

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ВЕСТНИК

Санкт-Петербургского
государственного университета
технологии и дизайна



Серия 1

Естественные
и технические науки

№ 2/2021

УДК 661.7

DOI 10.46418/2079-8199_2021_2_19

А. А. Приходько, И. И. Осовская, А. Е. Баранова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
191186 РФ, Санкт-Петербург, Большая Морская, 18**ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ
ИЗ БИОМАССЫ БУРЫХ ФУКУСОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ РОДА *FUCUS VESICULOSUS***

© А. А. Приходько, И. И. Осовская, А. Е. Баранова, 2021

Целью данной работы является выделение экстракта полифенолов из бурых фукусовых водорослей рода *Fucus vesiculosus*, произрастающих в Белом море. Максимальное содержание полифенолов — флоротаннинов (13,3%) обнаружено в *F. vesiculosus* при экстракции 70% водным раствором ацетона. Наличие полифенолов определяли методом качественного анализа с применением хлорида железа (III). Полученные данные могут быть использованы для оптимизации технологий получения биологически активных веществ из бурых водорослей в медицинской, пищевой, фармакологической и косметической отраслях.

Ключевые слова: бурые водоросли, фукус, экстракция, биологическая активность, полифенолы, полярные растворители, флоротаннины, экстракт.

Введение

Морские водоросли относятся к классу природных полимеров, в частности, к полисахаридам, широко распространены в морях и океанах. Известно, что разрастание бурых водорослей оказывают негативное влияние на жизнь животных в морской среде. Экологи давно называют цветение бурых водорослей экологической проблемой. Однако существуют классы морских водорослей, обладающие многочисленными полезными свойствами [1]–[3]. Совершенно неоправданно недооценивается значение морских водорослей, в особенности бурых, содержащих значительные количества антиоксидантов и полифенолов специфического строения. Бурые водоросли являются уникальным по составу сырьем для получения целого ряда биологически активных веществ с антимикробной, антивирусной, антибактериальной и противоопухолевой активностями. Их состав характеризуется содержанием минеральных веществ, азотсодержащих соединений (белки, аминокислоты), липофильных веществ (пиг-

менты, липиды), полифенолов, структурных (целлюлоза, альгиновые кислоты) и запасных углеводов (маннит, ламинаран, фукоидан) (рис. 1) [4]–[10].

Фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus*) — широко распространенный вид фукусовых водорослей (рис. 2), произрастающий в Баренцевом, Белом, Балтийском морях, обладает высокой способностью адаптироваться к самому широкому диапазону условий окружающей среды. Уникальность фукуса обусловлена тем, что его солевой состав близок к составу плазмы крови и тканевой жидкости организма, также он является одним из ценнейших питательных материалов для организма человека, содержит полный набор макро- и микроэлементов, входящих в состав организма человека (47 элементов, K, Ca, Cl, Mg, S, Si, P, I, Fe, Ba и другие).

Арктические бурые водоросли данного вида характеризуются высоким содержанием полифенольных соединений — флоротаннинов, проявляющих высокую биологическую активность. В связи с распространением и повышением лекарственной устойчивости

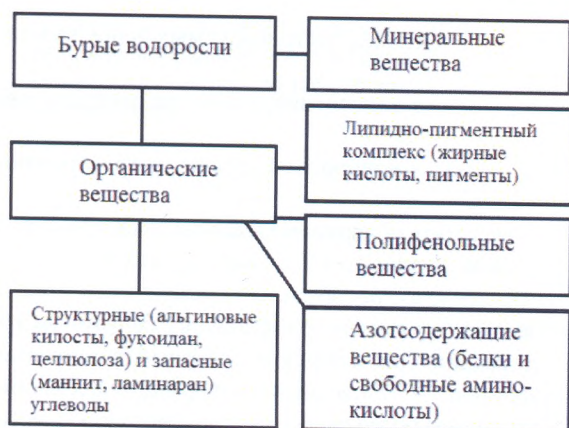


Рис. 2. Фукус пузырчатый — *Fucus vesiculosus*

Рис. 1. Химический состав бурых водорослей

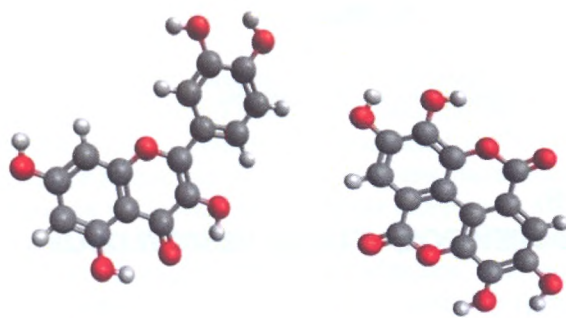


Рис. 3. Векторные изображения молекулярных моделей полифенолов (флоротаннинов)

Таблица 1. Химический состав бурых морских водорослей вида *Fucus vesiculosus* от абсолютно сухой массы

Место сбора	Содержание полифенолов, % (мас.)
Белое море	18,4 ± 2
Балтийское море	15,9 ± 1,2
Баренцево море	15,4 ± 0,9

патогенов, поиск новых антибиотиков становится все более важным. Растительные полифенолы представляют собой обширный и перспективный класс соединений, обладающих потенциалом для борьбы с инфекционными заболеваниями [11]–[13].

