

УДК 582.29:547.91

ПОЛИСАХАРИДЫ ЛИШАЙНИКА *HYPOGYMNA PHYSODES*: ВЫДЕЛЕНИЕ, СОСТАВ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© **О.С. Бровко, А.А. Слобода, Д.В. Жильцов*, Т.А. Бойцова**

**Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН, пр. Никольский, 20, Архангельск,
163020, Россия, dnorton.usa@gmail.com**

Из лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. семейства *Parmeliaceae* методом последовательной разборки растительной матрицы выделены два индивидуальных полисахарида (лихенан, изолихенан) и сумма гетерополисахаридов кислотной природы с выходом 5,0, 1,8 и 0,3% соответственно, а также кубовый остаток (меланин-углеводный комплекс).

Полисахариды обладают молекулярной массой 20–59 кДа и высокой полидисперсностью. Моносахаридный состав выделенных полисахаридов свидетельствует о том, что лихенан и изолихенан принадлежат к классу глюканов (содержание глюкозы в структуре составляет 77–87%), тогда как кислые гетерополисахариды принадлежат к классу глюкогалактоманнанов (содержание глюкозы, галактозы и маннозы в структуре составляет 54, 23 и 21% соответственно).

Методом рН-метрии и индикаторным методом Гаммета выявлено, что на поверхности лихенана и меланин-углеводного комплекса присутствуют несколько типов ионогенных групп кислотного и основного характера, способных принимать участие в обменных реакциях с ионами тяжелых металлов и органических красителей. Установлено, что лихенан и меланин-углеводный комплекс обладают высокой адсорбционной активностью в отношении метиленового синего (сорбционная емкость до 230 мг/г) и конго красного (270–1000 мг/г), а также ряда ионов тяжелых металлов: Cu(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), Ag(I), Cr(VI). Наибольшая сорбционная емкость выявлена для ионов меди (до 406 мг/г) и ртути (до 375 мг/г), что позволяет рекомендовать выделенные лишайниковые полисахаридные комплексы для использования в качестве сорбционных материалов.

Ключевые слова: лишайник, полисахариды, меланин-углеводный комплекс, центры адсорбции, сорбционные свойства.

Для цитирования: Бровко О.С., Слобода А.А., Жильцов Д.В., Бойцова Т.А. Полисахариды лишайника *Hypogymnia physodes*: выделение, состав, сорбционные свойства // Химия растительного сырья. 2025. №4. С. 67–79 <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416181>.

Введение

Полисахариды растений составляют основную массу органического вещества на Земле, поэтому растительный мир рассматривают как основной источник этих высокомолекулярных соединений. Уникальные и отличительные моносахаридные композиции, структурное разнообразие и биологическая активность растительных полисахаридов позволяют рассматривать растительные ресурсы как источники биологически активных компонентов, потенциально пригодные для разработки на их основе новых фармацевтических субстанций.

Помимо наиболее распространенных в природе растительных полисахаридов – целлюлозы и хитина в построении растительных клеточных стенок принимают участие и ряд других полимеров: гемицеллюлозы и пектиновые вещества, альгинаты и фукоиданы водорослей, глюкоманнаны грибов и лишайников.

Первые две группы полисахаридов уже давно привлекают внимание исследователей, а интерес к полисахаридам лишайников и грибов, как источникам необычных по химическому строению и биологической активности природных соединений, перспективных с точки зрения фундаментальных и прикладных биомедицинских исследований, возник лишь в последние два десятилетия.

Российская Федерация является одним из самых многолесных регионов Земли. Преобладающим типом растительности являются хвойные леса, занимающие больше половины лесопокрытой площади. Самыми распространенными в стране лесными породами являются ель сибирская и сосна обыкновенная [1].

* Автор, с которым следует вести переписку.

На стволах и ветвях сосен и елей во всех климатических зонах Российской Федерации доминирует лишайник *H. physodes* [2], содержащий целый комплекс биологически активных веществ (БАВ), включающий в себя соединения фенольной природы – низкомолекулярные фенольные соединения, флавоноиды, а также лишайниковые кислоты, такие как физодовая, физодаловая, 3-гидроксифизодовая, 2'-О-метилфизодовая и протоцеттаровая кислоты, атранорин и хлоратранорин, а также полисахаридный комплекс, представленный целлюлозой, гемицеллюлозой и специфическими лишайниковыми полисахаридами (далее – СЛП): лихенан, изолихенан [3]. Среди вышеуказанных БАВ, содержащихся в самом распространенном виде эпифитных лишайников, произрастающем более чем в половине всех лесов России, фенольный низкомолекулярный комплекс наиболее полно рассмотрен в таких его аспектах, как выделение из лишайников различными методами, изучение физико-химических свойств и применение в различных сферах медицины и здравоохранения [4, 5]. В то же время разработка эффективных способов выделения индивидуальных полисахаридов из лишайника с изучением их свойств и особенностей строения до сих пор является малоизученной, но не менее актуальной научной задачей.

В связи с вышесказанным целью данного исследования является разработка способа выделения, характеристика и изучение сорбционных свойств лишайниковых полисахаридных комплексов из *H. physodes*.

Методическая часть

Отбор представительных образцов эпифитного лишайника *H. physodes* произведен на пробных площадках, заложенных летом 2023 г. в северотаежном районе Архангельской области на территории Приморского района на стволах сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.), произрастающей вдали от антропогенных и техногенных источников загрязнения.

Идентификацию лишайников проводили по стандартным методикам с использованием определителей [6]. Перед проведением химических анализов талломы отделяли от частичек коры и высушивали на воздухе без воздействия прямого солнечного света.

Определение компонентного состава биомассы *H. physodes*. Для определения влажности лишайника использовали стандартную методику [7], содержание минеральных веществ определяли методом сжигания по методике [8]. Содержание целлюлозы определяли общепринятым методом [7], гемицеллюлозных полисахаридов (пентозанов) по [9], хлорофиллов и каротиноидов по [10], белков – по методу Лоури [11] (стандарт – кристаллический альбумин, Sigma-Aldrich, Германия). Выделение липидов проводили по методике [12]. Содержание лишайниковых кислот в *H. physodes* оценено на основе собственных и литературных данных [3, 13].

Определение содержания меланина проводили путем депигментации лишайника согласно [14, 15]. Определение суммы фенольных соединений проводили по методу Фолина-Дениса [16, 17] в пересчете на галловую кислоту, общее содержание флавоноидов определяли по [18] в пересчете на кверцетин.

ИК-спектроскопические исследования полисахаридов. ИК-спектроскопические исследования выделенных полисахаридов проводили с помощью ИК Фурье-спектрометра IRAFFINITY-1 (Shimadzu, Япония). Спектры снимали с порошкообразной пробы, спрессованной с KBr. Диапазон сканирования составлял от 4000 до 400 см⁻¹, число сканирований – 50, разрешение – 4 см⁻¹.

