

Е. Д. Облучинская

Антиоксидантные комплексные экстракты из фукусовых водорослей Баренцева моря

Предложен новый способ получения антиоксидантных комплексных экстрактов из фукусовых водорослей на примере трех массовых видов Баренцева моря *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* и *Fucus distichus*. Изучен химический состав и антиоксидантная активность новых фитокомплексов. Показано высокое значение основных антиоксидантов: фукоидана, полифенолов, свободных аминокислот и аскорбиновой кислоты. Для наиболее важных с точки зрения антиоксидантной активности показателей (фукоидан, полифенолы, аскорбиновая кислота) рассчитан технологический выход в пересчете на содержание БАВ в сухом сырье. Применение нового способа позволило достичь наиболее полной извлекаемости из водорослевого сырья полифенолов и аскорбиновой кислоты (более 90 %) с одновременным увеличением процентной доли этих веществ в экстрактах фукусовых водорослей (25–30 % для полифенолов). Содержание фукоидана в количестве 50–60 % также выгодно отличает полученные по разработанному способу сухие экстракты от экстрактов, описанных в литературе. Проведены испытания антиоксидантной активности сухих экстрактов фукусовых водорослей путем сравнения образцов с кверцетином, который относится к группе растительных флавоноидов. В результате исследования установлена высокая антирадикальная активность всех исследуемых экстрактов по отношению к DPPH радикалу. Наибольшая антирадикальная активность характерна для экстрактов из фукуса пузырчатого. Значение IC_{50} (0,035–0,038 мг/мл) сопоставлялось с IC_{50} вещества сравнения кверцетин (0,026 мг/мл).

Ключевые слова: фукусовые водоросли, фукоидан, полифенолы, аминокислоты, аскорбиновая кислота, Баренцево море.

Введение

В последнее десятилетие проявляется большой интерес к определению антиоксидантной активности (АОА) биологически активных веществ (БАВ) и их комплексов. Получение новых фитокомплексов с высокой антиоксидантной активностью из водорослей, как и других растительных продуктов, является активно развивающимся направлением. Экстракты из фукусовых водорослей перспективны в качестве антиоксидантных биопрепаратов в связи с высоким содержанием полифенолов и фукоидана, АОА которых показана рядом авторов, а также возможной ролью других БАВ водорослей, например аскорбиновой кислоты, свободных аминокислот и других [1; 2].

Фукоиданы – сложные сульфатированные полисахариды клеточных стенок бурых водорослей, состоящие в основном из L-фукозы и небольших количеств галактозы, маннозы, ксилозы, глюкозы, рамнозы и уроновых кислот [3]. На их долю приходится 10–20 % сухой массы. Фукоиданы растворимы в воде, не образуют очень вязких сред, и технология их получения может включать в себя экстракцию водой, растворами кислот или солей кальция, дальнейшую обработку ультразвуком или микроволнами. Известно, что фукоидан обладает широким спектром биологической активности, антиоксидантными и противовирусными свойствами [2].

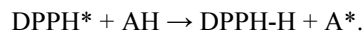
Фенольные соединения и флоротанины. Фенолы – структурные компоненты клеточных стенок многих растений, играющие важную роль в качестве сигнальных веществ, защите от хищников, в ответ на экологические стрессы [4]. Флоротанины – вторичные метаболиты бурых водорослей, не встречающиеся в наземных растениях, – являются олигомерами или полимерами флороглюцина (1,3,5-тригидроксибензол), связаны диарильными связями (фуколы), эфирными связями (флорозтолы, гидроксифлорэтолы, фукофлорэтолы), дибензодиоксиновой связью (эколы и кармалолы). Флоротанины имеют широкий диапазон размеров молекул (400–400 000 Да) и содержатся в различных концентрациях (0,5–20 % от сухой массы) в бурых водорослях. Они являются эффективными ингибиторами тирозиназы и синтеза меланина. Флоротанины проявляют антиоксидантную, противоопухолевую, антигипертензивную активности, обеспечивают защиту от сердечно-сосудистых заболеваний [5].