Разнообразие видов биологической активности обуславливает перспективность практического применения этих компонентов в качестве лечебных и профилактических средств в медицинской, пищевой, фармакологической и косметической отраслях.

На рис. 3 представлены векторные изображения молекулярных моделей полифенолов.

В настоящее время остаются актуальными исследования биологической активности флоротаннинов, при этом особый интерес уделяется индивидуальным соединениям. Содержание флоротаннинов в сушеных бурых водорослях может различаться в зависимости от биологических факторов, условий окружающей среды, а именно от интенсивности света, температуры воды, солености, сезона произрастания и уровня питательных веществ. В биомассе процентное содержание флоротаннинов составляет до 20% от массы сухих водорослей.

В качестве объекта исследования выбраны водоросли, произрастающие в Белом море с наибольшим содержанием полезных веществ [14], в том числе полифенолов (табл. 1).

Таблица 2. Результаты экстрагирования фукусовых водорослей после сушки

Показатели	Экстрагирование в водном 70% растворе ацетона	Экстрагирование в дистиллированной воде
Время экстракции, ч	5	4
Масса экстрагируемых веществ после экстракции и сушки (t=55 °C), г	13,0	14,5

Целью данной работы является оптимизация выделения экстракта полифенолов — флоротаннинов из бурых морских водорослей вида *Fucus vesiculosus*, произрастающих в Белом море. Степень экстракции полифенолов зависела от района и времени сбора водорослей, физиологических и экологических особенностей их произрастания. Условия выделения полифенольных соединений значительно варьируют в зависимости от источника сырья, что, в свою очередь, влияет на состав и содержание их в экстракте и на его антиоксидантную активность [15].

В качестве экстрагентов для экстракции использовали такие полярные растворители, как вода и 70% (об.) водный раствор ацетона. В работе разработана методика экстракции водорослей вида *Fucus vesiculosus* в указанных растворителях.

Предварительную обработку 15,0 г морских водорослей осуществляли в 200 мл 70% (об.) водном растворе ацетона с одновременным перемешиванием в течение 6 ч. Параллельно осуществили экстракцию 15,0 г водорослей в дистиллированной воде объемом 200 мл с одновременным перемешиванием в течение 6 ч.

Экстрагирование полярными растворителями проводили при температуре не более 60 °C, так как при температуре выше 70 °C происходит деградация полифенольных соединений.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показали, что самым действующим реагентом для выделения полифенольного экстракта оказался 70% (об.) водный раствор ацетона ($\rho_{\text{ацетона}} = 784 \text{ кг/м}^3 = 784 \text{ г/л}$). Наличие полифенолов определяли методом качественного анализа с применением хлорида железа (III), при взаимодействии с которым полифенолы образуют интенсивно окрашенный комплекс сине-фиолетового цвета, что указывает на присутствие полифенолов — флоротаннинов.

В табл. 2 представлена масса экстрагируемых веществ после экстракции и абсолютной сушки.

Выход экстрагируемого вещества водным 70% (об.) раствором ацетона определяли методом исчерпывающей экстракции, %:

$$X = (A - B) / A \cdot 100 \text{ (мас.)},$$

X — содержание экстрагируемых веществ в экстракте, %;

A — масса водорослей, взятая на экстрагирование, г;

B — масса водорослей, после экстрагирования и сушки, г.

В экстракте обнаружено высокое содержание флоротаннинов, равное 13,3% от массы сухих водорослей. Это обусловлено способностью ацетона ингибировать образование комплекса полифенолов с белками во время экстракции. Таким образом, полярный органический растворитель — 70% водный раствор ацетона извлекает флоротаннины более селективно по сравнению с водой ($\rho = 1000 \text{ кг/м}^3 = 1000 \text{ г/л}$). Выход экстрагируемого вещества при экстракции водой равен 3,3% (мас.).

В публикации [16] проведена экстракция бурых водорослей этанолом и показано, что при экстракции этиловым спиртом выделяется 7% флоротаннинов от сухой массы фукусовых водорослей. Повышение растворимости полифенолов в полярном растворителе — ацетоне связано с ослаблением водородных связей внутри комплекса. Вероятно, эффективность экстракции флоротаннинов из водорослевого сырья зависит от особенностей комплекса полифенолов, которые индивидуальны для каждого вида водорослей, сезона сбора, условий их произрастания и эффективности экстракции, зависящей от полярности, которая напрямую связана с их солибилизирующей способностью.

