

ПОЛУЧЕНИЕ ХИТИНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ИЗ ПЛОДОВОГО ТЕЛА ГРИБА *FOMES FOMENTARIUS* МЕТОДАМИ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ

О.С. Бровко — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-1961-7831. Эл. почта: brovko-olga@rambler.ru

А.Д. Ивахнов — Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия; Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия; ORCID: 0000-0003-2822-9192. Эл. почта: ivahnnov-tema@yandex.ru (для переписки)

Д.В. Жильцов — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-1155-4135. Эл. почта: dnorton.usa@gmail.com

Т.А. Бойцова — Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия. ORCID: 0000-0002-3899-7243. Эл. почта: tboitsova@yandex.ru

© 2023 г. Поступила в редакцию 30.01.2023 г. Прошла рецензирование 15.02.2023 г.
Принята к публикации 15.02.2023 г.

Из плодового тела трутового гриба *Fomes fomentarius* методами суб- и сверхкритической флюидной экстракции этанолом получены хитинсодержащие комплексы с выходом 57—88 % и содержанием хитина до 18,7 %. Оценено влияние продолжительности, температуры и давления экстракции на выход и свойства получаемых хитинсодержащих комплексов, которые охарактеризованы по элементному и функциональному (ИК-спектроскопия) составу. Показана высокая сорбционная емкость полученных комплексов по отношению к основному — метиленовому синему (до 312 мг/г) и кислотному — конго красному (до 170 мг/г) красителям, что указывает на полиамфолитную природу полученных комплексов — биосорбентов.

Ключевые слова: суб- и сверхкритическая флюидная экстракция, этанол, трутовый гриб, *Fomes fomentarius*, хитинсодержащий комплекс.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется различным способам получения сорбентов из природного сырья. При этом сорбенты из растительных материалов занимают особую нишу благодаря высокой сорбционной активности, большим запасам и возобновляемости сырья, простоте технологий создания сорбентов и их последующей утилизации, низкой токсичности и высокой физиологической активности (для энтеросорбентов).

Особый интерес представляет использование в качестве биосорбента азотсодержащего полисахарида — хитина, который является экологически чистым, нетоксичным, биологически инертным сорбентом и может быть получен из доступного, дешевого и возобновляемого природного сырья [1, 2]. Хитин может иметь животное или растительное происхождение. Источниками

животного хитина являются покровные ткани членистоногих и насекомых [3–7], а хитина растительного происхождения — различные виды грибов и лишайников [8–10]. Структура хитина, как биополимера, не зависит от источника происхождения. Следует отметить, что в панцирь-содержащем сырье (панцири ракообразных) хитин прочно связан только с веществами белковой природы; при этом большая часть белка может быть удалена относительно легко. Кутикула насекомых и растительные источники содержат хитин в виде хитин-глюкан-меланиновых комплексов. Хитин и содержащие его комплексы (хитинсодержащие комплексы, ХСК) — адгезивы и высокоэффективные сорбенты ионов тяжелых металлов, радионуклидов, желчных кислот и различных токсинов. Введение хитина в продукты питания снижает риск возникновения таких заболеваний, как дивертикулез, рак толстой кишки, ожирение, тромбозы сосудов. ХСК положительно воздействуют на микрофлору пищеварительного тракта, оказывая бактерицидное действие, сохраняя необходимые вещества и нейтрализуя при этом действие токсинов и мутагенов. Кроме того, установлена противоопухолевая и ранозаживляющая активность биополимеров клеточной стенки высших и низших грибов [11, 12].

Наиболее распространенными способами выделения ХСК из различных природных источников являются химические и ферментативные методы. Химические методы основаны на последовательной обработке сырья растворами сильных кислот и оснований. Длительное воздействие на биомассу агрессивных сред (использование концентрированных растворов реагентов при высоких температурах) приводит к ухудшению качества готового продукта: деструкции хитина и снижению его степени полимеризации [13].

Применение ферментов для депротенирования позволяет использовать более мягкие условия обработки сырья; становится возможным совмещение нескольких операций, что упрощает процесс. Однако данные методы обладают существенными недостатками: высокая стоимость ферментных препаратов, неполное удаление белка, что сказывается на качестве ХСК и ограничивает возможность его применения в качестве энтеросорбента. При использовании ферментных препаратов необходим строгий контроль за содержанием хитина на всех стадиях процесса для предотвращения его деградации. Практически все ферментные препараты, используемые для выделения хитина, в той или иной степени обладают способностью к деструкции хитина [14].

Таким образом, актуальным является поиск новых и оптимизация существующих методов создания сорбционно-активных ХСК.

Среди современных методов активно развиваются методы суб- и сверхкритической флюидной экстракции (СБКФЭ и СКФЭ), применяющиеся для выделения биологически активных веществ (БАВ) из растительных объектов [15–24]. Экстракция с использованием сверхкритических флюидов признана экологически чистой, энерго- и ресурсосберегающей технологией, способной обеспечивать возможность создания замкнутого экстракционного цикла. Разработка «зеленых технологий» экстрагирования на сегодняшний день — широко обсуждаемая тематика в междисциплинарных областях химии, биотехнологий и т. п. [25, 26].

Отличительное преимущество сверхкритической экстракции — высокая чистота целевого продукта без снижения биологической активности, что позволяет извлекать целевые компоненты без их разрушения и упрощает процесс сепарации [27]. Основные исследования по применению метода СКФЭ

направлены на выделение экстрактов БАВ из растительных объектов, в том числе из лишайников и грибов [17, 19, 20, 22, 28, 29]. Твердый остаток после экстракции содержит большое количество неэкстрагируемых компонентов и остается в виде отхода. Работы по изучению биологических и физико-химических свойств твердых остатков единичны [18, 23].