Одним из наиболее известных антиоксидантов является *аскорбиновая кислота*. Фукусовые водоросли Баренцева моря содержат значительные количества витамина С – 250–400 мг в 100 г сухих водорослей [6].

Аминокислоты – важнейшие компоненты растительного сырья, принимающие участие в биосинтезе белков, ферментов, гормонов и других активных соединений как в растительном организме, так и в организме человека. Свободные аминокислоты высших растений и водорослей, не входящие в состав белков, проявляют также и антирадикальные свойства, при этом часто входят в состав антиоксидантных комплексов [7; 8].

Одним из наиболее часто применяемых методов для оценки АОА водорослевых БАВ, описанных в литературе, является реакция с радикалом DPPH [9]. Аббревиатура названия метода повторяет название

радикала дифенилпикрилгидразила – diphenylpicrylhydrazyl – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил ($C_{18}H_{12}N_5O_6$, $M = 394,33$), растворенного в этаноле, который реагирует с образцом антиоксиданта (АН) по схеме:



В результате восстановления DPPH антиоксидантом снижается фиолетовая окраска DPPH в этаноле, а реакция контролируется по изменению оптической плотности при 517 нм обычными методами спектрофотометрии. Значение результатов выражено через значения параметров IC_{50} – концентрации анализируемых экстрактов, при которой происходит 50 %-е ингибирование свободного радикала DPPH.

Для интенсификации процесса экстракции растительного сырья в настоящее время все чаще используют микроволновую и ультразвуковую обработку [10–12]. Традиционные способы экстракции БАВ из растительных материалов характеризуются длительным временем настаивания, высокой температурой и низкой извлекающей способностью. Поэтому необходимо найти высокоэффективные и экономичные способы извлечения БАВ и их биоактивных комплексов. Ультразвуковая и микроволновая экстракции используются для получения БАВ из разных растительных материалов в последние годы и показывают свою эффективность [12; 13].

Цель работы – изучение химического состава и антиоксидантной активности новых фитокомплексов на основе сухих экстрактов фукусовых водорослей, полученных с помощью новых технологических приемов.

Материалы и методы

Для получения фитопрепаратов были использованы замороженные слоевища фукусовых водорослей: фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus* L.), фукус зубчатый (*F. serratus* L.) и фукус двусторонний (*F. distichus* L.), заготовленные в губе Ярнышная Восточного побережья Баренцева моря.

Способ получения новых фитокомплексов из фукусовых водорослей запатентован и состоит в следующем [14]. Замороженные слоевища водорослей (фукуса пузырчатого, фукуса двустороннего, или фукуса зубчатого) измельчают до размера частиц не более 1 мм, экстрагируют смесью фруктозы, глюкозы, сукрозы и воды (в молярном соотношении 1 : 1 : 1 : 11) 20 % и воды 80 % (экстрагентом 1) или смесью пролина, яблочной кислоты и воды (в молярном соотношении 1 : 1 : 3) 20 % и воды 80 % (экстрагентом 2). Для интенсификации процесса экстракции водорослей проводят с использованием микроволнового излучения мощностью 500–600 Вт в течение 10–15 мин при температуре 40–60 °С. Далее к реакционной смеси прибавляют фермент протосубтилин из расчета 1–3 г на 100 г. Для интенсификации процесса экстракции ферментацию проводят с дополнительной ультразвуковой обработкой с частотой 42 кГц при температуре 40 °С в течение 30 мин. По окончании процесса фермент инактивируют, отделяют шрот водорослей центрифугированием. Жидкий экстракт обрабатывают флокулянт (хитозаном или микрокристаллической целлюлозой (МКЦ)) из расчета 0,5–1,5 г на 100 г смеси. Затем смесь повторно фильтруют и центрифугируют для отделения осадка флокулянта, жидкий экстракт сушат лиофильно или с помощью распылительной сушилки. Получают сухой порошок от светло- до темно-коричневого цвета. В результате получены комплексные сухие экстракты, химический состав которых представлен в таблице.

