросли %; ** – содержание компонента в массе БПК относительно содержания компонента в водоросли %; *** – легкогидролизуемые полисахариды.

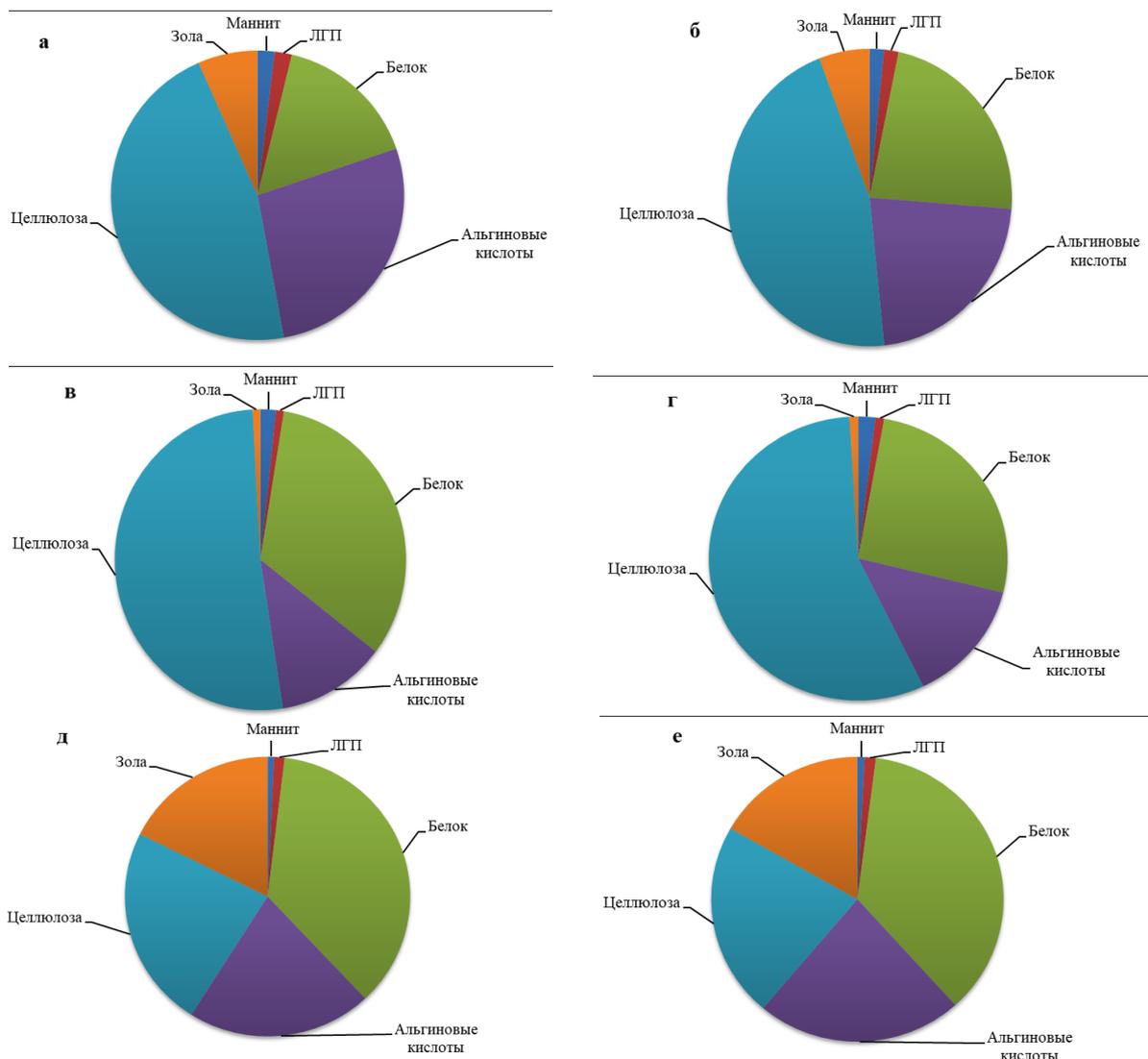


Рис. 2. Диаграммы состава белково-полисахаридных комплексов: а – *Ascophyllum nodosum*, б – *Fucus vesiculosus*, в – *Laminaria digitata*, г – *Laminaria saccharina*, д – *Ecklonia cava*, е – *Undaria pinnatifida*