Полимолекулярные характеристики выделенных полисахаридов. Определение молекулярных масс полисахаридов проводили методом гелепроникающей хроматографии на колонке с гелем Сефадекс G-75. В качестве элюента использовали водно-солевой буфер с pH 6.85 (состав буфера 0.14M Na₂HPO₄×12H₂O + 0.07M KН₂PO₄ + 0.1M NaCl). Молекулярные массы рассчитывали согласно [19].

Определение моносахаридного состава полисахаридов. Определение моносахаридного состава полисахаридов проводили после их кислотного гидролиза до соответствующих моноз. Навеску полисахаридов (10 мг) помещали в вials и добавляли 100 мкл 72%-ной серной кислоты (х.ч., Химмед, Россия), выдерживали в термостатируемом режиме при 30 °C в течение 60 мин в нагревательной системе для проведения реакций Reacti-Therm TS-18821 (Thermo Fisher Scientific, США). Затем вносили в вials 2.5 мл деионизированной воды и проводили гидролиз образца при 100 °C в течение 3 ч при постоянном перемешивании с использованием системы Reacti-Therm TS-18821. После окончания гидролиза охлаждали вials при комнатной температуре и нейтрализовали кислоту BaCO₃ (≥98.5%, Sigma-Aldrich, Германия).

В качестве стандартных аналитов были выбраны пять коммерчески доступных моносахаридов: глюкоза, ксилоза, галактоза, манноза и маннит (≥98%, Sigma-Aldrich, Германия). Определение моносахаридов

проводили с использованием ВЭЖХ-системы Nexera XR (Shimadzu, Япония), оснащенной вакуумным дегазатором, тремя насосами LC-20AD, автосамплером SIL-20AC, термостатом колонок CTO-20AC и рефрактометрическим детектором RID-20A. Управление системой и обработка данных проводили с использованием программного обеспечения LabSolution. Разделение аналитов осуществляли на колонке Rezex RPM-Monosaccharide Pb+2 (Phenomenex, США), размер 300×7.8 мм при температуре 75 °С. Подвижная фаза – деионизированная вода. Объем ввода пробы в колонку – 10 мкл; скорость потока элюента – 0.6 мл/мин; продолжительность анализа – 40 мин.

Определение кислотно-основных свойств поверхности лишайнана (ЛХ) и кубового остатка (меланин-углеводного комплекса – МУК). Кислотно-основные свойства поверхности ЛХ и МУК изучали методом рН-метрии [20]. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 10 мл деионизированной воды и после стабилизации потенциала комбинированного стеклянного электрода HI 1131В добавляли 0,1 г полученного образца. Показания рН среды водных суспензий исследуемых образцов снимали сначала каждую секунду в течение 1 мин, затем после 2-й минуты показания фиксировали через каждые 30 с. Общая продолжительность замеров составила 1000 с.

Для изучения распределения кислотных и основных центров адсорбции по поверхности образцов использовали метод Гаммета с применением индикаторов со значениями pK_a в интервале 1.3–12.9 [21]. Определение проводили на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) путем измерения оптической плотности исходных стандартных растворов индикаторов набора Гаммета и оптической плотности растворов индикаторов после выдерживания в них навески исследуемых образцов до установления адсорбционного равновесия.

Определение сорбционной способности таллома лишайника, ЛХ и МУК. Сорбционную способность оценивали статическим методом [22] по отношению к эталонным красителям: метиленовому синему (МС) и конго красному (КК), являющихся аналогами эндотоксинов и органических загрязнителей средней и малой молекулярных масс, а также к ряду ионов тяжелых металлов: медь (II), кобальт (II), никель (II), ртуть (II), серебро (I) и хром (VI).

Определение остаточного содержания МС, КК а также хрома (VI) после их адсорбции на образцах проводили спектрофотометрическим методом на приборе UV-1800 (Shimadzu, Япония). Остаточное содержание меди (II), кобальта (II), никеля (II) после сорбции определяли методом комплексонометрического титрования, ртути (II) – титрованием с роданидом аммония, серебра (I) – титрованием по методу Фаянса. Сорбционную емкость (А, мг/г) таллома *H. physodes* и выделенных из него ЛХ и МУК находили по формуле (1):

$$CE = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \times 0.025}{m}, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ ($C_{равн}$) – исходная (равновесная) концентрация исследуемых ионов в растворе, мг/л; 0.025 – объем исследуемого раствора, л; m – масса образца, взятого для анализа, г.

Экспериментальная часть

На основании ранее выполненных нами исследований [13] основные компоненты биомассы *H. physodes* можно разделить на высоко- и низкомолекулярные соединения. Низкомолекулярные соединения представлены (% от сухой массы лишайника): лишайниковыми кислотами (8.1 ± 0.3), флавоноидами (1.1 ± 0.2) и простейшими фенолами (1.5 ± 0.4). Также лишайник содержит $4.7 \pm 0.4\%$ липидов, $5.7 \pm 0.3\%$ соединений белковой природы, $1.8 \pm 0.4\%$ зеленых и желтых пигментов (хлорофиллы и каротиноиды) и $9.1 \pm 0.4\%$ зольных веществ.

В научной литературе отсутствуют данные о составе полисахаридного комплекса *H. physodes*, поэтому в таблице 1 мы приводим полисахаридный состав некоторых представителей семейства *Parmeliaceae*, к которому относится и *H. physodes*, а также результаты исследований, выполненные авторами для этого лишайника.

Общее содержание углеводов в лишайниках семейства *Parmeliaceae* составляет 40–70% от массы лишайника, среди которых свободные моносахариды составляют лишь незначительную часть (1–2%), относительно высокая часть (21–31%) представлена целлюлозой и гемицеллюлозами, а также специфическими лишайниковыми полисахаридами (7–48%).

На основе литературных данных нами была разработана методика выделения СЛП из *H. physodes*, основанная на способности многих СЛП растворяться в горячей воде или этаноле. Схема выделения лишайниковых полисахаридов из *H. physodes* представлена на рисунке 1.

Высушенный на воздухе и измельченный на лабораторной мельнице ЛН-201 лишайник (фракция 0.5 мм) экстрагировали в аппарате Сокслета смесью ацетон-хлороформ (1 : 2) до полного извлечения низкомолекулярных компонентов. Высушенный от растворителей лишайник трижды экстрагировали кипящей водой, объединенные водные экстракты концентрировали на вакуумном испарителе ИР-1ЛТ (LAVTEX, Россия) и охлаждали до 4 °С, выпавший осадок суспендировали в воде и центрифугировали на ЦЛН-16 (Россия). Затем осадок лиофилизировали на установке Lyovapor L-200 (Buchi, Швейцария) и получали образец ЛХ. Жидкость после отделения ЛХ концентрировали на вакуумном испарителе и добавили 95% этанол в качестве осадителя (соотношение осадителя и раствора 4 : 1). Выпавший осадок центрифугировали и лиофильно высушили, получили образец изолихенана (ИзЛХ). Остаток сырья после выделения ИзЛХ обработали 2%-ным КОН, затем щелочную вытяжку отфильтровали через плотный фильтр и нейтрализовали соляной кислотой с получением МУК. Удаление минеральных веществ провели диализом против воды в течение 5 суток с использованием диализного мешка MWCO с молекулярным весом отсечения 10000 Da. Вытяжку сконцентрировали на вакуумном испарителе, добавили 95% этанол, полученный осадок кислых полисахаридов центрифугировали и лиофильно высушили.

