

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ « КИЇВСЬКИЙ АВІАЦІЙНИЙ ІНСТИТУТ »

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КАРАЮМЕР Анастасія Юріївна

УДК 661.728.7+547.458.88+547.915(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

**ІНТЕГРОВАНА КОНВЕРСІЯ БІОМАСИ МОРСЬКИХ ТРАВ РОДИНИ
ZOSTERACEA ЧОРНОМОРСЬКОГО БАСЕЙНУ**

161 «Хімічні технології та інженерія»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
16 « Хімічна інженерія та біоінженерія »

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.Ю. КАРАЮМЕР

Науковий керівник: КУСТОВСЬКА Антоніна Дмитрівна, кандидат хімічних наук,
доцент.

Київ 2026

АНОТАЦІЯ

КАРАЮМЕР Анастасія Юріївна «Інтегрована конверсія біомаси морських трав родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». – «Національний університет «Київський авіаційний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена розробці технологічної схеми інтегрованої конверсії біомаси морських трав родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну з послідовним вилученням трьох цільових фракцій: ліпідного комплексу, пектинових полісахаридів та целюлозного волокнистого залишку.

Актуальність роботи визначається необхідністю екологічно безпечної утилізації штормових викидів *Zostera marina*, обсяги яких у Чорноморському басейні сягають 50 тис. т щороку, а також перспективністю використання цієї біомаси як джерела цінних компонентів. Відсутність ефективних технологій комплексної переробки морських трав обумовлює доцільність розробки відповідних технологічних рішень для прибережних регіонів України.

Об'єкт дослідження – процес екстракції та фракціонування компонентів біомаси *Zostera marina*.

Предмет дослідження – закономірності та технологічні параметри процесів вилучення цінних компонентів із біомаси *Zostera marina* з урахуванням географічного походження сировини та періоду її збору.

У *вступі* обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано мету та завдання, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Встановлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про їх апробацію, впровадження та зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами кафедри.

У першому розділі проведено аналіз науково-технічної літератури, щодо поширення морських трав родини *Zosteraceae*, їх ресурсного потенціалу та географічних особливостей розповсюдження у різних регіонах світу, зокрема у Чорноморському басейні. Розглянуто екологічні, морфологічні та біохімічні особливості *Zostera marina*, а також узагальнено результати досліджень, присвячених вивченню складу та властивостей її біомаси. Проаналізовано сучасні методи вилучення цільових компонентів. Розглянуто існуючі технології промислової переробки морських трав, принципи комплексного використання біомаси та сфери застосування отриманих продуктів у різних галузях.

У другому розділі наведено характеристику вихідної сировини, а саме біомаси морських трав *Zostera marina*. Описано матеріали, реагенти та допоміжні речовини, що використовувалися у процесі досліджень. Розглянуто їх основні фізико-хімічні властивості, ступінь чистоти та функціональне призначення в окремих стадіях технологічного процесу. Наведено опис використаних методів підготовки і обробки сировини, а також методів дослідження продуктів переробки, зокрема фізико-хімічних і аналітичних методів контролю складу та властивостей отриманих фракцій, включаючи гравіметричний метод, енергодисперсійну рентгенівську флуоресценцію, газову хроматографію з мас-спектрометричним детектуванням, FTIR-спектроскопію методом ATR, а також методи механічних випробувань та дослідження повітропроникності паперових відливок.

У третьому розділі розглянуто структурні особливості *Zostera marina* у порівнянні з іншими видами морських трав, а також проаналізовано її морфологічні та біохімічні відмінності. Досліджено вплив географічних факторів (Чорне море, прибережна зона м. Одеса, Україна; Егейське море, прибережна зона м. Кушадаси, Туреччина) та сезонних умов (літній і осінній періоди) на склад сировини.

Проведено порівняльну характеристику умов зростання морських трав у зазначених регіонах з урахуванням гідрологічних, кліматичних та екологічних факторів. Узагальнено вплив геолого-географічних умов на технологічні

властивості біомаси, зокрема на її хімічний склад, вихід цільових фракцій та ефективність подальшої переробки.

Встановлено, що хімічний склад біомаси суттєво залежить від сезону збору. У зразках, зібраних восени, у порівнянні зі зразками, зібраними у тому ж регіоні влітку, підвищується загальний вміст органічних речовин на користь волокнистого залишку, при цьому загальний вміст ліпідів і пектинів знижується при зміні масового співвідношення ліпідів/пектини з 2,8 до 1,6. Зразки біомаси зібрані в один сезон (восени) в різних регіонах також суттєво відрізняються за хімічним складом. Масове співвідношення ліпідів/пектини/целюлоза для чорноморського зразка складає 2:4:16, а для зразка з Егейського моря – 3:1:18. Тобто у першому переважають целюлозна і пектинова фракції, а у другому – целюлозна і ліпідна.

Серед макроелементів кальцій є домінуючим компонентом зольної фракції усіх зразків. При цьому літній зразок містить у двічі більше кальцію у порівнянні з осіннім, а чорноморський зразок, зібраний восени містить майже у двічі більше кальцію у порівнянні з біомасою Егейського моря, зібраною у той же період. Також особливістю мінеральної складової біомаси *Zostera marina* з Егейського моря є присутність до 2,5 % мас. галогенів (чорноморська біомаса до 0,25% мас), а біомаса з Чорного моря збагачена манганом 1,2% мас, тоді як у зразках з Егейського моря манган відсутній. Осінні зразки обох регіонів містять близько 1% мас. заліза, тоді як літній зразок містить більше 1,5% мас. заліза.

У четвертому розділі наведено розробку та оптимізацію інтегрованої схеми комплексної конверсії біомаси *Zostera marina* із визначенням раціональної послідовності технологічних стадій. Досліджено процес одержання ліпідної фракції, зокрема вплив типу екстрагента, тривалості екстракції, сезонних та географічних факторів на вихід продукту. Проведено порівняння ефективності екстракції з використанням н-гексану та суміші гексан:етанол (2:1). Обрано оптимальний режим екстракції ліпідів: екстрагент н-гексан, процес у апараті Сокслета, 75–80°C, 8 год, гідромодуль 1:21. Виконано аналіз складу отриманої ліпідної фракції: Зразок з Егейського моря характеризується домінуванням

пальмітинової кислоти C16:0 (36,9% від суми ЖК) та присутністю ненасичених форм, що вказує на нутрецевтичний клас сировини. Чорноморська зостера демонструє переважання н-алканів C18–C28 (генейкозан C21 - 12,00 мг/г, тетракозан C24 -12,93 мг/г) над жирними кислотами – профіль рослинного воску.

У розділі також розглянуто процес одержання пектину, який складається з трьох етапів: кислотний гідроліз розчином HCl (1% мас., $70 \pm 2^\circ\text{C}$, 3,5 год, гідромодуль 1:10), екстракція амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, (1% мас., $50\text{--}55^\circ\text{C}$, 12 год, гідромодуль 1:15) та кінцеве осадження пектину з використання кислотного та етанольного агенту. Визначено вплив некерованих факторів (географічне розташування і сезон збору), природи реагентів і умов попереднього знежирення біомаси на ефективність екстракції та осадження пектину. Проведено дослідження структури отриманих пектинових продуктів. Обидва зразки пектину ідентифіковано як полігалактуронова кислота, встановлено приналежність пектину зразка з Егейського моря до НМ-типу, а пектину чорноморської зостери до LM-типу.

Окрему увагу приділено аналізу хімічного складу та властивостей волокнистого залишку, який є найбільшою за масою фракцією 273-509 кг /т вихідної сухої біомаси, що у 3-9 разів перевищує масу пектинової та 4-9 разів – ліпідної фракції. Його ідентифіковано як целюлозу (CAS 9004-34-6, HQI 63,26–73,57) зі ступенем полімеризації СП = 380-400. Ступінь полімеризації целюлози волокнистого залишку є суттєво нижчою ніж у деревинній целюлозі та бавовняній целюлозі проте відповідає діапазону характерному для целюлози нетрадиційних рослинних джерел.

Проведено порівняльний аналіз показників якості всіх цільових продуктів комплексної переробки біомаси.

У *п'ятому розділі* досліджено можливості практичного використання волокнистого залишку та розчинів отриманих на стадії вилучення пектину та додаткової лужної обробки волокнистого залишку, отриманих у процесі

комплексної переробки біомаси *Zostera marina* для виготовлення паперу. Розглянуто формування паперових напівфабрикатів на основі волокнистого залишку, зокрема можливість отримання паперових відливок без попередньої хімічної обробки та із застосуванням хімічної підготовки волокна (двостадійна лужно-пероксидна обробка (NaOH 1,5%, 70°C, 3 год; H_2O_2 3%, 70°C, 3-4 год)). Встановлено, що волокно *Zostera marina* без попередньої обробки здатне утворювати зв'язаний паперовий лист, однак механічні показники є суттєво нижчими за еталонну відливку вироблену із небіленої хвойної целюлози (руйнівне зусилля 3,17 Н, повітропроникність перевищує еталон у 156 разів). Хімічна обробка целюлозного залишку біомаси з Егейського моря, зібраної літом, призводить до незначного зростання руйнівного зусилля, при цьому відливки целюлозного залишку осінніх зразків з обох регіонів після хімічної обробки сформувати не вдалося. Досліджено вплив додавання небіленої хвойної целюлози на формування структури та властивості паперового листа. Додавання небіленої хвойної целюлози у співвідношенні 50/50 помітно покращує механічні показники відливок, але вони залишаються значно нижчими у порівнянні з чистою хвойною целюлозою.

Спроба зменшити кількість стадій комплексної переробки за рахунок вилучення стадії екстракції ліпідів (зважаючи на їх невеликий вміст у біомасі) не дала позитивних результатів – целюлозні залишки осінніх зразків з обох регіонів втратили здатність до утворення паперового листа. Це підтвердило необхідність застосування повної схеми переробки біомаси.

У розділі також оцінено можливість використання неосадженого пектинового розчину як модифікуючої добавки для паперових матеріалів. Встановлено, що додавання 5 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з пектином (5 мл / 10 л води) до волоконної суспензії перед формуванням листа на лабораторному паперовідливному апараті позитивно впливало на міцнісні характеристики матеріалу, зокрема підвищує руйнівне зусилля паперового полотна небіленої хвойної целюлози на 32,7% при збереженні повітропроникності на рівні 4,7 л/м²·с. Запропоноване часткове використання розчинів попередніх стадій може розглядатися як один із підходів, що

відповідає принципам циркулярного використання ресурсів у технологічних процесах.

У шостому розділі проведено економічну та екологічну оцінку запропонованої схеми інтегрованої конверсії біомаси *Zostera marina*. Проведено економічний аналіз при позиціонуванні волокнистого залишку як макулатурної основи та спеціалізованого целюлозного напівфабрикату з покращеними механічними властивостями. Розраховано межу беззбитковості через мінімальну ціну волокна – 400 USD/т для чорноморської зостери. Для підвищення економічної привабливості турецьких зразків перспективними є два напрями: оптимізація виходу пектинової фракції та компаундування волокнистого залишку з хвойною целюлозою (50/50), що дозволяє знизити питомі витрати на закупівлю целюлозної сировини пропорційно частці заміщення.

Окремо розглянуто ефект від компаундування волокнистого залишку зостери з небіленою хвойною целюлозою у співвідношенні 50/50. Для підприємств-виробників паперової продукції використання зостерного волокна як часткового замітника хвойної целюлози дозволяє знизити питомі витрати на закупівлю целюлозної сировини. Враховуючи щорічний потенціал штормових викидів зоостери у Чорноморському басейні (10–15 тис. т сухої біомаси), залучення 10% цього потенціалу забезпечує виробництво 54–81 т/рік ліпідної фракції, 92–138 т/рік пектину та 377–566 т/рік целюлозного волокна. Визначено чотири пріоритетні напрями підготовки до масштабування, реалізація яких у рамках пілотних випробувань (партії 50–100 кг сухої біомаси) є підґрунтям для комерціалізації технології.

Ключові слова: морські трави *Zostera marina*, інтегрована конверсія біомаси, екстракція, ліпіди, пектин, целюлоза, папір, переробка, водні ресурси, ресурсоефективність, сталий розвиток, енергоефективність, поводження з відходами, рекреаційні зони, екологічна безпека, циркулярна економіка.

ABSTRACT

KARAIUMER Anastasiia "Integrated conversion of seagrass biomass of the *Zosteraceae* family from the Black Sea basin". – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 16 "Chemical Engineering and Bioengineering", specialty 161 "Chemical Technologies and Engineering". – State University "Kyiv Aviation Institute" of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the development of a technological scheme for the integrated conversion of seagrass biomass of the *Zosteraceae* family from the Black Sea basin with sequential extraction of three target fractions: lipid complex, pectic polysaccharides, and cellulose fiber residue.

The relevance of the work is determined by the need for environmentally safe disposal of *Zostera marina* storm deposits, the volume of which in the Black Sea basin reaches 50,000 tonnes per year, as well as the potential of this biomass as a source of valuable components. The lack of effective technologies for integrated seagrass processing justifies the development of appropriate technological solutions for the coastal regions of Ukraine.

The object of research is the process of extraction and fractionation of components from *Zostera marina* biomass.

The subject of research is the patterns and technological parameters of the extraction processes of valuable components from *Zostera marina* biomass, taking into account the geographical origin of the raw material and the period of its collection.

The introduction substantiates the relevance of the research, formulates the aim and objectives, defines the object, subject and methods of research. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are established, information on their approbation, implementation and connection of the dissertation work with the scientific topics of the department is provided.

The first chapter presents an analysis of the scientific and technical literature on the distribution of seagrasses of the *Zosteraceae* family, their resource potential and geographical distribution features in various regions of the world, particularly in the Black Sea basin. The ecological, morphological and biochemical characteristics of *Zostera marina* are examined, and the results of studies on the composition and properties of its biomass are summarized. Current methods for extracting target components are analyzed. Existing technologies for industrial seagrass processing, principles of integrated biomass utilization, and application areas of the obtained products in various industries are reviewed.

The second chapter presents the characteristics of the raw material, namely the biomass of the seagrass *Zostera marina*. The materials, reagents and auxiliary substances used during the research are described, including their main physicochemical properties, degree of purity and functional purpose at individual stages of the technological process. A description of the methods used for raw material preparation and processing is provided, as well as methods for studying the processing products, including gravimetric method, energy dispersive X-ray fluorescence, gas chromatography with mass spectrometric detection, FTIR spectroscopy by ATR method, as well as methods of mechanical testing and air permeability of paper handsheets.

The third chapter examines the structural features of *Zostera marina* in comparison with other seagrass species, and analyzes its morphological and biochemical differences. The influence of geographical factors (Black Sea, coastal zone of Odesa, Ukraine; Aegean Sea, coastal zone of Kuşadası, Turkey) and seasonal conditions (summer and autumn periods) on the composition of raw materials is investigated.

A comparative characterization of the growing conditions of seagrasses in the specified regions is carried out, taking into account hydrological, climatic and ecological factors. The influence of geological and geographical conditions on the technological properties of the biomass is summarized, particularly regarding its chemical composition, yield of target fractions and efficiency of further processing.

It was found that the chemical composition of biomass significantly depends on the collection season. In samples collected in the fall, compared to samples collected in the same region in the summer, the total content of organic substances increases in favor of the fibrous residue, while the total content of lipids and pectins decreases when the lipid/pectin mass ratio changes from 2.8 to 1.6. Biomass samples collected in the same season (fall) in different regions also differ significantly in chemical composition. The lipid/pectin/cellulose mass ratio for the Black Sea sample is 2:4:16, and for the sample from the Aegean Sea – 3:1:18. That is, in the first, cellulose and pectin fractions prevail, and in the second – cellulose and lipid.