Перспективные источники хитинсодержащих биологически активных комплексов — дереворазрушающие грибы (класс *Basidiomycetes*), насчитывающие в настоящее время более 16 тыс. видов [30]. Один из самых распространенных этих видов грибов в Северном полушарии — гриб *Fomes fomentarius* (трутовик настоящий). БАВ, выделенные из плодового тела гриба, обладают высокой антиоксидантной, антимикробной и цитотоксической активностью [31–33, 22].

При этом работ, посвященных изучению физико-химических свойств и биологической активности ХСК, выделенных из биомассы плодового тела гриба *F. fomentarius*, крайне мало [34, 35].

Таким образом, цель работы — получение ХСК с использованием методов суб- и сверхкритической экстракции этанолом из плодового тела гриба *F. fomentarius*, оценка его состава и сорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дереворазрушающий гриб *Fomes fomentarius* (L.Fr) Gill — прочный многолетний полип, который с возрастом принимает форму копыта. Гриб произрастает на живых древесных породах и на лесных валежниках. Для исследования были отобраны плодовые тела возрастом 4–5 лет в смешанном лесу на территории Приморского района Архангельской области. Плодовое тело очищали от посторонних примесей (частиц коры) и высушивали на воздухе в отсутствие прямого солнечного света.

Биомассу гриба хранили в плотных бумажных пакетах в темноте при комнатной температуре не более одного месяца. Перед выделением ХСК плодовые тела гриба размалывали на лабораторной мельнице VLM (Вилитек, Россия). Для исследования использовали фракцию размером 2,0–0,2 мм, составляющую 80 % от размолотого образца. Биомасса гриба имеет сложный химический состав и включает такие компоненты как: углеводы (хитин, целлюлоза и гемицеллюлозы), высокомолекулярные компоненты фенольной природы (лигнин и меланин), а также компоненты белковой природы и низкомолекулярные экстрактивные вещества. Содержание основных компонентов биомассы гриба приведено в табл. 1.

Выделение ХСК из плодового тела гриба с использованием СбКФЭ и СКФЭ этанолом проводили на установке, состоящей из экстракционного сосуда (автоклав объемом 10 мл, Waters, США), насоса высокого давления НРР 4001 (Laboratorni Pstroje Praha, Czechoslovakia), термостата Memmert UF 66 (Mettmert, Германия) и ручного регулятора давления ВР 66 (GO Regulator, США). Навеску сырья (~1 г) помещали в автоклав, закачивали этиловый спирт (для вытеснения воздуха) и нагревали термостат до требуемой температуры в течение 20 мин. После установления требуемой температуры (180 или 250 °С) проводили процесс экстракции при скорости потока этанола 0,5 мл/мин, давлении 10,0 или 25,0 МПа и варьировании времени процесса 30, 60, 90, 120, 150 и 180 мин. В субкритических условиях опыты были проведены при 180 °С и давлении 10,0

Таблица 1

Содержание основных компонентов в плодовом теле гриба *F. fomentarius*

Компонент	Содержание, мас. %	Способ определения [литературный источник]
Хитин	4,5 ± 0,2	Метод Эльсона—Моргана [36]
Меланин	10,0 ± 0,8	Метод депигментации [37]
Лигнин	16,8 ± 0,9	Метод Класона в модификации Комарова [38]
Гемицеллюлозные полисахариды (пентозаны)	6,5 ± 0,7	Метод УФ-спектроскопии, фенольный способ [39]
Целлюлоза	39,5 ± 1,5	Метод Кюшнера [38]
Белок	1,1 ± 0,1	Метод Лоури [40]
Экстрактивные вещества	7,4 ± 0,5	Экстракция 96%-ным этанолом по Сокслету [38]
Влажность	12,7 ± 1,0	Термическая сушка [41]
Зольность	2,1 ± 0,1	Метод сжигания [41]

и 25,0 МПа — серии 1 и 2, соответственно. Серии экстракций 3 и 4 проведены в СК-условиях при 250 °С и давлении 10,0 и 25,0 МПа, соответственно.

Элементный анализ (С, Н, N) ХСК осуществляли с использованием анализатора Elementar Vario MICRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) сжиганием пробы в токе чистого кислорода при 1200 °С.

Содержание хитина в полученном ХСК рассчитывали на основании содержания в нем азота по методу, предложенному Ившиным с соавт. [42].

ИК-спектры поглощения образцов ХСК записывали в диапазоне сканирования от 4000 до 600 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu, Япония) с помощью приставки однократного отражения MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR Accessory (PIKE Technologies, США). Результаты подвергали ATR-коррекции. Интенсивность полос поглощения функциональных групп ХСК оценивали, исходя из относительной оптической плотности (ООП), определенной графическим методом базовой линии [43].

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) ХСК оценивали статическим методом по отношению к эталонным красителям: метиленовому синему (МС) и конго красному (КК), которые являются аналогами эндотоксинов и органических загрязнителей средней и малой молекулярных масс [44, 45]. Эффективность сорбции оценивали по величинам предельной СЕ и константы сорбционного равновесия (*K*) [46].

Сходимость результатов определяли троекратно при прочих равных параметрах. Результаты экспериментов представлены в виде средней арифметической величины и ее абсолютной ошибки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выход ХСК из биомассы гриба зависит от условий проведения экстракции (СбКФЭ или СКФЭ) и ее продолжительности. На рис. 1 представлены результаты исследования по влиянию времени экстракции при СбКФЭ- и СКФЭ-обработке биомассы гриба на выход ХСК.