Таблица 1. Компонентный состав некоторых видов лишайников семейства *Parmeliaceae*

Показатель, %	<i>Parmotrema tinctorum</i>	<i>Parmotrema pseudotinctorum</i>	<i>Hypogymnia physodes</i>
	литературные данные [23]	литературные данные [23]	данные авторов
Общее содержание углеводов, из них	72.1±5.4	53.2±4.7	40.0±2.3
– водорастворимые моносахариды	1.8±0.4	1.1±0.3	2.2±0.5
– целлюлоза	3.5±0.9	2.1±0.5	5.5±0.7
– гемицеллюлозы	18.6±1.7	21.4±2.8	25.0±1.7
– специфические лишайниковые полисахариды	48.2±3.4	28.6±2.6	7.3±0.6
Общее содержание полифенольного комплекса	н/д*	н/д*	27.0±1.2
– меланиноподобные вещества	н/д*	н/д*	27.0±1.2

*Примечание: н/д – нет данных.



Рис. 1. Схема выделения лишайниковых полисахаридов из *H. physodes* (выход полисахаридов рассчитан на абсолютно сухую массу (а.с.м.) лишайника)

В результате из *H. physodes* получены следующие СЛП: ЛХ, ИзЛХ и кислые полисахариды с выходом 5.0, 1.8 и 0.3% от а.с.м. лишайника соответственно. Образцы ЛХ и ИзЛХ представляют собой порошки серовато-белого цвета, образец кислых полисахаридов – порошок серого цвета. Кубовый остаток после отделения низкомолекулярных соединений и СЛП представляет собой меланин-углеводный комплекс, имеет вид черного аморфного порошка и содержит 4% белка, 8% зольных веществ, 10% целлюлозы, 20% меланиноподобных веществ и около 50% гемицеллюлоз.

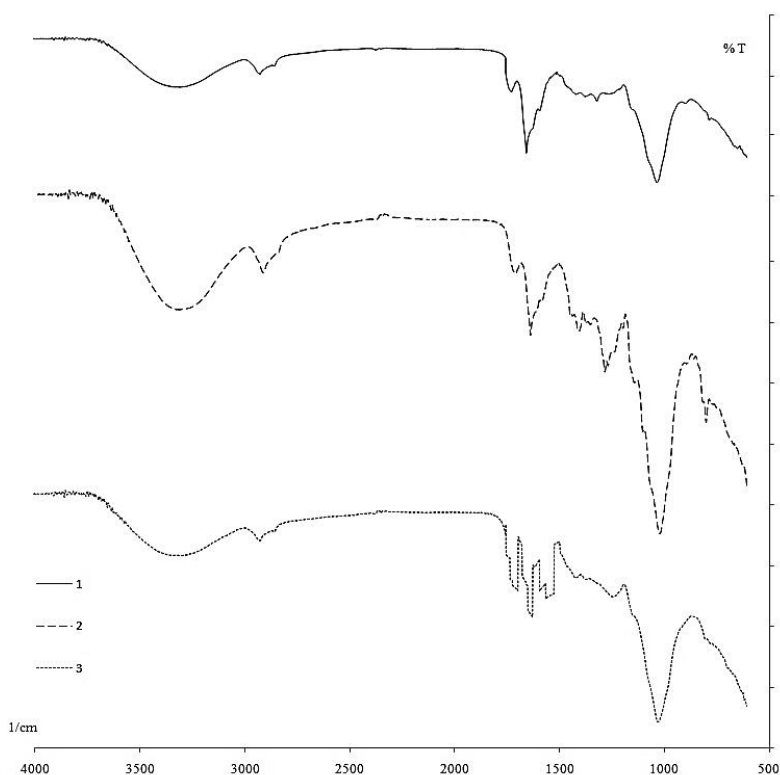
Выделенные СЛП были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, определены их молекулярная масса и моносахаридный состав. Использование ИК-спектроскопии позволяет охарактеризовать чистоту (присутствие веществ белковой и полифенольной природы) и индивидуальность выделенных нами СЛП.

Установлено, что ИК-спектры ЛХ и ИзЛХ (рис. 2, кривая 1) идентичны между собой, и содержат широкую характерную полосу в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3250 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям ОН-групп полисахаридов. В эту полосу свой вклад вносят также колебания воды, адсорбированной на поверхности полисахаридов.

В диапазоне $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения валентных колебаний СН- и CH_2 -групп макромолекул полисахаридов. В интервале частот $1800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ поглощают молекулы воды (полоса около 1640 см^{-1}). Полосы при 1430 и 1320 см^{-1} , обусловлены соответственно ножничными и деформационными колебаниями связей групп CH_2 , СН и С-О [24]. Пик при 1160 см^{-1} относится к маятниковым деформационным колебаниям связей С-О-С, а при 1030 см^{-1} – к деформационным колебаниям связи С-О в глюкозидном кольце полисахарида. Группа полос в диапазоне $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ приписывается деформационным колебаниям в глюкозидном кольце димерных связей С-С-О, С-С-С и ряду других, а также крутильным колебаниям (С-О).

Результаты ИК-спектроскопии кислых полисахаридов (рис. 2, кривая 2) свидетельствуют о наличии разнообразных структурных групп в их составе. Так, наблюдается заметная интенсивность пика в области 1050 см^{-1} , который относится к валентным колебаниям (С-О-С)-групп. В области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ в сравнении с ИК-спектром ЛХ наблюдается большая интенсивность пиков, принадлежащая различным сопряженным группам (С=С, С=N, С=О), что может быть связано с присутствием в образце кислых полисахаридах примеси меланиноподобных соединений [24]. Поглощение при 1720 см^{-1} может свидетельствовать о присутствии свободных карбоксильных групп. В широкой области $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ – наблюдаются валентные колебания алифатических (С-Н)-групп. Также в образцах присутствует широкая полоса в области 3500 см^{-1} , которая связана с валентными колебаниями ОН-групп.

Рис. 2. ИК-спектры ЛХ/ИзЛХ (кривая 1), кислых полисахаридов (кривая 2) и МУК (кривая 3), полученных из *H. physodes*



В МУК по результатам ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая 3) присутствуют интенсивные полосы в области 1050 и 1500–1600 см^{-1} , принадлежащие различным соединениям с сопряженными группами ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$), что может быть связано с присутствием в кубовом остатке как остатков полисахаридов, так и меланиноподобных соединений. Поглощение при 1720 см^{-1} свидетельствует о присутствии соединений со свободными карбоксильными группами.

