

Фотозащитные свойства экстрактов из плодовых тел макромицетов

О.М. ХРАМЧЕНКОВА

Оценивали химический выход и фотозащитные свойства ацетоновых, бензольных, метанольных и этанольных экстрактов из плодовых тел культивируемых макромицетов *Hericium erinaceus*, *Lentinula edodes*, *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus* и дикорастущих *Inonotus obliquus*, *Fomes fomentarius*, *Trichaptum bifforme* и *Ganoderma applanatum*. Большинство видов экстрактов из плодовых тел грибов слабо поглощают ультрафиолет в диапазоне длин волн 290 ÷ 400 нм. Методом скрининга *in vitro* установлено, что ацетоновые экстракты из *F. fomentarius* и *G. applanatum*, метанольный из *G. applanatum*, а также этанольные экстракты из *F. fomentarius*, *I. obliquus* и *G. applanatum* являются фотозащитными: SPF = 17,3 ÷ 37,4; $\lambda_{\text{крит}} = 371 \div 381$ нм; УФ-А/УФ-Б = 1,24 ÷ 1,33.

Ключевые слова: макромицеты, ацетоновые, бензольные, метанольные и этанольные экстракты, спектры поглощения, солнцезащитный фактор (SPF), критическая длина волны ($\lambda_{\text{крит}}$), соотношение УФ-А/УФ-Б.

The yield and photoprotective properties of acetone, benzene, methanol, and ethanol extracts from the fruit bodies of cultivated macromycetes *Hericium erinaceus*, *Lentinula edodes*, *Ganoderma lucidum*, and *Pleurotus ostreatus*, and wild-growing *Inonotus obliquus*, *Fomes fomentarius*, *Trichaptum bifforme*, and *Ganoderma applanatum*, were evaluated. Most types of extracts from the fruiting bodies of mushrooms weakly absorb ultraviolet in the wavelength range of 290 ÷ 400 nm. It was established by *in vitro* screening that acetone extracts from *F. fomentarius* and *G. applanatum*, methanol extract from *G. applanatum*, as well as ethanol extracts from *F. fomentarius*, *I. obliquus* and *G. applanatum* are photoprotective: SPF = 17,3 ÷ 37,4; $\lambda_{\text{crit}} = 371 \div 381$ nm; UV-A/UV-B = 1,24 ÷ 1,33.

Keywords: macromycetes, acetone, benzene, methanol and ethanol extracts, absorption spectra, sun protection factor (SPF), critical wavelength (λ_{crit}), UV-A/UV-B ratio.

Введение. Использование экстрактов из различных биологических объектов в области защиты кожи от солнца является трендом современной косметической промышленности. В связи с установленными негативными свойствами синтетических фотозащитных средств физической и химической природы возрос спрос потребителей на продукцию, содержащую компоненты натурального происхождения. Поиск фотозащитных субстанций ведется среди растений, животных, грибов и водорослей, так как различные содержащиеся в них соединения (фенолы, флавоноиды, антрахиноны, дубильные вещества и другие) способны поглощать ультрафиолетовое излучение и/или минимизировать его вредоносность [1].

При поглощении ультрафиолета молекулами реализуется фотозащитный или фототоксический (фотосенсибилизационный) механизм [2] – рисунок 1 (по [1] с изменениями и дополнениями). Электроны переходят из основного синглетного состояния S_0 на орбитали возбужденных состояний S_1 или S_2 , а также триплетного состояния (Т) при обращении спина. Передача энергии от возбужденного триплетного электрона молекулы фотосенсибилизатора на атом кислорода приводит к образованию возбужденного синглетного кислорода, который способен участвовать в окислении белков и мембранных липидов или в индукции повреждений ДНК [1], [2].

