



Биоцидные комплексы хлорофилла с полисахаридами

*А. В. Лобанов¹✉, А. О. Поздеев¹, Е. В. Китушина^{1,2}, П. А. Миков¹,
А. В. Стрючкова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 06.04.2026 г.; после доработки: 29.05.2026 г.; принята в печать: 03.06.2026 г.

Аннотация – В настоящей статье показана возможность образования комплексов хлорофилла с карбоксиметилцеллюлозой, хитозаном, альгинатом натрия, пектином, декстраном и инулином. Получены данные о составе и устойчивости полимерных комплексов. Комплексы хлорофилла с полисахаридами проявляют биоцидные свойства в отношении клеток золотистого стафилококка.

Ключевые слова: хлорофилл, полисахариды, биоцидные свойства.

Materials with new functional properties

Biocidal complexes of chlorophyll with polysaccharides

*Anton V. Lobanov¹✉, Anton O. Pozdeev¹, Ekaterina V. Kitushina^{1,2}, Petr A. Mikov¹
and Anastasiya V. Stryuchkova¹*

¹Moscow Pedagogical State University, Moscow, Russia, e-mail: av.lobanov@mpgu.su

²Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Received: April 6, 2026; Revised: May 29, 2026; Accepted: June 3, 2026

Abstract – This article provides an possibility of forming complexes of chlorophyll with carboxymethylcellulose, chitosan, sodium alginate, pectin, dextran, and inulin was studied. Data on the composition and stability of the polymer complexes were obtained. Complexes of chlorophyll with polysaccharides exhibit biocidal properties against *Staphylococcus aureus* cells.

Keywords: chlorophyll, polysaccharides, biocidal properties.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых вопросов в области биологической безопасности продолжает оставаться разработка антибактериальных препаратов ввиду того, что многие патогенные микроорганизмы способны вырабатывать устойчивость к антибиотиками и антисептическим средствам и в целом являются довольно устойчивыми к агрессивным воздействиям [1–4]. Так, золотистый стафилококк *S. aureus* выживает под прямыми солнечными лучами, может выдерживать температуру до 100°C, не погибает при обработке этиловым спиртом и пероксидом водорода. В то же время, действенным, например, в лечении стафилококковых кожных инфекций является обработка очагов поражения спиртовыми растворами красителей, таких как бриллиантовый зеленый.

В настоящее время активно происходит поиск эффективных антибактериальных средств с позиций «зеленой химии». Преимуществами данного подхода является использование возобновляемого природного сырья, проведение синтезов веществ в водных средах, существенное снижение загрязнения окружающей среды отходами ксенобиотиков. В этой связи вызывает интерес исследование возможности использования природного пигмента хлорофилла (Хл) с целью создания биоцидных препаратов. Ранее было показано, что Хл проявляет противомикробное и фунгицидное действие [5–8]. Однако серьезным обстоятельством, сдерживающим разработку средств на основе Хл, является его нерастворимость в воде. Таким образом, возникает необходимость использования вспомогательных средств, с которыми Хл мог бы образовывать комплексы, растворимые в воде. В качестве таких биосовместимых вспомогательных соединений могут быть рассмотрены водорастворимые углеводные полимеры.

Целью данной работы было получение комплексов Хл с рядом полисахаридов в водной среде, определение их устойчивости и первичная оценка их биоцидной активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлорофилл *a*, выделенный из листьев крапивы по методике, сочетающей процессы экстракции и хроматографии [9] с предварительной обработкой экстракционной массы ультразвуком с частотой 20 кГц в гомогенизаторе Sonicator Q55 мощностью 55 Вт. В качестве водорастворимых полимеров для комплексообразования Хл в воде были взяты карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) с м.в. 30000 г/моль, хитозан (ХН) со степенью деацетилирования 90% с м.в. 50000 г/моль, альгинат натрия (АН) с м.в. 40000 г/моль, пектин (ПН) с м.в. 30000 г/моль, декстран (ДН) с м.в. 40000 г/моль, инулин (ИН) с м.в. 6000 г/моль, предоставленные сотрудниками Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА. Структурные формулы Хл и полисахаридов приведены на рис. 1 и 2. Для получения водных растворов полимеров использовали дистиллированную воду. Исходные растворы хитозана с концентрацией готовили растворением навески ХН в воде при pH 3 за счет добавления соляной кислоты с 0,1 моль/л при постоянном перемешивании. После растворения ХН к раствору добавляли гидроксид

натрия с 0,1 моль/л до pH 6,5. Полученный раствор ХН очищали диализом от растворенного хлорида натрия.

