

УДК 582.281.24.

## МЕЛАНИНЫ ТРУТОВЫХ ГРИБОВ

Н.В. Сушинская, В.П. Курченко

Белорусский государственный университет, биологический факультет, Беларусь,

г. Минск

Трутовые грибы широко распространены в средней полосе и являются перспективным возобновляемым источником для получения меланинов, гликанов, хитина и других биологически активных веществ. Уже сейчас в пищевой и фармацевтической промышленности стран юго-восточной Азии нашли широкое применение представители этой группы грибов: *Ganoderma applanatum*, *Ganoderma lucidum*, *Lentinus edodes*, *Fomitopsis officinalis*, *Grifola frondosa* [1]. В отечественной медицине в течение нескольких десятилетий при лечении болезней желудочно-кишечного тракта, злокачественных новообразований, поражений кожи и слизистых применяются препараты на основе чаги – *Inonotus obliquus f. sterilis*, основным компонентом которых является меланин [2, 3]. Из трутовика настоящего *Fomes fomentarius* получен хитин-меланин-гликановый комплекс который обладает широким спектром биологического действия – радиозащитным, антиоксидантным, иммуномодулирующим и используется в качестве биологически активной добавки [4].

Меланины различного происхождения обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые обуславливают их фотопротекторную, генопротекторную, сорбционную и другие активности [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Генерализованное поглощение в широком диапазоне длин волн в сочетании с антиоксидантными свойствами обеспечивает значительное уменьшение токсического действия УФ-излучения [11]. Высокое содержание парамагнитных центров

позволяет меланинам дезактивировать природные радикалы, образующиеся в ряде физических и химических процессов за счет большой электронно-абсорбционной емкости этих соединений [8]. Обратимое окисление-восстановление хинон-гидрохиноновых структур позволяет меланинам участвовать в электронообменных окислительно-восстановительных и радикальных процессах [7]. Связывающая способность меланина объясняется наличием у этих биополимеров большого количества функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов [6].

Широкое использование меланинов из трутовых грибов сдерживается полным отсутствием систематических сведений об их свойствах и биологической активности. В то же время очищенные меланины из трутовых грибов в зависимости от особенностей их строения могут найти широкое применение в качестве эффективных сорбентов тяжелых металлов и ксенобиотиков, а также фотозащитных средств.

Цель работы – оптимизация условий получения природных меланинов из трутовых грибов, произрастающих на разных видах деревьев, сравнение их физико-химических свойств, а также определение возможных путей использования этих пигментов.

### Методика

Объектом изучения служили грибы порядка *Aphilllophorales*, собранные в лесах и насаждениях Беларуси. Плодовые тела грибов, а также наросты вегетативной формы гриба *Inonotus obliquus* (*Ach.exPers.*) *Pilat f. sterilis* (*Vanin*) *Nikol* измельчали до размеров частиц 0,5 – 2,0 мм и сушили при температуре 40 – 45 °С до постоянной массы. Для удаления липидов измельченное сырье обрабатывали смесью гексан – изопропанол (1:1) при соотношении субстрат-растворитель 1:10 в течение 24 ч, и фильтровали через капроновую мембрану. Остатки смеси растворителей удаляли на ротаторном испарителе при температуре 30 °С. Меланины экстрагировали из обезжиренного сырья 0,1н NaOH при 45 – 50 °С в течение 2 ч, твердый остаток отделяли фильтрованием через капроновую мембрану. Полученный фильтрат подкисляли 1н HCl до pH 1,5, в результате чего меланин образовывал хлопьевидный осадок, который отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 10000g и растворяли в 0,1н NaOH. Процедуру кислотного переосаждения проводили трижды, после чего полученный пигмент растворяли в 0,01н NaOH и диализовали против воды до нейтральной pH. Полученный препарат сушили на лиофильной установке “Heto-Holten” (Дания).

В очищенных меланинах установили содержание углерода и водорода сжиганием в быстром токе кислорода. Азот определили микрометодом Дюма в модификации Климовой [12]. Содержание кислорода рассчитывали по разности между массой беззольной навески и суммарным содержанием С, Н, N. Все анализы проводили в трех повторях.