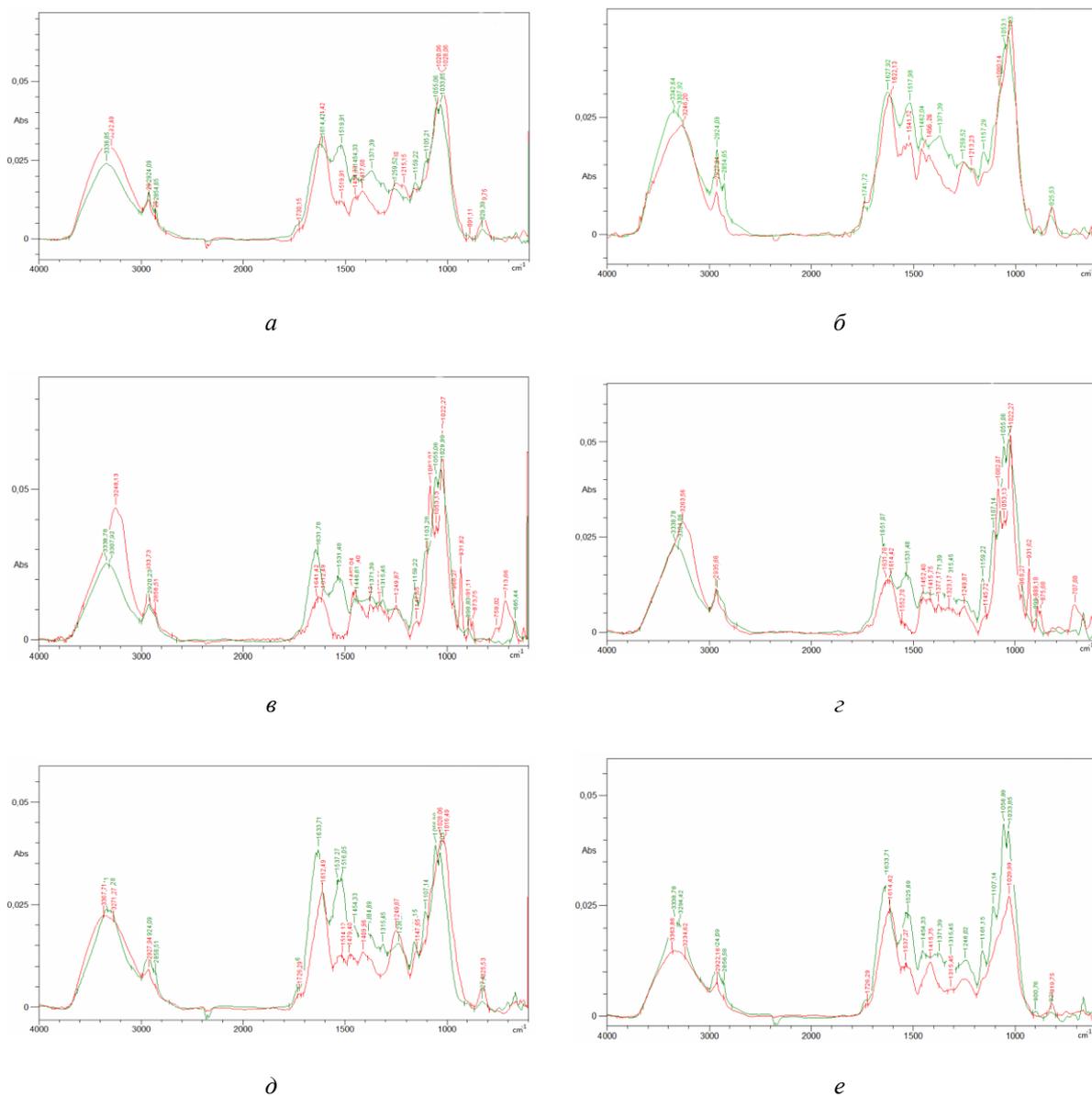


Рис. 3. ИК-спектры исходной обезжиренной биомассы (зеленый) и БПК (красный) а – *Ascophyllum nodosum*, б – *Fucus vesiculosus*, в – *Laminaria digitata*, г – *Laminaria saccharina*, д – *Ecklonia cava*, е – *Undaria pinnatifida*