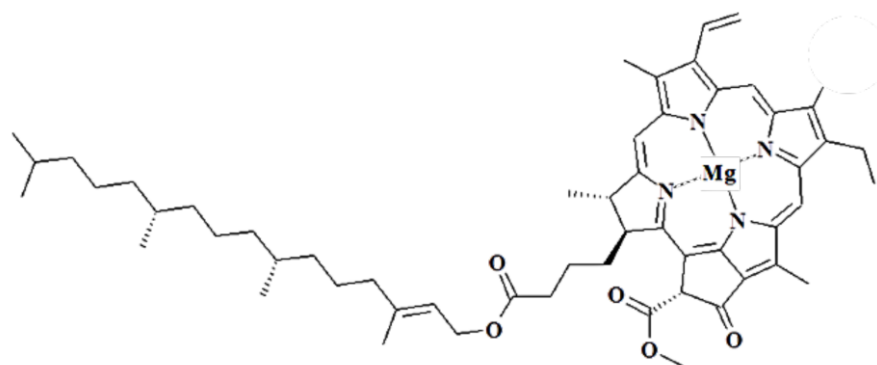


Рис. 1. Структурная формула хлорофилла.

Fig. 1. Chemical structure of chlorophyll.

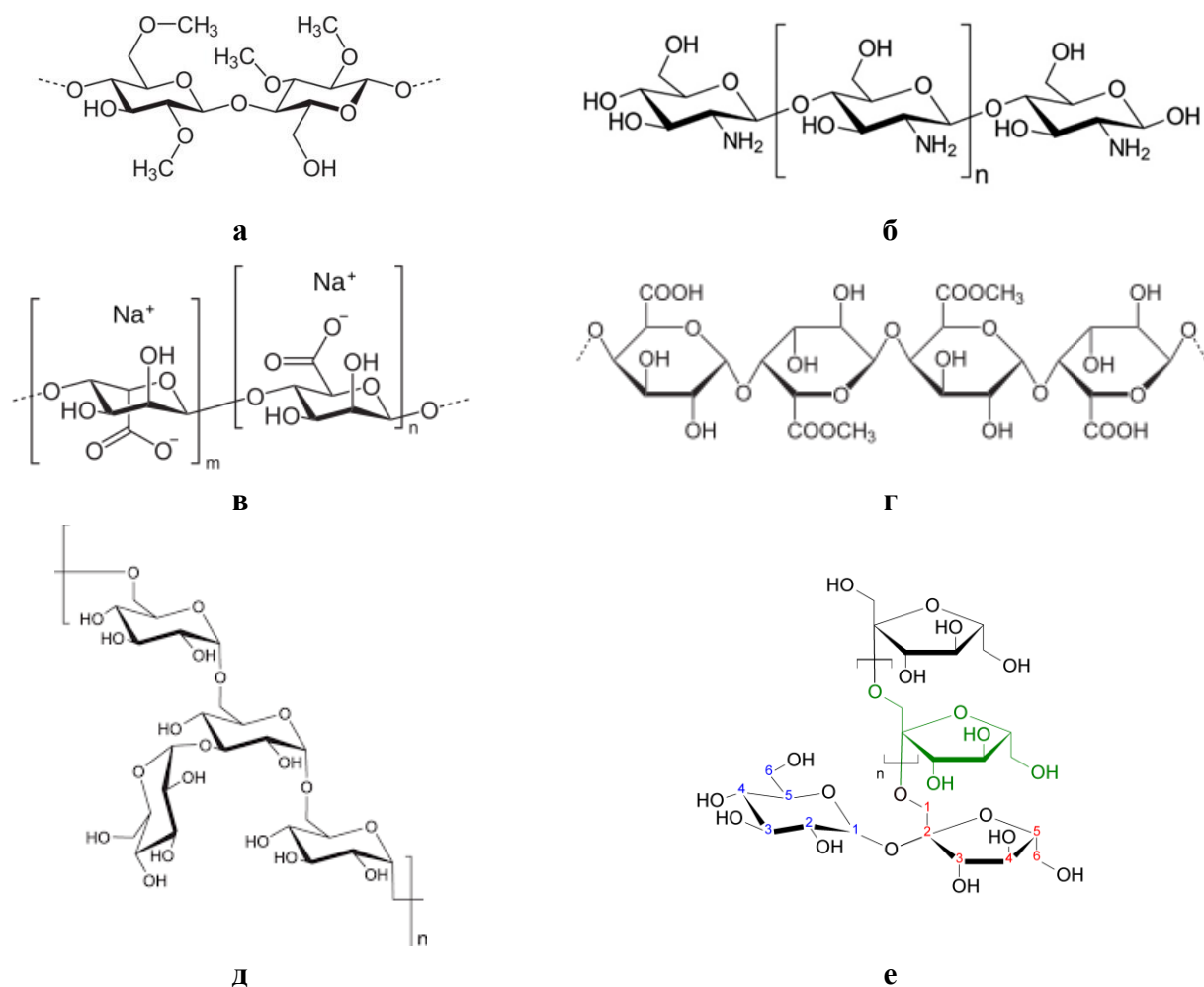


Рис. 2. Структурные формулы карбоксиметилцеллюлозы (а), хитозана (б), альгината натрия (в), пектина (г), декстрана (д), инулина (е).

Fig. 2. Chemical structure of polysaccharides carboxymethylcellulose (a), chitosan (b), sodium alginate (v), pectin (z), dextran (d), inulin (e).

Процесс комплексообразования проводили в стеклянной спектрофотометрической кювете толщиной 1 см, в которую помещали 2 мл водного раствора полимера, концентрацию которого варьировали от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л. В раствор полимера добавляли 20 мкл раствора Хл в ДМФА до конечной концентрации 10^{-5} моль/л. После смешения компонентов проводили перемешивание в течение 1 мин и затем осуществляли выдерживание в течение 30 мин. Электронные спектры поглощения Хл в комплексах с полисахаридами регистрировали на приборе TU-1901 (Beijing Purkinje General Instrument Co., Ltd.) в диапазоне от 320 до 850 нм. Эксперимент повторяли четырежды, относительная погрешность измерения оптической плотности не превышала 1%.

Для определения устойчивости Хл-полимерных комплексов был использован графический метод Бенези-Хильдебранда [10], в котором используется уравнение, связывающее оптическое поглощение пигмента и концентрацию комплексообразователя (в данном случае полимера):

$$\lg \frac{A_f - A_0}{A - A_0} = n \lg [C] + \lg K_B,$$

где A_0 , A_f , A – начальное, конечное и промежуточное значение оптической плотности растворов Хл с полимерами, C – концентрация полимера (моль/л), K_B – константа связывания Хл с полимером (л/моль), n – количество молекул полимера, приходящееся на одну молекулу Хл.