Спектрофотометрические измерения проводили на “ Cary 50 Bio” (Австралия) с использованием кварцевых кювет (l=1см). Исследования электронного парамагнетизма осуществляли на спектрометре “Varian E-112” (США). Содержание парамагнитных центров (ПМЦ) определяли методом сравнения с аттестованным образцом угольного порошка с известным содержанием центров. Для расчета g-факторов использовали в качестве эталона  $Mn^{2+}$  в порошке MgO.

Термический анализ проводили на “TA – 4000 Mettler Toledo” (Швейцария), снабженном двумя модулями: модуль ТГ–50 (для термогравиметрических измерений) и модуль ДСК–30 (для дифференциальной сканирующей калориметрии). Измерения выполняли в интервале температур 25 – 600 °С в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °С/мин. Энергию активации определяли по уравнению Бройдо [13]:

$$\ln(\ln \frac{100}{100 - \Delta m}) = - \frac{E_s}{R} \times \frac{1}{T} + const$$

где,  $\Delta m$ -потеря массы (в %) образца при каждой из температур внутри интервала разложения вещества. В нашем случае потеря массы образца является процессом первого порядка и зависимость  $\ln(\ln \frac{100}{100 - \Delta m})$  от  $1/T$  представляет собой прямую с наклоном  $E_A$ . Расчет  $E_A$  производили в максимумах кривых ДТГ.

Авторы выражают благодарность И.И. Азарко, Л.М. Шостак и Н. Некрашевич за техническую помощь в выполнении измерений.

### **Результаты и их обсуждение**

В качестве источников получения меланинов были взяты трутовые грибы широко распространенные в средней полосе и произрастающие на различных видах деревьев. Сырьем служили плодовые тела грибов вызывающих бурую гниль – *Fomitopsis pinicola* (Sw.)P.Karst. (собранные с березы и ели) и белую гниль – *Fomes fomentarius* (L.)T.T.Kickx (береза), *Ganoderma applanatum* (Pers.)Pat. (осина), *Phellinus igniarius* (L.)Quél. (осина, маньчжурский орех), *Phellinus robustus* (P.Karst.)Bovrdot & Galzin (дуб), а так же стерильная форма гриба *I. obliquus*, чага (береза).

**Получение.** Меланины грибов прочно связаны с хитином и белками, что делает невозможным их полное извлечение из клетки без изменения структурно-функциональных свойств [5, 14]. Чаще всего для их более полной экстракции применяются “жесткие” условия выделения, с использованием длительного кипячения в концентрированных щелочных растворах [5, 15]. С целью оптимизации методики получения меланинов, были применены щадящие условия при которых из измельченных плодовых тел грибов экстрагировали липиды, выделение пигментов вели 0,1н NaOH при температуре не превышающей 50°C. Это позволило получить природные пигменты из разных видов трутовиков с различными структурно-функциональными свойствами. В то же время наблюдалось уменьшение выхода меланинов в сравнении с традиционным методом экстракции горячей щелочью [5]. Выходы меланинов, полученных вышеописанным способом, составили: *Ph. igniarius* (собранные с осины и маньчжурского ореха) 0,6 – 1,7%, *Ph. robustus* (дуб) 1,0%, *G. applanatum* (осина) 5 – 6 %, *F. fomentarius* (береза) 7 – 8%, *F. pinicola* (береза, ель) 9 – 13%, *I. obliquus* (береза) 12 – 17%.

**Идентификация** выделенных пигментов проводилась по традиционной схеме включающей комплексное исследование их растворимости, качественных реакций на хиноны и фенолы, элементного состава, спектральных свойств [5, 15, 11, 16].