Согласно результатам анализа моносахаридного состава (табл. 2), основными мономерами выделенных СЛП *H. physodes* являются глюкоза, ксилоза, галактоза и манноза. Маннит в составе СЛП не обнаружен.

Полученные результаты позволяют отнести ЛХ и ИзЛХ лишайника *H. physodes* к типу глюканов (в структуре доминирует глюкоза 77–87%), а кислые полисахариды – к типу глюкогалактоманнанов (в структуре присутствуют глюкоза, манноза и галактоза в соотношении 2 : 1 : 1 соответственно).

Для выделенных образцов СЛП методом гелепроникающей хроматографии определена среднечисловая (M_n) и среднемассовая (M_w) молекулярные массы, а также степень полидисперсности (соотношение M_w/M_n). Результаты представлены в таблице 3. Следует отметить, что среднемассовые молекулярные массы ЛХ и ИзЛХ близки и составляют 57–59 кДа, тогда как молекулярная масса кислых полисахаридов практически в три раза меньше и составляет 20 кДа.

Все три образца выделенных нами СЛП характеризуются высокой полидисперсностью (3.3–6.6), при этом M_w более чувствительна к содержанию высокомолекулярных фракций, а M_n – к содержанию низкомолекулярных. Наиболее полидисперсен образец ЛХ ($n = 6.6$), а наименее – образец кислых полисахаридов, степень полидисперсности для которого в 2 раза меньше.

Как и целлюлоза, полисахариды лишайников обладают высокоразвитой поверхностью и могут проявлять ионообменные свойства, что обуславливает их возможные сорбционные свойства. Большой практический интерес может представлять создание сорбентов/энтеросорбентов на основе продуктов переработки *H. physodes* для выделения или выведения токсичных ионов тяжелых металлов, таких как Cu (II), Ni (II), Co (II), Hg (II), Cr (VI) из промышленных и бытовых сточных вод, а также из желудочно-кишечного тракта человека и животных.

С этой целью нами изучены кислотно-основные и сорбционные свойства как исходного таллома *H. physodes*, так и полученных из него ЛХ и МУК в связи с их наибольшими выходами из лишайника.

Для оценки меры общей кислотности поверхности исследуемых образцов, которая обуславливает способность к сорбции органических и неорганических соединений, использовали метод pH-метрии. Согласно данному методу, молекулы координационно-связанной воды диссоциируют на кислотных центрах Льюиса по основному механизму, а на основных центрах Льюиса – по кислотному. При этом в раствор переходят ионы H^+ и OH^- соответственно. Изменение величины pH в соответствующем направлении указывает тип апротонных и протонных центров, преобладающих на поверхности образца.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые изменения pH водной суспензии ЛХ и МУК, выделенных из *H. physodes*. Полученные зависимости показывают, что состояние поверхности МУК (кривая 2) слабоосновное, а для образца ЛХ (кривая 1) кривая изменения pH лежит ниже линии нейтральности (pH 7), что указывает на преобладание кислотных центров на его поверхности.

Таблица 2. Моносахаридный состав полисахаридов лишайника *H. physodes* (масс.%)

Моносахарид	Полисахарид		
	Лихенан	Изолихенан	Кислые полисахариды
Глюкоза	76.6±3.8	86.7±4.5	49.7±2.5
Ксилоза	2.5±0.3	2.3±0.4	1.7±0.3
Галактоза	12.2±0.7	6.5±0.6	22.3±1.5
Манноза	8.8±0.5	4.5±0.7	26.2±2.1

Таблица 3. Полимолекулярная характеристика полисахаридов лишайника *H. physodes*

Полисахарид	M_n , Да	M_w , Да	$n=M_w/M_n$
Лихенан	9000	59000	6.6
Изолихенан	10000	57000	5.7
Кислые полисахариды	6000	20000	3.3

По изменению значений pH суспензий за первые 120 сек контакта образцов с водой судили о скорости процесса и силе льюисовских кислотных или основных центров на поверхности исследуемых образцов. Показано, что с течением времени значения водородного показателя суспензии ЛХ (кривая 1) практически не изменяется вплоть до установления адсорбционного равновесия, определяющего величину содержания кислотных и основных центров на поверхности твердого тела.

Резкое увеличение pH суспензии МУК (кривая 2) указывает на участие в процессе взаимодействия его поверхности с водой других по типу реакционных центров – центров Бренстеда основного типа, повышая при этом значение pH водной суспензии.

Поскольку изменение pH возникает не на всей поверхности образца сразу, а лишь в некоторых особых точках – активных поверхностных центрах, то кислотно-основное взаимодействие зависит от природы, силы и концентрации этих центров. Поэтому более подробная информация о распределении активных центров адсорбции в широком интервале pK_a с шагом 0.5–1.0 единицы контролируемого параметра позволит констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции на поверхности образца. Результаты такого исследования представлены на рисунке 4 в виде кривых распределения центров адсорбции (РЦА) индикаторов Гаммета на поверхности исследуемых ЛХ и МУК в водной среде.

Показано, что на поверхности ЛХ (кривая 1) присутствуют кислотные ($pK_a = 3.8, 4.6, 5.2$) и основные ($pK_a = 7.1$ и 12.4) центры адсорбции. На поверхности МУК (кривая 2) в связи со сложным компонентным составом отмечается большее количество центров связывания, например, отмечены центры кислотного типа, которым соответствуют значения $pK_a = 1.3, 2.6, 4.1, 5.9$ и три основных центра с $pK_a = 8, 10$ и 12.4 .

Отнесение пиков на кривой зависимости РЦА от pK_a (рис. 2) проведено исходя из компонентного состава и функциональных свойств изучаемых объектов. Например, пик, выявленный в МУК и соответствующий $pK_a = 2.6$ и 5.9 , вероятно, относится к фрагментам веществ белковой природы в составе МУК, что дополнительно подтверждается данными работы [25], где экспериментально установлено, что средние константы диссоциации amino- и карбоксильных групп для альбумина равны 3.3 и 6.35 соответственно. Катионообменные группы с $pK_a = 3.8–4.6$ могут быть отнесены к карбоксильным группам уроновых кислот, входящих в состав МУК [26]. Сильный пик в области с $pK_a 10$ может быть отнесен к фенольным ОН-группам на поверхности МУК (входят в структуру меланина), так как для фенола $pK_a = 9.98$ [27]. Следует отметить, что интенсивность пиков для ЛХ в области $pK_a = 10–12.4$ хоть и гораздо ниже в сравнении с аналогичной областью на поверхности МУК, но все же свидетельствует о присутствии в ЛХ незначительного количества веществ фенольной природы.