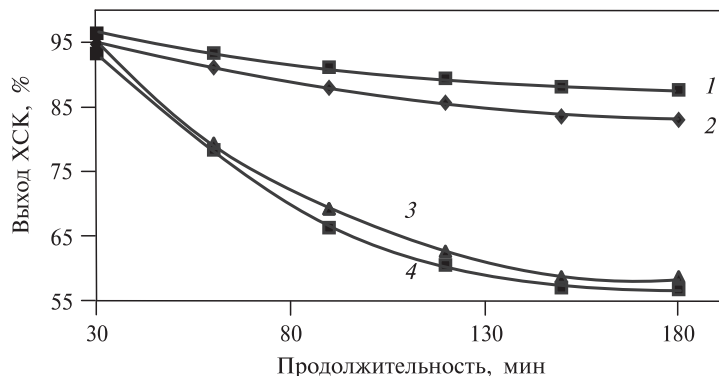


Рис. 1. Зависимость выхода ХСК от продолжительности СбКФЭ: кривые (серии) 1 и 2; СКФЭ: 3 и 4

Зависимости имеют нисходящий характер с выходом на плато при продолжительности экстракции 150–180 мин (модуль экстракции 75–90). При проведении экстракции биомассы гриба суб- и сверхкритическим этанолом возможно протекание процессов выделения лабильных низкомолекулярных экстрактивных веществ, белков и частично веществ фенольной и полисахаридной природы. Также могут протекать процессы термической деструкции высокомолекулярных компонентов и конденсационные превращения. Присутствие на экспериментальных зависимостях выхода ХСК от продолжительности экстракции линейного участка (плато) свидетельствует о максимально возможном удалении экстрагируемых веществ при времени процесса 150–180 мин. Таким образом, оптимальная продолжительность экстракции составляет 150 мин, дальнейшее ее увеличение нецелесообразно. Выход и состав ХСК (образцы 1–4), полученных при времени экстракции 150 мин, представлены в табл. 2.

Результаты экспериментов показали, что значительное влияние на выход ХСК оказывает температура процесса. Так, ее повышение от 180 до 250 °С приводит к снижению выхода твердого остатка (ХСК) с 83,6–88,1 до 58,1–57,0. При этом содержание хитина в полученном ХСК увеличивается с 16,9–17,6 до 18,1–18,7 %. Повышение давления при проведении экстракции в суб- и сверхкритических условиях от 10,0 до 25,0 МПа существенно не влияет на выход ХСК, который практически не изменяется при СКФЭ и незначительно увеличивается (на 4,5 %) при СбКФЭ.

Таблица 2

Выход и состав ХСК, полученных в ходе СбКФЭ и СКФЭ биомассы плодового тела *F. fomentarius* при продолжительности экстракции 150 мин

№ образца ХСК	T, °С	P, МПа	Выход ХСК, %	Содержание хитина в ХСК, мас. %	Содержание элементов, %			
					N	C	H	O
1	180	10,0	83,6	16,9 ± 0,1	1,17 ± 0,1	52,0 ± 0,3	5,3 ± 0,1	41,53
2		25,0	88,1	17,6 ± 0,1	1,21 ± 0,1	49,4 ± 0,1	5,7 ± 0,1	43,71
3	250	10,0	58,1	18,1 ± 0,1	1,25 ± 0,1	52,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	41,53
4		25,0	57,0	18,7 ± 0,1	1,29 ± 0,2	50,4 ± 0,1	4,3 ± 0,0	43,99

Определяющее влияние температуры на выход ХСК, вероятно, связано с активизацией процессов растворения низкомолекулярных экстрагируемых веществ и усилением деструкции высокомолекулярных компонентов. Подобные процессы протекают в ходе обработки древесного вещества этиловым спиртом (процессы органосольвентной делигнификации древесины), при которых отмечается значительная деструкция гемицеллюлоз и лигнина. Меланин, входящий в состав плодового тела гриба, имеет полифенольную химическую природу, близкую к природе лигнина, и, вероятно, также частично деструктируется в условиях СбКФЭ и СКФЭ.

Элементный анализ полученных образцов ХСК показал, что содержание азота в ХСК несколько увеличивается с ростом и давления, и температуры экстракции. Содержание кислорода повышается лишь с ростом давления, влияние температуры не отмечено.

Методом ИК-спектроскопии были проведены исследования влияния СбКФЭ и СКФЭ на изменение функционального состава полученных ХСК. ИК-спектры ХСК, выделенных из биомассы гриба, в сравнении с ИК-спектром хитина краба (Sigma-Aldrich) [23, 47] представлены на рис. 2.

В ИК-спектре хитина краба (рис. 2, образец 5) отмечены основные характеристические полосы поглощения при $3435\text{--}3444\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания ОН-групп), при $3260\text{--}3270\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания NH_2 -групп), в областях $2800\text{--}2920$ и $1305\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (колебания связи С—Н), при 1655 см^{-1} (валентные колебания связи С=О в ацетамидной группе — полоса «Амид I») и 1560 см^{-1} (составная частота деформационных колебаний связи N—H и валентных колебаний связи С—N в амидах — полоса «Амид II»), в области $1000\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ (колебания связи С—О—С и С—О) [48, 49].