Одним из критериев отнесения пигментов к меланинам является их неспособность растворяться в органических растворителях и воде в сочетании с растворимостью в щелочных растворах, за исключением аспергилина и эномеланина. Экстрагированные нами пигменты

не растворялись в большинстве органических растворителей: этаноле, изопропанолe, гексане, петролейном эфире, но растворялись в воде, диметилформамиде, концентрированных азотной и серной кислотах. Получение водорастворимых меланинов из трутовых грибов, раскрывает широкие возможности их практического использования в медицине и косметологии, ограниченного их растворимостью преимущественно в щелочных растворах [8].

Качественные реакции показали, что водные растворы пигментов из трутовиков обесцвечивались  $H_2O_2$ , а в присутствии  $KMnO_4$  изменяли окраску с коричневой на зеленую с последующим выпадением осадка. Добавление  $FeCl_3$  приводило к выпадению осадка, который растворялся в присутствии избытка  $FeCl_3$ . Такое поведение исследуемых пигментов характерно для меланинов и свидетельствует о присутствии в их структуре хиноидных и фенольных компонентов [5, 6, 15].

**Электронные спектры.** Спектры поглощения меланинов из трутовых грибов имели вид пологих кривых с постепенным уменьшением оптических плотностей по мере возрастания длин волн от 200 до 600 нм (Рис.1), что характерно для всех меланинов независимо от происхождения [5, 15, 11]. Вместе с тем контуры поглощения отдельных меланинов имели заметные перегибы в области 240 нм (*F. pinicola*) и 260 – 280 нм (*I. obliquus*, *F. fomentarius*, *Ph. igniarius*, *G. applanatum*). В литературе описаны примеры наличия пиков при 220-240, 260-270, 310, 325 нм в спектрах меланинов, которые рассматриваются как специфическая характеристика либо свидетельствуют о присутствии примесей в препаратах [5, 10, 16]. Меланины выделенные из грибов *Ph. igniarius*, произраставших на осине или маньчжурском орехе имели спектры поглощения заметно отличающиеся друг от друга (рис. 1, кривые 1 и 3), что свидетельствует о структурных отличиях этих меланинов в зависимости от субстрата произрастания. В то же время меланины грибов *F. pinicola*, произраставших на ели или березе имели одинаковые контуры поглощения, отличающиеся только

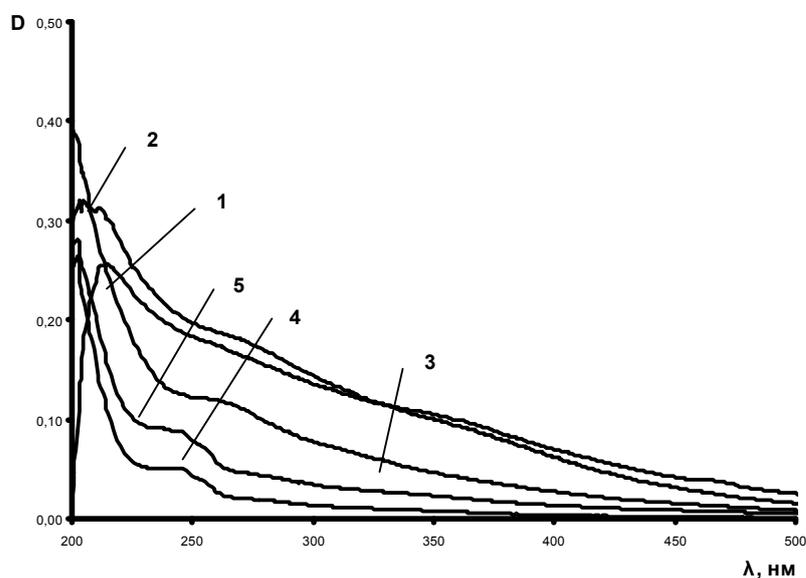


Рисунок 1 - Спектры поглощения 0,0001% растворов меланиновых пигментов в 0,001н NaOH ( $l_k=1\text{см}$ ): 1 – *Ph. igniarius* (осина), 2 – *Ph. robustus* (дуб), 3 – *Ph. igniarius* (манчжурский орех), 4 – *F. pinicola* (ель), 5 – *F. pinicola* (береза) интенсивностью (рис. 1, кривые 4 и 5).