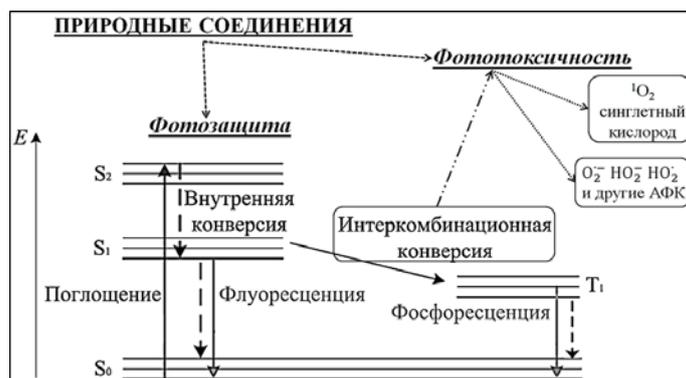


Рисунок 1 – Механизмы проявления фотохимических свойств природных соединений.
Диаграмма Яблонского

В присутствии кислорода возможно также образование свободных радикалов (в частности, активных форм кислорода – АФК) – интермедиатов окислительного повреждения ДНК и других соединений – прежде всего мембранных липидов и белков. В результате развиваются фотоаллергии, фотостарение, накопление генетических изменений и, далее, опухоли кожи.

В качестве перспективных фотозащитных соединений обычно рассматривают вещества вторичного метаболизма, справедливо полагая, что данные вещества продуцируются клетками для расширения адаптивных возможностей организма, в том числе – по отношению к ультрафиолету. Состав и некоторые свойства вторичных метаболитов высших грибов описаны в [3]. Можно лишь предполагать, которые из них обладают фотозащитными свойствами. Одна из немногих экспериментальная статья [4] посвящена фотозащитным свойствам этилацетатных, этанольных и водных экстрактов из культивируемого мицелия кордицепса китайского (*Ophiocordyceps sinensis*). Выбор экстрактов, а не отдельных, содержащихся в них соединений, в качестве объекта исследования биологической активности базируется на том соображении, что экстракт является смесью веществ, чьи свойства не равны сумме свойств компонентов. Последнее может быть связано с присутствием в экстракте минорных и/или пока неизвестных соединений, возможностью эффектов синергизма или антагонизма, наличием или отсутствием средства определенных клеточных структур к компонентам экстракта.

Наконец, в отношении скрининга биологической активности экстрактов из макромицетов следует сказать следующее. Данный процесс как никакой другой далек от завершения в силу колоссального количества видов высших грибов, обитающих в дикой природе, а также все возрастающего количества видов и штаммов культивируемых макромицетов. Кроме того, сухая биомасса грибов содержит вещества, растворимые как в воде, так и в органических растворителях. Очевидно, что состав экстрактов, получаемых при экстрагировании водой, ацетоном, бензолом, метанолом и другими растворителями, существенно отличается, что еще больше расширяет область скрининга.

Настоящее исследование посвящено скринингу фотозащитных свойств ацетоновых, бензольных, метанольных и этанольных экстрактов из восьми видов грибов, четыре из которых являются популярными объектами культивирования, другие – распространенными обитателями лесов Беларуси. К культивируемым видам относятся: Трутовик лакированный (*Ganoderma lucidum* (Curtis) P.Karst.), гриб Рейши; Ежовик гребенчатый (*Hericium erinaceus* (Bull.) Pers.), «обезьянья голова»; Лентинула съедобная (*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler), шиитакэ; Вешенка обыкновенная (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P.Kumm.); дикорастущими являются: Трутовик настоящий (*Fomes fomentarius* (L.) Fr.); Трутовик плоский (*Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat.); Трутовик скошенный (*Inonotus obliquus* (Fr.) Pilát) чага; Трихаптум двоякий (*Trichaptum biforme* (Fr.) Ryvarden).

Методы исследований. Сухую биомассу плодовых тел грибов измельчали, экстрагировали ацетоном, бензолом, метанолом и этанолом по Сокслету, растворители удаляли путем ротационного испарения, сухие экстракты использовали для изучения фотозащитных свойств.

Фотозащитные свойства экстрактов определяли по показателям: солнцезащитного фактора (SPF), критической длины волны ($\lambda_{\text{крит}}$) и величины соотношения УФ-А/УФ-Б в соответствии с методиками, описанными в [5].

Анализ данных производили с помощью программного продукта Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение. Прямое экстрагирование плодовых тел макромицетов органическими растворителями различной полярности зачастую позволяет получить значимые количества экстрактов при использовании спиртов в качестве экстрагентов – таблица 1.