Таблица 4. Характеристика ИК-спектров

Волновое число, см ⁻¹	Функциональная группа	Компоненты	Ссылка
3330–3364	γO-H νN-H	Вода, полисахариды, полифенолы, маннит, белки	[32, 33]
2920–2934	νC-H νN-H	Полисахариды, маннит, белки	[34, 35]
1500–1630	νC=O	Белки	[32]
1220–1260	νS=O	Фукоидан, сульфатированные полисахариды	[36]
1100, 1160	C-O-C (β-гликозидная)	Целлюлоза, альгиновые кислоты	[9, 37, 38]
1050	γC-O при C-3, γC-C	Целлюлоза, полисахариды	[30, 38]
1030	γC-O при C-6	Целлюлоза, полисахариды, альгиновые кислоты (гулуоновая кислота)	[30]
950	C-O остатков уруновых кислот	Альгиновые кислоты	[36]
900–800	C1-N β-маннуриновой кислоты	Альгиновые кислоты	[36]

Рядом располагается менее интенсивный пик 2920–2934 cm^{-1} , который отвечает валентным колебаниям N-H и в спектрах белковых соединений носит название «амид В». Также данный пик характерен для алифатических структур, которые в виду отсутствия в образцах липидной фракции, вероятно, обусловлен присутствием аминокислот, полисахаридов и маннита.

В спектрах белково-полисахаридных комплексов наблюдается выраженное изменение в сравнении с обезжиренной и исходной биомассой в области 1500–1630 cm^{-1} . После всех процедур обработки в образцах появляется хорошо выраженный пик $\sim 1519 \text{ cm}^{-1}$. Можно заметить также и изменение соотношения интенсивностей полос, которое резко изменяется в данной области после экстракций. Этот диапазон является ключевым для анализа белков и носит название «амид II». Вероятно, изменения в этой области обусловлены относительным возрастанием концентрации белка в образце после удаления сопутствующих компонентов.

В профиле спектров БПК можно отметить появление двух обособленных пиков в области 1050 и 1030 cm^{-1} , которые соответствуют C-O скелетным и валентным колебаниям и пика 1160 cm^{-1} , что также характерно для асимметричных колебаний β -гликозидной связи [30]. Данные пики, которые характерны для целлюлозы, отсутствуют в спектрах исходной биомассы, что говорит об удалении мешающих компонентов и получении субстанции, основным компонентом которой является целлюлоза.

Область 700–1400 cm^{-1} характерна для проявления молекулярных колебаний полисахаридов, в том числе альгинатов, фукоиданов, ламинаранов и целлюлозы. На ИК-спектрах БПК отчетливо наблюдается появление пика в области 1100 cm^{-1} , что указывает на присутствие β -гликозидных связей целлюлозной цепи [9]. Однако также данный пик характерен, в том числе, и для маннуриновой кислоты [31], что указывает на присутствие альгиновой кислоты в конечном продукте. Можно отметить также исчезновение пиков в области 800–900 cm^{-1} (особенно для *L. digitata* и *L. saccharina*), которые характерны для сульфатированных полисахаридов, что подтверждает удаление данных компонентов из биомассы.

В целом, спектры белково-полисахаридных комплексов стали выглядеть более единообразно, что свидетельствует о достижении однородности состава комплексов всех видов бурых водорослей.

Выводы

В работе представлено сравнение общего химического состава некоторых представителей бурых водорослей Белого и Желтого морей. Показано, что условия произрастания оказывают влияние на процесс накопления химических компонентов. С использованием предложенной экстракционной схемы получены различные компоненты макрофитов, которые имеют высокий потенциал дальнейшей переработки и применения. Получены препараты белково-полисахаридных комплексов, которые в основной массе содержат целлюлозную и белковую составляющую.

Основываясь на полученных данных, а также ранее проведенных исследованиях, можно отметить, что полученные препараты белково-полисахаридного комплекса из биомассы арктических бурых водорослей имеют перспективу применения как фармсубстанции предположительно двойного действия – энтеросорбционного и иммуномодулирующего (за счет присутствия целлюлозы и белков соответственно).

Данная работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М.В. Ломоносова, ФИЦКИА РАН, Корейского института полярных исследований. Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Корейского института полярных исследований за предоставленные образцы бурых водорослей и помощь в рамках работы по программе Arctic Science Fellowship Program.