В таблице 1 приведены коэффициенты экстинкции 0,001%-ных растворов меланинов в УФ А, В, С и видимом свете. Следует отметить, что меланины, полученные из грибов бурой гнили *F. pinicola* отличались низкими значениями поглощения как в видимой области так и во всех трех диапазонах УФ. Вместе с тем меланины, полученные из грибов белой гнили характеризовались более высокой светопоглощающей способностью. Анализ спектральных свойств, полученных пигментов позволяет рассчитывать, что наиболее эффективными фотоэкранами могут быть меланины *I. obliquus*, *Ph. robustus* (дуб), *Ph. igniarius* (осина) интенсивно поглощающие УФ и видимый свет.

**Элементный состав.** Данные по элементному составу позволяют оценить простейшие структурные параметры: атомные соотношения элементов, степень ненасыщенности, относительный вклад ароматических и алифатических фрагментов [17]. Синтез меланина представляет собой сложный процесс с ферментативными стадиями и аутоокислением предшественников, на который оказывают влияние условия окружающей среды, что обеспечивает гетерогенность и статистический принцип формирования меланиновых молекул [5, 9]. Как видно из таблицы 1 существуют закономерные изменения элементного состава в зависимости от источника выделения меланинов. Содержание углерода в меланинах из грибов, вызывающих бурую гниль (от 63,4 до 65,9 %) значительно выше, чем в меланинах из грибов-возбудителей белой гнили (от 38,5 до 49,4 %). В содержании кислорода наблюдается обратная зависимость: для меланинов из грибов бурой гнили характерно 18,1 – 18,9 %, а для белых гнилей 30,8 – 38,7 %.

Наличие или отсутствие азота и серы является характеристикой, позволяющей условно классифицировать меланиновые пигменты на эумеланины, феомеланины и алломеланины [5, 10]. Меланин из *I. obliquus* содержал всего 0,6% азота (таблица 1), что сравнимо с содержанием азота в растительных пигментах – алломеланинах (0,3 – 0,7%). Такая особенность является характерной для стерильной формы *I. obliquus*, поскольку образование наростов чаги связано не только с обменом веществ мицелия, но и с разрастанием меристемных клеток вторичной коры растения-хозяина, возникающим в ответ на патогенный раздражитель [2]. В исследованных меланинах других трутовых грибов содержание азота колебалось от 1,4 до 6,0%, что связано как с включением в биополимер азотсодержащих гетероциклических соединений и аминокислот, так и с образованием мелано-протеиновых комплексов [5, 6, 9]. Содержание азота в меланинах, выделенных из грибов *Ph. igniarius*, может заметно меняться в зависимо

Таблица 1. Физико-химические свойства меланинов из трутовых грибов

Источник меланина		Элементный состав, %					$\varepsilon^{0,001\%}, l=1\text{см}$				[ПМЦ] $\times 10^{17}$ спин/г
гриб	суб-страт произрастания гриба	С	Н	N	О	Н/С	УФС 240 нм	УФВ 285 нм	УФА 360 нм	465 нм	
Трутовик окаймленный <i>Fomitopsis pinicola</i>	ель	63,4	8,7	1,4	18,9	0,14	0,050	0,018	0,007	0,001	0,3
Трутовик окаймленный <i>Fomitopsis pinicola</i>	береза	65,9	9,0	1,5	18,1	0,14	0,081	0,044	0,021	0,008	3,6
Трутовик плоский <i>Ganoderma applanatum</i>	осина	46,3	6,4	6,0	30,8	0,14	0,130	0,098	0,034	0,013	8,7
Трутовик ложный <i>Phellinus igniarius</i>	маньчжурский орех	41,3	5,5	4,9	36,3	0,13	0,135	0,105	0,054	0,017	15,7
Трутовик настоящий <i>Fomes fomentarius</i>	береза	47,4	6,2	5,7	34,9	0,13	0,157	0,118	0,058	0,023	5,9
Трутовик ложный <i>Phellinus igniarius</i>	осина	42,5	5,0	2,0	38,3	0,12	0,196	0,154	0,096	0,028	3,3
Трутовик дубовый ложный <i>Phellinus robustus</i>	дуб	38,5	4,7	3,2	38,7	0,12	0,213	0,169	0,093	0,026	5,2
Трутовик скошенный (чага) <i>Inonotus obliquus</i>	береза	49,4	4,8	0,6	38,7	0,10	0,300	0,197	0,093	0,028	3,5