Among macroelements, calcium is the dominant component of the ash fraction in all samples. The summer sample contains more than twice as much calcium as the autumn sample, while the Black Sea autumn sample contains almost twice as much calcium compared to the Aegean Sea biomass collected during the same period. A characteristic feature of the mineral composition of *Zostera marina* biomass from the Aegean Sea is the presence of up to 2.5 wt.% halogens (Black Sea biomass up to 0.25 wt.%), while Black Sea biomass is enriched with manganese at 1.2 wt.%, whereas manganese is absent in Aegean Sea samples. Autumn samples from both regions contain approximately 1 wt.% iron, while the summer sample contains more than 1.5 wt.% iron.

The fourth chapter presents the development and optimization of an integrated scheme for the comprehensive conversion of *Zostera marina* biomass with determination of a rational sequence of technological stages. The process of obtaining the lipid fraction is investigated, including the influence of the extractant type, extraction duration, and seasonal and geographical factors on the product yield. The extraction efficiency using n-hexane and a hexane: ethanol mixture (2:1) is compared. The optimal lipid extraction regime was selected: n-hexane extractant, Soxhlet apparatus, 75-80°C, 8 hours, liquid-to-solid ratio 1:21. The composition of the obtained lipid fraction was analyzed: the Aegean Sea sample is characterized by dominant palmitic acid C16:0 (36.9% of total fatty acids) and the presence of unsaturated forms, indicating nutraceutical-grade raw material. Black

Sea *Zostera marina* demonstrates a predominance of n-alkanes C18-C28 (heneicosane C21 – 12.00 mg/g, tetracosane C24 – 12.93 mg/g) over fatty acids – a plant wax profile.

The chapter also examines the pectin extraction process, which consists of three stages: acid hydrolysis with HCl solution (1 wt.%, $70\pm 2^\circ\text{C}$, 3.5 hours, liquid-to-solid ratio 1:10), extraction with ammonium oxalate $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1 wt.%, $50\text{--}55^\circ\text{C}$, 12 hours, liquid-to-solid ratio 1:15), and final pectin precipitation using acid and ethanol agents. The influence of uncontrolled factors (geographical location and harvest season), the nature of reagents, and preliminary defatting conditions on the efficiency of pectin extraction and precipitation is determined. The structure of the obtained pectin products was investigated. Both pectin samples were identified as polygalacturonic acid; the Aegean Sea sample pectin was classified as HM-type, and Black Sea *Zostera marina* pectin as LM-type.

Special attention is paid to the analysis of the chemical composition and properties of the fiber residue, which is the largest fraction by mass – 273-509 kg per tonne of initial dry biomass, exceeding the pectin fraction by 3-9 times and the lipid fraction by 4-9 times. It was identified as cellulose (CAS 9004-34-6, HQI 63.26–73.57) with a degree of polymerization $\text{DP} = 380\text{--}400$. The degree of polymerization of the fiber residue cellulose is substantially lower than that of wood cellulose and cotton cellulose, but corresponds to the range characteristic of cellulose from non-conventional plant sources.

A comparative analysis of the quality indicators of all target products of integrated biomass processing was conducted.

The fifth chapter investigates the practical application possibilities of the fiber residue and solutions obtained at the pectin extraction stage and additional alkaline treatment of the fiber residue, obtained during the integrated processing of *Zostera marina* biomass for paper production. The formation of paper semifinished products based on the fiber residue is examined, including the possibility of obtaining paper handsheets without prior chemical treatment and with the application of chemical fiber preparation (two-stage alkaline-peroxide treatment: NaOH 1.5%, 70°C , 3 hours; H_2O_2 3%, 70°C , 3-4 hours). It

was established that *Zostera marina* fiber without prior treatment is capable of forming a bonded paper sheet, however the mechanical properties are substantially lower than the reference handsheet produced from unbleached softwood pulp (breaking force 3.17 N, air permeability exceeds the reference by 156 times). Chemical treatment of the cellulose residue from Aegean Sea biomass collected in summer leads to a slight increase in breaking force, while handsheets from cellulose residue of autumn samples from both regions could not be formed after chemical treatment. The effect of adding unbleached softwood pulp on the structure formation and properties of the paper sheet was investigated. Adding unbleached softwood pulp in a 50/50 ratio noticeably improves the mechanical characteristics of the handsheets, but they remain significantly lower compared to pure softwood pulp.

An attempt to reduce the number of stages in the integrated processing by eliminating the lipid extraction stage (given their relatively low content in the biomass) did not yield positive results – the cellulose residues of autumn samples from both regions lost their ability to form a paper sheet. This confirmed the necessity of applying the complete biomass processing scheme.

The chapter also evaluates the possibility of using non-precipitated pectin solution as a modifying additive for paper materials. It was established that adding 5 ml of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution with pectin (5 ml per 10 liters of water) to the fiber suspension before sheet formation on a laboratory handsheet former positively affected the strength characteristics of the material, specifically increasing the breaking force of unbleached softwood pulp paper by 32.7% while maintaining air permeability at $4.7 \text{ l/m}^2\cdot\text{s}$. The proposed partial use of solutions from previous processing stages can be considered as one of the approaches consistent with the principles of circular resource utilization in technological processes.

The sixth chapter presents an economic and environmental assessment of the proposed integrated conversion scheme for *Zostera marina* biomass. An economic analysis was conducted with the fiber residue positioned as a wastepaper base and as a specialized cellulose semifinished product with improved mechanical properties. The

breakeven point was calculated through the minimum fiber price – 400 USD/t for Black Sea *Zostera marina*. To enhance the economic attractiveness of Turkish samples, two promising directions are identified: optimization of the pectin fraction yield and compounding of the fiber residue with softwood pulp (50/50), which allows reduction of specific costs for cellulose raw material procurement proportionally to the substitution fraction.

The effect of compounding the *Zostera marina* fiber residue with unbleached softwood pulp in a 50/50 ratio is separately examined. For paper product manufacturers, the use of *Zostera marina* fiber as a partial substitute for softwood pulp allows reduction of specific procurement costs for cellulose raw material. Considering the annual potential of *Zostera marina* storm deposits in the Black Sea basin (10-15 thousand tonnes of dry biomass), utilization of 10% of this potential provides production of 54-81 t/year of lipid fraction, 92-138 t/year of pectin, and 377-566 t/year of cellulose fiber. Four priority directions for preparation for scale-up are identified, the implementation of which within pilot trials (batches of 50-100 kg of dry biomass) serves as the foundation for commercialization of the technology.

Keywords: *Zostera marina* seagrass, integrated biomass conversion, extraction, lipids, pectin, cellulose, paper, processing, aquatic resources, resource efficiency, sustainable development, energy efficiency, waste management, recreational areas, environmental safety, circular economy.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Караюмер А.Ю.,** Кутовська А.Д. Використання волокнистих відходів комплексної переробки водоростевої біомаси роду *Zostera* для виробництва паперових матеріалів. *Наукоємні технології*. 2025. № 2(66). С. 278-287. DOI: <https://doi.org/10.18372/2310-5461.66.19918> (ISSN (Print): 2075-0781; ISSN (Online): 2310-5461. (Simple Search Metadata (SSM), Research Bible, Sjournals Index, The Vernadsky National Library of Ukraine, Universal Impact Factor, Directory of Research Journal Indexing (DRJI))

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел за проблематикою дослідження, плануванні та практичне виконання досліджень, обробка отриманих даних, оформлення статті.

Кутовська А.Д. – аналіз літературних джерел за тематикою дослідження та обробка отриманих даних.

2. **Караюмер А.Ю.,** Кутовська А.Д. Біотехнологічний потенціал морських трав родини *Zosteraceae*: цільові компоненти, методи вилучення та напрями застосування. *Вісник Херсонського національного технічного університету*. 2025. №3 (94) Том 1. С. 129-137. DOI: <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2025.3.1.16>

(ISSN: 2078-4481(print)) (Google Scholar, Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського)

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел за проблематикою дослідження, участь плануванні досліджень, оформлення статті.

Кутовська А.Д. – аналіз літературних джерел за тематикою дослідження та обробка отриманих даних.

3. **Караюмер А.Ю.,** Кутовська А.Д. Структурна організація та функціональні параметри пектинів *Zostera Marina* вилучених із біомаси акваторій Чорного та Егейського морів *Наукоємні технології*, 69(1), 139–149.

<https://doi.org/10.18372/2310-5461.69.20540> (ISSN (Print): 2075-0781; ISSN (Online): 2310-5461. (Simple Search Metadata (SSM), Research Bible, Sjournals Index, The Vernadsky National Library of Ukraine, Universal Impact Factor, Directory of Research Journal Indexing (DRJI))

Особистий внесок здобувача – аналіз літературних джерел за проблематикою дослідження, плануванні та практичне виконання досліджень, обробка отриманих даних, оформлення статті.

Кустовська А.Д. – аналіз літературних джерел за тематикою дослідження та обробка отриманих даних.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

4. **Шипілова А.Ю.** Перспективні шляхи комплексної переробки біомаси водоростей родини Zosteraceae Чорноморського басейну // *Політ. Сучасні проблеми науки* : тези доповідей XXIII Міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених. – Національний авіаційний університет. – Київ, 1-4 квітня 2023р. – С. 32. URL: <https://er.nau.edu.ua/handle/NAU/59378>

5. Кустовська А.Д., **Шипілова А.Ю.** Переробка штормових викидів морської трави родини Zosteraceae з подальшим використанням їх у різних галузях промисловості. *ХІМІЯ, БІОТЕХНОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА*: Збірник матеріалів VIII Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 15-16 травня 2024 року). – Полтава, 2024. – С. 98-100. URL: <https://www.pdau.edu.ua/sites/default/files/node/15370/zbirnyk2024.pdf>

6. **Шипілова А.Ю.,** Бойцун В.Т. Застосування водоростевого пектину у виробництві лікарських засобів *Інноваційні хімічні технології та інженерія* : II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 19-20 листопада 2024 р.: тези доп. – К.: Державне некомерційне підприємство «Державний університет «Київський авіаційний інститут», 2024. – С. 34-35. URL: <https://febit.nau.edu.ua/kafedry/kafedra-khimii-i-khimichnoi-tekhnologii/konferentsiia/>

7. **Шипілова А.Ю.,** Кустовська А.Д. Морські трави роду *Zostera* як сировина для виробництва паперової продукції *Інноваційні хімічні технології та інженерія* : II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів, 19-20 листопада 2024 р.: тези доп. – К.: Державне некомерційне підприємство «Державний університет «Київський авіаційний інститут», 2024. – С. 36-37. URL: <https://febit.nau.edu.ua/kafedry/kafedra-khimii-i-khimichnoi-tekhnohii/konferentsiia/>

8. **Караюмер А.Ю.** Вплив географічного походження, сезонності та часу екстракції на вилучення ліпідної фракції з *Zostera Marina* ПОЛІТ. *Сучасні проблеми науки. Екологічна безпека, інженерія та технології*: Тези доповідей XXV Міжнародної науково-практичної конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених, Київ, 2025, Державний університет «Київський авіаційний інститут» / Редакційна колегія К. Семенова [та ін.]. – К.: KAI, 2025. – 23 с.

URL: https://nau.edu.ua/site/variables/docs/docsmenu/studnauka/polit2025/Polit-2025_FEBIT.pdf

9. **Караюмер А.Ю.** Бойцун В.Т. Сезонна динаміка накопичення пектинових речовин морської трави *Zostera Marina* як перспективного джерела для виробництва лікарських препаратів *ХІМІЯ, БІОТЕХНОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА*: Збірник матеріалів IX Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 15-16 травня 2025 року). – Полтава, 2025. – 116-118с. URL: <https://docs.google.com/document/d/1VhBdMimcPtLDuyec8fkPoPJwIlvG9E-19heMABzjuLM/edit?tab=t.0>

10. **Караюмер А.Ю.,** Бойцун В.Т., Кустовська А.Д. Порівняльний аналіз елементного складу морських трав *Zostera Marina* зібраних у різних акваторіях *Інноваційні хімічні технології та інженерія* : зб. Тез доповідей III Всеукраїнської науково-практичної конференції з міжнародною участю молодих учених і здобувачів вищої освіти, м. Київ, 19-20 листопада 2025 р. Київ : Державне некомерційне підприємство «Державний університет «Київський авіаційний

інститут», 2025, 16-17с. URL: <https://drive.google.com/file/d/1CwAWelV5COF-mLg64QxbIbKerBrLZ76x/view?usp=sharing>

11. **Караюмер А.Ю.** Комплексна переробка біомаси *Zostera Marina* як основа для розвитку «синьої біоекономіки» України. *Екологічна безпека держави: зб. тез доповідей XX Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів*, м. Київ, 16 квітня 2026 р., Київський авіаційний інститут. – К. : КАІ, 2026. – С.101-102.

12. **Karaiumer A.Y, Kustovska A.D** Comparative analysis of the lipid chemical composition of seagrasses of the family *Zosteraceae* from different geographical regions *Abstracts of XVIII International Scientific and Practical Conference*. May 04-06, 2026, Krakow, Poland. p. 19-24. URL: <https://eu-conf.com/en/events/rapid-implementation-of-new-technologies-shaping-modern-thinking-and-problems/>

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ABSTRACT	8
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	14
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. БІОЛОГІЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖУВАНОЇ БІОМАСИ МОРСЬКИХ РОСЛИН.....	30
1.1. Екологічні та біохімічні особливості морських трав родини <i>Zosteraceae</i>	30
1.2 Основні компоненти біомаси	43
1.2.1. Ліпіди.....	46
1.2.2. Пектинові речовини	47
1.2.3. Волокнистий залишок	48
1.3 Технології комплексної переробки біомаси морських рослин	49
1.3.1. Особливості інтегрованої конверсії біомаси морських рослин.....	50
1.3.2. Підготовка біомаси.....	51
1.3.3. Вибір екстрагента.....	53
1.3.4. Режимы екстракції.....	54
1.3.5. Виділення пектину	55
1.3.6. Переробка волокнистого залишку	57
1.4. Обґрунтування мети роботи і завдань дослідження	59
Висновки до розділу 1	61
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	62
2.1 Характеристика вихідної сировини.....	62
2.2 Характеристика реагентів та допоміжних матеріалів	65
2.3. Підготовка сировини.....	66
2.4. Дослідження структури сировини.....	67
2.5. Визначення вмісту води	68
2.6. Визначення вмісту золи	70
2.7 Елементний склад біомаси <i>Zostera marina</i>	71
2.8. Одержання ліпідної фракції	72
2.9. Дослідження якісного та кількісного складу ліпідної фракції.....	73
2.10. Виділення пектинових речовин	75

2.10.1 Кислотний гідроліз біомаси	76
2.10.2 Екстракція пектинової фракції	76
2.10.3 Осадження пектину	76
2.11. Дослідження структури пектинових речовин	77
2.12 Одержання волокнистого залишку	79
2.13 Дослідження волокнистого залишку	80
2.14 Формування відливок паперу	80
2.15 Визначення міцності паперу	82
2.16 Визначення повітропроникності паперу	82
2.17 Визначення ступеню полімеризації волокна	83
Висновки до розділу 2	84
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГЕОГРАФІЧНИХ ТА СЕЗОННИХ ФАКТОРІВ НА СИРОВИНУ	85
3.1 Особливості структури морських трав <i>Zostera marina</i>	85
3.2 Вплив геологічних та сезонних умов на склад сировини	88
3.3 Визначення хімічного складу зразків біомаси	91
3.4 Дослідження мінерального складу зразків біомаси	93
3.5 Вплив геолого-географічних факторів на технологічні властивості сировини	95
Висновки до розділу 3	97
РОЗДІЛ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ Й АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ КОНВЕРСІЇ	99
4.1 Технологічна схема та визначення послідовності стадій процесу	99
4.2 Одержання ліпідної фракції	101
4.2.1 Оптимізація параметрів процесу екстракції	101
4.2.2 Вплив некерованих факторів на вихід ліпідної фракції	102
4.2.3 Порівняння ефективності екстрагентів	104
4.2.4 Визначення оптимальної тривалості процесу	106
4.2.5 Аналіз складу ліпідної фракції	107
4.3 Одержання пектину	113
4.3.1 Оптимізація параметрів процесу одержання пектину	113
4.3.2 Кислотний гідроліз біомаси	117
4.3.3 Екстракція пектину амоній оксалатом	118
4.3.4 Осадження пектину	119