Список литературы

1. The state of world fisheries and aquaculture 2018. Meeting the sustainable development goals. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 2018. 227 p.
2. Monteiro J.P., Rey F., Melo T., Moreira A.S.P., Arbona J.F., Skjermo J., Forbord S., Funderud J., Raposo D., Kerrison P.D., Perrineau M.M., Gachon C., Domingues P., Calado R., Domingues M.R. The unique lipidomic signatures of *Saccharina latissima* can be used to pinpoint their geographic origin // *Biomolecules*. 2020. Vol. 10. N1. Pp. 1–17. DOI: 10.3390/biom10010107.
3. Usoltseva (Menshova) R.V., Anastyuk S.D., Shevchenko N.M., Zvyagintseva T.N., Ermakova S.P. The comparison of structure and anticancer activity in vitro of polysaccharides from brown algae *Alaria marginata* and *A. angusta* // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 153. Pp. 258–265. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.07.103.

4. Wu G.J., Shiu S.M., Hsieh M.C., Tsai G.J. Anti-inflammatory activity of a sulfated polysaccharide from the brown alga *Sargassum cristaefolium* // Food Hydrocolloids. 2016. Vol. 53. Pp. 16–23. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.019.
5. Manlusoc J.K.T., Hsieh C.L., Hsieh C.Y., Salac E.S.N., Lee Y.T., Tsai P.W. Pharmacologic application potentials of sulfated polysaccharide from marine algae // Polymers. 2019. Vol. 11. N7. Pp. 1–21. DOI: 10.3390/polym11071163.
6. Stack J., Tobin P.R., Gietl A., Harnedy P.A., Stengel D.B., FitzGerald R.J. Seasonal variation in nitrogenous components and bioactivity of protein hydrolysates from *Porphyra dioica* // Journal of Applied Phycology. 2017. Vol. 29. N5. Pp. 2439–2450. DOI: 10.1007/s10811-017-1063-0.
7. Olivares-Molina A., Fernández K. Comparison of different extraction techniques for obtaining extracts from brown seaweeds and their potential effects as angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitors // Journal of Applied Phycology. 2016. Vol. 28. N2. Pp. 1295–1302. DOI: 10.1007/s10811-015-0665-7.
8. Beaulieu L., Bondu S., Doiron K., Rioux L.E., Turgeon S.L. Characterization of antibacterial activity from protein hydrolysates of the macroalga *Saccharina longicruris* and identification of peptides implied in bioactivity // Journal of Functional Foods. 2015. Vol. 17. Pp. 685–697. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.026.
9. Paniz O.G., Pereira C.M.P., Pacheco B.S., Wolke S.I., Colepicolo P., Orlandi M.O. Cellulosic material obtained from Antarctic algae biomass // Cellulose. 2019. Vol. 2. N1. Pp. 1–14. DOI: 10.1007/s10570-019-02794-2.
10. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V. Enterosorption properties of Arctic brown algae fiber // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90, N. 11. Pp. 1819–1825. DOI: 10.1134/S1070427217110143.
11. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. Biological activity of a polyphenolic complex of Arctic brown algae // Journal of Applied Phycology. 2019. Vol. 31. Pp. 3341–3348. DOI: 10.1007/s10811-019-01840-7.
12. Cian R.E., Hernández-Chirlaque C., Gámez-Belmonte R., Drago S.R., Sánchez de Medina F., Martínez-Augustin O. Green alga *Ulva sPp.* hydrolysates and their peptide fractions regulate cytokine production in splenic macrophages and lymphocytes involving the TLR4-NFκB/MAPK pathways // Marine Drugs. 2018. Vol. 16. N7. DOI: 10.3390/md16070235.
13. Erdmann K., Cheung B.W.Y., Schröder H. The possible roles of food-derived bioactive peptides in reducing the risk of cardiovascular disease // Journal of Nutritional Biochemistry. 2008. Vol. 19. N10. Pp. 643–654. DOI: 10.1016/j.jnutbio.2007.11.010.
14. Lee H.A., Kim I.H., Nam T.J. Bioactive peptide from *Pyropia yezoensis* and its anti-inflammatory activities // International Journal of Molecular Medicine. 2015. Vol. 36. N6. Pp. 1701–1706. DOI: 10.3892/ijmm.2015.2386.
15. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М.: Стандартиформ, 1980. 128 с.
16. Облучинская Е.Д. Сравнительное исследование бурых водорослей Баренцева моря // Прикладная биохимия и микробиология. 2008. Т. 44. №3. С. 337–342.
17. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
18. Bogolitsyn K.G., Ovchinnikov D.V., Kaplitsin P.A., Druzhinina A.S., Parshina A.E., Shul'gina E.V., Semushina M.P., Aleshina L.A. Isolation and structural characterization of cellulose from Arctic brown algae // Chemistry of Natural Compounds. 2017. Vol. 53. N3. Pp. 533–537. DOI: 10.1007/s10600-017-2039-7.
19. Wang T., Jónsdóttir R., Liu H., Gu L., Kristinsson H.G., Raghavan S., Ólafsdóttir G. Antioxidant capacities of phlorotannins extracted from the brown algae *Fucus vesiculosus* // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. Vol. 60. N23. Pp. 5874–5883. DOI: 10.1021/jf3003653.
20. Подкорытова А.В., Кадникова И.А. Качество, безопасность и методы анализа продуктов из гидробионтов. Вып. 3. Руководство по современным методам исследований морских водорослей, трав и продуктов их переработки. Москва: Изд-во ВНИРО, 2009. 108 с.
21. ГОСТ 26185-84. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Стандартиформ, 2010. 188 с.
22. Schiener P., Black K.D., Stanley M.S., Green D.H. The seasonal variation in the chemical composition of the kelp species *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea*, *Saccharina latissima* and *Alaria esculenta* // Journal of Applied Phycology. 2014. Vol. 27. N1. Pp. 363–373. DOI: 10.1007/s10811-014-0327-1.
23. Angell A.R., Mata L., de Nys R., Paul N.A. The protein content of seaweeds: a universal nitrogen-to-protein conversion factor of five // Journal of Applied Phycology. 2016. Vol. 28. N1. Pp. 511–524. DOI: 10.1007/s10811-015-0650-1.
24. Tibbetts S.M., Milley J.E., Lall S.P. Nutritional quality of some wild and cultivated seaweeds: Nutrient composition, total phenolic content and in vitro digestibility // Journal of Applied Phycology. 2016. Vol. 28. N6. Pp. 3575–3585. DOI: 10.1007/s10811-016-0863-y.
25. Nielsen M.M., Manns D., D'Este M., Krause-Jensen D., Rasmussen M.B., Larsen M.M., Alvarado-Morales M., Angelidaki I., Bruhn A. Variation in biochemical composition of *Saccharina latissima* and *Laminaria digitata* along an estuarine salinity gradient in inner Danish waters // Algal Research. 2016. Vol. 13. Pp. 235–245. DOI: 10.1016/j.algal.2015.12.003.
26. Pangestuti R., Kim S. Seaweed proteins, peptides, and amino acids // Seaweed Sustainability. Elsevier Inc., 2015. Pp. 125–140. DOI: 10.1016/B978-0-12-418697-2/00006-4.