сти от вида дерева-хозяина, на котором он произрастал: 4,9% – маньчжурский орех, 2,0% – осина (таблица 1).

Сопоставление элементного состава меланинов с особенностями поглощения в УФ и видимом свете позволило выявить ряд закономерностей. Увеличение оптической плотности

в ряду исследованных пигментов тесно связано с увеличением ненасыщенности связей, о чем свидетельствует уменьшение соотношения Н/С (таблица 1).

Наряду с этим рост светопоглощения в УФ соответствует приросту содержания кислорода в пигментах. Таким образом, отмеченный рост интенсивности светопоглощения в ряду исследованных меланинов обусловлен развитой системой сопряженных двойных связей, а также присутствием кислородсодержащих хромофоров [5].

В очищенных препаратах меланинов из трутовых грибов было зарегистрировано относительно высокое содержание зольных элементов (5,5 – 14,9%). Причем меланины, выделенные из разных видов грибов произрастающих на одних видах деревьев, имели близкое содержание зольных элементов: трутовики с березы от 5,5 до 6,8%, с осины – от 10,5 до 11,2%. Пигменты из грибов, собранных в черте города (*Ph. robustus*, дуб; *Ph. igniarius*, манчжурский орех) отличались высоким содержанием зольных элементов (14,9% и 12,0%, соответственно). Меланины способны эффективно накапливать металлы в природных условиях [6] поэтому различное содержание зольных элементов в них может быть связано с видом дерева-хозяина, за счет которого осуществляется минеральное питание трутовика и степенью загрязнения территории его произрастания [18].

**Парамагнитные свойства** являются специфической особенностью меланинов, как природных полимеров, содержащих развитые системы сопряженных связей. Наличие неспаренных электронов в высокомолекулярных природных соединениях оказывает существенное влияние на многие их свойства – растворимость, электропроводность, обменную емкость, химическую реакционную способность и биологическую активность [19]. Спектры ЭПР сухих лиофильно высушенных меланинов из трутовиков имели вид одиночных, асимметричных кривых с шириной сигнала  $\Delta H = 5,3 - 6,0$  Гс. Форма спектров средняя между лоренцевой и гауссовой, что характерно для меланинов и других природных высокомолекулярных соединений. Близкие значения g-факторов  $2,0042 \pm 0,0003$  позволяют предположить единую природу парамагнитных центров для всех исследованных меланинов, независимо от источника их выделения. Содержание парамагнитных центров (ПМЦ) в исследованных нами меланинах варьировало в широких пределах (от  $3 \times 10^{16}$  до  $1,6 \times 10^{18}$  спин/г) (таблица 1). Ширина и форма линии ЭПР спектра пигментов определяется рядом факторов среди которых важное значение имеет наличие сорбированных минералов [20]. Эти данные согласуются с результатами, приведенными в сообщениях других авторов для грибных, животных, растительных и синтетических меланинов [5, 11].

По свидетельствам некоторых авторов наблюдается корреляция между содержанием ПМЦ и интенсивностью светопоглощения [11]. В нашей работе данной зависимости выявлено не было. Возможно определение [ПМЦ] без уточнения времен релаксации не дает воз-

возможности рассчитать точные значения [ПМЦ] поэтому полученные величины допустимо сравнивать только при разнице в порядках [19]. Следует отметить, что полученные нами значения содержания ПМЦ для меланинов ближе к нижнему пределу величин, описанных в литературе [5]. Это явление объясняется тем, что при выделении меланинов в условиях длительного воздействия высоких температур происходит увеличение концентраций ПМЦ 5-7 раз [21]. Кроме центрального сигнала, описанного выше, при температуре жидкого азота были зарегистрированы дополнительные сигналы с шириной линии 30 – 65 Гс и g-фактором значительно превышающим g-фактор свободного электрона (от 2,998 до 3,004). Такие сигналы были обнаружены в спектрах практически всех меланинов.