В ИК-спектрах образцов ХСК отмечены полосы поглощения функциональных групп хитина, однако наблюдаются некоторые смещения этих полос

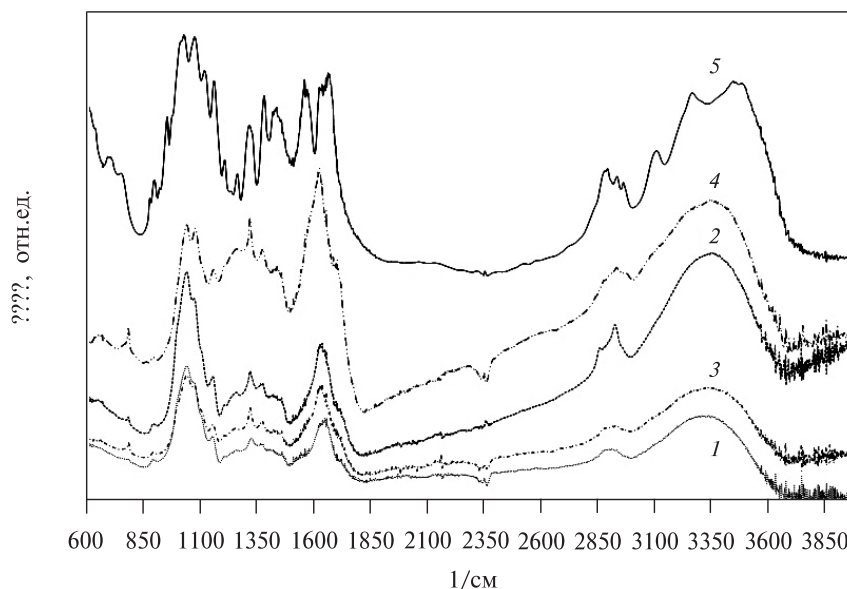


Рис. 2. ИК-спектры образцов ХСК, выделенных СбКФЭ (1 и 2) и СКФЭ (3 и 4), и хитина (5)

или их перекрывание, что обусловлено присутствием в составе ХСК помимо хитина других сопутствующих компонентов. На ИК-спектрах образцов ХСК, полученных при СбКФЭ и СКФЭ (рис. 2, образцы 1–4) отмечается также слабое поглощение в областях 750–760 и 870–880 см⁻¹, соответствующее деформационным колебаниям С–Н-связи и пульсационным колебаниям пиранозного кольца в β-сахарах, что может свидетельствовать о присутствии глюкозидов в составе ХСК. Также в спектре ХСК отмечается широкая полоса в области 3200–3500 см⁻¹ (валентные колебания связи О–Н), характерная для лигнина и меланина, входящих в состав исходной биомассы гриба [50, 51] и частично сохранившихся в составе ХСК. Эта широкая интенсивная полоса со сложным контуром перекрывает некоторые характеристические полосы поглощения хитина в этой области и свидетельствует о том, что подавляющее количество гидроксильных групп в образцах связано межмолекулярными или внутримолекулярными связями, как между собой, так и с ОН-группами пигмента. Присутствие соединений ароматической природы подтверждается также наличием в спектрах ХСК полосы в области 1600 см⁻¹, отвечающей за колебания связи С–Н ароматического кольца.

Для более полной интерпретации ИК-спектров ХСК был проведен расчет относительной оптической плотности (ООП) основных полос поглощения в спектрах методом базовых линий, проведенных по минимумам оптической плотности при 850 и 1810, а также 1810 и 3960 см⁻¹. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что наибольшее влияние на функционализацию получаемых образцов ХСК в ходе экстракции оказывает давление процесса. Отмечено, что увеличение давления в 2,5 раза (от 10,0

Таблица 3

Величины ООП для полос поглощения в ИК-спектрах ХСК, выделенных в ходе СбКФЭ (образцы 1 и 2) и СКФЭ (образцы 3 и 4) из биомассы плодового тела гриба *F. fomentarius*

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полос поглощения	Относительная оптическая плотность			
		образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
1035	ν (C–O–C), (C–O)	2,44	3,91	2,02	3,50
1075		2,04	3,27	1,79	3,45
1160		0,71	1,35	0,86	2,59
1316	δ (C–H)	0,80	1,72	1,38	3,98
1655	ν (C=O)	1,38	2,78	1,78	4,40
1560	δ (N–H) + ν (C–N)	0,65	1,65	1,15	3,78
1373	δ (C–H)	0,71	1,46	1,05	3,32
1436		0,53	1,16	0,86	2,96
2923	ν (C–H)	0,96	1,97	0,97	2,52
3260	ν (N–H)	1,33	2,11	1,94	3,78
3350	ν (O–H)	1,83	3,25	1,81	3,80

до 25,0 МПа) приводит к возрастанию ООП всех основных характеристических полос в ИК-спектрах выделенных ХСК в 1,6—3,4 раза, причем для ХСК, полученных в ходе СКФЭ, эти изменения более значительны (до 3,4 раз) в сравнении с ХСК, полученных при СбКФЭ (до 2,2 раз). Выявленные закономерности, касающиеся как функциональных азотсодержащих групп хитина (аминная и ацетатамидная), так и других, в том числе кислородсодержащих групп, соотносятся с элементным анализом образцов ХСК и содержанием хитина в них (табл. 2).

Влияние температуры процесса экстракции проявляется не так однозначно. Показано, что увеличение температуры в ходе экстракции не приводит к существенному изменению ООП полос в ИК-спектрах ХСК, ответственных за содержание кислородсодержащих групп, тогда как ООП полос, ответственных за содержание азотсодержащих групп в составе ХСК, увеличивается в 1,5—2,2 раза, что также согласуется с результатами элементного анализа образцов ХСК.

Совокупность представленных факторов и процессов формирует уникальную структуру получаемого комплекса, и, как следствие, определяет его свойства. Проведены исследования сорбционной емкости ХСК по отношению к модельным красителям (МС и КК). Результаты исследований представлены на рис. 3.