Одним из перспективных направлений применения полученных ЛХ и МУК является использование их в качестве сорбентов. Согласно результатам ИК-спектроскопии и исследованиям кислотно-основных свойств поверхности, можно сделать вывод, что потенциальными адсорбционными центрами являются первичные аминогруппы ($-NH_2$), пептидные группы ($-NHCO-$), карбоксильные группы ($-COOH$), простые эфирные группы $-C-O-C-$ и сложные эфирные группы $-C-O-C(O)-$, а также гидроксильные группы ($-OH$) глюкопиранозных циклов.

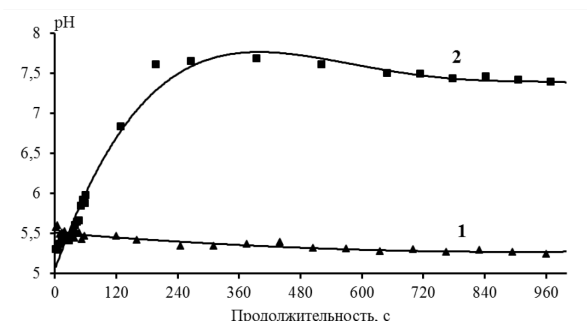


Рис. 3. Кинетические кривые изменения pH водной суспензии лишайнана (1) и меланин-углеводного комплекса (2)

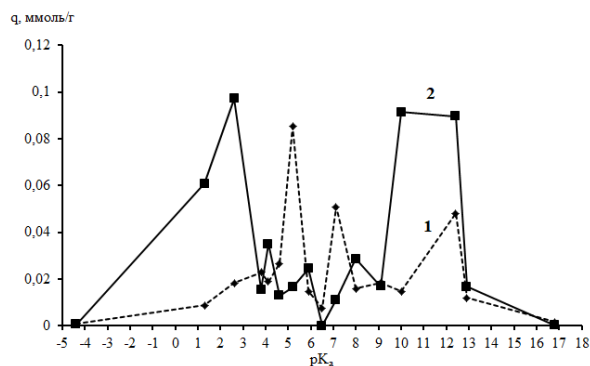


Рис. 4. РЦА индикаторов Гаммета на поверхности лишайнана (1) и меланин-углеводного комплекса (2)

В таблице 4 представлены результаты исследования сорбционной активности таллома лишайника *H. physodes*, ЛХ и МУК в сравнении с сорбционной активностью, полученной другими авторами для сорбентов, близких по природе к изучаемым объектам. Экспериментально показано, что сорбционная активность исходного таллома *H. physodes* и полученных из него ЛХ и МУК к ряду ионов тяжелых металлов превышает таковую для образцов природной и химически модифицированной целлюлозы, хитина или хитозана (ХТЗ), что указывает на возможность их использования в качестве сорбционных материалов. Стоит также отметить, что МУК обладает лучшими сорбционными свойствами в сравнении с талломом *H. physodes* и выделенным из него ЛХ по отношению ко всем ионам металлов, особенно ярко это выражено для ионов меди, кобальта и ртути. Данный факт может быть связан с многокомпонентным составом МУК и, как следствие, наличием на его поверхности большого количества разнообразных доступных и активных функциональных групп, что дополнительно подтверждается исследованиями кислотно-основных свойств его поверхности. По сорбционной способности к ионам металлов после МУК следуют ЛХ и исходный таллом, обладающие почти на 25 и 45% меньшей активностью соответственно.

Оказалось, что помимо ионов меди, кобальта и ртути все три образца могут сорбировать ионы некоторых других металлов, хотя и менее эффективно, так один грамм образца ЛХ поглощает до 150 мг хрома, и чуть более 170 мг серебра. Еще хуже поглощаются ионы никеля. При этом для ионов никеля, хрома и серебра найти существенных различий в значениях их сорбционной емкости для образцов ЛХ и МУК нам не удалось. Пока до конца неясно, чем может быть вызвана такая неизбирательность образцов к солям хрома, серебра и никеля. Возможно, эти ионы не образуют столь прочные поверхностные комплексы, как ионы меди, кобальта и ртути, сохраняя при этом возможность взаимодействия с сорбентом.

Установление закономерностей адсорбции МС и КК на поверхности рассматриваемых нами образцов позволяет прогнозировать процессы адсорбции эндотоксинов и органических соединений средней (от 10 до 20 кДа) и низкой молекулярных масс (до 900 Да) данными материалами в биологических средах и предсказать их эффективность.

Для описания экспериментальных данных использовали адсорбционную модель Ленгмюра в виде (2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}KC}, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация сорбируемых веществ в растворе (г/л); A – соответствующая ей удельная адсорбция (мг/г); A_{∞} – величина предельной емкости адсорбента (мг/г); K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/мг.

Рассчитанные по уравнению Ленгмюра величины A_{∞} и K для исходного образца лишайника и полученных из него ЛХ и МУК приведены в таблице 5.

Таблица 4. Сорбционная емкость (A) таллома *H. physodes*, лишайника и меланин-углеводного комплекса по отношению к ряду ионов металлов

Маркер-сорбтив	Экспериментальные данные, A (мг/г)			Литературные данные		Источник
	Таллом	МУК	ЛХ	A , мг/г	Сорбент	
Cu(II)	223.7±6.7	406.7±12.2	300.6±9.0	80	ХГК ¹	[28]
				719.4	Комплекс ХТЗ – клиноптилолит	[29]
				26.4	ХГК гриба <i>P. streatus</i>	[30]
				19.2	Целлюлоза – ХТ ²	[31]
Co(II)	166.8±5.0	246.9±7.4	180.6±5.4	8.5–11.3	Пектин	[32]
Ni(II)	50.3±1.5	51.1±1.5	52.0±1.6	33.81	Кубовый остаток лишайника <i>Cl. sylvatica</i>	[33]
Hg(II)	275.7±8.3	376.8±11.3	312.6±9.4	13.87 109.6	Диацетат целлюлозы – кремнезем ХТЗ	[31]
Ag(I)	174.6±6.7	166.3±3.7	160.3±2.6	35.0	Целлюлоза	[34]
Cr(VI)	144.8±1.3	142.3±0.2	154.6±0.2	от 13.1	Комплекс ХТЗ ² – целлюлоза	[29]
				2.3	ХТ ²	[31]
				145.9	Водорослевая клетчатка	[35]

Примечание: ¹Хитин-глюкановый комплекс; ²хитин.

Таблица 5. Параметры адсорбции органических красителей для исходного таллома *H. physodes*, лишая и меланин-углеводного комплекса

Образец	Краситель			
	Метиленовый синий		Конго красный	
	A_{∞} , мг/г	$K_p \cdot 10^3$, л/мг	A_{∞} , мг/г	$K_p \cdot 10^3$, л/мг
<i>H. physodes</i>	500.0	42.9	101.0	0.5
МУК	231.5	6.8	270.3	2.3
ЛХ	19.0	2.4	1000	16.5

Понимание процессов сорбции красителей требует знания кислотно-основных свойств поверхности образцов, которые изучены нами индикаторным методом Гаммета. Показано, что близкие значения A_{∞} для красителей основного (МС) и кислотного (КК) типов, полученные при их сорбции на поверхности МУК, обусловлены наличием на его поверхности как кислотных, так и основных групп, с которыми молекулы красителей связываются силой электростатического взаимодействия. Небольшое увеличение A_{∞} для КК при сорбции на МУК подтверждается данными РЦА индикаторов Гаммета на его поверхности, согласно которым суммарное количество основных центров превышает количество кислотных на 0.01 ммоль/г. Вероятно, и для таллома лишайника *H. physodes* число кислотных групп на поверхности больше числа основных групп и, соответственно, сорбция катионного МС преобладает над сорбцией анионного КК.