Высокая концентрация ПМЦ обеспечивает меланинам из *Ph. igniarius* (маньчжурский орех) и *Ganaderma applanatum* (осина) большую электронно-адсорбционную емкость.

**Термический анализ.** Термоокислительная деструкция полимеров представляет сложный физико-химический процесс, включающий химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, химические реакции превращения и окисления газовых продуктов, и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Ход пиролитического процесса и состав образующихся продуктов индивидуален для каждого полимера [22].

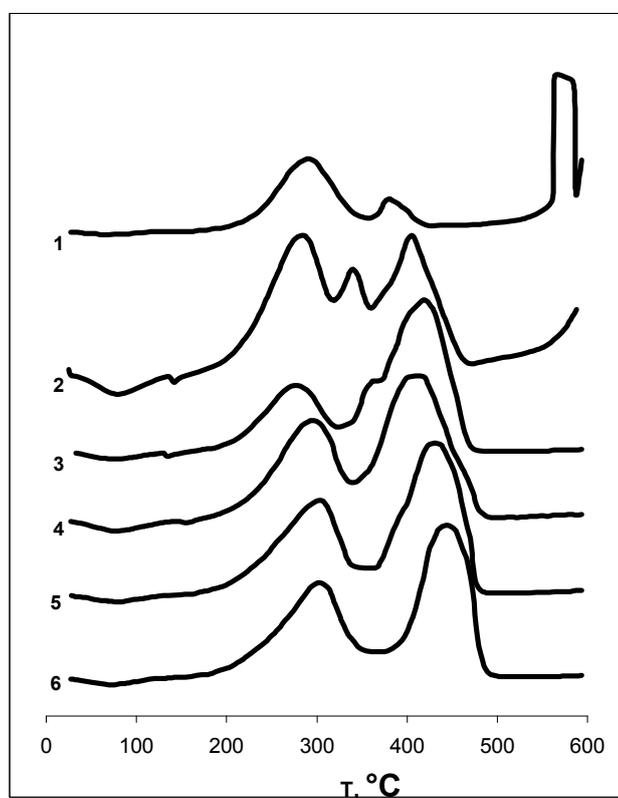


Рисунок 2 - ДСК меланинов, выделенных из трутовиков, вызывающих белую гниль: 1 – *I. obliquus* (береза), 2 – *Ph. robustus* (дуб), 3 – *Ph. igniarius* (осина), 4 – *Ph. igniarius* (маньчжурский орех), 5 – *G. applanatum* (осина), 6 – *F. fomentarius* (береза)

Разложение изучаемых меланинов начиналась с потери связанной воды, при этом наблюдались эндотермические процессы с уменьшением массы в двух температурных интервалах 60 – 80 °С и 120 – 160 °С (рис. 2), наличие которых определяется удалением физически и химически связанной воды. Особенности дальнейшего термического разложения меланинов позволили дифференцировать их в соответствии со структурными особенностями на две группы: одна из которых представлена меланинами, выделенными из грибов бурой гнили, другая – из грибов белой гнили.

Термическая деструкция меланинов *F. pinicola*, представителя бурой гнили, происходило с потерей массы в 5 - 7 этапов небольшими порциями (таблица 2). При повышении температуры выше 200 °С наблюдали аномальное газообразование и появление твердых углеродсодержащих продуктов не разлагающихся при дальнейшем нагревании до 600 °С.