Таблица 1 – Химический выход экстрактов из плодовых тел макромицетов

В процентах от воздушно-сухой массы

| Виды грибов | Используемый экстрагент | | | |
|----------------------------|-------------------------|------------|-------------|-------------|
| | ацетон | бензол | метанол | этанол |
| Культивируемые макромицеты | | | | |
| <i>G. lucidum</i> | 0,8 ± 0,07 | 2,5 ± 0,32 | 9,6 ± 1,01 | 12,8 ± 0,57 |
| <i>H. erinaceus</i> | 10,7 ± 0,69 | 4,5 ± 0,36 | 21,4 ± 2,43 | 18,7 ± 1,09 |
| <i>L. edodes</i> | 1,8 ± 0,15 | 1,9 ± 0,18 | 12,4 ± 0,97 | 19,6 ± 1,43 |
| <i>P. ostreatus</i> | 1,1 ± 0,09 | 0,8 ± 0,04 | 8,8 ± 1,26 | 7,3 ± 0,97 |

Окончание таблицы 1

| Дикорастущие макромицеты | | | | |
|--------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| <i>F. fomentarius</i> | 0,6 ± 0,08 | 0,5 ± 0,02 | 2,8 ± 0,54 | 2,6 ± 0,17 |
| <i>G. applanatum</i> | 1,6 ± 0,12 | 0,7 ± 0,05 | 5,3 ± 0,87 | 5,1 ± 0,34 |
| <i>I. obliquus</i> | 1,2 ± 0,11 | 0,3 ± 0,01 | 1,8 ± 0,21 | 15,9 ± 1,29 |
| <i>T. biforme</i> | 1,7 ± 0,19 | 1,1 ± 0,04 | 4,1 ± 0,23 | 2,3 ± 0,23 |

Обращает на себя внимание тот факт, что выход экстрактов из плодовых тел культивируемых макромицетов зачастую выше, чем из дикорастущих.

Растворенные в этаноле экстракты плодовых тел грибов показали различную активность в поглощении ультрафиолета – рисунок 2. Слабее всех поглощали ультрафиолет в диапазоне 290 ÷ 400 нм экстракты из *T. biforme*. К числу экстрактов, слабо поглощавших УФ-Б и УФ-А следует отнести: бензольные из *L. edodes*, *P. ostreatus*, *F. fomentarius* и *G. applanatum*; метанольные из *P. ostreatus*; этанольные из *G. lucidum*, *H. erinaceus* и *P. ostreatus*. К группе экстрактов, хорошо поглощавших УФ-Б и слабо УФ-А можно отнести ацетоновые экстракты *G. applanatum*, *H. erinaceus* и *I. obliquus*, бензольные из *H. erinaceus*, а также метанольные из *G. lucidum*, *I. obliquus* и *H. erinaceus*. Наконец, многообещающими, хорошо поглощающими и УФ-Б, и УФ-А были ацетоновые, метанольные и этанольные экстракты из *F. fomentarius* и *G. applanatum*, а также бензольные и этанольные экстракты из *I. obliquus*.

По величине SPF уровень фотозащиты считается низким при SPF = 2–6; средним – при SPF = 8–12; высоким – при SPF = 15–25; очень высоким – при SPF = 30–50; сверхвысоким – при SPF > 50; а при $\lambda_{\text{крит}} > 370$ нм и SPF > превышающей 15,0 экстракт признается фотозащитным [6]. По величине УФ-А/УФ-Б солнцезащитные средства делятся на слабые (0 ÷ 0,2); средние (0,2 ÷ 0,4); хорошие (0,4 ÷ 0,6); превосходные (0,6 ÷ 0,8) и максимальные (0,8 ≥) [6], [7].