Выводы

Ранее опубликованные материалы показали зависимость содержания биологически активных веществ в бурых морских водорослях от географии произрастания, сбора водорослей, биологических факторов, окружающей среды, физиологических и экологических особенностей.

В результате проведенных исследований качественным методом определено содержание полифенолов — флоротаннинов в экстракте с применением хлорида железа (III) и установлено, что при экстракции бурых фукусовых водорослей двумя полярными растворителями самым эффективным оказался 70% (об.) водный раствор ацетона (13,3%) по сравнению с водой (выход 3,3%).

Список литературы

1. Ретина О. И., Муравьева Е. А., Подкорытова А. В. Химический состав промысловых бурых водорослей Белого моря // Труды ВНИРО Прикладная биохимия и технология гидробионтов. М.: Изд-во ВНИРО. 2004. Т. 143. С. 93–99.
2. Спрыгин В. Г., Кушнерова Н. Ф., Фоменко С. Е., Сизова Л. А. Морские водоросли — перспективный источник полифенольных антиоксидантов и комплексов эссенциальных фосфолипидов // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 1 (9). С. 2299–2302.
3. Приходько А. А., Осовская И. И. Оптимизация экстрагирования полисахарида из ламинариевых водорослей // Научно-методический журнал Academy. 2021. № 1 (64).
4. Wang T., Jónsdóttir R., Liu H., Gu L., Kristinsson H. G., Raghavan S., Olafsdóttir G. Antioxidant capacities of phlorotannins extracted from the brown algae *Fucus vesiculosus* // Agricultural and food chemistry. 2012. Vol. 60. pp. 5874–5883.
5. Приходько А. А., Осовская И. И. Экстракция фукоидана из бурых водорослей *Laminaria Japonica*. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. междунаро. научн. конф. СПб.: СПбГУПТД, 2020. С. 41.
6. Соколова Р. В., Ермакова С. П., Звягинцева Т. Н. Состав, структурные характеристики и противоопухолевые свойства полисахаридов бурых водорослей // Химия природных соединений. 2011. Т. 47. С. 297–303.
7. Plaza M., Cifuentes A., Ibáñez E. In the search of new functional food ingredients from algae // Trends in Food Sci-ence and Technology. 2008. Vol. 19. pp. 31–39.
8. Holdt S. L., Kraan S. Bioactive compounds in seaweed: functional food applications and legislation // Journal of Applied Phycology. 2011. Vol. 23. pp. 543–597.
9. Приходько А. А., Баранова А. Е., Осовская И. И. Получение альгиновой кислоты из бурых ламинариевых водорослей: сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса с международным участием научных работ студентов им. Александра Александровича Яковкина, 18 ноября 2020 года. СПб.: Типография «НОВБЫТ-ХИМ», 2020. 230 с.
10. Ретина О. И., Муравьева Е. А., Подкорытова А. В. Химический состав промысловых бурых водорослей Белого моря // Труды ВНИРО Прикладная биохимия и технология гидробионтов. М.: Изд-во ВНИРО. 2004. Т. 143. С. 93–99.
11. Hermund D. B., Yesiltas B., Honold P., Jónsdóttir R., Kristinsson H. G. Characterisation and antioxidant evaluation of Icelandic *F. vesiculosus* extracts in vitro and in fish-oil-enriched milk and mayonnaise // Journal of Functional Foods. 2015. Vol. 19. pp. 828–841.
12. Loponen J., Honkanen T., Jormalainen V. Contents of soluble, cell-wall-bound and exuded phlorotannins in the brown alga *Fucus vesiculosus*, with implications on their ecological functions // Journal of Chemical Ecology. 2005. Vol. 31. Pp. 195–212.
13. Wissam Z., Ghada B., Wassim A., Warid K. //International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2012. Vol. 4. No 3. pp. 675–682.
14. Клиндух М. П., Облучинская Е. Д. Сравнительное исследование химического состава бурых водорослей *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum* // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 3 С. 466–476.
15. Zhao Z., Yang X., Gong Z. et al. Antioxidant activities of crude phlorotannins from *Sargassum hemiphyllum* // J. Huazhong Univ. Sci. Technol. (Med. Sci.) 2016. Vol. 36, Iss. 3. pp. 449–455.
16. Spurr H. I. Extraction, separation and purification of polyphenols, polysaccharides and pigments from British seaweed for high-value applications: Thesis (PhD). Leeds, 2014. 224 p.