27. Ito M., Koba K., Hikiyama R., Ishimaru M., Shibata T., Hatate H., Tanaka R. Analysis of functional components and radical scavenging activity of 21 algae species collected from the Japanese coast // *Food Chemistry*. 2018. Vol. 255. Pp. 147–156. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.02.070.
28. Siddhanta A.K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G.K., Chhatbar M.U., Oza M.D., Kumar S., Sanandiyani N.D. Profiling of cellulose content in Indian seaweed species // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. N24. Pp. 6669–6673. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.047.
29. Deniaud-Bouët E., Kervarec N., Michel G., Tonon T., Kloareg B., Hervé C. Chemical and enzymatic fractionation of cell walls from Fucales: Insights into the structure of the extracellular matrix of brown algae // *Annals of Botany*. 2014. Vol. 114. N6. Pp. 1203–1216. DOI: 10.1093/aob/mcu096.
30. Oh S.Y., Yoo I., Shin Y., Kim C., Kim Y. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy // *Carbohydrate Research*. 2005. Vol. 340. Pp. 2376–2391. DOI: 10.1016/j.carres.2005.08.007.
31. Łabowska M.B., Michalak I., Detyna J. Methods of extraction, physicochemical properties of alginates and their applications in biomedical field – A review // *Open Chemistry*. 2019. Vol. 17. N1. Pp. 738–762. DOI: 10.1515/chem-2019-0077.
32. Kong J., Yu S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures // *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*. 2007. Vol. 39. N8. Pp. 549–559. DOI: 10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x.
33. Ainane T., Abourriche A., Kabbaj M. Physico-chemical analysis by SEM-EDX and FTIR two brown algae *Cytoseira tamariscifolia* and *Bifurcaria bifurcata* // *BioTechnology*. 2015. Vol. 11. N5. Pp. 185–188.
34. Abdel-Raouf N., Al-Enazi N.M., Borie M.I., Ibraheem M., Alharbi R.M., Alkhulaifi M.M. Biosynthesis of silver nanoparticles by using of the marine brown alga *Padina pavonia* and their characterization // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2018. Vol. 26. N6. Pp. 1207–1215. DOI: 10.1016/j.sjbs.2018.01.007.
35. Rasyida A., Pradipta T.R., Wicaksono S.T., Pratiwi V.M., Rakhmawati Y.W. Preliminary study of alginates extracted from brown algae (*Sargassum sp.*) available in madura island as composite based hydrogel materials // *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 964. Pp. 240–245. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.964.240.
36. Rodrigues D., Freitas A.C., Pereira L., Rocha-Santos T.A.P., Vasconcelos M.W., Roriz M., Rodríguez-Alcalá L.M., Gomes A.M.P., Duarte A.C. Chemical composition of red, brown and green macroalgae from Buarcos bay in Central West Coast of Portugal // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 183. Pp. 197–207. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.057.
37. Baba H.S., Baba H.M.B., Kassouar S., Abi A.S.-M.E.-A. Physicochemical analysis of cellulose from microalgae *Nannochloropsis gaditana* // *African Journal of Biotechnology*. 2016. Vol. 15. N24. Pp. 1201–1207. DOI: 10.5897/ajb2016.15321.
38. Kannan S. FT-IR and EDS analysis of the seaweeds *Sargassum wightii* (brown algae) and *Gracilaria corticata* (red algae) // *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. 2014. Vol. 3. N4. Pp. 341–351.