Содержание общих полифенолов (флоротаннинов) в образцах водорослей и в экстрактах определяли по известной методике с реактивом Фолина – Чокальтеу [15] в пересчете на флороглюцин.

Содержание полисахаридов (фукоидана и альгиновой кислоты) [16], суммы свободных аминокислот (САК) [17] и аскорбиновой кислоты¹ проводили спектрофотометрическим методом. Спектрофотометрические определения проводили на спектрофотометре UV VIS ("Jenway", США).

Технологический выход БАВ определен в пересчете на содержание действующих веществ в сухом сырье в относительных единицах (%).

Антиоксидантную активность сухих экстрактов определяли по методу DPPH в сравнении с кверцетином [9].

Все данные получены в 3-кратной повторности и статистически обработаны по общепринятым методикам в программе Statistica 10.

Результаты и обсуждение

Полученные в результате экспериментальных исследований фитокомплексы из фукусовых водорослей Баренцева моря представляют собой сухие экстракты от светло-коричневого до темно-коричневого цвета, содержащие фукоидан 50–60 г, альгиновую кислоту 1–5 г, полифенолы 25–35 г, свободные аминокислоты 50–100 мг, аскорбиновую кислоту 0,5–1 г в 100 г сухого продукта, легко растворимые в воде (растворимость в воде составляет 1 г в 10 мл воды при 20 °С), обладающие высокой антиоксидантной активностью и превосходящие известный аналог примерно в 500–750 раз [18]. Физико-химические характеристики и антиоксидантная активность полученных сухих экстрактов представлены в таблице.

¹ Руководство по методам контроля качества и безопасности БАД к пище. Р 4.1.1672-03. М. : Минздрав. 2004. С. 76–77.

Таблица. Характеристика сухих экстрактов, полученных из разных видов фукусовых водорослей, г/100 г
Table. Characteristics of dry extracts obtained from different species of fucus algae, g/100 g

Вид водорослей	Фукоидан	Полифенолы	Альгиновая кислота	Аскорбиновая кислота	Сумма САК*, мг/100 г	IC ₅₀ **, мг/мл
<i>Fucus vesiculosus</i>	55–60 (73–80 %)	30–35 (95–98 %)	2,2–4,6	0,7–1,0 (90–95 %)	14,5–15,9	0,035 ± 0,002
<i>Fucus distichus</i>	50–57 (69–79 %)	27–33 (93–97 %)	1,8–3,5	0,6–1,0 (89–93 %)	17,3–17,8	0,078 ± 0,004
<i>Fucus serratus</i>	52–59 (71–81 %)	25–30 (94–98 %)	3,2–5,0	0,5–0,8 (91–96 %)	13,2–14,8	0,065 ± 0,004
Кверцетин (препарат сравнения)	–	–	–	–	–	0,026 ± 0,001

Примечание. * САК – свободные аминокислоты; ** IC₅₀ – антиоксидантная активность, мг/мл; в скобках указан выход в % от содержания в сырье.

Для наиболее важных с точки зрения антиоксидантной активности показателей (фукоидан, полифенолы, аскорбиновая кислота) рассчитан технологический выход в пересчете на содержание БАВ в сырье. Применение эвтектических растворителей (экстрагента 1 и 2) позволило достичь наиболее полной извлекаемости из водорослевого сырья полифенолов и аскорбиновой кислоты (более 90 %) с одновременным увеличением процентной доли этих веществ в экстрактах фукуса (для полифенолов 25–30 %). Содержание фукоидана в количестве 50–60 % также выгодно отличает полученные по заявляемому способу сухие экстракты фукуса от экстрактов по способу-прототипу [18], где фукоидан содержится в количестве 115 и 156 мг/г или 11,5 и 15,6 % соответственно. Свободные аминокислоты и аскорбиновая кислота в экстрактах по способу-прототипу отсутствуют.