Выделенные образцы твердых остатков, содержащие хитин, меланин и лигнин, обладают высокой сорбционной емкостью по отношению как к основному красителю МС (до 313 мг/г), так и к кислотному КК (до 170 мг/г) и, таким образом, проявляют полиамфолитные свойства за счет наличия в структуре составляющих их биополимеров функциональных групп как кислотного, так и основного характера.

Отмечается, что если на величину выхода ХСК определяющее влияние имеет температура процесса, то на сорбционную емкость ХСК по отношению к МС, в основном, влияет величина давления. Увеличение давления от 10,0 до 25,0 МПа оказывает положительное влияние на сорбционную емкость ХСК по МС, приводящее к возрастанию СЕ ХСК в 3,3 и 3,8 раз при СбКФЭ и СКФЭ, соответственно. Вероятно, при проведении процесса экстракции при высоком

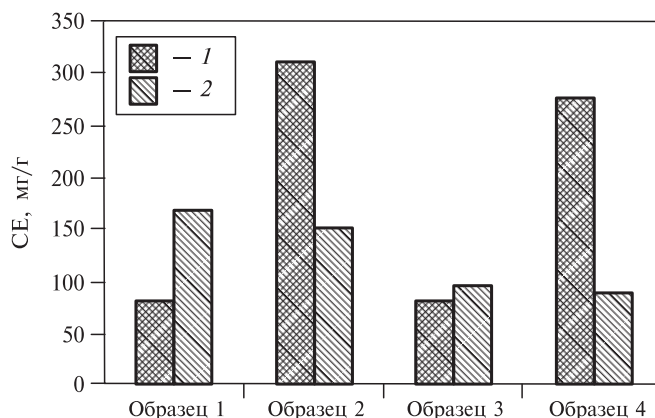


Рис. 3. СЕ образцов ХСК, выделенных в ходе СбКФЭ (образцы 1 и 2) и СКФЭ (образцы 3 и 4) из гриба, по отношению к красителям МС (1) и КК (2)

давлении на поверхности ХСК образуется больше активных центров адсорбции за счет удаления низкомолекулярных экстрактивных веществ и более глубокой разработки грибной матрицы. Сорбционная емкость по КК меняется незначительно при изменении давления и температуры в сериях суб- и сверхкритической экстракции. Отмечается, что константа адсорбционного равновесия K (1 и 2 образец — 0,176 (0,126) и 0,215 (0,085) л/мг по МС (КК); 3 и 4 образец — 0,12 (0,064) и 0,18 (0,062) л/мг по МС (КК)), характеризующая прочность фиксации молекул адсорбата на поверхности сорбента, имеет схожий характер зависимости от давления, как и сорбционная емкость по модельным красителям.

В целом, наиболее высокая сорбционная емкость для модельных красителей прослеживается для 2-го (180 °С и 25,0 МПа) и 4-го (250 °С и 25,0 МПа) образцов ХСК. Таким образом, данные условия экстракционной обработки позволяют получить высокоэффективные биосорбенты из биомассы гриба вида *F. fomentarius*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов СбКФЭ и СКФЭ этиловым спиртом получены хитинсодержащие комплексы из плодового тела трутового гриба *F. fomentarius*. Выход ХСК при применении метода СбКФЭ составил 83,6–88,1 %, а при СКФЭ — 57,0–58,1 %. Содержание хитина в полученных ХСК при переходе от СбКФЭ к СКФЭ изменяется с 17,6–16,9 до 18,7–18,1 %, что согласуется с данными ИК-спектроскопического анализа. Изменение давления при проведении экстракции в суб- и сверхкритических условиях от 10,0 до 25,0 МПа существенно не влияет на выход ХСК. Увеличение температуры приводит к снижению выхода ХСК, что связано с температурной активацией процессов растворения низкомолекулярных веществ и усилением деструкции высокомолекулярных компонентов.