Для исследования биоцидных свойств комплексов Хл с полисахаридами использовали в качестве тест-культуры штамм золотистого стафилококка *S. aureus* p 209. Контрольными образцами служили растворы полисахаридов, не содержащие Хл. Культуру микроорганизмов пересекали на мясо-пептонный агар и инкубировали в течение 24 ч при температуре 37°C. Далее готовили в физиологическом растворе суспензию микроорганизмов и устанавливали концентрацию клеток по стандарту мутности 10^4 м.к./мл. Затем в стерильные чашки Петри помещали 1 мл опытного или контрольного раствора, к которому добавляли 1 мл суспензии тест-культуры и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. После этого в чашку наливали 8 мл стерильного физиологического раствора и выдерживали в течение 15 мин. Материал из чашек в количестве 100 мкл высевали на поверхность мясо-пептонного агара, разлитого предварительно в чашки Петри. Посевы инкубировали в течение 48 ч при температуре 37°C, после чего производили подсчет клеток в выросших на поверхности агара колониях жизнеспособных микроорганизмов с использованием счетчика СКМ-2 с учетом, что каждая колония – это результат размножения одной жизнеспособной клетки микроорганизма. Результат усредняли по шести независимым экспериментам, разброс значений не превышал $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полисахариды КМЦ, ХН, АН, ПН, ДН и ИН, использованные для получения водорастворимых комплексов Хл, являются биосовместимыми полимерами, которые могут быть получены из природного сырья и его отходов. Наличие полярных групп, прежде всего, гидроксильных, в структуре данных полимеров позволило сделать предположение о возможности связывания молекул Хл, имеющих кислородсодержащие группы, с макромолекулами углеводных полимеров. Образование комплексов Хл с полисахаридами подтверждается методом спектрофотометрии, показавшим наличие электронных спектров поглощения Хл в водных растворах полимеров, с учетом того факта, что сам по себе Хл в воде не растворим. С увеличением концентрации полимеров наблюдается снижение оптической плотности растворов, что показано в качестве примера на рис. 3 для случая связывания Хл макромолекулами КМЦ. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о связывании молекул Хл с полимерными цепями полисахаридов.