Проведены испытания антиоксидантной активности сухих экстрактов фукусовых водорослей путем сопоставления образцов с веществом сравнения кверцетином, являющимся эталоном среди антиоксидантов растительного происхождения. Кверцетин относится к группе растительных флавоноидов. В результате исследования установлена высокая антирадикальная активность всех исследуемых экстрактов по отношению к DPPH радикалу. Наибольшая антирадикальная активность была характерна для экстрактов из фукуса пузырчатого. Их IC₅₀ (0,035–0,038 мг/мл) соизмерима с IC₅₀ вещества сравнения кверцетина (0,026 мг/мл). Результаты оценки антирадикальной активности исследуемых веществ по отношению к DPPH радикалу представлены на рисунке и в таблице.

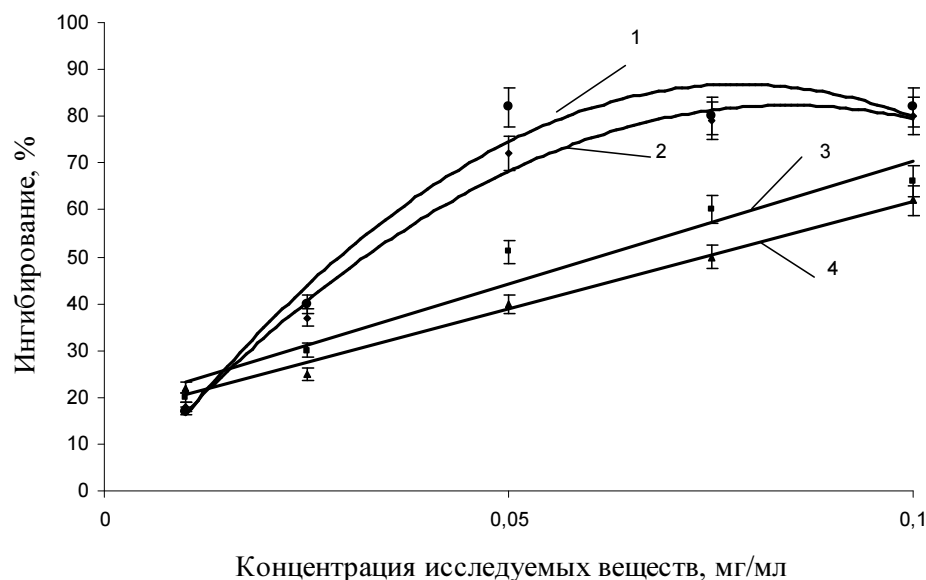


Рис. График зависимости (%) ингибирования образования DPPH радикала (антирадикальной активности) от концентрации исследуемых веществ: кверцетина (1), экстракта фукуса пузырчатого (2), экстракта фукуса двустороннего (3) и экстракта фукуса зубчатого (4)

Fig. Dependency graph (%) of inhibition of the DPPH radical formation (antiradical activity) on the concentration of the test substances: quercetin (1), *Fucus vesiculosus* extract (2), *Fucus distichus* extract (3), and *Fucus serratus* extract (4)

В работе [19] исследованы фукозосодержащие сульфатированные полисахариды из тихоокеанских водорослей *Fucus evanescens* с целью определения их общей антиоксидантной активности. Полисахариды были получены различными способами: путем горячей кислотной экстракции и водным раствором хлорида кальция с последующим разделением полисахаридов с использованием анионообменной хроматографии. Показано, что экстракция водным раствором хлорида кальция позволяет получить более очищенный полисахарид с низким содержанием ламинарана, уроновых кислот и полифенолов по сравнению с полисахаридом, полученным при экстракции горячей кислотой. Все выделенные полисахариды проявляли общую антиоксидантную способность по реакции с DPPH, положительно коррелирующую с содержанием полифенолов. Авторы предположили, что полифенолы в неочищенных полисахаридных фракциях играют ключевую роль в антиоксидантной способности фукозосодержащих полисахаридов.