Полученные с применением методов СбКФЭ и СКФЭ твердые остатки, содержащие хитин, меланин и лигнин, обладают высокой сорбционной емкостью относительно основного (МС) и кислотного (КК) красителей, что свидетельствует об их полиамфолитной природе. Повышение давления при экстракции от 10,0 до 25,0 МПа способствует увеличению сорбционной емкости ХСК по отношению к МС более чем в 3 раза и незначительному изменению по отношению к КК. Сорбционная емкость по отношению к основному красителю достигает 313 мг/г, а к кислотному — 170 мг/г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены при финансовой поддержке Министерства экономического развития, промышленности и науки Архангельской области (тема № 122111400010-7 «Комплексная переработка биомассы дереворазрушающих грибов с получением биологически активных веществ»), Министерства науки и высшего образования РФ в части проведения сверхкритической флюидной экстракции (проект № FSRU-2021-0009) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН). Авторы выражают искреннюю признательность профессору Ю.Г. Хабарову (САФУ) за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berger L.R.R., Stamford T.C.M., Stamford-Arnaud T.M., de Alcantara S.R.C., da Silva A.C., da Silva A.M., do Nascimento A.E., de Campos-Takaki G.M. // Intern. J. Molecular Sciences. 2014. Vol. 15. No 5. P. 9082.
2. Fan L. // Food Chemistry. 2007. Vol. 101. Iss. 3. P. 1158.
3. Allat A.Y., Dolganova N.V. // Scientific Light. 2017. Vol. 1. No 4. P. 84.
4. Abdulkarim A., Tijani Isa M., Abdulsalam S., Muhamad A.J., Ameh A.O. // Civil and Environmental Research. 2013. Vol. 3. No 2. P. 108.
5. Балабаев В.С., Глотова И.А., Измайлов В.Н. // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1-1. С. 235.
6. Мукатова М.Д., Киричко Н.А., Романенкова Е.Н. // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. № 4. С. 641.
7. Курченко В.П., Буга С.В., Петрашкевич Н.В., Буткевич Т.В., Ветошкин А.А., Демченков Е.Л., Лодыгин А.Д., Зуева О.Ю., Варламов В.П., Бородин О.И. // Труды БГУ. 2016. Т. 11. Часть 1. С. 110.
8. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. // Биополимеры и клетка. 1996. Т. 12. № 4. С. 49.
9. Унрод В.Н. Солодовник Т.В. // Биополимеры и клетка. 2001. Т. 17. № 6. С. 526.
10. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. Москва: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. 593 с.
11. Chihara G., Hamuro J., Maeda Y., Arai Y., Fukuoka F. // Cancer Research. 1970. Vol. 30. No 11. P. 2776.
12. Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application / Ed. T. Anthonsen. L., N.Y.: Elsevier, 1990 p.
13. Гальбрайт Л.С. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 1. С. 51.
14. Быкова В.М., Немцев С.В. // Труды ВНИРО. М.: ВНИРО, 1988. С. 22.
15. Покровский О.И., Прокопчук Д.И., Багателья С.А., Покрышкин С.А., Костенко М.О., Паренаго О.О., Марколия А.А., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 373.
16. Гришин А.А., Зорина Н.В., Луцкий В.И. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. Т. 15. № 4. С. 36.
17. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Вальчук Н.А., Ивахнов А.Д. // Фундаментальные исследования. 2015. № 11. С. 659.
18. Жильцов Д.В., Бровко О.С., Боголицын К.Г., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. // Успехи современного естествознания. 2018. № 11-2. С. 210.
19. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2017. Т. 12. № 1. С. 41.
20. Бойцова Т.А., Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Жильцов Д.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 9.
21. Ивахнов А.Д., Садкова К.С., Собашикова А.С., Скребец Т.Э. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 90.
22. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Бойцова Т.А., Жильцов Д.В. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 11.
23. Бровко О.С., Ивахнов А.Д., Жильцов Д.В., Бойцова Т.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 1. С. 49.
24. Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С. // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2011. № 3. С. 132.
25. Armenta S., Garrigues S., Guardia M. // Trends in Analytical Chemistry. 2015. Vol. 71. P. 2.
26. Cravotto G., Binello A., Orio L. // Agro Food Industry Hi Tech. 2011. Vol. 22. No 6. P. 24.
27. Ушанова В.М., Ченцова Л.И., Горчаковский В.К. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 6. С. 82.
28. Кершенгольц Е.Б., Шеин А.А., Кершенгольц Б.М. Наука и образование. 2005. № 2. С. 13.
29. Кершенгольц Б.М., Ремигайло П.А., Шеин А.А., Кершенгольц Е.Б. Дальневосточный медицинский журнал. 2004. № 1. С. 25.

30. Кочунова Н.А. // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2014. Вып. 51. С. 112.
31. Вассер С.П. // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера». 2015. Т. 7. № 2. С. 238.
32. Andersen O.M., Markham K.R. CRC Press, 2005. 1197 p.
33. Денисенко Т.А., Вишниккин А.Б., Цыганок Л.П. // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 242.
34. Kalitukha L., Sari M. // Intern. J. Research Studies in Science, Engineering and Technology. 2019. Vol. 6. Issue 1. P. 1.
35. Kalitukha L. // Fungal Biology and Biotechnology. 2021. Vol. 8. No 5. P. 1.
36. Костина А.М. Хитин мицелиальных грибов рода *Penicillium* // Прикладная биохимия и микробиология. 1978. Т. 14. № 4. С. 586.
37. Павлова О.В., Белова Е.А., Троцкая // Научные работы. 2014. Т. 2. № 46. С. 121.
38. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.Л. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Москва: Экология, 1991. 320 с.
39. Евстигнеев Э.И. // Химия растительного сырья. 2016. № 2. С. 5.
40. Государственная фармакопея Российской Федерации. Москва: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008. 704 с.
41. Практикум по биохимии / Под ред. С.Е. Северенина, Г.А. Соловьевой. Москва: Изд-во МГУ, 1989. 509 с.
42. Ившин В.П., Артамонова С.Д., Ившина Т.Н., Шарнина Ф.Ф. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 2215.
43. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л: Химия, 1975, 232 с.
44. Токмалаев А.К., Половинкина Н.А., Безбородов Н.Г., Попова С.П., Голуб В.П., Барышева И.В. // Вестник РУДН. Серия Медицина. 2012. № 4. С. 59.
45. Карманов А.П., Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. // Журнал Бултеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 76.
46. Бровко О.С., Жильцов Д.В., Ивахнов А.Д., Богданов М.В. // Химия растительного сырья. 2020. № 1. С. 57.
47. Жильцов Д.В., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Чухчин Д.Г. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2018. Т. 3. № 3. С. 9.
48. Ихтиярова Г.А., Маматова Ш.Б., Курбанова Ф.Н. // Universum: Технические науки. 2018. Т. 50. № 5. С. 49.
49. Хабибуллаева Н.Ф., Сидикова Н.А., Хаитбаев А.Х. // Universum: Технические науки. 2021. Т. 87. № 9. С. 30.
50. Harki E., Talou T., Dargent R. // Food Chemistry. 1997. Vol. 58. P. 69.
51. Mboniyiriyuze A., Mwakikunga B., Dhlamini S. M., Maaza M. // Materials, Chemistry and Physics 2015. Vol. 3. No 2. P. 25.