4.3.5 Вплив некерованих факторів на екстракцію пектину	120
4.3.6 Вплив некерованих факторів на осадження пектину	123
4.3.7 Дослідження впливу природи реагентів на ефективність осадження пектину за різних умов знежирення біомаси.	124
4.3.8 Дослідження структури отриманих пектинів.....	127
4.4 Хімічний склад та властивості волокнистого залишку	133
4.5 Порівняльна оцінка показників якості цільових продуктів	136
Висновки до розділу 4	141
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВОЛОКНИСТОГО ЗАЛИШКУ ТА ПЕКТИНОВИХ РОЗЧИНІВ	143
5.1 Планування експерименту.....	143
5.2 Формування паперових напівфабрикатів на основі волокнистого залишку.....	145
5.2.1 Виробництво паперових відливок без попередньої хімічної обробки	145
5.2.2 Застосування хімічної обробки волокнистого залишку перед формуванням паперових відливок	146
5.2.3 Додавання небіленої хвойної целюлози	149
5.3 Дослідження механічних показників якості паперових напівфабрикатів.....	150
5.4 Використання неосаженого пектинового розчину для модифікації паперу.....	154
Висновки до розділу 5	158
РОЗДІЛ 6. ПРОМИСЛОВА ОЦІНКА ТА ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЙ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ МОРСЬКИХ ТРАВ.....	159
6.1 Технологічні переваги запропонованої комплексної переробки	159
6.2 Економічна оцінка виробництва ліпідів, пектину та паперових матеріалів.....	162
6.3 Екологічна оцінка та потенціал утилізації морських відходів	168
6.4 Перспективи масштабування та напрями подальших досліджень	169
Висновки до розділу 6	171
ВИСНОВКИ.....	173
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	177
ДОДАТКИ	201

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ПНЖК/ PUFA – поліненасичені жирні кислоти

LM-пектин – низькометоксильний типу пектину

HM-пектинів – високометоксильований тип пектину

DE – ступінь естерифікації

ЦПМ – целюлозно-паперові матеріали

ІЧ – інфрачервоний

SC- CO₂ – суперкритичний CO₂

УЗЕ – ультразвукова екстракція

МХЕ – мікрохвильова екстракція

FTIR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

ГХ-МС – газова хроматографія з мас-спектроскопією

ЦПП – целюлозно-паперовий промисловості

СП – ступінь полімеризації

NCC – нанокристалічна целюлоза

CNF – целюлозні нановолокна

EDXRF – енергодисперсійна рентгенівська флуоресценція

ПСР – повітряно суха речовина

SFA/НЖК – насичені жирні кислоти

MUFA/МНЖК – мононенасичені жирні кислоти

EPA – ейкозопентаєнова кислота

DHA – докозагексаєнова кислота

ЖК – жирні кислоти

HQI – індекс відповідності

FTIR-ATR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є та ослабленим повним внутрішнім відбиттям.

ВСТУП

Актуальність. Морські трави родини *Zosteraceae* є одним з найпоширеніших макрофітів прибережних зон Чорноморського басейну. *Zostera marina* L формує великі підводні луки на мілководді загальний запас яких оцінюється у 350 000 тис, а щорічний обсяг штормових викидів становить 50 000 т вологої маси. Накопичення морських трав на пляжах у курортний сезон є актуальною екологічною та господарською проблемою для прибережних регіонів.

Водночас біомаса *Zostera marina* є цінною відновлюваною сировиною, що містить ліпідну фракцію з унікальним жирнокислотним складом, пектинові полісахариди (зостерин), що відрізняються від пектинів наземних рослин складнішою структурою та вираженою адсорбційною здатністю, а також целюлозовмісний волокнистий залишок з достатнім ступенем полімеризації для технологічного використання. Інтегрована конверсія цієї сировини відповідає сучасній концепції біорефінерії та принципам циркулярної економіки.

Незважаючи на наявність окремих досліджень вилучення окремих компонентів *Zostera marina* комплексної технологічної схеми послідовного виділення ліпідної фракції, пектину та волокнистого залишку наразі не запропоновано. Відсутність науково обґрунтованих технологічних параметрів такої схеми, систематичних даних про вплив географічного походження та сезону збору на склад і якість продуктів, а також можливостей практичного використання отриманих фракцій стримує промислове впровадження цього підходу.

Таким чином, розробка ресурсоефективної технологічної схеми інтегрованої конверсії біомаси морських трав родини *Zosteraceae* є актуальним науково-практичним завданням, що має важливе значення як для розвитку хімічних технологій переробки морської біомаси, так і для вирішення екологічних проблем прибережних регіонів Чорноморського басейну.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Тема дисертації відповідає освітньо-науковій програмі «Хімічні технології та інженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» галузі знань 16

«Хімічна інженерія та біоінженерія» в КАІ (зокрема ОК 1.3.1, ОК 1.3.4, ОК 1.3.5).

Дисертаційна робота підготовлена в рамках виконання науково-дослідної роботи (НДР) «Технологія комплексної переробки біомаси водоростей родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну» № 72-023/10.02.022 ДР 0122U002007, де автором, як відповідальним виконавцем, проведено аналіз наукових публікацій за даною темою, експериментальні дослідження, проаналізовано отримані цільові продукти та визначено оптимальні технологічні параметри процесів.

Мета роботи полягає в обґрунтуванні та розробці технологічної схеми інтегрованої конверсії біомаси морських трав родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну, оцінці хімічного складу сировини, характеристик ліпідної, пектинової та волокнистої фракцій, а також визначенням основних напрямів практичного використання продуктів конверсії.

Зважаючи на поставлену мету дисертаційного дослідження, визначено такі науково-теоретичні та практико-орієнтовані завдання:

- Провести комплексну характеристику морських трав родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну: оцінку біологічних, екологічних та хімічних показників сировини.
- Визначити вміст основних компонентів біомаси залежно від сезону та географічного походження сировини.
- Встановити закономірності впливу географічного походження та сезону збору сировини на хімічний склад, структурні характеристики та технологічні властивості сировини.
- Розробити та оптимізувати режими послідовного виділення ліпідної фракції, пектинових полісахаридів та лігноцелюлозного волокнистого залишку з метою підвищення виходу та покращення якості продуктів.
- Дослідити склад та показники якості отриманих цільових продуктів комплексної переробки, включаючи фізико-хімічні, структурні та механічні характеристики.
- Оцінити практичні можливості використання волокнистого залишку та пектинових розчинів у виробництві паперових напівфабрикатів.

- Провести промислову оцінку технології та економічний аналіз комплексної переробки біомаси, включаючи оцінку технологічних переваг, собівартості продуктів, екологічного ефекту та потенціалу масштабування.
- Розробити технологічну схему інтегрованої конверсії біомаси морських водоростей з науковим обґрунтуванням технологічних параметрів процесу та практичних рекомендацій щодо її впровадження.

Об'єкт дослідження – процес екстракції та фракціонування компонентів біомаси *Zostera marina*.

Предмет дослідження – закономірності та технологічні параметри процесів вилучення цінних компонентів із біомаси *Zostera marina* з урахуванням географічного походження сировини та періоду її збору.

Методи дослідження. При виконанні досліджень були використані експериментальні та розрахункові методи. Для визначення хімічного складу сировини та цільових продуктів застосовували гравіметричний метод (вміст ліпідів, вологість, зольність). Газову хроматографію з мас-спектрометричним детектуванням (ГХ-МС) використовували для аналізу жирнокислотного складу ліпідної фракції, FTIR- та FTIR-ATR спектроскопію для ідентифікації пектинів та волокнистого залишку. Для оцінки можливості використання волокнистого залишку у виробництві паперу формували паперові відливки на листовідливному апараті Rapid Köthen (ISO 5269-2) та визначали механічні показники паперу – руйнівне зусилля (прилад РМБ-10-2М), повітропроникність за методом Герлея (ISO 5636-5) та товщину (ISO 534). Обробку результатів здійснювали з використанням пакетів Microsoft Excel та Wondershare EdrawMax.

Наукова новизна дослідження базується на таких основних положеннях:

Уперше:

- запропоновано метод інтегрованої конверсії біомаси *Zostera marina* Чорноморського басейну, заснований на хімічно детермінованій послідовності технологічних стадій, за якої кожен етап забезпечує одночасне вилучення цільового продукту, спрямовану підготовку

рослинної матриці до наступного етапу перероблення та мінімізацію утворення відходів. Це дозволило сформувати нову концепцію послідовної інтеграції процесів екстракції та фракціонування рослинної біомаси в межах єдиного технологічного циклу, яка може бути поширена на інші види морської та наземної лігноцелюлозної сировини.

- обґрунтовано біорефінерний потенціал біомаси *Zostera marina* Чорноморського басейну як джерела трьох товарних продуктів різного функціонального призначення – ліпідної, пектинової та целюлозної фракцій, що розширює теоретичні засади комплексного використання морської лігноцелюлозної сировини та її залучення до циркулярної біоекономіки.
- встановлено закономірності впливу географічних умов формування та сезону заготівлі біомаси *Zostera marina* на вихід, хімічний склад і функціональні властивості продуктів її перероблення, що розширює наукові уявлення про механізми екологічної адаптації та біогеохімічної спеціалізації морських трав і створює теоретичне підґрунтя для прогнозування їхнього ресурсного потенціалу.
- виявлено та кількісно охарактеризовано ефект зміцнення паперового полотна при використанні неосаджених пектиновмісних розчинів, одержаних на стадії оксалатної екстракції, як добавки до волокнистої суспензії, що розширює уявлення про функціональні властивості побічних продуктів перероблення біомаси морських трав та обґрунтовує можливість їх залучення до технологій виробництва паперових матеріалів за принципами циркулярної економіки.

удосконалено:

- технологічні режими екстракції ліпідної фракції та пектину з біомаси морських трав шляхом експериментального встановлення оптимальної тривалості процесів екстракції, що забезпечує максимальний вихід цільових продуктів та формує наукові передумови для стандартизації

технологічних режимів і підвищення достовірності порівняльних досліджень сировини різного географічного походження.

отримали подальший розвиток:

- наукові засади формування хімічного та елементного складу біомаси *Zostera marina* залежно від географічних умов зростання. Встановлена геохімічна контрастність між чорноморськими та егейськими популяціями поглиблює наукові уявлення про механізми адаптації морських трав до різних умов середовища та їх ресурсний потенціал як об'єкта біорефінерної переробки.
- методологічні підходи до обґрунтування перспектив промислового впровадження технологій комплексного використання морської рослинної сировини шляхом інтеграції ресурсних, технологічних та економічних критеріїв оцінювання, що розширює наукові засади прийняття рішень щодо залучення морських біоресурсів до циркулярної біоекономіки та реалізації принципів сталого розвитку.
- підходи до оцінювання економічної ефективності біорефінерного перероблення морської рослинної сировини; розвинуто наукові засади техніко-економічного оцінювання технологій комплексного перероблення морської біомаси та сформовано методичний підхід до обґрунтування доцільності їх промислового впровадження.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблена технологічна схема інтегрованої конверсії біомаси *Zostera marina* може бути застосована для промислової утилізації штормових викидів морських трав у прибережних регіонах Чорноморського басейну. Нормативну основу для організованого збору сировини забезпечує Наказ Міністерства аграрної політики та продовольства України № 4295 від 12.12.2024 р., що створює легальне підґрунтя для промислового впровадження без додаткового регуляторного оформлення.

Отримані цільові продукти мають конкретні ринкові ніші: LM-пектин чорноморської зостери є перспективним функціональним інгредієнтом та сорбентом катіонів важких металів; НМ-пектин з егейського моря – гелеутворювач для харчової промисловості; ліпідна фракція турецьких зразків – нутрецевтична

сировина, чорноморського зразка – сировина для виробництва косметичних та фармацевтичних восків.

Встановлено, що волокнистий залишок придатний для виробництва паперових напівфабрикатів зі спеціальними властивостями. Для підприємств паперової галузі використання зостерного волокна як часткового замінильника небіленої хвойної целюлози (50/50) дозволяє знизити питомі витрати на закупівлю целюлозної сировини при одночасному підвищенні руйнівного зусилля паперового полотна на 32,7% за рахунок використання пектинових розчинів як природного зв'язуючого дозволяє покращити механічні характеристики паперу без використання синтетичних добавок.

Економічний аналіз підтверджує досягнення беззбитковості для чорноморської *Zostera marina* при вартості волокна 400 USD/т. Результати дослідження є основою для організації пілотного виробництва на напівпромислового масштабу (партії 50-100 кг сухої біомаси) та подальшої комерціалізації технології.

Основні теоретичні положення, сформульовані висновки та практичні рекомендації дисертаційного дослідження використано у:

- діяльності Національного університету «Київський Авіаційний Інститут», а саме у процесі підготовки пропозицій щодо розробки навчальної програми та курсу «Біоорганічна і біохімія» лекційних матеріалах і лабораторних роботах за темами « Полісахариди» та «Омилювані та неомилювані ліпіди» використано аналітичні матеріали дисертаційного дослідження, щодо виділення пектинових речовин та ліпідів із біомаси водоростей.
- Центрі розвитку і досліджень ПрАТ «Вайдман – МПФ», а саме у процесі підготовки пропозицій щодо розробки альтернативних сировинних матеріалів для виробництва паперу та картону – волокновмісний матеріал після біомаси водоростей рекомендований для виготовлення пакувальних виді паперу.

- ТОВ «ЄвроХімСервіс», а саме у процесі підготовки пропозицій щодо розробки допоміжних речовин хімічних препаратів для виробництва паперу та картону – пектиновмісний матеріал після обробки біомаси водоростей рекомендований для використання як компонент зміцнюючих реагентів серії NeitroBond.

Особистий внесок здобувача. Автор дисертаційної роботи самостійно: провела аналіз вітчизняних та зарубіжних літературних джерел за проблематикою дослідження; виконала всі експериментальні дослідження з визначення оптимальних умов екстракції ліпідної фракції, пектину та підготовки волокнистого залишку; сформувала паперові відливки та визначила їх фізико-механічні показники; здійснила обробку та аналіз отриманих результатів; сформулювала основні наукові положення та висновки дисертації; підготувала матеріали до публікацій і конференцій.

Постановку мети та формулювання завдань дисертаційної роботи, планування досліджень й обговорення отриманих результатів, а також підготовку наукових праць до опублікування було здійснено під керівництвом к.х.н., доц. Кустовської Антоніни Дмитрівни.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертації були представлені та обговорені на таких наукових заходах: Основні положення та результати дисертації були представлені та обговорені на таких міжнародних науково-практичних конференціях: «ПОЛІТ. Сучасні проблеми науки» (Київ, 2023); «Хімія, біотехнологія, екологія та освіта» (Полтава, 2024); «Інноваційні хімічні технології та інженерія» (Київ, 2024); «ПОЛІТ. Сучасні проблеми науки» (Київ, 2025); «Хімія, біотехнологія, екологія та освіта» (Полтава, 2025); «Інноваційні хімічні технології та інженерія» (Київ, KAI, 2025), «Екологічна безпека держави», (м. Київ, 2026), XVIII International Scientific and Practical Conference. (Krakow, Poland, 2026).