Поступила в редакцию 25 февраля 2020 г.

После переработки 23 марта 2020 г.

Принята к публикации 8 апреля 2020 г.

Для цитирования: Боголицын К.Г., Паршина А.Э., Дружинина А.С., Шульгина Е.В. Сравнительная характеристика химического состава некоторых представителей бурых водорослей Белого и Желтого морей // *Химия растительного сырья*. 2020. №3. С. 35–46. DOI: 10.14258/jcrpm.2020037417.

Bogolitsyn K.G.^{1,2}, Parshina A.E.¹, Druzhinina A.S.², Shulgina E.V.¹* COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SOME REPRESENTATIVES OF BROWN ALGAE OF THE WHITE AND YELLOW SEAS

¹ Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru

² Federal Center for Integrated Arctic Research RAS, nab. Severnoy Dviny, 23, Arkhangelsk 163000 (Russia)

Brown algae are a valuable source of a variety of biologically active compounds. Their accumulation is influenced by many environmental factors in which macrophytes grow. The purpose of this study is to carry out comparative studies of the general chemical composition of brown algae in the White and Yellow Seas to substantiate the possibility of their use as raw materials for obtaining new pharmaceutical substances. Using the proposed scheme, which involves sequential supercritical fluid, acid, alkaline and water extraction, it was possible to isolate various components of brown algae, including a protein-polysaccharide complex, which in the case of the species *Laminaria digitata* and *Laminaria saccharina* is more than 80% cellulose and squirrel. The data obtained by FTIR spectroscopy confirm the qualitative composition of the complexes and also indicate its purity. Significant differences were revealed in the chemical elemental and component composition, which are affected by the growing conditions of macrophytes. The resulting chemical compounds from brown algae biomass, in particular the protein-polysaccharide complex, have a high potential for obtaining new pharmacological preparations based on them for health protection purposes. Based on the previously obtained data, it can be assumed that this complex has a double activity – enterosorption and immunomodulatory.

Keywords: brown algae, Arctic, chemical composition, extraction, protein, cellulose.