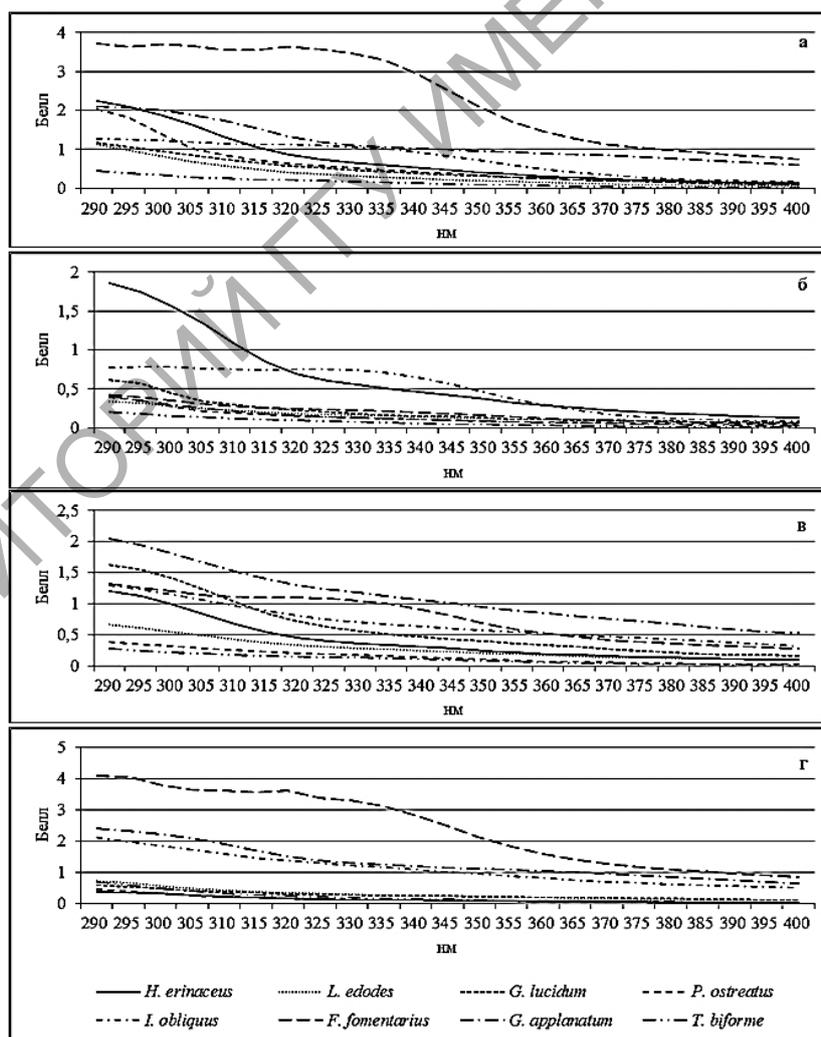


Рисунок 2 – Спектры поглощения спиртовых растворов экстрактов из плодовых тел макромицетов

Среди проанализированных нами 32 видов экстрактов из плодовых тел культивируемых и дикорастущих макромицетов два (бензольный и метанольный из *T. biforme*) фотозащитными свойствами не обладают; еще 13 имеют низкий уровень фотозащиты – таблица 2.