Сравнительный анализ кривых ДСК и ДТГ меланинов из грибов белой гнили показал, что все образцы неизменно разлагались в два этапа в интервалах температур 187 – 370 °С и 345 – 485 °С и сопровождались выделением тепла (таблица 2). Однако в зависимости от структурных особенностей меланинов этой группы наблюдалось сужение или уширение температурных интервалов тепловыделения, появление дополнительных этапов разложения (таблица 2). Деструкция пигментов *F. fomentarius* (береза), *G. applanatum* (осина) и *Ph. igniarius* (манчжурский орех) проходила в 2 этапа практически в одинаковых температурных интервалах (рис 2. кривые 4-6). Их сходство подтвердилось и близкими физико-химическими характеристиками ( $\epsilon_{465\text{nm}}$ , содержание кислорода, отношение Н/С). Отличия их состояли в разной энергетике процессов разрушения структурных компонентов. Меланины *I. obliquus*, *Ph. robustus* и *Ph. igniarius* (осина) незначительно отличались физико-химические свойствами, однако в результате термического анализа были обнаружены очевидные отличия с появлением дополнительных этапов деструкции, изменением максимумов тепловыделения (рис 2. кривые 1-3).

Деструкция, обусловленная нагреванием, может приводить либо к образованию низкомолекулярных продуктов (мономеров и продуктов более глубокой деструкции) либо к появлению поперечных связей между макромолекулами, что в конечном счете приводит к сшивке полимера и появлению в полимерной цепи двойных и сопряженных связей [22]. Количество остатка образуемого при нагревании образцов до 600 °С превышает количество зольных элементов, получаемых после удаления органической части меланина, что свидетельствует о неполном разрушении меланина в режиме термического анализа. Следует отметить, что с

Таблица 2. Основные характеристики термического разложения меланинов из трутовых грибов

Источник меланина		Температурный интервал разложения, °С	Потеря веса, %	Максимум тепловыделения, °С	E <sub>A</sub> , кДж/моль	Остаток, %
гриб	субстрат					
<b>Трутовик настоящий</b> <i>Fomes fomentarius</i>	береза	25 – 108	10,7	183 308 447	47	6,8
		108 – 201	4,8			
		201 – 369	45,5			
		369 – 485	32,6			
<b>Трутовик скошенный</b> <i>Inonotus obliquus</i>	береза	25 – 120	11,7	295 382	44	7,3
		120 – 190	3,2			
		190 – 354	48,7			
		354 – 420	9,1			
		420 – 569	7,5			
569 – 600	12,6					
<b>Трутовик окаймленный</b> <i>Fomitopsis pinicola</i>	береза	25 – 90	4,4	145	46	28,2
		90 – 200	2,1			
		200 – 260	5,9			
		261 – 340	13,7			
		340 – 500	43,9			
		500 – 600	1,7			
<b>Трутовик окаймленный</b> <i>Fomitopsis pinicola</i>	ель	25 – 95	4,7	141	46	28,0
		95 – 135	1,6			
		135 – 182	1,0			
		182 – 223	3,2			
		223 – 300	6,8			
		300 – 327	5,0			
		327 – 385	12,6			
385 – 490	34,6					
<b>Трутовик плоский</b> <i>Ganoderma applanatum</i>	осина	25 – 115	11,7	161 305 433	38	11,7
		115 – 187	2,1			
		187 – 355	42,1			
		355 – 480	32,1			
<b>Трутовик ложный</b> <i>Phellinus igniarius</i>	осина	25 – 115	14,7	133 278 360 421	19 39	13,8
		115 – 204	6,1			
		204 – 328	29,9			
		328 – 368	8,3			
		368 – 462	26,7			
<b>Трутовик ложный</b> <i>Phellinus igniarius</i>	манчжурский орех	25 – 116	14,0	144 283 394	27	18,3
		116 – 226	6,9			
		226 – 345	34,4			
		345 – 453	23,6			
		453 – 600	2,7			
<b>Трутовик дубовый ложный</b> <i>Phellinus robustus</i>	дуб	25 – 100	13,3	142 283 342 407	40 18 12	33,7
		100 – 210	6,6			
		210 – 320	25,7			
		320 – 370	8,0			
		370 – 440	7,0			

увеличением содержания в составе меланинов зольных элементов наблюдалось возрастание их термической устойчивости – рост несгораемого остатка.