A. A. Prikhodko, I. I. Osovskaya, A. E. Baranova

St. Petersburg state university of industrial technologies and design
191186 Russia, St. Petersburg, Bolshaya Morskaya str., 18

ISOLATION OF POLYPHENOL EXTRACTS FROM BIOMASS OF BROWN FUCUS ALGAE OF GENUS FUCUS VESICULOSUS

The purpose of this work is to extract polyphenols from brown fucus algae of the species *Fucus vesiculosus*, which grow in the White sea. The maximum polyphenol — phlorotannin content (13,3%) was found in *F. vesiculosus* by extraction with 70% acetone. The presence of polyphenols was determined by qualitative analysis using iron (III) chloride. The obtained data can be used to optimize technologies of obtaining biologically active substances from brown algae in the medical, food, pharmacological and cosmetic industries.

Keywords: brown algae, fucus, extraction, biological activity, polyphenols, polar solvents, florotannins, extract.

References

1. Repina O. I., Muravyeva E. A., Podkorytova A. V. Chemical composition of commercial brown algae of the White Sea // Proceedings of VNIRO Applied biochemistry and technology of hydrobionts. Moscow: VNIRO Publishing House. 2004. Vol. 143. pp. 93–99 (in Rus.).
2. Sprygin V. G., Kushnerova N. F., Fomenko S. E., Sizova L. A. Marine algae—a promising source of polyphenolic antioxidants and essential phospholipid complexes // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAS. 2012. Vol. 14, no. 1 (9). pp. 2299–2302 (in Rus.).
3. Prikhodko A. A., Osovskaya I. I. Optimization of polysaccharide extraction from kelp. // Scientific and methodological journal Academy. 2021. № 1 (64) (in Rus.).
4. Wang T., Jónsdóttir, R., Liu H., Gu L., Kristinsson H. G., Raghavan S., Olafsdóttir G. Antioxidant capacities of phlorotannins extracted from the brown algae *Fucus vesiculosus* // Agricultural and food chemistry. 2012. Vol. 60. pp. 5874–5883.
5. Prikhodko, A. A., Osowskaya I. I. Extraction of fucoidan from brown algae *Laminaria Japonica*. Innovative directions of the development of the science of polymer fiber and composite materials: tez. dokl. mezhdunarod. scientific Conference of St. Petersburg: SPbGUPTD, 2020. p. 41 (in Rus.).
6. Sokolova R. V., Ermakova S. P., Zvyagintseva T. N. Composition, structural characteristics and antitumor properties of brown algae polysaccharides. 2011. Vol. 47. pp. 297–303 (in Rus.).
7. Plaza M., Cifuentes A., Ibáñez E. In the search of new functional food ingredients from algeria // Trends in Food Science and Technology. 2008. Vol. 19. pp. 31–39.
8. Holdt S. L., Kraan S. Bioactive compounds in seaweed: functional food applications and legislation // Journal of Applied Phycology. 2011. Vol. 23. pp. 543–597.
9. Prikhodko A. A., Baranova A. E., Osovskaya I. I. Obtaining alginate acid from brown kelp. Collection of abstracts of Alexander Yakovkin IX Interuniversity Conference-competition with international participation of scientific works of students, November 18, 2020 (in Rus.).
10. Repina O. I., Murav'eva E. A., Podkorytova A. V. Chemical composition of commercial brown algae of the White Sea. // Proceedings of VNIRO Applied biochemistry and technology of hydrobionts. Moscow: VNIRO Publishing House. 2004. Vol. 143. pp. 93–99 (in Rus.).
11. Hermund D. B., Yesiltas B., Honold P., Jónsdóttir R., Kristinsson H. G. Characterisation and antioxidant evaluation of Icelandic *F. vesiculosus* extracts in vitro and in fish-oil-enriched milk and mayonnaise // Journal of Functional Foods. 2015. Vol. 19. pp. 828–841.
12. Loponen J., Honkanen T., Jormalainen V. Contents of soluble, cell-wall-bound and exuded phlorotannins in the brown alga *Fucus vesiculosus*, with implications on their ecological functions // Journal of Chemical Ecology. 2005. Vol. 31. pp. 195–212.
13. Wissam Z., Ghada B., Wassim A., Warid K. //International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2012. Vol. 4. No 3. pp. 675–682.
14. Klindukh M. P., Obluchinskaya E. D. Comparative study of the chemical composition of brown algae *Fucus vesiculosus* and *Ascophyllum nodosum* // Bulletin of the Moscow State Technical University. 2013. Vol. 16. no. 3 pp. 466–476 (in Rus.).
15. Zhao Z., Yang X., Gong Z. et al. Antioxidant activities of crude phlorotannins from *Sargassum hemiphyllum* // J. Huazhong Univ. Sci. Technol. (Med. Sci.) 2016. Vol. 36, Iss. 3. pp. 449–455.
16. Spurr H. I. Extraction, separation and purification of polyphenols, polysaccharides and pigments from British seaweed for high-value applications: Thesis (PhD). Leeds, 2014. 224 p.