В исследовании [20] были выделены две сульфатированные фракции полисахарида (S1 и S2) из водорослей *Undaria pinnatifida* и определены их химические характеристики и антиоксидантная активность методом DPPH. Результаты показали, что два сульфатированных полисахарида содержат рамнозу в качестве основного нейтрального сахара и имеют высокое содержание сульфатов (33,99–34,29 %). Исследование позволило установить положительную корреляцию между содержанием сульфатов и антиоксидантной активностью. Антиоксидантная активность IC_{50} по отношению к радикалу DPPH составляет 0,6–1,4 мг/мл соответственно для каждого полученного экстракта.

Наиболее близким способом получения антиоксидантного экстракта из бурых водорослей, в частности из бифуркаты раздвоенной и аскофиллума узловатого, является способ по патенту на изобретение ES 2997963 (Испания) [18]. Способ заключается в том, что свежие или сухие слоевища водорослей (бифуркаты раздвоенной *Bifurcaria bifurcata* и аскофиллума узловатого *Ascophyllum nodosum*) заливают водой в соотношении 3–5 г/г и измельчают в блендере, экстрагируют водой или водно-этанольной смесью в установке с применением ультразвуковой обработки. Затем отделяют шрот водорослей отстаиванием, далее жидкий экстракт центрифугируют или фильтруют, концентрируют в вакууме на роторном испарителе, сушат лиофилизацией и получают сухие экстракты, содержащие полифенолы 62,4 мг в пересчете на флороглюцинол из водорослей *Bifurcaria bifurcata* и 44 мг в пересчете на флороглюцинол из водорослей *Ascophyllum nodosum*. Антиоксидантная активность IC_{50} по отношению к радикалу DPPH составляет $17,68 \pm 2,2$ мг/мл и $23,73 \pm 3,83$ мг/мл соответственно для каждого полученного экстракта. Недостатками способа является низкий выход полифенолов от содержания в сырье (30–40 %), невысокое содержание полифенолов в сухом экстракте (5–6,6 %), а также отсутствие в экстракте свободных аминокислот и аскорбиновой кислоты.

Анализ литературных данных продемонстрировал, что в рамках данного исследования был показан высокий уровень антирадикальной активности всех экстрактов фукуса, полученных по новому способу, существенно отличающийся от достигнутых другими исследователями значений. При этом сухие экстракты из фукуса пузырчатого характеризовались значительно более выраженной антирадикальной активностью, поскольку высокий уровень антирадикальной активности для них получен при меньшей концентрации экстракта в растворе. IC_{50} экстракта фукуса СЭФ-3 и СЭФ-4 сопоставима с IC_{50} кверцетина, и в 500–750 раз превосходит значение антиоксидантной активности образцов по способу-прототипу 17,68 и 23,73 мг/мл [18].

Заключение

По результатам проведенных исследований установлено, что фитокомплексы на основе сухих экстрактов фукусовых водорослей Баренцева моря характеризовались высокой антирадикальной и восстанавливающей активностью в проведенных тестах *in vitro* на уровне с препаратом сравнения кверцетином. Используемые в работе методы интенсификации процесса экстракции позволили получить фитокомплексы с высоким содержанием БАВ с сильными антиоксидантными свойствами, взаимно усиливающие общий антирадикальный эффект. Разработанный способ экстракции сырья обеспечивает достижение наиболее полного извлечения БАВ фукусовых водорослей и получение сухих экстрактов из фукусовых водорослей с усиленным антиоксидантным действием.

Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-44-510487-рег_север_а «Природные глубокие эвектические растворители как основа "зеленых" технологий биологически активных веществ водорослей Баренцева моря».

Библиографический список

1. Kang K., Park Y., Hwang H. J., Kim S. H. [et al.]. Antioxidative properties of brown algae polyphenolics and their perspectives as chemopreventive agents against vascular risk factors // Archives of Pharmacal Research. 2003. V. 26, Iss. 4. P. 286–293. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02976957>.
2. Omar H. E.-D. M., Eldien H. M. S., Badary M. S., Al-Khatib B. Y., AbdElgaffar S. Kh. The immunomodulating and antioxidant activity of fucoidan on the splenic tissue of rats treated with cyclosporine A // The Journal of Basic and Applied Zoology. 2013. V. 66. P. 243–254. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobaz.2013.05.003>.