OBTAINING CHITIN-CONTAINING COMPLEXES FROM THE FRUIT BODY OF THE FOMES FOMENTARIUS FUNGUS USING SUB- AND SUPERCRITICAL EXTRACTION METHODS

O.S. Brovko — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-1961-7831. E-mail: brovko-olga@rambler.ru

A.D. Ivakhnov — Northern (Arctic) Federal University named after Lomonosov, Arkhangelsk, Russia; N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0003-2822-9192. E-mail: ivahnov-tema@yandex.ru (*for correspondence*)

D.V. Zhiltsov — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-1155-4135. E-mail: dnorton.usa@gmail.com

T.A. Boitsova — N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, Russia. ORCID: 0000-0002-3899-7243. E-mail: tboitsova@yandex.ru

Chitin-containing complexes were obtained from the fruiting body of the tinder fungus *Fomes fomentarius* using sub- and supercritical fluid extraction with ethanol with a yield of 57–88 % and a chitin content of up to 18.7 %. The influence of the duration, temperature, and pressure of extraction on the yield and properties of the resulting chitin-containing complexes has been evaluated. Chitin-containing complexes were characterized by elemental and functional (by IR spectroscopy) composition. The high sorption capacity of the obtained complexes in relation to the basic — methylene blue (up to 312 mg/g) and acid — congo red (up to 170 mg/g) dyes is shown. Sorption activity relative to both basic and acid dyes indicates the polyampholytic nature of the resulting complexes-biosorbents.

Key words: sub- and supercritical fluid extraction, ethanol, tinder fungus, *Fomes fomentarius*, chitin-containing complex.

ACKNOWLEDGMENT

This research was funded with the financial support of the Ministry of Economic Development, Industry and Science of the Arkhangelsk Region (topic No 122111400010-7 «Complex processing of biomass of wood-destroying fungi with the production of biologically active substances»), the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in terms of supercritical fluid extraction (project No FSRU-2021-0009.) Instrumentation of the Core Facility Center «Arktika» of Northern (Arctic) Federal University and «Critical technologies of the Russian Federation in the field of environmental safety of the Arctic» (N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research) was used in this work.

REFERENCES

1. Berger L.R.R., Stamford T.C.M., Stamford-Arnaud T.M., de Alcantara S.R.C., da Silva A.C., da Silva A.M., do Nascimento A.E., de Campos-Takaki G.M. // Intern. J. Molecular Sciences. 2014. Vol. 15. No 5. P. 9082.
2. Fan L. // Food Chemistry. 2007. Vol. 101. Iss. 3. P. 1158.
3. Allam A.Y., Dolganova N.V. // Scientific Light. 2017. Vol. 1. No 4. P. 84.
4. Abdulkarim A., Tijani Isa M., Abdulsalam S., Muhammad A.J., Ameh A.O. // Civil and Environmental Research. 2013. Vol. 3. No 2. P. 108.
5. Balabaev V.S., Glotova I.A., Izmajlov V.N. // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. No 1-1. P. 235 (in Russ.).
6. Mukatova M.D., Kirichko N.A., Romanenkova E.N. // Vestnik MGTU. 2015. Vol. 18. No 4. P. 641 (in Russ.).
7. Kurchenko V.P., Buga S.V., Petrashkevich N.V., Butkevich T.V., Vetoshkin A.A., Demchenkov E.L., Lodygin A.D., Zueva O.Yu., Varlamov V.P., Borodin O.I. // Trudy BSU. 2016. Vol. 11. Chast 1. P. 110 (in Russ.).
8. Gorovoj L.F., Kosyakov V.N. // Biopolimery i kletka. 1996. T. 12. No 4. P. 49 (in Russ.).
9. Unrod V.N. Solodovnik T.V. // Biopolimery i kletka. 2001. T. 17. No 6. P. 526 (in Russ.).
10. Khitozan / Pod red. K.G. Skryabina, S.N. Mikhajlova, V.P. Varlamova. Moskva: Centr «Bioinzheneriya» RAN, 2013. 593 p. (in Russ.).