Основні положення дисертаційної роботи опубліковано у 12 наукових працях, із них 3 статті у наукових фахових виданнях України, а також 9 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 228 сторінки, із них – 155 основного тексту. Робота містить 45 рисунків, 35 таблиць, 2 додатки. Список використаних джерел налічує 195 найменувань.

РОЗДІЛ 1. БІОЛОГІЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖУВАНОЇ БІОМАСИ МОРСЬКИХ РОСЛИН

1.1. Екологічні та біохімічні особливості морських трав родини *Zosteraceae*

Морськими травами (seagrasses) прийнято називати представників трьох сімейств однодольних рослин, що належать до групи вищих квіткових рослин, які повністю адаптовані до життя у морському середовищі та формують трав'яні підводні луки у прибережних мілководних зонах. До них належать близько 50 видів морських трав, що в свою чергу утворюють 12 родів [1,2]. Найбільш поширеними вважають роди *Zosteraceae*, *Thalassia* та *Posidonia* зображені на рисунку 1.1.

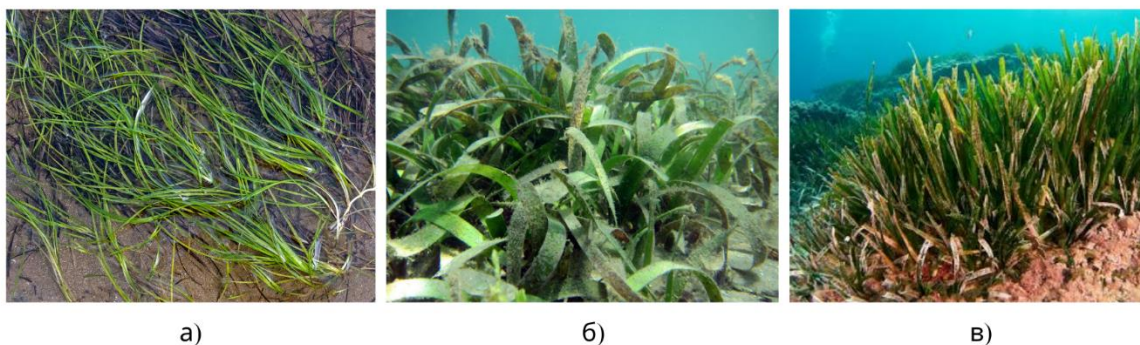


Рис.1.1 Зовнішній вигляд морських трав родин: а) *Zosteraceae* б) *Thalassia* в) *Posidonia*

Представники цього таксону поширені здебільшого у субтропічному та помірному кліматичних поясах вздовж берегових ліній майже всіх материків Земної кулі. Однак основний ареал морських трав розташовується у тих місцях де поєднання температурного режиму, освітленості та гідродинамічних умов є найбільш сприятливим для стабільного росту й розвитку рослини.

Морські трави відіграють ключову роль у функціонуванні прибережних морських екосистем виконуючи потужну природоохоронну функцію. Вони є середовищем існування для безлічі видів безхребетних та риб, беруть участь у біогеохімічних циклах Карбону, Азоту та Сірки, а також сприяють покращенню

якості води шляхом її фільтрації [3-6]. Сукупність цих факторів зумовлює високу екологічну цінність морських трав'яних угруповань у прибережних зонах.

У Середземному морі поширені сім видів морських трав, серед яких *Posidonia oceanica* є ендеміком, а *Cymodocea nodosa*, *Zostera marina* та *Z. noltei* поширені у помірних поясах. Тоді як *Ruppia maritima* обмежена солонуватими лагунами та солончаками. *Halophila stipulacea* та *H. decipiens*, є інтродукованими через Суецький канал та баластні води [6-7].

Стабільність угруповань морських трав, а також їх розповсюдження залежить від абіотичних факторів середовища, зокрема солоності води, глибини, температурного режиму, прозорості та характеру донних відкладень. Важливу роль відіграє також антропогенне навантаження, включно з евтрофікацією та забрудненням прибережних вод. Зазначені фактори визначають як видову структуру угруповань, так і сезонну динаміку накопичення біомаси, що безпосередньо впливає на кількісний та якісний склад рослинної сировини.

Незважаючи на втрати популяції *Zostera marina* в окремих регіонах Середземномор'я (зокрема у лагунах Берр і Тулон, Франція), на сучасному етапі відсутні підстави говорити про суцільну регресію цього виду в межах усього регіону. У Венеційській лагуні, затоці Фос, лагуні Бізерта, а також в акваторіях Альборанського та Мармурового морів й надалі фіксуються значні за площею та структурою луки *Z. marina* [7-11].

Водночас у глобальному масштабі динаміка популяцій *Z. marina* характеризується хвилеподібними змінами, серед яких найбільш відомим є різке скорочення у 1930-х роках, відоме як «хвороба виснаження», а також подальші локальні епізоди деградації, зумовлені антропогенним навантаженням і природними екстремальними подіями [12,13].

За географічною фіксацією морські трави у Чорному морі зосереджені вздовж узбережжя України, Румунії, Болгарії та Туреччини, переважно у затоках, бухтах та прибережних зонах. Найбільші за поширенням угруповання *Zostera marina* зафіксовані у межах Кримського півострова та північно-західної частини Чорного моря (Херсонська та Миколаївська області), де морські трави займають

площу близько 950 км² (рис.1.2).

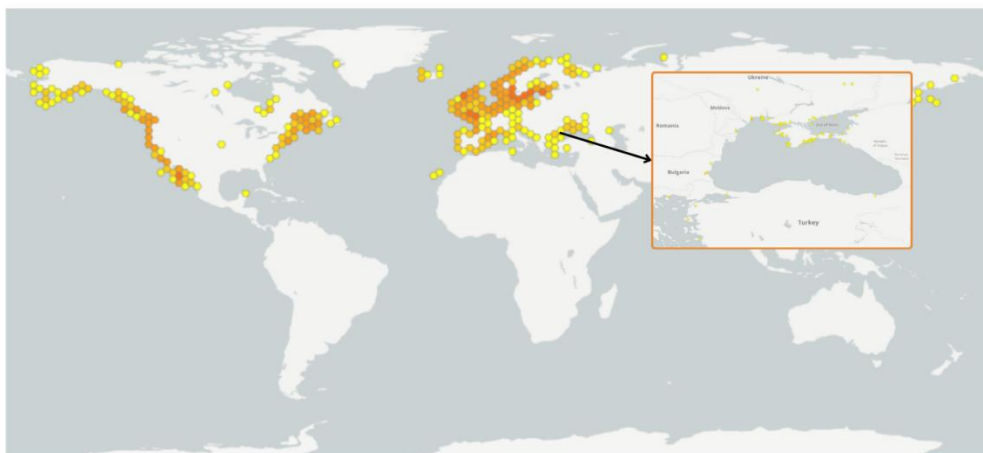


Рис. 1.2. Географічне розташування водоростей роду *Zosteraceae*

У болгарській частині Чорного моря зарості займають приблизно 411 га ($\approx 52\%$ від загальної площі заростей у Бургаській затоці), із щільністю до 2250 пагонів/м² на окремих ділянках [16]. Значні трав'яні луки також зафіксовані у районах Помор'я, Сонячного Берега, Созополя та Святого Власу. Румунське узбережжя, на відміну від українського, характеризується більшою гідродинамікою та штормовою активністю, що обмежує площу стійких заростей [17-19]. Сучасні спостереження свідчать про наявність лише локальних заростей морських трав поблизу міст Мангалія та Вама-Вече. Історичні дані вказують на суттєве скорочення площ морських трав у цьому регіоні в 1980-х роках, що пов'язують із погіршенням якості морської води. Узбережжя Туреччини, особливо біля мису Синоп, також має відносно невеликі зарості [20,21].

Охорона морських трав в Україні була реалізована через законодавчі акти та природоохоронні програми. Зокрема до початку повномасштабної війни діяла Концепція охорони та відтворення навколишнього природного середовища Азово-Чорноморського басейну (Постанова КМУ № 1057 від 10.07.1998) та Водний кодекс України, які регламентували захист морських вод і біорізноманіття [22,23]. Частина територій морських узбережь була включена до природно-заповідного фонду Азово-Сиваський національний природний парк, що забезпечував захист біорізноманіття природних комплексів [24].

Морські трави родини *Zosteraceae* здавна використовувалися у прибережних регіонах Європи та Середземномор'я як органічне добриво, теплоізоляційний матеріал, підстилка для тварин та покрівельна сировина [25,26]. У подальшому інтерес до цієї біомаси поступово змістився від побутового застосування до вивчення її хімічного складу та біологічної активності. Рисунок 1.3 демонструє хронологію досліджень *Zostera marina*.

На сучасному етапі наукові дослідження окреслюють два пріоритетні напрями. Перший пов'язаний із поглибленим аналізом хімічного складу *Zostera marina* та дослідженням функціональних властивостей її компонентів. Зокрема, встановлено гастропротекторну дію пектинових речовин зостерину [27], а також значну географічну варіабельність фенольних метаболітів, що зумовлює відмінності у біоактивності рослинної сировини [28,29]. Другий напрям стосується розроблення практичних сфер застосування, серед яких фармацевтична, харчова промисловість, біоенергетика, виробництво біополімерів і целюлозно-паперових матеріалів [30-32].

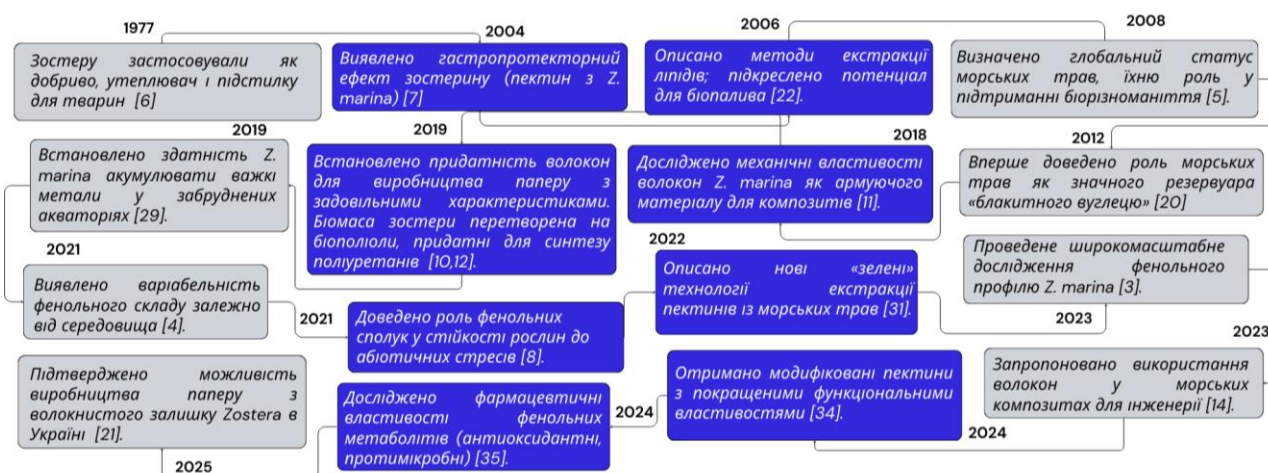


Рис.1.3 Хронологія досліджень складу морських трав *Zostera marina*.

Технології комплексної переробки морських рослин розвивалися переважно для макроводоростей, натомість морські трави залишаються малодослідженим об'єктом. Застосування інтегрованого підходу до переробки морських рослин пояснюється їх високою різноманітністю, біохімічним складом та обсягами доступної сировини, що особливо відчутно у прибережних зонах після штормових

викидів або сезонного відмирання.

При цьому слід підкреслити, що морська біомаса має суттєві відмінності від наземної сировини, що потребує застосування особливих вимог до технології її переробки. Порівняння будови та особливостей наземних та морських рослин представлено на рисунку 1.4. Так, наприклад, для морських макрофітів характерна висока вологість (до 85-90%), підвищений вміст мінеральних солей через іонне навантаження водного середовища, а також присутність специфічних полісахаридів [77].

	НАЗЕМНІ РОСЛИНИ	ВОДОРОСТІ	МОРСЬКІ ТРАВИ
Таксономічний вид	Вищі судинні рослини	Нижчі рослини	Вищі судинні рослини
Склад клітинної стінки	Целюлозна, з високим вмістом лігніну	Полісахаридна, лігнін відсутній	Целюлозна, з низьким вмістом лігніну
Основні цільові компоненти	Целюлоза, геміцелюлози, лігнін, ліпіди (у деяких видах)	Полісахариди (альгінати, агар, карагінани), білки, ліпіди	Пектини, целюлоза, ліпіди, білки, мінеральні компоненти
Попередня обробка	Подрібнення, делігніфікація	Знесолювання, стабілізація біомаси	Знесолювання, дегідратація, м'які екстракції
Типова стратегія переробки	Кислотно-лужна делігніфікація; слабокисла екстракція полісахаридів; кислотний гідроліз целюлози	екстракція амінокислот, фітогормонів, полісахаридів; анаеробне зброджування	немає промислових ліній;
Переваги	Розвинена аграрна база, логістика, нормативна документація, масштабованість	Наявні наукові розробки та стартапи; (БТУ-ЦЕНТР, Спіруліна ЛТД)	Локально доступна сировина; низька собівартість збору
Обмеження	Висока конкуренція за сировину, сезонність.	Відсутність системної заготівлі морських водоростей; обмежені промислові масштаби.	Відсутність промислових технологій переробки; нестача досліджень.

Рис. 1.4 Порівняльна характеристика наземних рослин, водоростей та морських трав як об'єктів комплексної переробки

Макроводорості є традиційною сировиною для отримання промислових полісахаридів, світове виробництво яких перевищує 30 млн тонн на рік, з яких 95% припадає на країни Азії. У таблиці 1.1 наведена інформація про світове виробництво та переробку бурих водоростей для отримання альгінатів. Промислова переробка бурих водоростей демонструє високий рівень географічної диверсифікації виробництва з чіткою спеціалізацією регіонів.

Таблиця 1.1

Промислова переробка бурих водоростей (*Phaeophyceae*)

Країна	Основні промислові види	Обсяг біомаси, (тис.тонн/рік)	Обсяг в-тва альгінатів, тис. тонн/рік	Провідні компанії	Технологічні особливості
Китай [33,35,36]	<i>Laminaria japonica</i> (kombu), <i>Saccharina japonica</i> , <i>Undaria pinnatifida</i>	5000-6000	15-18	Qingdao Bright Moon Seaweed Group, Qingdao Gather Great Ocean Algae	Культивування на плантаціях, лужна екстракція (Na_2CO_3 2-3%, 70-80°C), вихід 22-28%
Норвегія [34,35]	<i>Laminaria hyperborea</i> , <i>Ascophyllum nodosum</i>	150-180	6-8	FMC BioPolymer (завод у Норвегії), DuPont Nutrition	Дикорослі водорості, механізоване збирання, високоякісний альгінат (G-блоки 65-70%)
Франція [35,36]	<i>Laminaria digitata</i> , <i>Laminaria hyperborea</i>	70-90	2,5-3,5	Algaia (Roullier Group), Setalg	Ручний та механізований збір, органічна сертифікація частини продукції
Великобританія [35]	<i>Ascophyllum nodosum</i> , <i>Laminaria</i> spp.	40-60	1,5-2,0	Aquatic Chemicals Ltd	Традиційні методи заготівлі, спеціалізовані альгінати для харчової промисловості
Ірландія [35]	<i>Ascophyllum nodosum</i>	30-35	0,8-1,2	Arramara Teoranta	Переважно для добрив та кормових добавок, частково альгінати
Чилі [35,36]	<i>Macrocystis pyrifera</i> , <i>Lessonia</i> spp.	400-450	3-4	CMPC Biopackaging, Algas Marinas	Механізоване збирання, середньоякісні альгінати (M/G ~ 1:1)
США [35]	<i>Macrocystis pyrifera</i>	100-150	4-5	FMC BioPolymer (Каліфорнія), ISP Alginates	Плавучі комбайни, високий рівень автоматизації
Японія [35,36]	<i>Laminaria</i> spp., <i>Eisenia bicyclis</i>	200-250	1,0-1,5	KIMICA Corporation, San-Ei Gen F.F.I.	Культивування + дикі зарості, акцент на харчові альгінати преміум-класу
Південна Корея [33]	<i>Saccharina japonica</i> , <i>Undaria</i>	800-1000	2-3	Hyosung Group	Переважно для харчових цілей, частково альгінати
Ісландія [35]	<i>Laminaria hyperborea</i> , <i>Ascophyllum</i>	15-30	0,3-0,5	Thorverk (дочірня FMC)	Невеликі обсяги, високоякісна продукція

Країни Азії забезпечують масове виробництво за рахунок розвинених технологій культивування водоростей, а європейські виробники (Норвегія, Франція, Великобританія) виробляють високоякісні альгірати з дикорослої сировини забезпечуючи ними фармацевтичну та харчову промисловість. Значний обсяг річного виробництва – 38-45 тис. тонн альгіратів забезпечує велику різноманітність галузей – від харчової до біомедицини.