3. Li B., Lu F., Wei X., Zhao R. Fucoidan: structure and bioactivity // *Molecules*. 2008. V. 13. P. 1671–1695. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules13081671>.
4. Ragan M. A., Glombitza K. V. Phlorotannins, brown algal polyphenolics. In: Round F. E., Chapman D. J. (eds). *Progress in phycological research*. Amsterdam : Biopress Ltd, 1986. P. 130–241.
5. Thomas N. V., Kim S. K. Potential pharmacological applications of polyphenolic derivatives from marine brown algae // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2011. V. 32, Iss. 3. P. 325–335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2011.09.004>.
6. Барашков Г. К. Сравнительная биохимия водорослей. М. : Пищевая промышленность, 1972. 336 с.
7. Владимиров Ю. А. Свободные радикалы и антиоксиданты // *Вестник Российской академии медицинских наук*. 1998. № 7. С. 43–51.
8. Клиндух М. П., Облучинская Е. Д. Химический состав и антиоксидантная активность настоек фукусовых водорослей // *Фармация*. 2015. № 3. С. 8–11.
9. Blois M. S. Antioxidant determination by the use of a stable free radical // *Nature*. 1958. V. 181. P. 1199–1200. DOI: <https://doi.org/10.1038/1811199a0>.
10. Минина С. А., Каухова И. Е. Химия и технология фитопрепаратов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2009. 559 с.
11. Mason T. J., Chemat F., Vinatoru M. The extraction of natural products using ultrasound or microwaves // *Current Organic Chemistry*. 2011. V. 15, Iss. 2. P. 237–247. DOI: 10.2174/138527211793979871.
12. Кони́чев А. С., Федоровский Н. Н., Марахова А. И., Баурин П. В., Якубович Л. М. [и др.]. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки // *Вестник Московского государственного областного университета. Сер. Естественные науки*. 2011. № 3. С. 49–54.
13. Еремеева Н. Б., Макарова Н. В. Влияние технологии экстракции на антиоксидантную активность экстрактов плодов черноплодной рябины // *Вестник МГТУ*. 2017. Т. 20, № 3. С. 600–608. DOI: 10.21443/1560-9278-2017-20-3-600-608.
14. Сухой экстракт из фукусовых водорослей, обладающий антиоксидантным действием, и способ его получения : пат. 2650808 Рос. Федерация / Е. Д. Облучинская. 2016148563 ; заявл. 09.12. 2016 ; опубл. 17.04.2018, Бюл. № 11.
15. Gall E. A., Lelchat F., Hupel M., Jégou C., Stiger-Pouvreau V. Extraction and purification of phlorotannins from brown algae // *Natural Products From Marine Algae : Methods and Protocols* / eds: Stengel D., Connan S. NY : Humana Press, 2015. P. 131–143. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2684-8_7.
16. Усов А. И., Смирнова Г. П., Ключкова Н. Г. Полисахариды водорослей. 55. Полисахаридный состав некоторых бурых водорослей Камчатки // *Биоорганическая химия*. 2001. Т. 27, № 6. С. 444–448.
17. Олешко Г. И., Ярыгина Т. И., Зорина Е. В., Решетникова М. Д. Разработка унифицированной методики количественного определения суммы свободных аминокислот в лекарственном растительном сырье и в экстракционных препаратах // *Фармация*. 2011. № 3. С. 14–17.
18. Patent WO2014167162. Antioxidant extract from brown macroalgae and method for obtaining same. 10.04.2014. URL : <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2014167162&redirectedID=true>.
19. Imbs T. I., Skriptsova A. V., Zvyagintseva T. N. Antioxidant activity of fucose-containing sulfated polysaccharides obtained from *Fucus evanescens* by different extraction methods // *Journal of Applied Phycology*. 2015. V. 27, Iss. 1. P. 545–553. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0293-7>.
20. Hu T., Liu D., Chen Y., Wu J., Wang S. Antioxidant activity of sulfated polysaccharide fractions extracted from *Undaria pinnatifida* in vitro // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2010. V. 46, Iss. 2. P. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.12.004>.