References

1. *The state of world fisheries and aquaculture 2018. Meeting the sustainable development goals*, Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, 2018, 227 p.
2. Monteiro J.P., Rey F., Melo T., Moreira A.S.P., Arbona J.F., Skjermo J., Forbord S., Funderud J., Raposo D., Kerrison P.D., Perrineau M.M., Gachon C., Domingues P., Calado R., Domingues M.R. *Biomolecules*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 1–17. DOI: 10.3390/biom10010107.
3. Usoltseva (Menshova) R.V., Anastyuk S.D., Shevchenko N.M., Zvyagintseva T.N., Ermakova S.P. *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 153, pp. 258–265. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.07.103.
4. Wu G.J., Shiu S.M., Hsieh M.C., Tsai G.J. *Food Hydrocolloids*, 2016, vol. 53, pp. 16–23. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.019.
5. Manlusoc J.K.T., Hsieh C.L., Hsieh C.Y., Salac E.S.N., Lee Y.T., Tsai P.W. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 7, pp. 1–21. DOI: 10.3390/polym11071163.
6. Stack J., Tobin P.R., Gietl A., Harnedy P.A., Stengel D.B., FitzGerald R.J. *Journal of Applied Phycology*, 2017, vol. 29, no. 5, pp. 2439–2450. DOI: 10.1007/s10811-017-1063-0.
7. Olivares-Molina A., Fernández K. *Journal of Applied Phycology*, 2016, vol. 28, no. 2, pp. 1295–1302. DOI: 10.1007/s10811-015-0665-7.
8. Beaulieu L., Bondu S., Doiron K., Rioux L.E., Turgeon S.L. *Journal of Functional Foods*, 2015, vol. 17, pp. 685–697. DOI: 10.1016/j.jff.2015.06.026.
9. Paniz O.G., Pereira C.M.P., Pacheco B.S., Wolke S.I., Colepicolo P., Orlandi M.O. *Cellulose*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1007/s10570-019-02794-2.
10. Bogolitsyn K.G., Kaplitsin P.A., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, vol. 90, no. 11, pp. 1819–1825. DOI: 10.1134/S1070427217110143.
11. Bogolitsyn K., Dobrodeeva L., Druzhinina A., Ovchinnikov D., Parshina A., Shulgina E. *Journal of Applied Phycology*, 2019, vol. 31, pp. 3341–3348. DOI: 10.1007/s10811-019-01840-7.
12. Cian R.E., Hernández-Chirlaque C., Gámez-Belmonte R., Drago S.R., Sánchez de Medina F., Martínez-Augustin O. *Marine Drugs*, 2018, vol. 16, no. 7. DOI: 10.3390/md16070235.
13. Erdmann K., Cheung B.W.Y., Schröder H. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 2008, vol. 19, no. 10, pp. 643–654. DOI: 10.1016/j.jnutbio.2007.11.010.
14. Lee H.A., Kim I.H., Nam T.J. *International Journal of Molecular Medicine*, 2015, vol. 36, no. 6, pp. 1701–1706. DOI: 10.3892/ijmm.2015.2386.
15. GOST 24027.2-80. *Syr'ye lekarstvennoye rastitel'noye. Metody opredeleniya vlazhnosti, sodержaniya zoly, ekstraktivnykh i dubil'nykh veshchestv, efirnogo masla*. [GOST 24027.2-80. Herbal medicinal raw materials. Methods for determining moisture content, ash content, extractive and tannins, essential oil]. M., 1980, 128 p. (in Russ.).
16. Obluchinskaya Ye.D. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 337–342. (in Russ.).
17. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. M., 1991, 320 p. (in Russ.).
18. Bogolitsyn K.G., Ovchinnikov D.V., Kaplitsin P.A., Druzhinina A.S., Parshina A.E., Shul'gina E.V., Semushina M.P., Aleshina L.A. *Chemistry of Natural Compounds*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 533–537. DOI: 10.1007/s10600-017-2039-7.
19. Wang T., Jónsdóttir R., Liu H., Gu L., Kristinsson H.G., Raghavan S., Ólafsdóttir G. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, vol. 60, no. 23, pp. 5874–5883. DOI: 10.1021/jf3003653.

* Corresponding author.