На відміну від бурих водоростей, червоні водорості культивуються переважно у тропічних та субтропічних регіонах та є сировиною для виробництва полісахаридів з різними функціональними властивостями.

Агар один з основних продуктів переробки червоних водоростей, забезпечує потреби мікробіології та молекулярної біології у якості поживного середовища для дослідження мікроорганізмів. Тоді як інший продукт переробки - карагінан орієнтований на харчовий сектор. У таблиці 1.2 наведений аналіз промислової переробки червоних водоростей (*Rhodophyceae*).

Сумарний обсяг ринку полісахаридів з червоних водоростей становить 84-97 тис. тонн на рік, що майже вдвічі перевищує об'єми виробництва альгіратів з бурих водоростей. Така різниця у масштабах виробництва пов'язана в першу чергу з ширшими напрямками застосування та можливістю культивування у тропічних регіонах. Ще однією специфічною особливістю є чітке розділення промислового призначення видів:

- *Gelidium* слугує сировиною для отримання високоякісного агару для мікробіології та фармацевтики;
- *Gracilaria* та *Eucheuma* – види для отримання карагінанів для харчової промисловості, а саме к-карагінан із застосуванням в м'ясо переробці, і-карагінан у сфері кондитерства (десерти, гелі);
- *Chondrus* є джерелом λ -карагінану з унікальними реологічними властивостями.

Таблиця 1.2

Промислова переробка бурих водоростей (Phaeophyceae) з фокусом на виробництво агару та карагінану

Країна	Основні промислові види	Обсяг біомаси, (тис.тонн/рік)	Обсяг в-тва, тис. тонн/рік	Провідні компанії	Технологічні особливості
Виробництво агару					
Індонезія [37,38]	<i>Gracilaria spp.</i> , <i>Gelidium spp.</i>	180-200	2,5-3,5	PT Agarindo Bogatama, PT Marindo	Культивування <i>Gracilaria</i> , екстракція 95-100°C, 2-3 год, лужна попередня обробка
Чилі [37]	<i>Gracilaria chilensis</i> , <i>Gelidium spp.</i>	60-80	1,5-2,0	Gelymar, Ceamsa Chile	Дикі + культивовані, високоякісний агар з <i>Gelidium</i> (міцність гелю > 900 g/cm ²)
Марокко [37]	<i>Gelidium sesquipedale</i>	15-20	0,8-1,2	COPAG, Setexam	Ручний збір, преміум-якість агару для мікробіології
Іспанія [37]	<i>Gelidium spp.</i>	8-12	0,5-0,8	Iberagar	Невеликі обсяги, фармацевтичний агар
Китай [37,38]	<i>Gracilaria spp.</i>	100-150	1,5-2,0	Qingdao Hyzlin Biology, Jiejing Group	Масове культивування, середньоякісний агар для харчової промисловості
Індія [37]	<i>Gracilaria edulis</i> , <i>Gelidiella acerosa</i>	40-60	0,8-1,2	Marine Hydrocolloids	Культивування у прибережних лагунах
Виробництво карагінану					
Філіппіни [39,40]	<i>Kappaphycus alvarezii</i> , <i>Eucheuma denticulatum</i>	1500-1800	25-30	Shemberg, CP Kelco (завод), Marcel Trading	к-карагінан (70%), ι-карагінан (30%)
Індонезія [39,40,41]	<i>Kappaphycus alvarezii</i> , <i>Eucheuma spp.</i>	2000-2500	30-35	PT Agarindo, PT Bantimurung, Marcel Trading	Переважно к-карагінан, напівочищений (SRC) та рафінований (RC)
Танзанія [39,40,41]	<i>Kappaphycus spp.</i> , <i>Eucheuma spp.</i>	15-20	1,5-2,5	KMFRI (Kenya Marine), Zanzibar Seaweed Cluster	к- та ι-карагінан, експорт сировини до Данії та Франції
Китай [39,40,41]	<i>Kappaphycus spp.</i> , <i>Chondrus crispus</i>	60-80	8-10	Qingdao Gather Great Ocean, CP Kelco China	Імпорт сировини з Філіппін + власне культивування

Такий розподіл між сировиною та продуктами виробництва забезпечує стійкість індустрії до локальних екологічних та економічних змін.

На відміну від бурих та червоних водоростей на основі яких сформовано чіткі промислові сектори зелені водорості залишаються переважно на етапі обмеженого застосування і не формують самостійного масового сектору гідроколоїдної промисловості.

Основне використання виду *Ulva spp*, *Enteromorpha* а також споріднених до нього обмежується здебільш прямим споживанням у харчовій галузі (переважно у країнах Азії), використовується як корм для аквакультур та як низько маржинальні продукти. Китай та Японія є країнами з найбільшими обсягами заготівлі зелених водоростей, хоча їх промислова переробка залишається на рівні пілотних /лабораторних досліджень[42,43].

Зелені водорості розглядаються також як перспектива для виробництва біопалива зокрема біодизелю, біоетанолу та біогазу [44]. Так, у літературі [45] описаний дослідний проєкт Rochester Institute of Technology (США) у межах якого водорості (*Scenedesmus*) вирощували у стічних водах з метою видалення забруднювачів, а отриману біомасу використовували для виробництва біодизелю. Однак сучасне використання зелених водоростей обмежується переважно лабораторними та пілотними дослідженнями через низьку економічну ефективність та складнощі масштабування.

У цьому контексті морські трави, зокрема представники родини *Zosteraceae*, які поєднують властивості наземних рослин і морських макролітів, практично не інтегровані у класичні водоростеві схеми переробки. Найбільш вивченим видом морських трав є *Posidonia oceanica*, що утворює масові плантації на узбережжях Середземномор'я створюючи негативний вплив на туристичний сектор [46,47]. Інші види, серед яких *Zostera Marina*, *Cymodocea*, *Thalassia*, *Amphibolis*, залишаються малодослідженими з точки зору їх ресурсного потенціалу (таблиця 1.3).

Обсяги доступної біомаси, що накопичується на узбережжях світу становлять від 1,5 до 4,0 млн тонн на рік [46-48] при цьому промисловій переробці піддається

лише 0,1% від доступного ресурсу. Для порівняння бурі та червоні водорості використовуються на 60-80% від доступної біомаси.

Таблиця 1.3

Порівняння ресурсів використання морських водоростей

Регіон (країни)	Види морських трав	Обсяги накопичення тис. тонн/рік	Способи утилізації	Досвід переробки/досліджень
Середземномор'я (Франція, Іспанія, Італія, Туніс, Греція)	<i>Posidonia oceanica</i>	1000-3000	Вивезення на звалища (60%), компостування (30%), використання як мульча (10%)	Виділення целюлози (університети Туніса, Іспанії) [49] Композиційні матеріали [50] Сорбенти [50]
Атлантичне узбережжя Європи (Данія, Німеччина, Нідерланди, Швеція)	<i>Zostera marina</i> , <i>Z. noltii</i>	50-150	Частково компостування, переважно залишається на місці	Жирнокислотний склад [1, 2], пектинові речовини (низькі виходи 3-6%) [50]
Чорноморське узбережжя (Україна, Румунія, Болгарія, Туреччина)	<i>Zostera marina</i> , <i>Z. noltii</i> , <i>Ruppia</i> spp.	20-80	Переважно залишається на місці або видаляється комунальними службами	Практично відсутній (поодинокі роботи радянського періоду про хімічний склад)
Балтійське море (Швеція, Фінляндія, Польща, країни Балтії)	<i>Zostera marina</i>	30-100	Пілотні проєкти для біогазу (Швеція)	Біогазові установки (180-250 л/кг) [44], екстракція компонентів відсутня
Північна Америка (східне узбережжя США, Канада)	<i>Zostera marina</i> , <i>Thalassia testudinum</i>	100-200	Залишається на місці (природна сукцесія), частково використання у садівництві	Наукові дослідження біохімічного складу [40,41], промислова переробка відсутня
Австралія	<i>Posidonia</i> spp., <i>Amphibolis</i> , <i>Zostera</i> spp.	50-150	Залишається на місці, частково ерозія узбережжя	Екологічні дослідження, переробка відсутня

До причин які призводять до такого ірраціонального використання сировинної бази слід віднести технологічні, логістичні, економічні та науково-дослідні бар'єри. Група науковців [49] продемонстрували у своєму дослідженні

принципову можливість виділення целюлози з *Posidonia oceanica*, однак питання масштабування технологій залишилось невирішеним у зв'язку з тим що отримані волокна поступаються деревній целюлозі за механічними властивостями на 20-30%.

Аналогічна ситуація спостерігається для *Zostera marina* де дослідження обмежуються вивченням хімічного складу окремих фракцій, без подальшого розвитку технологічних схем переробки.

Поглиблює проблему розробки та впровадження технологій для морських трав висока варіативність біохімічного складу залежно від виду, місця культивування та сезонних умов. За даними авторів [40,51] вміст пектинових речовин у *Zostera marina* коливається від 3% до 8% сухої маси, целюлози – від 20% до 35%, ліпідів – від 2% до 5%, що ускладнює створення стандартизованих протоколів переробки. Для порівняння, вміст альгінату у *Laminaria hyperborea* стабільно становить 25-35%, що в свою чергу дозволяє забезпечувати об'єми та якість товарної продукції. Додатковий гальмуючий фактор – низький вихід окремих цільових фракцій порівняно з альтернативними джерелами. Кількість пектинових речовин, що можна отримати з морських трав у 3-5 разів менше, ніж із традиційних промислових джерел, таких як цитрусова шкірка (20-30%) або яблучні вичавки (10-15%) [41]. При такому виході економічна доцільність екстракції одного компонента є нераціональною та потребує комплексного підходу з утилізацією всіх фракцій біомаси. На відміну від культивованих водоростей, що вирощуються та збираються на спеціальних морських фермах з відомою продуктивністю, відмерла біомаса морських трав накопичується стихійно на протяжних ділянках узбережжя. Це формує додатковий бар'єр для промислового використання – логістично-організаційні виклики збору, транспортування та зберігання розосередженого ресурсу. Дослідження накопичення виду *Posidonia* у межах регіону Сардинії [40] показують, що продуктивність варіюється від 5 до 50 кг/м берегової лінії, що ускладнює планування заготівельних робіт. Додаткове навантаження створює сезонність накопичень – максимальні викиди *Posidonia oceanica* на узбережжя

Середземномор'я фіксуються у жовтні-грудні після осінніх штормів [40], тоді як для *Zostera marina* - восени та влітку після відмирання надземної частини [48].

Такі коливання у кількості сировини потребують вибору – або переробні потужності навантажуються у пік накопичення викидів, але знаходяться у періоді простою протягом 6-8 місяців на рік або варто розглядати довгострокове зберігання сировини з урахуванням можливих супутніх ризиків. Необхідність спеціалізованої інфраструктури – пунктів первинної переробки (промивання, сушіння), пакування та ланцюгів постачання до потенційних переробних підприємств – визначає початкові критично високі капіталовкладення.

Невизначеність ринкової вартості потенційних продуктів - ще один виклик для переробки морських трав. Економічне питання прямо пов'язано з технологічними та логістичними проблемами. Оскільки промислова переробка морських трав практично відсутня відсутні й визначені ринкові ціни на полісахариди, ліпіди чи целюлозні волокна з такої сировини. Економічні моделі можуть базуватись на припущеннях та екстраполяціях з технологій переробки іншої сировини, що створює високий рівень інвестиційних ризиків. Отримані пектини мають конкурувати з установленими на ринку пектинами з яблук чи цитрусових вичавків, волокнистий залишок порівнюватиметься з целюлозою з деревини чи однолітніх рослин де вартість за тону варіюється від 400-600 USD/тонну, тоді як виробничі витрати на переробку морських трав залишаються невідомими через брак промислового досвіду. Низька маржинальність традиційного застосування відмерлої біомаси (компостування *Posidonia* [52]) є додатковою економічною перешкодою – оскільки вартість продукту (20-50 EUR/тонна) не створює стимулів для розвитку складніших технологій глибокої переробки.

Окрім описаних вище перешкод важливими також є правові та екологічні обмеження, що діють у деяких державах Європи та Північної Америки. Морські трави *Zostera marina* мають статус захищених біотопів згідно з Директивою ЄС про середовища існування (Habitats Directive 92/43/EEC) або національним природоохоронним законодавством [48]. Це означає, що збір живої біомаси

категорично заборонений, а в деяких випадках обмеження поширюються й на вилучення відмерлої біомаси з пляжів. Для цих регіонів впровадження технологічних рішень необхідно буде врегульовувати отриманням спеціальних дозволів.

Аналіз публікацій пов'язаних із морськими травами показує, що за останні 20 років налічується менше 200 статей присвячених технологічним аспектами переробки морських трав для порівняння для бурих водоростей цей показник перевищує 5000 публікацій [53]. Наявні дослідження морських трав зосереджені здебільшого на екологічних аспектах – динаміці популяцій, впливі антропогенних факторів та ролі трав у прибережних екосистемах.

Поодинокі науково-дослідні роботи демонструють технологічний потенціал окремих фракцій. У роботах [49] показано можливість отримання целюлози методами лужної делігніфікації з морських трав *Posidonia oceanica* з виходом 42-48% , а також отримання карбоксиметилцелюлози, придатної для паперового виробництва. Волокна цього виду демонструють сорбційні властивості [54] на рівні 125-180 мг/г для важких металів (метиленовий синій), що є конкурентоспроможним показником. Ліпідний комплекс *Zostera marina* описаний у роботі [51,54] характеризується високим вмістом поліненасичених жирних кислот (18:2, 18:3, 20:4 сумарно 30-45%).

На жаль, жодне з цих досліджень наразі не переросло у комерційне виробництво через відсутність комплексного підходу який би дозволив послідовно або паралельно вилучати цінні фракції та утилізувати залишок, перетворюючи екологічну проблему на економічну можливість через створення продуктів з доданою вартістю. Відсутність зв'язка екологічної доступності з технологічною нереалізованістю визначає актуальність і наукову новизну розробки інтегрованої конверсії біомаси морських трав родини *Zosteraceae*.

Таким чином, морські трави родини *Zosteraceae* є екологічно значущим та відновлюваним біологічним ресурсом, поширеним у прибережних зонах Чорноморського басейну. Їх висока чутливість до умов середовища зумовлює варіабельність складу та структури біомаси, що необхідно враховувати при оцінці

сировинного потенціалу. Зазначені екологічні та біологічні особливості створюють передумови для детального аналізу компонентного складу біомаси морських трав та обґрунтування доцільності її комплексної переробки.