Согласно данным, РЦА индикаторов Гаммета на поверхности ЛХ суммарное количество кислотных центров превосходит количество основных на 0.04 ммоль/г и теоретически на ЛХ должен активно сорбироваться основной МС. Практически же сорбция МС невелика, тогда как поглощение КК весьма значительно. Можно предположить, что взаимодействие между КК и ЛХ происходит по типу «хозяин-гость», что косвенно подтверждается высоким значением константы адсорбции. Вероятно, ЛХ способен образовывать ассоциированные структуры, в полостях которых могли бы разместиться молекулы КК при условии их комплементарности. Для подтверждения этой гипотезы нами был проведен опыт с адсорбцией на ЛХ молекул анионного красителя метилового оранжевого (МО), для которого получены следующие значения параметров уравнения Ленгмюра: $K = 0.23 \cdot 10^{-3}$ л/мг и $A_{\infty} = 0.68$ мг/г, величина которых наряду с размерами молекул красителей (КК – 206 Å, МО – 136 Å) подтверждают вышесказанное.

Таким образом, образцы выделенных из лишайника *H. physodes* полисахаридных комплексов обладают высокими адсорбционными свойствами и могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов как положительно, так и отрицательно заряженных ионов из растворов.

Выводы

1. Предложена схема, позволяющая получить из биомассы лишайника *H. physodes* следующие СЛП: лишаян, изолихана и кислые полисахариды с выходами 5, 1.8 и 0.3% от а.с.м. лишайника соответственно. Показано, что СЛП обладают значительной молекулярной массой (20–59 кДа) и высокой полидисперсностью ($n = 3-7$). Моносахаридный состав СЛП свидетельствует о том, что лишаян и изолихана принадлежат к классу глюканов (содержание глюкозы в гидролизате составляет 77–87%), тогда как кислые полисахариды принадлежат к классу глюкогалактоманнанов.

2. Методами рН-метрии и адсорбции индикаторов Гаммета установлено, что на поверхности лишаяна и меланин-углеводного комплекса присутствуют несколько типов ионогенных групп, как кислотного ($pK_a = 3.8, 4.6, 5.2$), так и основного ($pK_a = 7.1$ и 12.4) характера, способных принимать участие в обменных реакциях с ионами тяжелых металлов и органических красителей. Показано, что на поверхности меланин-углеводного комплекса преобладают основные центры Бренстеда, тогда как на поверхности лишаяна содержание кислотных и основных центров связывания одинаково.

3. Установлено, что образцы лишаяна и меланин-углеводного комплекса обладают высокой сорбционной емкостью в отношении маркеров токсичных веществ (органических красителей): метилового синего до 230 мг/г и конго красного до 1000 мг/г, а также ряда ионов тяжелых металлов (для меди и ртути – до 300–400 мг/г). Сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет констатировать, что исследуемые образцы являются перспективными сорбентами для эффективного концентрирования и выделения различных по своей природе токсикантов.

Финансирование

Работа выполнена в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН FUUW-2022-0066 «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применение биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» (№ 122011700252-1) с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Феклистов П.А., Евдокимов В.Н., Барзут В.М. Биологические и экологические особенности роста сосны в северной подзоне европейской тайги. Архангельск, 1997. 140 с.
2. Marmor L., Tõrra T., Saag L. et al. Lichens on Picea abies and Pinus sylvestris – from tree bottom to the top // The Lichenologist. 2013. Vol. 45, no. 1. Pp. 51–63. <https://doi.org/10.1017/S0024282912000564>.
3. Molnar K.E. Farkas E. Depsides and depsidones in populations of the lichen Hypogymnia physodes and its genetic diversity // Ann. Bot. Fennici. 2011. Vol. 48. Pp. 473–482. <https://doi.org/10.5735/085.048.0605>.
4. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Жильцов Д.В., Бойцова Т.А., Слобода А.А. Сверхкритическая флюидная экстракция таллома лишайника *Hypogymnia physodes* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2024. Т. 19, №1. С. 68–82. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2024.19.1.006>.
5. Shukla V., Joshi G.P., Rawat Shukla M.s.M. Lichens as a potential natural source of bioactive compounds: a review // Phytochemistry Reviews. 2010. Vol. 9, no. 2. Pp. 303–314. <https://doi.org/10.1007/s11101-010-9189-6>.
6. Определитель лишайников России. Т. 6. Алекториевые, Пармелиевые, Стереокаулоновые / отв. ред. Н.С. Голубкова. СПб, 1996. 203 с.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.Л. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
8. ГОСТ 16483.7-71. Древесина. Методы определения влажности. М., 2006. 4 с.
9. Евстигнеев Э.И. Определение содержания гемицеллюлозных полисахаридов (пентозанов). СПб, 2018. Вып. 225. С. 248–259.
10. Шлык А.А. Определение хлорофиллов и каротиноидов в экстрактах зеленых листьев // Биохимические методы в физиологии растений: сборник статей. М., 1971. С. 154–170.
11. Государственная фармакопея Российской Федерации. М., 2008. 704 с.
12. Folch B.J., Lees M., Stanley G.H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // Journal of Biological Chemistry. 1957. Vol. 226, no. 1. Pp. 497–509.
13. Бровко О.С., Слобода А.А., Жильцов Д.В., Бойцова Т.А., Пустынная М.А., Ивахнов А.Д. Выделение биологически активных веществ фенольной природы из лишайника *Hypogymnia physodes* // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 155–164. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230412826>.
14. Ившина Т.Н., Артамонова С.Д., Ившин В.П. и др. Выделение хитин-глюканового комплекса из плодовых тел шляпочных грибов // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. Т. 45, №3. С. 348–353.
15. Павлова О.В., Белова Е.А., Троцкая Т.П. Сорбционная способность хитин-глюканового комплекса, выделенного из биомассы продуцента лимонной кислоты // Одесская национальная академия пищевых технологий: Научные работы. 2014. Т. 2, №46. С. 121–125.
16. Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 213 с.
17. Waterman P.G., Mole S. Analysis of phenolic plant metabolites. London: Blackwell Scientific Publications, 1994. 238 p.
18. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 47–52.
19. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: учеб. пособ. Л., 1987. 76 с.
20. Пахнута Е.А., Слизов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, №7-8. С. 1228–1232. <https://doi.org/10.7868/S0044453714080226>.
21. Скворцова Л.Н., Чухломина Л.Н., Минакова Т.С. и др. Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металлокерамических композитов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, №8. С. 1014–1019.
22. Бровко О.С., Жильцов Д.В., Ивахнов А.Д. и др. *Streptomyces avermitilis*: компонентный состав, свойства // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 57–66. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020015500>.
23. Zhao Y., Wang M., Xu B. A comprehensive review on secondary metabolites and health-promoting effects of edible lichen // Journal of Functional Foods. 2021. Vol. 80. Pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.104283>.

24. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 296 с.
25. Феофилова Е.П. Клеточная стенка грибов: современные представления о составе и биологической функции // Микробиология. 2010. Т. 79, №6. С. 723–733.
26. Воробьев Д.В., Мейчик Н.Р., Лобанова Е.С. и др. Ионобменные свойства клеточных стенок, изолированных из таллома лишайника *P. aphthosa* (L) Willd // Микробиология. 2009. Т. 78, №5. С. 702–708.
27. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Л., 1964. 140 с.
28. Новинюк Л.В., Велизон П.З., Кулёв Д.Х. Сорбционные свойства хитин- и хитозан-глюкановых биокомплексов, выделенных из мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, №2. С. 64–71. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-64-71>.
29. Погорелов М.В., Гусак Е.В., Бабич И.М., Калинин О.В. Сорбция ионов металлов материалами на основе хитозана // Журнал клинических и экспериментальных исследований. 2014. №2(1). С. 88–99.
30. Киселева Л.А., Севрюгин В.А., Смирнова Л.Г., Фролова Е.Н., Нагулин К.Ю., Албикина Н.В. Сорбционные свойства хитин-глюканового комплекса гриба *Pleurotus ostreatus* и изучение процесса сорбции ионов Cu^{2+} // Вестник Казанского технологического университета. 2003. №1. С. 323–328.
31. Сагитова А.Ф., Куковинец О.С., Мударисова Р.Х. Исследование сорбционной активности фармакофорсодержащих пектинов по отношению к катионам кобальта (II) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, №4. С. 527–535. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>.
32. Буткевич Т.В., Сушинская Н.В., Курченко В.П. Сорбция тяжелых металлов хитозан-глюкановым комплексом из *Aspergillus niger* // Молекулярно-генетические и биотехнологические основы получения и применения синтетических и природных биологически активных веществ (Нарочанские чтения – 11): материалы Международной научно-практической конференции, 20-23 сентября 2017. Минск, 2017. С. 17–22.
33. Яркуллов А.Ю., Сагдуллаев Б.У., Сманова З.А., Акбаров Х.И. Адсорбция ионов тяжелых металлов гибридными наноконпозиционными материалами диацетатцеллюлоза-кремнезем // Универсум: Химия и биология. 2020. №3 (69). С. 49–53.
34. Ковальская Я.Б., Зеличенко Е.А., Агеева Л.Д., Гурова О.А., Гузев В.В. Гранулированные сорбционные материалы на основе растительного сырья для извлечения золота и серебра из кислых растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. Т. 6, №2. С. 76–82. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-2-76-82>.
35. Паршина А.Э., Боголищын К.Г., Иванченко Н. Л., Поломарчук Д.А. Сорбция кадмия, свинца и хрома (VI) целлюлозными комплексами арктических бурых водорослей // Химия растительного сырья. 2022. №3. С. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220311299>.

Поступила в редакцию 12 ноября 2024 г.

После переработки 28 декабря 2024 г.

Принята к публикации 5 февраля 2025 г.

Brovko O.S., Sloboda A.A., Zhil'tsov D.V.*, Boytsova T.A. POLYSACCHARIDES OF THE *HYPOGYMNIA PHYSODES* LICHEN: EXTRACTION, COMPOSITION, SORPTION PROPERTIES

N.P. Laverov Federal Research Center for Comprehensive Arctic Studies, Russian Academy of Sciences, Nikolsky Ave., 20, Arkhangelsk, 163020, Russia, dnorton.usa@gmail.com

Three polysaccharides were extracted from the *Hypogymnia physodes* lichen by the method of sequential disassembly of the plant matrix: lichenan, isolichenan and a mixture of acidic heteropolysaccharides with a yield of 5.0, 1.8 and 0.3%, respectively, as well as a still residue (melanin-carbohydrate complex). The polysaccharides have a molecular weight of 20-59 kDa and high polydispersity. The monosaccharide composition of the extracted polysaccharides indicates that lichenan and isolichenan belong to the class of glucans (the glucose content in the structure is 77-87%), while acidic heteropolysaccharides belong to the class of glucogalactomannans (the content of glucose, galactose and mannose in the structure is 54, 23 and 21%, respectively). The pH-metric method and the Hammett indicator method revealed that several types of ionogenic groups of acidic and basic nature, capable of participating in exchange reactions with ions of heavy metals and organic dyes, are present on the surface of lichenan and melanin-carbohydrate complex. It was established that lichenan and melanin-carbohydrate complex have high adsorption activity to methylene blue (sorption capacity is up to 230 mg/g) and congo red (270-1000 mg/g), as well as a number of heavy metal ions: Cu(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), Ag(I), Cr(VI). The highest sorption capacity was shown for copper ions (up to 406 mg/g) and mercury ions (up to 375 mg/g), which allow us to recommend using the extracted lichen polysaccharide complexes as sorption materials.

Keywords: lichen, polysaccharides, melanin-carbohydrate complex, adsorption centers, sorption properties.

For citing: Brovko O.S., Sloboda A.A., Zhil'tsov D.V., Boytsova T.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 4, pp. 67–79. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250416181>.

* Corresponding author.