20. Podkorytova A.V., Kadnikova I.A. *Kachestvo, bezopasnost' i metody analiza produktov iz gidrobiontov. Vyp. 3. Rukovodstvo po sovremennym metodam issledovaniy morskikh vodorosley, trav i produktov ikh pererabotki.* [Quality, safety and methods of analysis of aquatic products. Issue 3. Guidance on modern methods of research of seaweed, herbs and products of their processing]. M., 2009, 108 p. (in Russ.).
21. *GOST 26185-84. Vodorosli morskiye, travy morskiye i produkty ikh pererabotki. Metody analiza.* [GOST 26185-84. Seaweed, sea herbs and products of their processing. Analysis methods]. M., 2010, 188 p. (in Russ.).
22. Schiener P., Black K.D., Stanley M.S., Green D.H. *Journal of Applied Phycology*, 2014, vol. 27, no. 1, pp. 363–373. DOI: 10.1007/s10811-014-0327-1.
23. Angell A.R., Mata L., de Nys R., Paul N.A. *Journal of Applied Phycology*, 2016, vol. 28, no. 1, pp. 511–524. DOI: 10.1007/s10811-015-0650-1.
24. Tibbetts S.M., Milley J.E., Lall S.P. *Journal of Applied Phycology*, 2016, vol. 28, no. 6, pp. 3575–3585. DOI: 10.1007/s10811-016-0863-y.
25. Nielsen M.M., Manns D., D'Este M., Krause-Jensen D., Rasmussen M.B., Larsen M.M., Alvarado-Morales M., Angelidaki I., Bruhn A. *Algal Research*, 2016, vol. 13, pp. 235–245. DOI: 10.1016/j.algal.2015.12.003.
26. Pangestuti R., Kim S. *Seaweed Sustainability*, Elsevier Inc., 2015, pp. 125–140. DOI: 10.1016/B978-0-12-418697-2/00006-4.
27. Ito M., Koba K., Hikihara R., Ishimaru M., Shibata T., Hatate H., Tanaka R. *Food Chemistry*, 2018, vol. 255, pp. 147–156. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.02.070.
28. Siddhanta A.K., Prasad K., Meena R., Prasad G., Mehta G.K., Chhatbar M.U., Oza M.D., Kumar S., Sanandiyani N.D. *Bioresour. Technology*, 2009, vol. 100, no. 24, pp. 6669–6673. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.047.
29. Deniaud-Bouët E., Kervarec N., Michel G., Tonon T., Kloareg B., Hervé C. *Annals of Botany*, 2014, vol. 114, no. 6, pp. 1203–1216. DOI: 10.1093/aob/mcu096.
30. Oh S.Y., Yoo I., Shin Y., Kim C., Kim Y. *Carbohydrate Research*, 2005, vol. 340, pp. 2376–2391. DOI: 10.1016/j.carres.2005.08.007.
31. Łabowska M.B., Michalak I., Detyna J. *Open Chemistry*, 2019, vol. 17, no. 1, pp. 738–762. DOI: 10.1515/chem-2019-0077.
32. Kong J., Yu S. *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 2007, vol. 39, no. 8, pp. 549–559. DOI: 10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x.
33. Ainane T., Abourriche A., Kabbaj M. *BioTechnology*, 2015, vol. 11, no. 5, pp. 185–188.
34. Abdel-Raouf N., Al-Enazi N.M., Borie M.I., Ibraheem M., Alharbi R.M., Alkhulafí M.M. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2018, vol. 26, no. 6, pp. 1207–1215. DOI: 10.1016/j.sjbs.2018.01.007.
35. Rasyida A., Pradipta T.R., Wicaksono S.T., Pratiwi V.M., Rakhmawati Y.W. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 964, pp. 240–245. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.964.240.
36. Rodrigues D., Freitas A.C., Pereira L., Rocha-Santos T.A.P., Vasconcelos M.W., Roriz M., Rodríguez-Alcalá L.M., Gomes A.M.P., Duarte A.C. *Food Chemistry*, 2015, vol. 183, pp. 197–207. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.03.057.
37. Baba H.S., Baba H.M.B., Kassouar S., Abi A.S.-M.E.-A. *African Journal of Biotechnology*, 2016, vol. 15, no. 24, pp. 1201–1207. DOI: 10.5897/ajb2016.15321.
38. Kannan S. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2014, vol. 3, no. 4, pp. 341–351.

Received February 25, 2020

Revised March 23, 2020

Accepted April 8, 2020

For citing: Bogolitsyn K.G., Parshina A.E., Druzhinina A.S., Shulgina E.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 35–46. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020037417.