1.2 Основні компоненти біомаси

Біомаса морських трав родини *Zosteraceae* являє собою багатокомпонентну складну систему яка включає різні класи органічних сполук та мінеральні речовини. Враховуючи адаптацію морських трав до специфічних умов середовища їх хімічний склад суттєво відрізняється від наземних рослин.

Так, наприклад, вміст лігніну у наземних рослинах коливається у межах 15-25% тоді як його вміст у морських травах < 5% від сухої маси [55-58]. Лігнін є важливим структурним компонентом рослинної стінки, що входить до складу целюлозного каркасу головна роль якого підтримка, міцність та захист рослини. Його вміст у незначній кількості у морських травах свідчить про відсутність необхідності у жорстких підтримуючих структурах у водному середовищі.

Порівняно із наземною флорою, морські трави родини *Zosteraceae* характеризуються значно вищим вмістом пектинових речовин (15-25% сухої маси) у порівнянні з наземними травами (5-15%). Окрім цього ключовою структурною відмінністю є вміст здебільшого низькомоетоксильованих фракцій пектину (зостерину) із залишками апіози, що не властиво наземним аналогам. Це забезпечує морським пектинам здатність до зв'язування двовалентних катіонів (зокрема Ca^{2+} та Mg^{2+}) та формуванню міцних міжмолекулярних комплексів. Саме це гарантує стабільність клітинних стінок у середовищі з високою іонною силою (солоністю) та зумовлює виняткові сорбційні властивості по відношенню до важких металів та радіонуклідів.

Ліпідна фракція, хоча і становить здебільшого меншу частку (зазвичай 2-8% від сухої маси), характеризується унікальним жирно-кислотним складом з високим вмістом поліненасичених жирних кислот зокрема ейкозапентаєнової та α -ліноленової кислот, що забезпечує підтримання мембран при низьких температурах морської води. Білкові речовини представлені переважно

структурними та ферментативними білками, їх вміст коливається в межах 5-15% [59,60]. Вміст мінеральних компонентів морських трав у 2-3 рази перевищує показники наземних рослин (15-30% золи проти 5-12%) [61,62], що відображує постійний контакт з морською водою та здатність до біоаккумуляції мікроелементів.

Як показано в таблиці 1.4, структурна організація клітинної стінки морських трав родини *Zosteraceae* має ієрархічний характер і включає епідермальний шар, первинну клітинну стінку та внутрішній каркас клітинної стінки. Зовнішнім покривним шаром морських трав виступає епідерміс, що безпосередньо контактує з морською водою та виконує захисну й бар'єрну функції.

Таблиця 1.4.

Локалізація та роль цільових компонентів у клітинних стінках і тканинах морських трав (*Zosteraceae*)

Рівні клітинної стінки		
Компонент	Локалізація	Біологічна роль
Епідерміс		
Захисні ліпіди	Поверхня листків і стебел	Бар'єр проти солей, механічного стирання, мікроорганізмів
Первинна клітинна стінка		
Пектинові речовини	Аморфна матриця між фібрилами	Гнучкість, іонообмін, гідратація; адаптація до морського середовища
Геміцелюлоза	Зв'язує целюлозні мікро фібрили	Просторова стабілізація стінки
Каркас клітинної стінки		
Целюлоза	Мікро фібрили клітинної стінки	Механічна міцність, форма тканин
Лігнін (у невеликих кількостях)	Провідні та механічні елементи	Підвищення жорсткості
Внутрішньоклітинні компоненти (протопласт)		
Арабіногалактанові білки (АГП)	Клітинні стінки та міжклітинний простір	Регуляція росту, адаптація до стресу
Мембранні ліпіди запасальні ліпіди	Плазматичні та органелярні мембрани	Транспорт, стресостійкість, енергетичний резерв

Продовження таблиці 1.4

Внутрішньоклітинні компоненти (протопласт)		
Мінеральні компоненти	Вакуолі, клітинні стінки	Осморегуляція, стабілізація пектинів
Білки, ферменти	Цитоплазма, клітинна стінка	Метаболізм, ремоделювання стінок

Для нього є характерним наявність тонких первинних клітинних стінок, а також відсутність розвиненої кутикули. Первинна клітина стінка, що сформована целюлозними мікрофібрилами та розчинними пектиновими речовинами є еластичною та метаболічно активною структурою. Вона забезпечує регуляцію проникності та міжклітинної взаємодії.

Внутрішній каркас представлений щільно запакованими целюлозними мікрофібрилами, нерозчинними геміцелюлозами, пектатами кальцію та магнію, а також мінеральними включеннями. Цей рівень в організації клітинної стінки визначає механічну міцність тканин морських трав і формує волокнистий залишок, який зберігається після послідовного вилучення цільових продуктів біомаси.

Протопласт є внутрішньоклітинним компонентом біомаси та складається з плазматичної мембрани, цитоплазми, вакуоль із клітинним соком, а також органел та інших структур. Саме тут локалізується основна частина ліпідів, білків, низькомолекулярних метаболітів та мінеральних компонентів. Така багаторівнева організація клітинної стінки та внутрішніх структур зумовлює різну локалізацію, функціональну роль основних компонентів біомаси, а також їх хімічну природу.

З огляду на широкий спектр потенційних галузей застосування компонентів трав родини *Zosteraceae*, а саме *Zostera Marina* (рис.1.5), доцільно детально розглянути характеристики складових біомаси цих морських трав.



Рис. 1.5 Сфери застосування та приклади продуктів отриманих з морських трав *Zosteraceae*

1.2.1. Ліпіди

Ліпіди у складі морських трав є структурними компонентами клітинних мембран, запасними енергетичними речовинами та захисними сполуками, що забезпечують адаптацію до змінних умов морського середовища. Ліпідна фракція представлена переважно фосфоліпідами, гліколіпідами, вільними жирними кислотами та нейтральними ліпідами такими як тригліцероли, стеарини, воскоподібні речовини [62]. Специфіка жирнокислотного складу морських трав полягає у високому вмісті поліненасичених жирних кислот (ПНЖК) особливо омега-3 ряду, що забезпечує плинність клітинних мембран при низьких температурах морської води. Основними представниками є α -ліноленова (18:3), ейкозапентаєнова (20:5) та докозагексаєнова (22:6) кислоти вміст яких коливається у межах 40-60% від суми всіх жирних кислот [63,64].

Жирнокислотний склад чутливий до умов середовища, зокрема до температури води, освітленості та солоності. Так, у літній період спостерігається підвищення вмісту насичених жирних кислот, тоді як взимку збільшується частка поліненасичених кислот. Така сезонна динаміка відображає адаптивні механізми функціонування клітинних мембран у різних температурних умовах.

Науковий інтерес до ліпідної фракції морських трав обумовлений їх потенційною біологічною активністю. ПНЖК омега-3 ряду мають протизапальну, кардіопротекторну та нейтропротекторну дії [65]. Стеринові сполуки, зокрема β -ситостерин та стигмастерин, мають гіпохолестеринемічну активність [66]. Фосфоліпіди знаходять застосування у харчовій та фармацевтичній промисловості як природні емульгатори.

З технологічної точки зору, ліпідна фракція розглядається як перша вилучена компонента при інтегрованій конверсії морських трав *Zostera marina*. Такий крок обумовлений схильністю ліпідів до окиснювальної деградації при довготривалому зберіганні сировини, тому їх вилучення на першому етапі може запобігти втратам якості. Знежирена біомаса після такого етапу в свою чергу характеризується кращою здатністю до набухання та гідролізу, що підвищує ефективність наступних стадій переробки.

1.2.2. Пектинові речовини

Вміст пектинових речовин у біомасі коливається у межах 10-25% від сухої маси залежно від виду, віку рослини і екологічних умов зростання [66,67]. Найбільша концентрація пектинів фіксується у молодих листках і кореневищах, що перебувають у стадії активного росту та формуванні первинних клітинних стінок.

Авторами [68,69] було встановлено що молекулярна маса пектинових полісахаридів становить 150–300 кДа, що є співставним із показниками комерційних яблучних і цитрусових пектинів. Водночас ступінь естерифікації варіюється у діапазоні 30-70%, що дозволяє відносити пектини виділені з морської трави зостера як до низько-, так і до вискоестерифікованих.

Структурною відмінністю пектину *Zostera marina* від яблучних та цитрусових аналогів є наявність апіофуранозних залишків у бічних ланцюгах та підвищений вміст ацетильних груп [70]. Завдяки низькому ступеню метилестерифікації (LM -тип, DE < 50%) зостерин здатен утворювати стабільні гелеві структури через іонний механізм Ca^{2+} зшивання без додавання сахарози, що

відрізняє його від НМ-пектинів наземних рослин, для яких гелеутворення потребує низького рН та високого вмісту цукру.

Ця властивість морського пектину створює можливість його застосування у низькокалорійних харчових продуктах як структуроутворювача, стабілізатора емульсій та згущувача особливо у продуктах із підвищеним вмістом солей. Біомедичне застосування пектинів з морських трав в першу чергу представлено біосумісними гідрогелевими матрицями для тканинної інженерії та систем контрольованого вивільнення лікарських речовин [71-73]. Крім того, пектинові полісахариди морських трав *Zostera marina* можуть розглядатись як природні модифікатори волокон, що підвищують гідрофільність, міцність та формостійкість паперу.

1.2.3. Волокнистий залишок

Після вилучення ліпідів та пектинових речовин залишається волокнистий матеріал, що є цінним ресурсом придатним для переробки у целюлозно-паперові матеріали (ЦПМ). Структурну основу клітинних стінок морських трав складають мікрофібрили, що вбудовані у матрикс з геміцелюлоз та залишкових полісахаридів. Вміст волокнистого залишку може сягати 35-50% від сухої біомаси, що привертає інтерес до його подальшої переробки.

Згідно з морфологічними дослідженнями волокна морських трав мають відносно малу довжину (0,5-2,0 мм) порівняно з деревними волокнами, але є достатньою для утворення міцної паперової сітки. Діаметр волокон коливається в межах 10-30 мкм тоді як товщина клітинних стінок становить 2-5 мкм [74].

Потенціал використання волокнистого залишку морських трав *Zostera marina* у ЦПМ підтверджується низкою досліджень [74,75]. Перспективним є також використання цього волокна для виробництва спеціальних видів паперу – фільтрувального, санітарно-гігієнічного, пакувального. Крім того, присутність залишкових пектинових речовин може позитивно впливати на показники міцності паперу, виконуючи роль природного зв'язуючого агента.

1.3 Технології комплексної переробки біомаси морських рослин

Компоненти біомаси морських трав функціонально та структурно взаємопов'язані у єдину систему. Ліпіди асоційовані мембранними білками та полісахаридами клітинних стінок, пектини утворюють ковалентні зв'язки з целюлозними мікрофібрилами через геміцелюлози, а мінеральні складові іонно зв'язані з карбоксильними групами пектинових молекул. Селективне вилучення однієї фракції безпосередньо впливає на властивості інших компонентів - видалення ліпідів підвищує доступність полісахаридів для гідролізу та екстракції, а депектинізація полегшує дезінтеграцію волокон. Ступінь попередньої обробки сировини визначає вихід та якісні характеристики кінцевих продуктів на кожній стадії переробки.

Традиційні технології переробки рослинної сировини орієнтовані на вилучення одного продукту, що в результаті призводить до втрат інших цінних компонентів. Інтегрована схема конверсії дозволяє повністю утилізувати органічну масу сировини з отриманням продуктів різного функціонального призначення. З економічної точки зору доцільність комплексної переробки обумовлена диверсифікацією продуктового портфелю та можливістю реалізації продуктів на різних ринках. Виділена ліпідна фракція може мати застосування у фармацевтичній промисловості, пектини – у харчовій промисловості та виробництві функціональних добавок, целюлозне волокно – у целюлозно-паперовій галузі. Така стратегія знижує технологічні та економічні ризики виробництва, підвищує його стійкість до коливань ринкової кон'юнктури.

З екологічної точки зору, комплексна переробка відповідає принципам «зеленої хімії» та циркуляційної економіки оскільки скорочує утворення відходів та знижує навантаження на довкілля. Використання морських трав як відновлюваної сировини сприяє збереженню лісових ресурсів та зменшенню викидів парникових газів.

Системний підхід до переробки багатокомпонентної сировини з метою отримання максимальної кількості цільових продуктів при мінімізації відходів

отримав назву біорефайнінг (*англ. biorefining*) інакшими словами інтегрована конверсія біомаси. В основі такого напрямку лежить концепція запозичена з нафтопереробної промисловості – отримати з одної сировини (нафти) широкий асортимент товарних продуктів [76].

1.3.1. Особливості інтегрованої конверсії біомаси морських рослин

На відміну від монотехнологій, що орієнтовані здебільшого на вилучення однієї фракції речовин, застосування інтегрованого підходу до переробки сировини забезпечує селективне виділення високо- та низькомолекулярних компонентів із збереженням їх структурних і функціональних властивостей. Ключовими принципами, які має включати інтегрована конверсія, є ресурсоефективність та екологічна доцільність, що відповідає вимогам «зеленої хімії» та концепції циркуляційної економіки у межах яких відновлювальна біомаса розглядається як альтернатива викопним і лісовим ресурсам (рис.1.6).



Рис. 1.6 Принципи інтегрованої конверсії біомаси

У науковому просторі концепція інтегрованої конверсії морських гідробіонтів описана для бурих, червоних та зелених водоростей. Вона включає в себе послідовне вилучення альгінатів, агарів, карагінанів, ліпідів та білків [78,79]. Для бурих водоростей *Laminaria* та *Ascophyllum* було зафіксовано підвищення економічної ефективності екстракції альгінатів при застосуванні інтегрованої схеми переробки, у порівнянні з моноекстракцією. Економічний зиск отримано за рахунок залучення побічних фракцій у виробництва кормів, добрив та біопродуктів

Під комплексною переробкою морської біомаси розуміється послідовне поєднання ряду технологічних операцій – підготовка сировини, селективне вилучення цільових компонентів та їх подальше очищення. У такій схемі кожна стадія має критичний вплив на вихід, чистоту та якість кінцевих продуктів. На рис.1.7 представлений шлях сировини з урахуванням основних етапів переробки та виділення цільових компонентів.

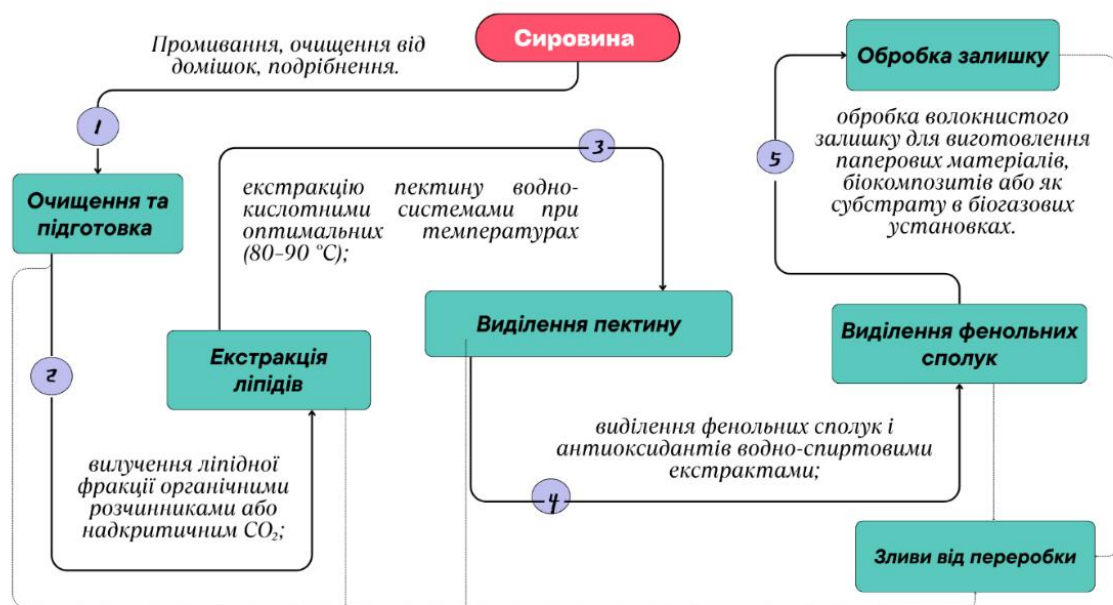


Рис. 1.7 Основні етапи схеми інтегрованої конверсії біомаси морських трав

1.3.2. Підготовка біомаси

Після збору сировини першою операцією є промивання від механічних домішок (пісок, мул, мушлі, сміття) та солей, адсорбованих на поверхні рослини. Відокремлення механічних домішок здійснюють за допомогою струшування морських трав на поверхні металічної решітки. При цьому дрібні забруднення під дією сил тяжіння просипаються через отвори. Наступний етап – промивання проточною водою з періодичним перемішуванням протягом 15-30 хвилин. Ефективність оцінюють за електропровідністю промивних вод.