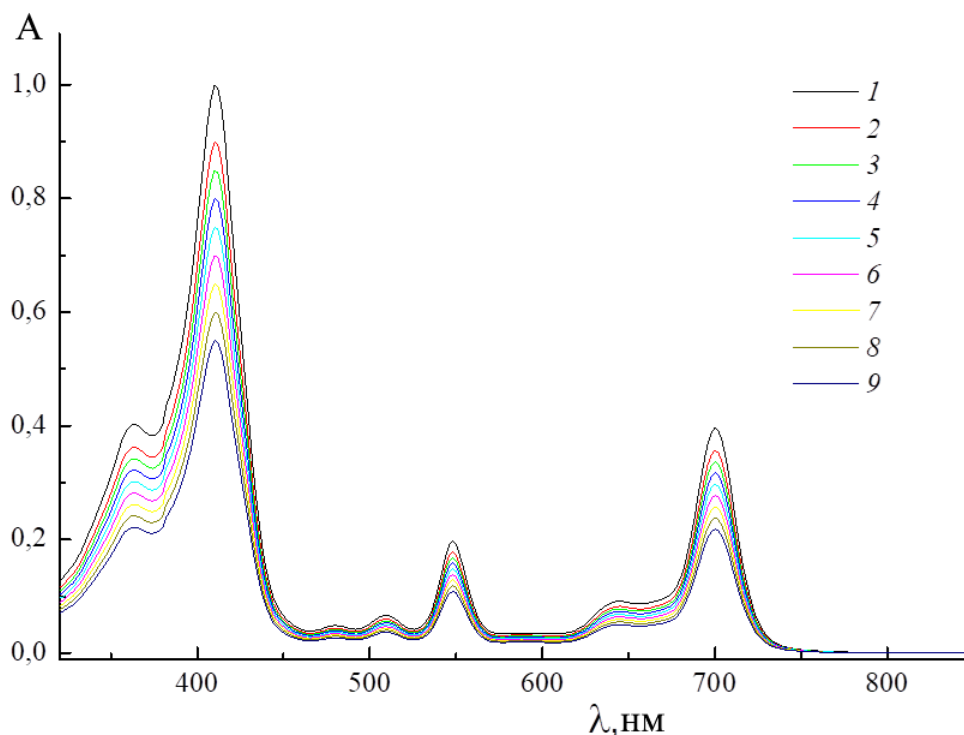


Рис. 3. Электронные спектры поглощения Хл $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л в комплексе с КМЦ в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (9) в воде.

Fig. 3. Electronic absorption spectra of Chl $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in complex with CMC at concentrations of $2 \cdot 10^{-5}$ (1), $4 \cdot 10^{-5}$ (2), $6 \cdot 10^{-5}$ (3), $8 \cdot 10^{-5}$ (4), $2 \cdot 10^{-4}$ (5), $4 \cdot 10^{-4}$ (6), $6 \cdot 10^{-4}$ (7), $8 \cdot 10^{-4}$ (8), $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (9) in water.

Зависимости оптического поглощения Хл от концентрации полисахаридов, построенные в координатах Бенези-Хильдебранда (рис. 4), позволили провести сравнительный анализ устойчивости полимерных комплексов Хл и сделать предположения о составе комплексов. Величины КВ и

параметра $N=1/n$, показывающего число молекул Хл в расчете на одну макромолекулу полимера, представлены в табл. 1.