Таблица 2 – Фотозащитные свойства экстрактов из плодовых тел макромицетов

| Виды грибов | Виды экстрактов | SPF, абс. ед. | Критическая длина волны, нм | УФ-А/УФ-Б, абс. ед. |
|-----------------------------|-----------------|---------------|-----------------------------|---------------------|
| Культивируемые макромицеты | | | | |
| <i>Ganoderma lucidum</i> | ацетоновый | 8,6 ± 0,74 | 372 ± 4,4 | 0,94 ± 0,09 |
| | бензольный | 3,8 ± 0,25 | 371 ± 6,9 | 0,77 ± 0,08 |
| | метанольный | 12,3 ± 0,97 | 376 ± 3,4 | 0,93 ± 0,06 |
| | этанольный | 4,2 ± 0,21 | 380 ± 5,8 | 1,23 ± 0,10 |
| <i>Hericium erinaceus</i> | ацетоновый | 16,3 ± 1,15 | 360 ± 3,7 | 0,61 ± 0,04 |
| | бензольный | 13,3 ± 0,92 | 364 ± 5,2 | 0,63 ± 0,07 |
| | метанольный | 8,5 ± 0,34 | 367 ± 5,7 | 0,69 ± 0,06 |
| | этанольный | 2,8 ± 0,09 | 365 ± 6,9 | 0,68 ± 0,09 |
| <i>Lentinula edodes</i> | ацетоновый | 7,1 ± 0,54 | 361 ± 4,1 | 0,64 ± 0,05 |
| | бензольный | 2,5 ± 0,18 | 377 ± 5,7 | 1,08 ± 0,07 |
| | метанольный | 4,9 ± 0,37 | 372 ± 4,6 | 0,85 ± 0,09 |
| | этанольный | 5,1 ± 0,62 | 375 ± 6,4 | 0,99 ± 0,12 |
| <i>Pleurotus ostreatus</i> | ацетоновый | 11,2 ± 0,99 | 361 ± 8,2 | 0,63 ± 0,03 |
| | бензольный | 2,4 ± 0,26 | 369 ± 4,5 | 0,81 ± 0,06 |
| | метанольный | 2,9 ± 0,17 | 365 ± 9,1 | 0,83 ± 0,09 |
| | этанольный | 2,5 ± 0,32 | 367 ± 7,2 | 0,74 ± 0,05 |
| Дикорастущие макромицеты | | | | |
| <i>Fomes fomentarius</i> | ацетоновый | 36,4 ± 2,98 | 371 ± 3,2 | 1,32 ± 0,12 |
| | бензольный | 3,2 ± 0,33 | 370 ± 4,7 | 1,05 ± 0,09 |
| | метанольный | 11,6 ± 1,25 | 374 ± 5,9 | 1,41 ± 0,11 |
| | этанольный | 37,3 ± 4,47 | 375 ± 4,1 | 1,33 ± 0,10 |
| <i>Ganoderma applanatum</i> | ацетоновый | 18,7 ± 2,65 | 381 ± 8,3 | 1,24 ± 0,12 |
| | бензольный | 2,6 ± 0,16 | 365 ± 7,5 | 0,74 ± 0,05 |
| | метанольный | 18,1 ± 1,79 | 379 ± 4,1 | 1,28 ± 0,09 |
| | этанольный | 21,7 ± 2,55 | 380 ± 6,6 | 1,27 ± 0,13 |
| <i>Inonotus obliquus</i> | ацетоновый | 11,9 ± 1,09 | 368 ± 5,4 | 1,08 ± 0,08 |
| | бензольный | 7,7 ± 0,89 | 359 ± 8,1 | 1,21 ± 0,09 |
| | метанольный | 10,7 ± 0,85 | 380 ± 8,6 | 1,27 ± 0,08 |
| | этанольный | 17,3 ± 1,32 | 378 ± 6,2 | 1,25 ± 0,11 |
| <i>Trichaptum biforme</i> | ацетоновый | 2,9 ± 0,17 | 354 ± 3,1 | 0,68 ± 0,03 |
| | бензольный | 1,4 ± 0,11 | 366 ± 4,5 | 0,86 ± 0,09 |
| | метанольный | 2,0 ± 0,19 | 368 ± 3,5 | 0,98 ± 0,07 |
| | этанольный | 5,7 ± 0,63 | 361 ± 7,1 | 0,65 ± 0,04 |

Еще десять видов экстрактов из грибов имеют SPF < 15,0, то есть обладают средним уровнем фотозащиты, и не могут быть названы фотозащитными по данному показателю. Тем не менее, ацетоновый, бензольный и метанольный экстракты из чаги (*I. obliquus*), метанольный из трутовика настоящего (*F. fomentarius*) и метанольный из ежевика гребенчатого (*H. erinaceus*) перспективны как добавки к другим фотозащитным субстанциям с более высокими SPF, но низкими $\lambda_{\text{крит}}$ и УФ-А/УФ-Б.

Установлено, ацетоновые экстракты из *F. fomentarius* и *G. applanatum*, метанольный из *G. applanatum*, а также этанольные экстракты из *F. fomentarius*, *I. obliquus* и *G. applanatum* являются фотозащитными. Все три упомянутых вида трутовиков являются дикорастущими макромицетами, возможности культивирования которых и разные виды биологической активности экстрактов из них в настоящее время активно изучаются [8]–[10].