Далі біомасу сушать, природнім шляхом або із застосуванням конвективного, інфрачервоного (ІЧ), вакуумного чи ліофільного методів.

При природному сушінні вологу біомасу розкладають тонким шаром на

відкритому повітрі та залишають до повного висихання. Недоліками є ризик мікробного зараження, неоднорідність просушування, залежність від погодних умов та вологості повітря. Обробка біомаси гарячим повітрям (40–80°C) у сушильних шафах - конвективне сушіння - забезпечує стандартизовані умови та скорочує час до 4-10 год. ІЧ сушіння забезпечує швидке та рівномірне прогрівання біомаси за рахунок безпосереднього поглинання ІЧ випромінювання водою, скорочуючи час процесу до 2–6 год. Порівняно з конвективним методом забезпечує рівномірний розподіл теплового потоку по об'єму матеріалу, однак потребує контролю температурного режиму для запобігання локальному перегріву та деградації термолабільних компонентів. Вакуумне видалення вологи за зниженого тиску (10–100 мбар) при температурі 30–50°C забезпечує максимальне збереження нативної структури біополімерів. Недоліком цього процесу є досить висока енергоємність та потреба у спеціалізованому обладнанні. Ліофільна сублімація також відбувається у вакуумі, при цьому волога видаляється із замороженої сировини, що забезпечує збереження структури. Основною перевагою цього методу є можливість тривалого зберігання сировини замороженому стані без консервації. Вибір методу сушіння залежить від масштабу переробки, доступності енергоресурсів, сировини та вимог до якості кінцевих продуктів.

Результати досліджень [80-82] підтверджують, що вибір способу сушіння впливає на структуру клітинних стінок та доступність вилучення полісахаридів. Конвективне сушіння здатне спричинити ущільнення матриці, що знижує ефективність екстракції, а швидке заморожування з наступною ліофілізацією краще зберігає пористу структуру тканин.

Висушену біомасу подрібнюють за допомогою млинів (молоткових, ножових, кульових) до частинок розміром 0,5-5 мм. Цей етап дозволяє збільшити площу контакту сировини з екстрагентом, скоротити час екстракції та підвищити вихід речовин.

Ступінь подрібнення також має критичний вплив – занадто великі частинки (> 5 мм) мають низьку питому поверхню, що обмежує дифузію екстрагенту, тоді

як занадто дрібні призводять до співекстракції небажаних домішок (барвників, танінів тощо) [83].

1.3.3. Вибір екстрагента

Ключовою стадією на якій відбувається вилучення цільових компонентів є екстракція. В залежності від хімічної природи сполук, що вилучаються відбувається вибір екстрагенту та режимів обробки сировини.

Для вилучення гідрофільних полісахаридів – пектинових речовин, водорозчинних фракцій застосовують водну екстракцію. Процес здійснюють в температурному режимі 60–90°C, гідромодулі 1:10–1:30, тривалості 1-4 години. Підвищення температури прискорює процес дифундування та гідролізу глікозидних зав'язків, але одночасно може спричинити деполімеризацію полісахаридів та втрату їх структуроутворювальних властивостей. Для екстракції пектинових речовин поширеним є застосування кислого середовища (рН 2–3, додавання HCl / лимонної кислоти).

Для виділення ліпідного комплексу (жирних кислот, фосфоліпідів, стеринів) застосовують екстракцію органічними розчинниками порівняння ефективності яких наведено у таблиці 1.5. Серед найпоширеніших екстрагентів слід виділити:

- *Н-гексан* – неполярний розчинник, температура екстракції 40–60°C, гідромодуль 1:5–1:10. Застосовують для ефективної екстракції нейтральних ліпідів та каротиноїдів;
- *Суміш хлороформ-метанол* – (2:1 за Фолчем) застосовується при кімнатній температурі, екстрагує нейтральні та полярні(фосфоліпіди) ліпіди;
- *Етанол (96%)* – полярний розчинник, температура процесу 50–70°C, забезпечує дещо нижчий вихід ліпідів порівняно з хлороформом, але при цьому є менш токсичним;
- *Суперкритичний CO₂ (SC)* – тиск 150–350 атм, температура 35–50°C; найекологічніший екстрагент, що забезпечує високу селективність та відсутність залишків розчинника.

Вибір екстрагенту залежить від природи вихідної сировини її хімічного складом, а також визначається цільовим призначенням ліпідної фракції. Згідно досліджень [55,84] найвищий вихід усіх класів ліпідів (95-98%) забезпечує хлороформ-метанольна суміш. Застосування SC-CO₂ забезпечує найвищу якість ліпідів та відсутність залишкового розчинника [10, 12], але вимагає значних початкових капітальних інвестицій.

Для селективного вилучення полісахаридів частіше застосовують лужну або кислотну обробку. Лужна екстракція розчином натрій гідроксиду концентрацією 0,5–4% мас за температури 60–80°C дозволяє вилучити геміцелюлози та пектинові речовини, що утримуються целюлозними мікрофібрилами [85]. Застосування кислотної обробки (розчин хлоридної кислоти 0,1–0,5М за температури 80–100°C) призводить до гідролізу глікозидних зв'язків та часткової деградації полісахаридів до олігосахаридів.

Таблиця 1.5

Порівняння ефективності екстрагентів для вилучення ліпідів із різних видів морських трав

Морські рослини	Вміст ліпідів, % с.м.	Основні жирні кислоти	Метод екстракції	Вихід (% від Фолча)
<i>Zostera marina</i> [55, 84]	2,5-4,8	18:2 (15-22%), 18:3 (12-18%), 20:4 (3-6%)	Хлороформ:метанол, 20°C, 24 год	100
	1,8-3,2		Етанол 96%, 60°C, 2 год	70 85
<i>Posidonia oceanica</i> [84,49,86,87]	2,1-2,8	18:2 (18-25%), 18:3 (8-14%), 20:4 (2-5%)	Етанол, Соклет, 78°C, 6 год	75-90
	1,5-2,0		Гексан, 25°C, 48 год	60-70
<i>Cymodocea nodosa</i> [88]	2,0-3,5	16:0 (30-35%), 18:2 (15-20%)	Метанол 80%, 50°C, 3 год	
<i>Thalassia testudinum</i> [89]	3,0-6,5	16:0 (35-45%), 18:1 (15-20%)	Етанол, 50°C	-

1.3.4. Режими екстракції

З метою підвищення ефективності екстракції застосовують методи, що

дозволяють скоротити час обробки та знизити температуру процесів, зокрема ультразвукову та мікрохвильову обробку, а також ферментативний гідроліз.

Режими екстракції істотно впливають на склад отриманої фракції. Так, застосування низьких температур ($< 40-45^{\circ}\text{C}$) сприяє збереженню ненасичених жирних кислот (лінолевої, ліноленової, арахідонової), а тривала обробка (> 3 годин) при підвищених температурах відбувається їх окиснення з утворенням гідропероксидів [90,91].

Ультразвукова екстракція (УЗЕ) базується на руйнуванні клітинної стінки рослини ультразвуковими хвилями, що створюють кавітаційні бульбашки, які «вибухаючи» розривають зовнішній шар рослини забезпечуючи доступ реагентів. УЗЕ скорочує час екстракції у 2,5-5 разів та підвищує вихід на 15-30% порівняно з традиційними методами.

Мікрохвильова екстракція (МХЕ) використовує випромінювання мікрохвиль чистотою 2,45 ГГц для швидкого нагрівання води у клітинах біомаси. За рахунок створення надлишкового тиску клітинна стінка розривається та має кращу проникність. МХЕ дозволяє скоротити екстракцію до максимально коротких термінів – 5-15 хв замість 1-4 годин.

Ферментативний гідроліз характеризується відсутністю утворення токсичних побічних продуктів та вищою екологічністю у порівнянні з традиційними способами гідролізу. Дія на біомасу спеціальних ферментів дозволяє розщепити складні полісахариди до простих цукрів за м'яких температурних умов.

1.3.5. Виділення пектину

Виділення пектину передбачає попередній кислотний гідроліз з подальшою екстракцією розчином оксалату амонію або етилендіамінтетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Метод екстракції оксалатом амонію $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ є традиційним для вилучення пектинів, що зв'язані з катіонами Ca^{2+} [92,93]. Пектин виділений з морських трав осаджують органічними розчинниками з полярними

функціональними групами (етанол, ізопропанол) у співвідношеннях 2:1 - 4:1. Принцип методу базується на витисненні етанолом молекул води з гідратної оболонки пектину, що знижує його розчинність і дозволяє відділяти осад у вигляді желеподібної фракції. Даний метод є технологічно простим та придатним як для лабораторного, так і для промислового застосування завдяки можливості рекуперації розчинника.

Осаджену фракцію відокремлюють від розчину фільтруванням через тканинні чи паперові фільтри або центрифугуванням при 3000-8000 об/хв протягом 10-20 хв. Вибір методу розділення залежить від в'язкості утвореного розчину. Попереднє промивання осаду 70-96% розчином етанолу також дозволяє видалити пігменти та домішки, що підвищує чистоту продукту.

Для концентрування рідких пектинових екстрактів перед осадженням застосовують вакуумне випарювання при температурі не вище 50-60⁰С, що дозволяє запобігти термічній деградації полімерного ланцюга. Альтернативним рішенням є ультрафільтраційне концентрування із застосуванням спеціальних мембран, що забезпечує одночасне концентрування та очищення пектину від домішок [94,95].

Отриманий пектин висушують з утворенням стабільних порошкоподібних фракцій. Ліофільне сушіння дозволяє зберегти нативну структуру полімерного ланцюга тоді як розпилювальне сушіння є більш економічно доцільним для промислового масштабу та забезпечує отримання однорідного порошку з розміром частинок 2-мкм, але вимагає ретельного контролю температурного режиму для запобігання деструкції пектину.

Якість пектинів оцінюють за вмістом галактуронової кислоти (не менше 65% для харчового пектину відповідно до стандартів IPRA), ступенем естерифікації (DE), а також за молекулярною масою та в'язкістю 1%-го розчину. Пектини морських трав родини *Zosteraceae* відносять до низькометоксильного типу (LM, DE < 50%), що відрізняє їх від комерційних цитрусових пектинів (НМ, DE > 50%). LM-пектини утворюють гелі за участі двовалентних катіонів (Ca^{2+} , Mg

²⁺) за механізмом «яєчної коробки» [96,97].

Структурну характеристику пектинів здійснюють методами FTIR – спектроскопії, ГХ-МС та гель-фільтраційної хроматографії.

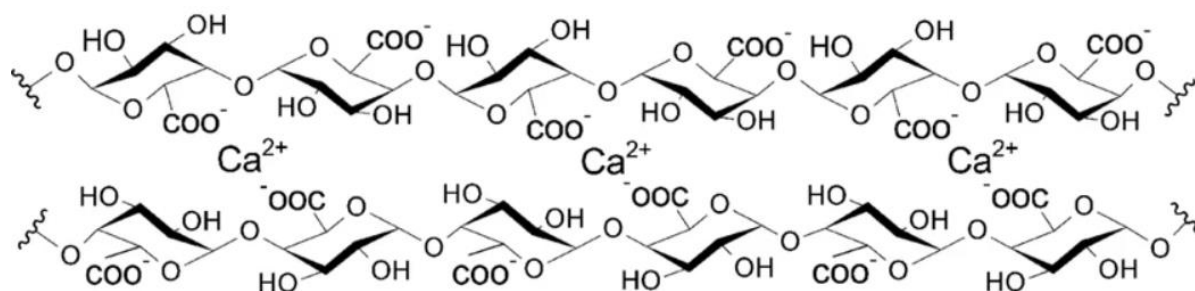


Рис. 1.8 Схема моделі «яєчної коробки» [98]

1.3.6. Переробка волокнистого залишку

«Відходом» одержання ліпідної фракції та пектинів є волокнистий залишок, що утворюється після всіх стадій вилучення екстрактивних компонентів. Його подальша обробка включає хімічну модифікацію з метою використання у целюлозно-паперовій промисловості (ЦПП), як сорбенту чи у виробництві композитних матеріалів [99].

Основним завданням хімічної обробки волокнистого залишку є видалення лігніну, геміцелюлоз та залишків пектину. Найпоширенішими підходами є лужна обробка та пероксидне відбілювання, які застосовуються як окремо так і в поєднанні. Лужна обробка розчином натрій гідроксиду є ефективним методом делігніфікації та, на відміну від деревної сировини, де потрібні концентрації NaOH 18–25% мас. для мерсеризації, для морських трав застосовують значно нижчі концентрації (1-5% мас. NaOH) при підвищеній температурі (60–90°C), що є достатнім для гідролізу етерних зв'язків між целюлозою та лігніном. Обробка морської трави *Enhalus acoroides* NaOH 4% мас. призводить до зменшення діаметру волокна з 66,67 мкм до 8,30 мкм, що свідчить про ефективне розщеплення волоконних пучків на окремі мікрофібрили [100].

Відбілювання пероксидом водню (H₂O₂) у лужному середовищі (pH 10-11) є екологічною альтернативою хлорвмісним відбілювачам та забезпечує окиснення

лігніну без суттєвої деградації целюлозного ланцюга. Дослідження показали [101,102], що відбілювання пероксидом водню у газовій фазі може досягати ступеня білизни 85-90 при цьому зберігаючи механічну міцність волокна. Для морських трав поєднання лужної та пероксидної обробки є двостадійною схемою, яка забезпечує ступінь білизни > 90 та кристалічність целюлози до 59%.

Ступінь полімеризації (СП) целюлози є ключовим параметром, що визначає придатність волокна для утворення паперу. Для деревної целюлози СП становить 800-1500, тоді як для недеревних рослин зазвичай 400-800. Послідовна хімічна обробка морських трав призводить до зниження СП внаслідок окиснювальної та гідролітичної деградації, але при цьому значення СП 380-500 вважається характерним для целюлози нетрадиційних рослин [103,104]. Автори [105] дослідили структуру та властивості волокон *Zostera marina* та встановили, що вони мають унікальну волокнисту мікроструктуру з добре розвиненою системою мікрофібрил. Ці волокна за морфологічними показниками наближаються до лляних волокон, а їх природна стійкість до мікробного розкладання робить їх перспективною сировиною для виробництва спеціальних видів паперу та нетканих матеріалів.

Окрім традиційного паперового виробництва, волокнистий залишок морських трав розглядається як сировина для отримання нанокристалічної целюлози (NCC) та целюлозних нановолокон (CNF) – матеріалів з унікальними механічними та бар'єрними властивостями. Отримання NCC з морських трав може здійснюватись методом кислотного гідролізу TEMPO-окиснення попередньо очищеної целюлози. Застосування нановолокон целюлози як армуючого наповнювача полімерних композитів, мембран для водоочищення та плівок для харчового пакування є перспективним напрямом, що поєднує утилізацію берегових відходів з виробництвом матеріалів з доданою вартістю.