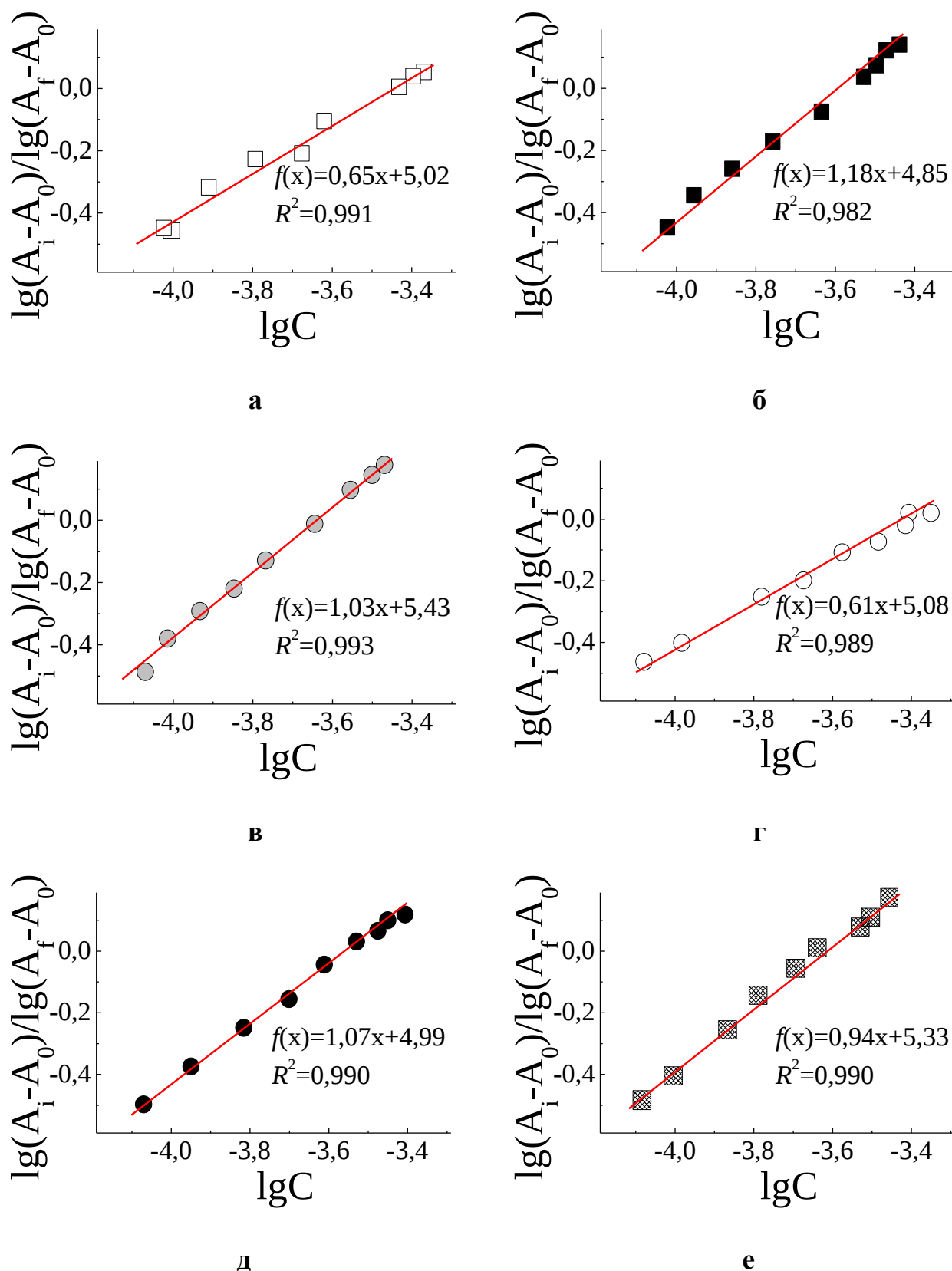


Рис. 4. Зависимость Бенези-Хильдебранда для комплексообразования Хл с КМЦ (а), ХН (б), АН (в), ПН (г), ДН (д) и ИН (е) в воде.

Fig. 4. Benesi-Hildebrand dependence for the complexation of Chl with CMC (a), CN (б), AS (в), PN (г), DN (д) and IN (е) in water.