References

1. Kang K., Park Y., Hwang H. J., Kim S. H. [et al.]. Antioxidative properties of brown algae polyphenolics and their perspectives as chemopreventive agents against vascular risk factors // *Archives of Pharmacol Research*. 2003. V. 26, Iss. 4. P. 286–293. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02976957>.
2. Omar H. E.-D. M., Eldien H. M. S., Badary M. S., Al-Khatib B. Y., AbdElgaffar S. Kh. The immunomodulating and antioxidant activity of fucoidan on the splenic tissue of rats treated with cyclosporine A // *The Journal of Basic and Applied Zoology*. 2013. V. 66. P. 243–254. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobaz.2013.05.003>.
3. Li B., Lu F., Wei X., Zhao R. Fucoidan: structure and bioactivity // *Molecules*. 2008. V. 13. P. 1671–1695. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules13081671>.
4. Ragan M. A., Glombitza K. V. Phlorotannins, brown algal polyphenolics. In: Round F. E., Chapman D. J. (eds). *Progress in phycological research*. Amsterdam : Biopress Ltd, 1986. P. 130–241.
5. Thomas N. V., Kim S. K. Potential pharmacological applications of polyphenolic derivatives from marine brown algae // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2011. V. 32, Iss. 3. P. 325–335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2011.09.004>.

6. Barashkov G. K. Sravnitel'naya biohimiya vodorosley [Comparative biochemistry of algae]. M. : Pischevaya promyshlennost, 1972. 336 p.
7. Vladimirov Yu. A. Svobodnye radikaly i antioksidanty [Free radicals and antioxidants] // Vestnik Rossiyskoy akademii meditsinskih nauk. 1998. N 7. P. 43–51.
8. Klinduh M. P., Obluchinskaya E. D. Himicheskiy sostav i antioksidantnaya aktivnost nastoek fukusovyh vodorosley [Chemical composition and antioxidant activity of tinctures of fucus algae] // Farmatsiya. 2015. N 3. P. 8–11.
9. Blois M. S. Antioxidant determination by the use of a stable free radical // Nature. 1958. V. 181. P. 1199–1200. DOI: <https://doi.org/10.1038/1811199a0>.
10. Minina S. A., Kauhova I. E. Himiya i tehnologiya fitopreparatov [Chemistry and technology of phytopreparations]. 2-e izd., pererab. i dop. M. : GEOTAR-Media, 2009. 559 p.
11. Mason T. J., Chemat F., Vinatoru M. The extraction of natural products using ultrasound or microwaves // Current Organic Chemistry. 2011. V. 15, Iss. 2. P. 237–247. DOI: [10.2174/138527211793979871](https://doi.org/10.2174/138527211793979871).
12. Konichev A. S., Fedorovskiy N. N., Marahova A. I., Baurin P. V., Yakubovich L. M. [i dr.]. Traditsionnye i sovremennye metody ekstraksii biologicheskii aktivnyh veschestv iz rastitelnogo syrya: perspektivy, dostoinstva, nedostatki [Traditional and modern methods of extracting biologically active substances from plant materials: perspectives, advantages, disadvantages] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Ser. Estestvennye nauki. 2011. N 3. P. 49–54.
13. Ereemeeva N. B., Makarova N. V. Vliyaniye tehnologii ekstraksii na antioksidantnyuyu aktivnost ekstraktov plodov chernoplodnoy ryabiny [The effect of extraction technology on antioxidant activity of black chokeberry] // Vestnik MGTU. 2017. V. 20, N 3. P. 600–608. DOI: [10.21443/1560-9278-2017-20-3-600-608](https://doi.org/10.21443/1560-9278-2017-20-3-600-608).
14. Suhoy ekstrakt iz fukusovyh vodorosley, obladayuschiy antioksidantnym deystviem, i sposob ego polucheniya [Dry extract from fucus algae, which has an antioxidant effect, and a method for its preparation] : pat. 2650808 Ros. Federatsiya / E. D. Obluchinskaya. 2016148563 ; zayavl. 09.12. 2016 ; opubl. 17.04.2018, Byul. N 11.
15. Gall E. A., Lechat F., Hupel M., Jégou C., Stiger-Pouvreau V. Extraction and purification of phlorotannins from brown algae // Natural Products From Marine Algae : Methods and Protocols / eds: Stengel D., Connan S. NY : Humana Press, 2015. P. 131–143. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2684-8_7.
16. Usov A. I., Smirnova G. P., Klochkova N. G. Polisaharidy vodorosley. 55. Polisaharidnyi sostav nekotoryh buryh vodorosley Kamchatki [Polysaccharides of algae. 55. Polysaccharide composition of some brown seaweed of Kamchatka] // Bioorganicheskaya himiya. 2001. V. 27, N 6. P. 444–448.
17. Oleshko G. I., Yarygina T. I., Zorina E. V., Reshetnikova M. D. Razrabotka unifikirovannoy metodiki kolichestvennogo opredeleniya summy svobodnyh aminokislot v lekarstvennom rastitel'nom syre i v ekstraktsionnykh preparatakh [Development of a unified methodology for the quantification of the sum of free amino acids in medicinal plant raw materials and in extraction preparations] // Farmatsiya. 2011. N 3. P. 14–17.
18. Patent WO2014167162. Antioxidant extract from brown macroalgae and method for obtaining same. 10.04.2014. URL : <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2014167162&redirectedID=true>.
19. Imbs T. I., Skriptsova A. V., Zvyagintseva T. N. Antioxidant activity of fucose-containing sulfated polysaccharides obtained from *Fucus evanescens* by different extraction methods // Journal of Applied Phycology. 2015. V. 27, Iss. 1. P. 545–553. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10811-014-0293-7>.
20. Hu T., Liu D., Chen Y., Wu J., Wang S. Antioxidant activity of sulfated polysaccharide fractions extracted from *Undaria pinnatifida* in vitro // International Journal of Biological Macromolecules. 2010. V. 46, Iss. 2. P. 193–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.12.004>.