11. Chihara G., Hamuro J., Maeda Y., Arai Y., Fukuoka F. // *Cancer Research*. 1970. Vol. 30. No 11. P. 2776.
12. Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Application / Ed. T. Anthonsen. L., N.Y.: Elsevier, 1990 p.
13. Galbrajth L.S. // *Sorosovskij obrazovatelnyj zhurnal*. 2001. Vol. 7. No 1. P. 51 (*in Russ.*).
14. Bykova V.M., Nemcev S.V. // *Trudy VNIRO*. M.: VNIRO, 1988. P. 22 (*in Russ.*).
15. Pokrovskij O.I., Prokopchuk D.I., Bagateliya S.A., Pokryshkin S.A., Kostenko M.O., Parenago O.O., Markoliya A.A., Lunin V.V. // *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2019. No 4. P. 373 (*in Russ.*).
16. Grishin A.A., Zorina N.V., Luckij V.I. // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya*. 2015. Vol. 15. No 4. P. 36 (*in Russ.*).
17. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Bojcovaya T.A., Bogolicyn K.G., Val'chuk N.A., Ivahnov A.D. // *Fundamental'nye issledovaniya*. 2015. No 11. P. 659 (*in Russ.*).
18. Zhilcov D.V., Brovko O.S., Bogolicyn K.G., Ivahnov A.D., Palamarchuk I.A., Bojcovaya T.A. // *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2018. No 11-2. P. 210 (*in Russ.*).
19. Brovko O.S., Ivahnov A.D., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. No. 11. P. 1306.
20. Boitsova T.A., Brovko O.S., Ivahnov A.D., Zhiltsov D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2020. Vol. 14. No 7. P. 1135.
21. Ivahnov A.D., Sadkova K.S., Sobashnikova A.S., Skrebets T.E. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019. Vol. 13. No 7. P. 1135.
22. Brovko O.S., Ivahnov A.D., Boitsova T.A., Zhiltsov D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. Vol. 15. No 8. P. 1273.
23. Brovko O.S., Ivahnov A.D., Boitsova T.A., Zhiltsov D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2022. Vol. 16. No 8. P. 1332.
24. Bogolicyn K.G., Bojcovaya T.A., Kuznecova I.A., Larionov N.S., Palamarchuk I.A., Aksenov A.S., Brovko O.S. // *Vestnik MGOU. Seriya «Estestvennye nauki»*. 2011. No 3. P. 132 (*in Russ.*).
25. Armenta S., Garrigues S., Guardia M. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 71. P. 2.
26. Cravotto G., Binello A., Orio L. // *Agro Food Industry Hi Tech*. 2011. Vol. 22. No 6. P. 24.
27. Ushanova V.M., Chencova L.I., Gorchakovskij V.K. // *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2006. Vol. 49. Vyp. 6. P. 82 (*in Russ.*).
28. Kershengolc E.B., Shejn A.A., Kershengol'c B.M. // *Nauka i obrazovanie*. 2005. No 2(38). P. 74 (*in Russ.*).
29. Kershengolc B.M., Remigajlo P.A., Shein A.A., Kershengol'c E.B. // *Dalnevostochnyj medicinskij zhurnal*. 2004. No 1. P. 25 (*in Russ.*).
30. Kochunova N.A. // *Byulleten' fiziologii i patologii dyhaniya*. 2014. Vyp. 51. P. 112 (*in Russ.*).
31. Vasser S.P. // *Mezhdisciplinarnyj nauchnyj i prikladnoj zhurnal «Biosfera»*. 2015. T.7. No 2. P. 238 (*in Russ.*).
32. Andersen O.M., Markham K.R. / CRC Press, 2005. 1197 p.
33. Denisenko T.A., Vishnikin A.B., Cyganok L.P. // *Analitika i kontrol*. 2015. Vol. 19. No 3. P. 242 (*in Russ.*).
34. Kalitukha L., Sari M. // *Intern. J. Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2019. Vol. 6. Is. 1. P. 1.
35. Kalitukha L. // *Fungal Biology and Biotechnology*. 2021. Vol. 8. No 5. P. 1.
36. Kostina A.M., Babickaya V.G., Lobanok A.G. // *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 1978. Vol. 16. No 4. P. 58 (*in Russ.*).
37. Pavlova O.V., Belova E.A., Trockaya T.P. // *Nauchnye raboty*. 2014. Vol.2. No46. P.121 (*in Russ.*).
38. Obolenskaya A.V., El'nickaya Z.P., Leonovich A.L. *Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellyulozy*. Moskva: Ekologiya, 1991. 320 p. (*in Russ.*).
39. Evstigneev E.I. // *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2016. No 2. P. 5 (*in Russ.*).
40. Gosudarstvennaya farmakopeya Rossijskoj Federacii. Moskva: Nauchnyj centr ehkspertizy sredstv medicinskogo primeneniya, 2008. 704 p. (*in Russ.*).
41. *Praktikum po biokhimii / Pod red. S.E. Severenina, G.A. Solov'evoj*. Moskva: Izd-vo MGU, 1989. 509 p. (*in Russ.*).
42. Ivshin V.P., Ivshina T.N., Sharnina F.F., Artamonova S.D. // *Polymer Science. Series B*. 2007. Vol. 49. No 11–12. P. 305.

***Получение хитинсодержащих комплексов
из плодового тела гриба *Fomes fomentarius* методами суб- и сверхкритической экстракции***

43. *Bershtejn I.YA., Kaminskij Yu.L.* Spektrofotometricheskij analiz v organicheskoj himii. L: Himiya, 1975. 232 p. (in Russ.).
 44. *Tokmalaev A.K., Polovinkina N.A., Bezborodov N.G., Popova S.P., Golub V.P., Barysheva I.V.* // Vestnik RUDN. Seriya Medicina. 2012. No 4. P. 59.
 45. *Karmanov A.P., Kocheva L.S., Borisenkov M.F.* // Zhurnal Butlerovskie soobshcheniya. 2016. Vol. 45. No 1. P. 76. (in Russ.)
 46. *Brovko O.S., Zhiltsov D.V., Ivakhnov A.D., Bogdanov M.V.* // Russian J. Bioorganic Chemistry. 2021. Vol. 47. No 7. 1424 p.
 47. *Zhilcov D.V., Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Bojcova T.A., Bogolicyn K.G., Chuhchin D.G.* // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN. 2018. Vol. 3. No 3. P. 9 (in Russ.).
 48. *Ihtiyarova G.A., Mamatova Sh.B., Kurbanova F.N.* // Universum: Tekhnicheskie nauki. 2018. Vol. 50. No 5. P. 49 (in Russ.).
 49. *Habibullaeva N.F., Sidikova N.A., Haitbaev A.H.* // Universum: Tekhnicheskie nauki. 2021. Vol. 87. No 9. P. 30 (in Russ.).
 50. *Harki E., Talou T., Dargent R.* // Food Chemistry. 1997. Vol. 58. P. 69.
 51. *Mbonyiryivuze A., Mwakikunga B., Dhlamini S. M., Maaza M.* // Materials, Chemistry and Physics 2015. Vol. 3. No. 2. P. 25.
-
-