В случаях связывания Хл с полисахаридами ХН, АН, ДН и ИН, как видно из данных, представленных в табл. 1, образуются преимущественно комплексы состава 1:1, тогда как в комплексах Хл с КМЦ и ПН согласно расчетам на одну полисахаридную макромолекулу в среднем приходится две молекулы Хл. Возможно, наблюдающееся различие в составе комплексов объясняется наличием в структуре КМЦ метоксильных групп, а в случае с ПН – этерифицированных метанолом карбоксильных групп, являющихся относительно менее полярными по сравнению соответственно с гидроксильными и карбоксильными группами, что, по-видимому, создает особые условия для формирования комплексов с Хл с более сложным стехиметрическим составом. Поскольку метод Бенези-Хильдебранда корректен только для систем, в которых образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1, значение константы связывания для комплексов Хл с КМЦ и ПН достоверно определить невозможно.

Таблица 1. Параметры состава и устойчивости комплексов Хл с полисахаридами

Table 1. Parameters of the composition and stability of Chl complexes with polysaccharides

Полимер Параметр	КМЦ	ХН	АН	ПН	ДН	ИН
<i>N</i>	2	1	1	2	1	1
<i>K_B</i>	—	$7,08 \cdot 10^4$	$2,69 \cdot 10^5$	—	$9,77 \cdot 10^4$	$2,14 \cdot 10^5$

Величина константы связывания, находящаяся для полимерных комплексов на уровне 10^5 л/моль, позволяет делать вывод об образовании довольно прочных комплексов. Наибольшее рассчитанное значение $K_B = 2,69 \cdot 10^5$ л/моль было получено для комплексов Хл с альгинатом, что по одной из причин может быть связано с присутствием в структуре макромолекул заместителей с отрицательно заряженными карбоксильными группами, образующими более прочные связи с центральным ионом магния в молекуле Хл. В целом, в качестве причин, обуславливающих связывание хлорофилла с макромолекулами, можно предположить проявление сил слабого (нековалентного) взаимодействия, таких как водородные связи, ионные, диполь-дипольные, ион-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия, в которых могут участвовать кислородсодержащие фрагменты полимерных цепей (например, гидроксильные группы), карбоксильные группы хлорофилла, координационные вакансии катиона магния. Вариант образования водородной связи между оксогруппой Хл и гидроксильной группой ПН схематично представлен на рис. 5. Кроме того, во-видимому, проявляются и гидрофобные взаимодействия между ароматическим остовом молекулы хлорофилла, его фитильным заместителем и углеводородными цепями полисахаридов.

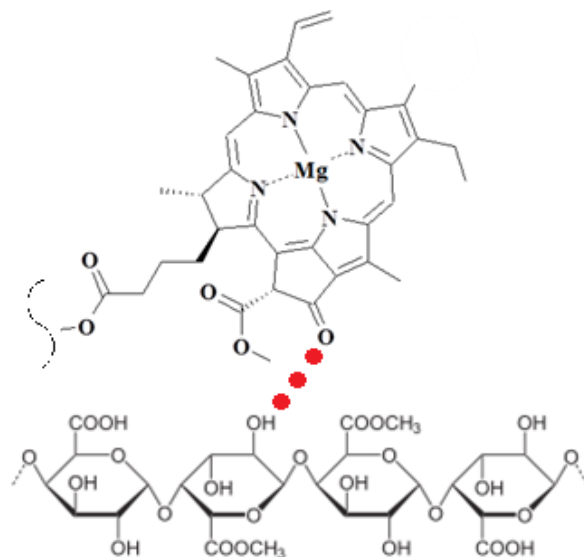


Рис. 5. Схематичное представление образования водородной связи между оксогруппой Хл и гидроксильной группой ПН.

Fig. 5. Schematic representation of the formation of a hydrogen bond between the oxo-group of Chl and the hydroxyl group of PN.