Интерпретация данных термического анализа на данном этапе затруднительна. Реакции образования и последующего разложения промежуточных соединений при термодеструкции меланина частично перекрывают друг друга. В связи с этим, было возможно определить лишь приблизительные значения начальных и конечных температур участков и стехиометрический состав компонентов.

В результате проведенных исследований установлены оптимальные условия получения водорастворимых меланинов из трутовых грибов. Меланины, выделенные унифицированным методом из грибов бурой и белой гнили проявили значительные отличия. Меланин из *F. pinicola*, вызывающего бурую гниль характеризовался низким содержанием кислорода, минимальным вкладом ненасыщенных фрагментов, как следствие слабым поглощением в УФ и ВС, низким содержанием ПМЦ, характером термической деструкции, что свидетельствует о наличии примесей в препарате и непригодности предложенного способа выделения меланинов для этих грибов. Меланины из грибов белой гнили обладали сходными физико-химическими свойствами позволяющими ожидать их эффективность в качестве фотоэкранов, антиоксидантов и сорбентов с высокой емкостью. Наибольшей фотопротекторной активностью обладали меланины *Ph. igniarius* (осина, манчжурский орех) и *Ph. robustus* (дуб). Самым перспективным источником получения меланинов является *I. obliquus* сочетающий в себе уникальные физико-химические свойства, обуславливающие фотопротекторную, антиоксидантную и сорбционную активность и высокий выход продукта

#### Литература

1. Белова Н.В. // Микология и фитопатология. 2004. Т. 38. Вып. 2. С. 1-7.
2. Чага и ее лечебное применение при раке IV стадии / под ред. П.К. Булатова, М.П. Березиной, П.А. Якимова.– Лн.: Медгиз.– 1959. 340 с.
3. Рыжова Г.Л., Кравцова С.С., Матасова С.А. // Химико-фармацевтический журнал. 1997. N 10. С. 44-47.
4. Горовой Л.Ф. // Успехи медицинской микологии. ГОД. Т. 1. С. 271-273.
5. Лях С.П. Микробный меланогенез и его функции.- М.: Наука. 1981. 274 с.
6. Fogarty R.V., Tobin J.M. // Enzyme Microb. Technol. 1996. Vol. 19. N 4. P. 311-317.
7. Riley P.A. // Int. Biochem. Cell Biol. 1997. Vol. 29. N 11. P. 1235-1239.
8. Борщевская М.И., Васильева С.И. // Вопр. мед. химии. 1998. Т. 45. N 1. С. 13-23.
9. Butler M.J., Day J. // Can. J. Microbiol. 1998. Vol. 44. P. 1115-1136.
10. Барабой В.А. // Укр. биохим. журн. 1999. Т. 71. N 4. С. 5-12.
11. Новиков Д.А., Курченко В.П., Азарко И.И. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2001. Т. 41. N 6. С. 664-670.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия. 1975. 223 с.
13. Broido A. // J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys. 1969. Vol. 7. P. 1762.
14. Chedekel M.R., Ahene A.B., Zeise L. // Pigment. Cell. Res. 1992. N. 5. P. 240-246

15. Harki E., Talou T., Dargent R. // Food chem. 1997. Vol. 58. N1-2. P. 69-73.
16. Sava V.M., Yang Swen-Ming, Hong Meng-Yen // Food Chem. 2001. Vol.73. P.177—184.
17. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. Кавеленова Л.М., Здетовский А.Г., Огневенко А.Я. // Химия растительного сырья. 2001. N 3. С. 85-90.
19. Стригуцкий В.П. // Хим. тверд. топл. 1981. N1 5. С. 21-27.
20. Стельмах В.Ф., Стригуцкий Л.Ф. // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. N. 2. С. 224-229.
21. Kukulyanskaya T.A., Kurchenko V.P. // Proc. of the 7<sup>th</sup> Congress European Society of Photobiology. - Stresa. Italy. September 8-13. 1997. P.100.
22. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 526 с.