References

1. Feklistov P.A., Yevdokimov V.N., Barzut V.M. *Biologicheskiye i ekologicheskiye osobennosti rosta sosny v severnoy podzone yevropeyskoy taygi*. [Biological and ecological features of pine growth in the northern subzone of the European taiga]. Arkhangel'sk, 1997, 140 p. (in Russ.).
2. Marmor L., Tõrra T., Saag L. et al. *The Lichenologist*, 2013, vol. 45, no. 1, pp. 51–63. <https://doi.org/10.1017/S0024282912000564>.
3. Molnar K.E. Farkas E. *Ann. Bot. Fennici.*, 2011, vol. 48, pp. 473–482. <https://doi.org/10.5735/085.048.0605>.
4. Brovko O.S., Ivakhnov A.D., Zhil'tsov D.V., Boytsova T.A., Sloboda A.A. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika*, 2024, vol. 19, no. 1, pp. 68–82. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2024.19.1.006>. (in Russ.).
5. Shukla V., Joshi G.P., Rawat Shukla M.s.M. *Phytochemistry Reviews*, 2010, vol. 9, no. 2, pp. 303–314. <https://doi.org/10.1007/s11101-010-9189-6>.
6. *Opredelitel' lishaynikov Rossii. T. 6. Alektoriyevyye, Parmeliyevyye, Stereokaulonovyye* [Identification of lichens of Russia. Vol. 6. Alectoriaceae, Parmeliaceae, Stereocaulonaceae], ed. N.S. Golubkova. St. Petersburg, 1996, 203 p. (in Russ.).
7. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.L. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
8. *GOST 16483.7-71. Drevesina. Metody opredeleniya vlazhnosti*. [GOST 16483.7-71. Wood. Methods for determining moisture content]. Moscow, 2006, 4 p. (in Russ.).
9. Yevstigneyev E.I. *Opredeleniye sodержaniya gemitsellyuloznykh polisakharidov (pentoze)*. [Determination of the content of hemicellulose polysaccharides (pentosans)]. St. Petersburg, 2018, vol. 225, pp. 248–259. (in Russ.).
10. Shlyk A.A. *Biokhimicheskiye metody v fiziologii rasteniy: sbornik statey*. [Biochemical methods in plant physiology: collection of articles]. Moscow, 1971, pp. 154–170. (in Russ.).
11. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii*. [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. Moscow, 2008, 704 p. (in Russ.).
12. Folch B.J., Lees M., Stanley G.H. *Journal of Biological Chemistry*, 1957, vol. 226, no. 1, pp. 497–509.
13. Brovko O.S., Sloboda A.A., Zhil'tsov D.V., Boytsova T.A., Pustynnaya M.A., Ivakhnov A.D. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 155–164. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230412826>. (in Russ.).
14. Ivshina T.N., Artamonova S.D., Ivshin V.P. i dr. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 348–353. (in Russ.).
15. Pavlova O.V., Belova Ye.A., Trotskaya T.P. *Odesskaya natsional'naya akademiya pishchevykh tekhnologiy: Nauchnyye raboty*. 2014, vol. 2, no. 46, pp. 121–125. (in Russ.).
16. Zaprometov M.N. *Osnovy biokhimii fenol'nykh soyedineniy*. [Fundamentals of biochemistry of phenolic compounds]. Moscow, 1974, 213 p. (in Russ.).
17. Waterman P.G., Mole S. *Analysis of phenolic plant metabolites*. London: Blackwell Scientific Publications, 1994, 238 p.
18. Lobanova A.A., Budayeva V.V., Sakovich G.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2004, no. 1, pp. 47–52. (in Russ.).
19. Sokolov O.M. *Opredeleniye molekulyarnykh mass ligninov na ul'tratsentrifuge i metodom gel'-fil'tratsii: ucheb. posob.* [Determination of molecular weights of lignins using an ultracentrifuge and gel filtration method: textbook]. Leningrad, 1987, 76 p. (in Russ.).
20. Pakhnutova Ye.A., Slizhov Yu.G. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2014, vol. 88, no. 7-8, pp. 1228–1232. <https://doi.org/10.7868/S0044453714080226>. (in Russ.).
21. Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Minakova T.S. i dr. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2017, vol. 90, no. 8, pp. 1014–1019. (in Russ.).
22. Brovko O.S., Zhil'tsov D.V., Ivakhnov A.D. i dr. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 57–66. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020015500>. (in Russ.).
23. Zhao Y., Wang M., Xu B. *Journal of Functional Foods*, 2021, vol. 80, pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2020.104283>.
24. Zhibankov R.G., Kozlov P.V. *Fizika tsellyulozy i yeye proizvodnykh*. [Physics of cellulose and its derivatives]. Minsk, 1983, 296 p. (in Russ.).
25. Feofilova Ye.P. *Mikrobiologiya*, 2010, vol. 79, no. 6, pp. 723–733. (in Russ.).
26. Vorob'yev D.V., Meychik N.R., Lobanova Ye.S. i dr. *Mikrobiologiya*, 2009, vol. 78, no. 5, pp. 702–708. (in Russ.).
27. Al'bert A., Serzhent Ye. *Konstanty ionizatsii kislot i osnovaniy*. [Ionization constants of acids and bases]. Leningrad, 1964, 140 p. (in Russ.).
28. Novinyuk L.V., Velinzon P.Z., Kulov D.Kh. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2017, vol. 7, no. 2, pp. 64–71. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-64-71>. (in Russ.).
29. Pogorelov M.V., Gusak Ye.V., Babich I.M., Kalinkevich O.V. *Zhurnal klinicheskikh i eksperimental'nykh issledovaniy*, 2014, no. 2(1), pp. 88–99. (in Russ.).
30. Kiseleva L.A., Sevryugin V.A., Smirnova L.G., Frolova Ye.N., Nagulin K.Yu., Albikina N.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2003, no. 1, pp. 323–328. (in Russ.).
31. Sagitova A.F., Kukovinets O.S., Mudarisova R.Kh. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 527–535. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/560>. (in Russ.).
32. Butkevich T.V., Sushinskaya N.V., Kurchenko V.P. *Molekulyarno-geneticheskiye i biotekhnologicheskiye osnovy polucheniya i primeneniya sinteticheskikh i prirodnikh biologicheskikh aktivnykh veshchestv (Narochanskiye chteniya –*

- 11): *materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, 20-23 sentyabrya 2017*. [Molecular-genetic and biotechnological bases for obtaining and using synthetic and natural biologically active substances (Narochan readings – 11): proceedings of the International scientific and practical conference, September 20-23, 2017]. Minsk, 2017, pp. 17–22. (in Russ.).
33. Yarkulov A.Yu., Sagdullayev B.U., Smanova Z.A., Akbarov Kh.I. *Yuniversum: Khimiya i biologiya*, 2020, no. 3 (69), pp. 49–53. (in Russ.).
34. Koval'skaya Ya.B., Zelichenko Ye.A., Ageyeva L.D., Gurova O.A., Guzeyev V.V. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 76–82. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-2-76-82>. (in Russ.).
35. Parshina A.E., Bogolitsyn K.G., Ivanchenko N. L., Polomarchuk D.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 325–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220311299>. (in Russ.).

Received November 12, 2024

Revised December 28, 2024

Accepted February 5, 2025

Сведения об авторах

Бровко Ольга Степановна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, brovko-olga@rambler.ru

Слобода Анатолий Анатольевич – младший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, sloboda.iepn@yandex.ru

Жильцов Дмитрий Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, dnorton.usa@gmail.com

Бойцова Татьяна Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных биополимеров, tboitsova@yandex.ru

Information about authors

Brovko Olga Stepanovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher, Laboratory of Plant Biopolymer Chemistry, brovko-olga@rambler.ru

Sloboda Anatoly Anatolyevich – Junior Researcher, Laboratory of Plant Biopolymer Chemistry, sloboda.iepn@yandex.ru

Zhiltsov Dmitry Vladimirovich – Junior Researcher, Laboratory of Plant Biopolymer Chemistry, dnorton.usa@gmail.com

Boytsova Tatiana Aleksandrovna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Plant Biopolymer Chemistry, tboitsova@yandex.ru