Оценка эффективности биоцидного действия комплексов Хл с полисахаридами проводилась на клетках золотистого стафилококка, выбранного в качестве тестового патогенного микроорганизма. Данные грамположительные бактерии при повреждениях кожи способны проникать вглубь организма и вызывать клинически выраженные заболевания. Ранее была показана биоцидная активность в отношении *S. aureus* для комплексов Хл с синтетическим полимером поливинилпирролидоном [6]. Результаты биологических испытаний комплексов Хл с природными полисахаридами с концентрацией компонентов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние Хл в составе полисахаридных комплексов на жизнеспособность клеток *S. aureus*

Table 2. The effect of Chl in the composition of polysaccharide complexes on the viability of *S. aureus* cells

Полисахарид	Количество жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ/мл)		
	исходная тест-культура	опытный образец	контрольный образец
КМЦ	$2,1 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$
ХН	$1,8 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^3$
АН	$2,2 \cdot 10^4$	$0,9 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$
ПН	$2,0 \cdot 10^4$	$0,5 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$
ДН	$1,9 \cdot 10^4$	$<1 \cdot 10^2$	$9,1 \cdot 10^3$
ИН	$2,2 \cdot 10^4$	$0,6 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^3$

Из представленных данных видно, что для опытных образцов количество жизнеспособных микробных клеток после экспозиции 2 ч снизилось в 20-100

раз и более, тогда как индивидуальные полисахариды в контрольных образцах снижали количество клеток не более, чем в 5 раз.

Таким образом, данные биологического теста показывают, что Хл в составе полимерных комплексов демонстрирует биоцидные свойства, проявляя как минимум бактериостатический эффект, в отношении культуры *S. aureus*. Механизм воздействия на клетки микроорганизмов, нарушающего их метаболизм, может быть схож с таковым для синтетических красителей с тем отличием, что Хл представляет собой природное соединение растительного происхождения, безопасное и легко биodeградируемое, а сам препарат является водным, а не спиртовым. Дополнительным преимуществом предложенного антисептического метода является возможность образования на кожном покрове на некоторое время защитной полимерной пленки, позволяющей Хл воздействовать на патогенные микроорганизмы пролонгированно. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования Хл-полимерных комплексов при разработке средств для лечения кожных инфекционных заболеваний, а также ран и ожогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для создания биологически активных систем с участием хлорофилла на водной основе возможно использование природных полисахаридов, таких как карбоксиметилцеллюлоза, хитозан, альгинат натрия, пектин, декстран и инулин, с которыми хлорофилл образует устойчивые комплексы. В составе полимерных комплексов в водной среде хлорофилл проявляет биоцидные свойства в отношении золотистого стафилококка. Данный способ получения Хл-содержащих водных систем может быть использован для создания антисептических средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации (тема № 126031718849-6 («Междисциплинарные научно-образовательные подходы в получении биосовместимых форм природных соединений»)).

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out within the state assignment of The Ministry of Education of The Russian Federation (theme No. 126031718849-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Brown, E. D., & Wright, G. D. (2016). Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 529(7586), 336–343. <https://doi.org/10.1038/nature17042>.

2. Rutala, W. A., & Weber, D. J. (2004). Disinfection and sterilization in health care facilities: what clinicians need to know. *Clinical Infectious Diseases*, 39(5), 702–709. <https://doi.org/10.1086/423182>.
3. Blondeau, J. M., Shebelski, S. D., & Hesje, C. K. (2015). Killing of *Streptococcus pneumoniae* by azithromycin, clarithromycin, erythromycin, telithromycin and gemifloxacin using drug minimum inhibitory concentrations and mutant prevention concentrations. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 45(6), 594–599. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2014.12.034>.
4. Schreiter, R., Krätzschar, A., & Freick, M. (2022). Effect of pullet quality on the occurrence of plumage damage, skin injuries and mortality during the laying period in commercial laying hen farms. *Europ. Poult. Sci.*, 86, 1–13. <https://doi.org/10.1399/eps.2022.361>.
5. Safna, M. I., Visakh, U. V., & Gangadharan, A. (2020). Biological activity of hexane extract of *Hemigraphis colorata*, an indigenous wound healing plant. *Materials Today: Proceedings*, 25(2), 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.461>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Lobanov, A. V., Shcherbakova, G. Sh., & Chesnokova, I. P. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll polymeric form against test cultures *S. aureus* and *E. coli*. *BIO Web of Conferences*, 83, 02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20248302001>.
7. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Romanov, R. R., Merzlikin, V. A., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Chesnokova, I. P., Lobanov, A. V., & Olkhov, A. A. (2024). Electrospinning of poly-3-hydroxybutyrate fibers loaded with chlorophyll for antibacterial purposes. *Polymers*, 16(22), 3221. <https://doi.org/10.3390/polym16223221>.
8. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Obydenyi, S. I., Merzlikin, V. A., Karpova, S. G., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Shuteeva, E. N., Kuvshinchikov, N. N., Popov, N. I., Lobanov, A. V., Abramov, I. A., Sergeev, A. P., Zagaynova, A. V., & Olkhov, A. A. (2025). Antimicrobial evaluation of chlorophyll-containing nettle extract both in free form and incorporated into poly-3-hydroxybutyrate. *Polymers*, 17(18), 2507. <https://doi.org/10.3390/polym17182507>.
9. Лобанов, А. В., Клименко, И. В., Неврова, О. В., Журавлева, Т. С. (2014). Влияние биогенных фотохромных акцепторов электрона на флуоресценцию хлорофилла. *Ж. физ. химии*, 88(5), 876–881.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.