Сведения об авторе

Облучинская Екатерина Дмитриевна – ул. Владимирская, 17, г. Мурманск, Россия, 183010; Мурманский морской биологический институт КНЦ РАН, канд. фармацевт. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: okaterine@yandex.ru

Obluchinskaya E. D. – 17, Vladimirskaia Str., Murmansk, Russia, 183010; Murmansk Marine Biological Institute KSC RAS, Cand. of Pharm. Sci., Leading Researcher; e-mail: okaterine@yandex.ru

E. D. Obluchinskaya

Antioxidant complex extracts from fucus algae of the Barents Sea

A new method for obtaining antioxidant complex extracts from fucus algae has been proposed at the example of three mass species of the Barents Sea: *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* and *Fucus distichus*. The chemical composition and antioxidant activity of new phytocomplexes has been studied. The high value of the main antioxidants – fucoidan, polyphenols, free amino acids and ascorbic acid – has been shown. For the most important indicators from the antioxidant activity point of view (fucoidan, polyphenols, ascorbic acid), a technological yield has been calculated in terms of the content of BAS in dry raw materials. The use of the new method has made it possible to achieve the most complete extraction of polyphenols and ascorbic acid (over 90 %) from algal raw materials with the simultaneous increasing the percentage of these substances in extracts of fucus algae (25–30 % for polyphenols). The content of fucoidan equal to 50–60 % also advantageously distinguishes the dry extracts obtained by the developed method from the extracts described in the literature. The antioxidant activity of dry extracts of fucus algae has been tested by comparing samples with quercetin, which belongs to a group of plant flavonoids. As a result of the study, a high antiradical activity of all the extracts studied with respect to the DPPH radical has been established. The greatest antiradical activity is characteristic of extracts from the *Fucus vesiculosus*. The IC_{50} value (0.035–0.038 mg/ml) has been compared to the IC_{50} of the quercetin comparison agent (0.026 mg/ml).

Key words: Fucus algae, fucoidan, polyphenols, amino acids, ascorbic acid, the Barents Sea.