Заключение. Оценивали химический выход и фотозащитные свойства ацетоновых, бензольных, метанольных и этанольных экстрактов из плодовых тел культивируемых макромицетов *Hericium erinaceus*, *Lentinula edodes*, *Ganoderma lucidum* и *Pleurotus ostreatus*, и дикорастущих *Inonotus obliquus*, *Fomes fomentarius*, *Trichaptum biforme* и *Ganoderma*

applanatum. Показано, что наиболее этанол и метанол являются более эффективными экстрагентами, чем ацетон и бензол. Выход экстрактов из плодовых тел культивируемых макромицетов выше, чем из дикорастущих. Большинство видов экстрактов из плодовых тел грибов слабо поглощают ультрафиолет в диапазоне длин волн 290 ÷ 400 нм. Методом скрининга *in vitro* установлено, что ацетоновые экстракты из *F. fomentarius* и *G. applanatum*, метанольный из *G. applanatum*, а также этанольные экстракты из *F. fomentarius*, *I. obliquus* и *G. applanatum* являются фотозащитными: SPF = 17,3 ÷ 37,4; $\lambda_{\text{крит}} = 371 \div 381$ нм; УФ-А/УФ-Б = 1,24 ÷ 1,33. Ацетоновый, бензольный и метанольный экстракты из чаги (*I. obliquus*), метанольный из трутовика настоящего (*F. fomentarius*), а также метанольный из ежевика гребенчатого (*H. erinaceus*) следует признать перспективными добавками к другим фотозащитным субстанциям с более высокими SPF, но низкими $\lambda_{\text{крит}}$ и УФ-А/УФ-Б.

Благодарности. Автор благодарит преподавателей и студентов кафедры лесохозяйственных дисциплин биологического факультета Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины и лично к.с/х.н., доцента В.В. Трухоновца за образцы плодовых тел, выращенных ими макромицетов.

Литература

1. Natural components in sunscreens : Topical formulations with sun protection factor (SPF) / H. He [et al.] // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2021. – Vol. 134. – P. 111161–111161.
2. Chemical photoallergy : photobiochemical mechanisms, classification, and risk assessments / S. Onoue [et al.] // Journal of dermatological science. – 2017. – Vol. 85 (1). – P. 4–11.
3. Chen, H. P. Secondary metabolites from higher fungi / H. P. Chen, J. K. Liu // Progress in the chemistry of organic natural products. – 2017. – Vol. 106. – P. 1–201.
4. Cosmetic and skincare benefits of cultivated mycelia from the Chinese caterpillar mushroom, *Ophiocordyceps sinensis* (Ascomycetes) / W. Y. Cheng [et al.] // International Journal of Medicinal Mushrooms. – 2018. – Vol. 20 (7). – P. 623–636.
5. Храменкова, О. М. Фотозащитные свойства экстрактов из пяти видов лишайников / О. М. Храменкова // Известия Гомельского гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2018. – № 6 (111). – С. 81–86.
6. Rojas, J. L. Metabolites with antioxidant and photo-protective properties from *Usnea roccellina* Motyka, a lichen from Colombian Andes / J. L. Rojas¹, M. Díaz-Santos, N. A. Valencia-Islas // UK Journal of Pharmaceutical and Biosciences. – 2015. – Vol. 3 (4). – P. 18–26.
7. Springsteen, A. In vitro measurement of sun protection factor of sunscreens by diffuse transmittance / A. Springsteen, R. Yurek, M. Frazier, K. F. Carr // Analytica Chimica Acta. – 1999. – Vol. 380 (2-3). – P. 155–164.
8. Antioxidant activity and chemical composition of extracts from fruiting bodies of xylotrophic fungi growing on birch / A. A. Ermoshin [et al.] // Journal of Siberian Federal University. Biology. – 2021. – Vol. 14 (3). – P. 339–353.
9. Antioxidant Activity and Some Biochemical Properties of *Ganoderma applanatum* (Pers.) Pat. from Iran / S. Mohammadifar [et al.] // Advanced Research in Microbial Metabolites and Technology. – 2019. – Vol. 2 (2). – P. 137–145.
10. Chemical characterization and biological activity of Chaga (*Inonotus obliquus*), a medicinal «mushroom» / J. Glamočlija [et al.] // Journal of ethnopharmacology. – 2015. – Vol. 162. – P. 323–332.