References:

1. Brown, E. D., & Wright, G. D. (2016). Antibacterial drug discovery in the resistance era. *Nature*, 529(7586), 336–343. <https://doi.org/10.1038/nature17042>
2. Rutala, W. A., & Weber, D. J. (2004). Disinfection and sterilization in health care facilities: what clinicians need to know. *Clinical Infectious Diseases*, 39(5), 702–709. <https://doi.org/10.1086/423182>.
3. Blondeau, J. M., Shebelski, S. D., & Hesje, C. K. (2015). Killing of *Streptococcus pneumoniae* by azithromycin, clarithromycin, erythromycin, telithromycin and gemifloxacin using drug minimum inhibitory concentrations and mutant prevention concentrations. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 45(6), 594–599. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2014.12.034>.
4. Schreiter, R., Krätzschar, A., & Freick, M. (2022). Effect of pullet quality on the occurrence of plumage damage, skin injuries and mortality during the laying period in commercial laying hen farms. *Europ. Poult. Sci.*, 86, 1–13. <https://doi.org/10.1399/eps.2022.361>.

5. Safna, M. I., Visakh, U. V., & Gangadharan, A. (2020). Biological activity of hexane extract of *Hemigraphis colorata*, an indigenous wound healing plant. *Materials Today: Proceedings*, 25(2), 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.461>.
6. Gruznov, D. V., Gruznova, O. A., Lobanov, A. V., Shcherbakova, G. Sh., & Chesnokova, I. P. (2024). Antibacterial activity of chlorophyll polymeric form against test cultures *S. aureus* and *E. coli*. *BIO Web of Conferences*, 83, 02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20248302001>.
7. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Romanov, R. R., Merzlikin, V. A., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Popov, N. I., Shcherbakova, G. Sh., Shuteeva, E. N., Chesnokova, I. P., Lobanov, A. V., & Olkhov, A. A. (2024). Electrospinning of poly-3-hydroxybutyrate fibers loaded with chlorophyll for antibacterial purposes. *Polymers*, 16(22), 3221. <https://doi.org/10.3390/polym16223221>.
8. Tyubaeva, P. M., Varyan, I. A., Obydennyi, S. I., Merzlikin, V. A., Karpova, S. G., Gruznova, O. A., Gruznov, D. V., Shuteeva, E. N., Kuvshinchikov, N. N., Popov, N. I., Lobanov, A. V., Abramov, I. A., Sergeev, A. P., Zagaynova, A. V., & Olkhov, A. A. (2025). Antimicrobial evaluation of chlorophyll-containing nettle extract both in free form and incorporated into poly-3-hydroxybutyrate. *Polymers*, 17(18), 2507. <https://doi.org/10.3390/polym17182507>.
9. Lobanov, A. V., Klimenko, I. V., Nevrova, O. V., & Zhuravleva, T. S. (2014). Effect of biogenic photochromic electron acceptors on chlorophyll fluorescence. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 88(5), 875–880.
10. Berezin, D. B., Kustov, A. V., Krest'yaninov, M. A., Shukhto, O. V., Batov, D. V., & Kukushkina, N. V. (2019). The behavior of monocationic chlorin in water and aqueous solutions of non-ionic surfactant Tween 80 and potassium iodide. *J. Mol. Liq.*, 283, 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.091>.