Таким чином, волокнистий залишок комплексної переробки біомаси морських трав є поліфункціональною сировиною, що може бути використана для виробництва паперових напівфабрикатів, NCC та композитних матеріалів. Вибір

напрямую переробки залежить від ступеня полімеризації целюлози, вмісту залишкового лігніну та економічних міркувань конкретного виробництва.

1.4. Обґрунтування мети роботи і завдань дослідження

Аналіз промислового стану використання наявної морської сировини виявив критичний дисбаланс між впровадження переробки водоростей (бурі, червоні та зелені) та морських трав. Для макроводоростей сформовані промислові виробництва з сумарною продуктивністю 120 тис. тонн полісахаридів на рік (альгінати, агар, карагінан), високим ступенем утилізації біомаси (60-80%) та стандартизованими технологіями. В той же час морські водорості залишаються осторонь від промислового виробництва через відсутність системного підходу до фракціонування біомаси та економічну недоцільність моноекстракції окремих компонентів через низькі виходи порівняно з макроводоростями.

При цьому морські трави родини *Zosteraceae* представляють особливий інтерес як об'єкт досліджень. Біомаса *Zostera marina* за оцінками досліджень містить пектинові полісахариди (3-8% від сухої маси), ліпідний комплекс (2-5%) з високим вмістом поліненасичених жирних кислот ω -3 та ω -6 (сумарно 30-45%) [62, 93] та волокнистий залишок, що може застосовуватись у ЦПП. Об'єми накопичення відмерлої біомаси на узбережжях Чорноморського регіону становлять 20-80 тис. тонн на рік, що створює проблеми промислової утилізації через екологічний та санітарний вплив на рекреаційні зони.

Проведений аналіз показав доцільність застосування послідовного фракціонування для морських трав *Zosteraceae*, однак конкретні параметри такої схеми переробки не визначені. Відсутність їх зумовлена відсутністю комплексних досліджень щодо переробки морської сировини з метою отримання широкого спектру продукції. Саме це визначає актуальність даного дослідження та формує мету і наступні завдання.

Мета дисертаційної роботи полягає у науковому обґрунтуванні та розробці

інтегрованої схеми конверсії біомаси родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну, включно з оцінкою хімічного складу сировини, характеристик ліпідної, пектинової та волокнистої фракцій, а також визначенням основних напрямів їх практичного використання.

Для досягнення мети необхідно провести комплексну характеристику біомаси *Zostera marina* та встановити закономірності впливу географічного походження і сезону збору на її хімічний склад і технологічні властивості, розробити та оптимізувати режими послідовного вилучення цільових фракцій з обґрунтуванням порядку технологічних стадій, дослідити склад і показники якості отриманих продуктів інструментальними методами, а також оцінити можливості практичного використання волокнистого залишку та пектинових розчинів у виробництві паперових напівфабрикатів і провести техніко-економічний аналіз запропонованої схеми.

Висновки до розділу 1

У розділі 1 було проведено аналіз сучасного стану наукових досліджень та промислових технологій у галузі переробки морських рослин з акцентом на морські трави родини *Zosteraceae* як потенційну багатокomпонентну сировину для комплексної технології переробки. Зокрема, було розглянуто наступні аспекти:

- Систематизовано екологічні та біохімічні особливості морських трав родини *Zosteraceae*. Встановлено, що ареали поширення підводних луків зосереджені у прибережних зонах помірних широт, включаючи Чорноморський басейн. На відміну від макроводоростей, біохімічна специфіка *Zosteraceae* полягає у наявності целюлозно-пектинового комплексу, характерного для покритонасінних рослин.
- Описано компонентний склад біомаси морських трав та виявлено три основні групи цільових компонентів – пектинові полісахариди, ліпідний комплекс та волокнистий залишок.
- Проведений порівняльний аналіз світового досвіду переробки морських рослин демонструє дисбаланс між технологічними можливостями для різних груп морської сировини. Так, встановлено що бурі водорості забезпечують щорічне виробництво альгінатів обсягами 38-45 тис. тонн альгінатів/рік, а червоні – 9-12 тис. тонн агару та 75-85 тис. тонн карагінану маючи при цьому високий ступінь утилізації біомаси 60-80%. Натомість, при обсягах 1,5-4,0 млн тонн глобального накопичення відмерлої біомаси морських трав щорічно, менше 0,1 % переробляється промислово – основна маса вивозиться на звалища або компостується.
- Обґрунтовано актуальність дослідження. На основі виявлених проблем визначено, що розробка технології комплексної переробки має оптимізувати процес послідовної переробки, досягти утилізації біомаси ($> 60\%$) з отриманням розширеного спектру продуктів переробки.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідної сировини

Біомаса морських трав родини *Zosteraceae*, була зібрана у двох географічно віддалених районах - Чорноморський басейн (Україна) та Егейське море (Туреччина) (рис. 2.1).

Зразки з Чорноморського басейну збирали вздовж берегової лінії м. Очаків Миколаївської області (46°37' пн.ш., 31°33' сх.д.) південної України. У цих широтах поширені підводні луки *Zostera marina* та *Z. noltii* на глибинах 1-5 метрів. Цей регіон характеризується піщано-мулистими донними відкладеннями та помірною солоністю води (15-18%).

З початком повномасштабного вторгнення росії в Україну від 24 лютого 2022 року збір сировини та її перевезення до лабораторій став неможливим через обмежений доступ до берегових ліній Чорного моря у Херсонській області та біля берегової лінії м. Очаків Миколаївської області південної України. Пошук альтернативної сировини став актуальним з точки зору продовження наукових досліджень та дослідження впливу місця збору сировини на цільові продукти, виділені з неї. Було зроблено вибір на користь Егейського узбережжя Туреччини.

Такий вибір був обґрунтований наявністю потужних популяцій морських трав (*Zostera marina*, *Z. noltii*) і можливістю проведення порівняльного аналізу хімічного складу та технологічних властивостей з сировиною з України.

Зразки збирали на узбережжі Лонг Біч (Long Beach), район Кушадаси (Kuşadası), провінція Айдин (Aydın), західна Туреччина (37°51' пн.ш., 27°16' сх.д.). Це регіон Егейського узбережжя, що характеризується вищою солоністю (37-39%) води порівняно з Чорним морем, дещо іншим кліматом та наявністю луків морських трав у бухтах.



Рис. 2.1 Місця збору біомаси морських трав родини *Zosteraceae*

Збір біомаси проводили у два основні періоди протягом 2021-2024 років:

- Літній період (червень-липень) – для морських трав він характеризується активним ростом надземної частини та відносно невеликим штормовими викидами. У цей період збирали переважно свіжовідмерлу біомасу.
- Осінній період (вересень-жовтень) – характеризується відмиранням морських трав надземної частини та природним етапом листопаду. У цей період інтенсивність штормових викидів значно зростає і біомаса стає доступною для збору у великих кількостях.

Двосезонний збір дозволяє оцінити вплив пори року на об'єм біомаси, варіабельність хімічного складу та вихід цільових продуктів.

Забір біомаси здійснювали вручну у вигляді штормових викидів з пляжів (рис. 2.2). Зібрану біомасу розділяли на два типи – суха та волога. До сухих відносили водорості, що пролежали на узбережжі кілька діб та природньо висохли, до вологої біомаси - свіжовикинуті морські трави. Вологу біомасу транспортували у вакуумних пакетах, суху – у звичайних поліетиленових пакетах.



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд штормових викидів на узбережжі

Приналежність зібраної біомаси до певного виду встановлювали на основі морфологічних ознак вегетативних органів згідно з визначеними особливостями окремих видів морських трав [106-108]. До основних ознак віднесли: форму та розміри листкових пластинок, структуру кореневища, колір та текстуру (свіжої та відмерлої біомаси) (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Коренева система *Zosteraceae* з додатковими коренями

Zostera marina має стрічкоподібні листки шириною 2-10 мм (частіше 4-6 мм) та довжиною 20-100 см, з паралельним жилкуванням (3-7 жилок) та округлою верхівкою. *Zostera noltii* має вужчі листки (1-2 мм ширини, 10-30 см довжини) з 1-3 жилками та тупою верхівкою. Морські трави роду *Zosteraceae* характеризуються горизонтальним кореневищем діаметром 1-3 мм з вузлами, від яких відходять

листки та придаткові корені. Така особливість будови дозволяє легко закріпитись на морському дні та розростатись утворюючи луки.

2.2 Характеристика реагентів та допоміжних матеріалів

У роботі використовували реагенти кваліфікації «чда» (чистий для аналізу) та «технічний» відповідно до призначення кожної стадії технологічної схеми. Перелік реагентів із зазначенням їх характеристик та функціонального призначення наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Реагенти та допоміжні матеріали

Реагент	Формула	Кваліфікація	Етап застосування
Н-гексан	C_6H_{14}	«чда»	Екстракція ліпідної фракції
Етанол	C_2H_5OH	технічний	Екстракція ліпідної фракції та осадження пектину
Хлоридна кислота	HCl	«чда»	Кислотний гідроліз (1% мас.) та осадження пектину (10% мас.)
Амоній оксалат	$(NH_4)_2C_2O_4$	«чда»	Екстракція пектину (1% мас.)
Натрій гідроксид	NaOH	«чда»	Лужна обробка волокнистого залишку, перша стадія делігніфікації (1% розчин)
Перекис водню	H_2O_2	«чда»	Пероксидне відбілювання волокнистого залишку, друга стадія делігніфікації (3% розчин)
Дистильована вода	H_2O	-	Приготування розчинів реагентів, промивання біомаси та продуктів на всіх стадіях переробки

Н-гексан (C_6H_{14} , $M = 86,18$ г/моль, густина $0,659$ г/см³, т. кип. $68-69^\circ C$, «чда») використовували як неполярний органічний розчинник для екстракції ліпідної фракції з біомаси *Zostera marina* в апараті Сокслета. Вибір н-гексану обумовлений його високою селективністю щодо неполярних ліпідів, низькою

температурою кипіння (що забезпечує ефективну регенерацію шляхом відгонки зі збереження ~95% об'єму) та відсутністю хімічної взаємодії з цільовими полісахаридними компонентами біомаси.

Етанол 96% технічний (C_2H_5OH , $M = 46,07$ г/моль, густина $0,807$ г/см³) використовували як допоміжний розчинник (суміш гексан:етанол). Застосування етанолу у складі бінарної суміші розширює можливості екстрагентів та забезпечує додаткове вилучення амфіфільних ліпідних компонентів. Також етанол використовували для осадження пектину після екстрагування.

Хлоридна кислота (HCl , $M = 36,46$ г/моль, «чда») використовували у двох концентраціях під час процесу одержання пектинових полісахаридів. Розчин HCl з масовою часткою 1% застосовували для кислотного гідролізу біомаси після знежирення. Розчин HCl з масовою часткою 10% використовували для осадження пектину з оксалатного екстракту.

Амоній оксалат ($(NH_4)_2C_2O_4$, $M = 124,10$ г/моль, «чда») використовували у вигляді 1 % мас. водного розчину для екстракції пектину.

Натрій гідроксид ($NaOH$, $M = 40,00$ г/моль, кваліфікація «чда») використовували у вигляді 1% мас. водного розчину для лужної обробки волокнистого залишку на першій стадії двостадійної лужно-пероксидної делігніфікації.

Перекис водню (H_2O_2 , $M = 34,01$ г/моль) використовували у вигляді 3% мас. водного розчину для пероксидного відбілювання волокнистого залишку на другій стадії делігніфікації.

Дистильована вода використовувалась як розчинник для приготування всіх водних розчинів, промивання біомаси та продуктів переробки на всіх стадіях технологічної схеми.

2.3. Підготовка сировини

Підготовка сировини включає послідовні стадії, що спрямовані на видалення механічних забруднень, зниження вмісту домішок (солей на поверхні

листіків). Механічне очищення від сторонніх домішок, промивання біомаси від солей та механічних забруднень проводили згідно загальноприйнятих методів первинної обробки рослинної сировини.

Механічне очищення від сторонніх предметів здійснювали у два етапи, що включають просіювання через решітку та ручне сортування. Сухі водорості розподіляли шаром товщиною 3-5 см на металічній решітці з отворами діаметром 5-8 мм закріпленій у рамку розмірами 1,0×1,5 м. Решітку струшували протягом 2-3 хв. Дрібні фрагменти (пісок, мушлі, фрагменти черепашок тощо) під дією сил тяжіння просипаються через отвори та збиралися у піддоні. Після просіювання біомасу піддавали візуальному контролю. Сторонні предмети (нитки від риболовних сіток, синтетичні волокна, пластик, недопалки, деревина) видаляли вручну.

Після механічного очищення біомасу піддавали двократному промиванню проточною водопровідною водою для видалення бруду та залишків піску з поверхні морських трав. Біомасу поміщали у пластикові контейнери об'ємом 20 л та заливали проточною водою (біомаса: вода - 1:10 за масою). Витримували протягом 15 хвилин при періодичному перемішуванні кожні 3-5 хв. Морські трави відділяли від води за допомогою сита, а воду зливали та повторювали операцію.

Промиту біомасу розподіляли тонким шаром на бавовняних тканинах у добре провітрюваному приміщенні, захищеному від прямих сонячних променів. Час від часу морські трави перевертали. Висушування біомаси припиняли за досягнення характерної ламкості листків при стисканні. Підготовлену сировину зберігали у герметичних пакетах за температури 18-22°C у сухому приміщенні до 12 місяців.

2.4. Дослідження структури сировини

Зразки морських трав досліджували за допомогою стереомікроскопа Celestron Labs S10-60 Stereo Microscope при 20-кратному збільшенні. Фіксували епідерміс, мезофіл, провідні пучки та товщину клітинних стінок. Аналіз

анатомічної структури проводили з використанням методик мікроскопії рослинних тканин [109]. Зразки готували за наступною схемою:

- декілька очищених (від механічних забруднень) листків рослини нарізали на фрагменти довжиною 2-3 см;
- фрагменти поміщали у склянку з дистильованою водою при кімнатній ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$) для набухання тканин та кращого розм'якшення клітинних стінок, витримували протягом 10 хв (рис. 2.4 а);
- зразки виймали з води та витримували на фільтрувальному папері 5 хв;
- за допомогою скальпеля робили свіжі поперечні та повздовжні зрізи товщиною 0,5-1,0 мм;
- зрізи поміщали на предметне скло та накривали покривним склом.

Типові ознаки досліджуваної біомаси представлені на рисунку 2.4 б.



Рис. 2.4. Дослідження структури *Zostera marina*: а – замочування фрагментів біомаси у дистильованій воді, б – мікроснімок стебла морських трав *Zostera marina* при збільшенні 10х та 20х.

На основі морфологічних ознак було встановлено, що зібрана біомаса належить до двох видів – домінуючий *Zostera marina* L. та виявлений у невеликій кількості *Zostera noltii* Hornem.

2.5. Визначення вмісту води

Визначення масової частки води проводили гравіметричним методом згідно

ДСТУ 4954:2008 [110]. Наважку повітряно сухої подрібненої біомаси масою від 0,5 до 1,0 г сушеної продукції поміщали у стакан зі скляною паличкою призначеною для перемішування проби. Попередньо посудину висушували у сушильній шафі за температури $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до сталої маси та охолоджували в ексикаторі. Після цього стакан з біомасою поміщали у сушильну шафу, за температури $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ та витримували 4-5 годин, охолоджували в ексикаторі 20 хв та зважували. Операції повторювали поки різниця між двома послідовними зважуваннями не перевищувала 0,001г.

Вміст води (%) визначали за формулою:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1 - m} \cdot 100, \quad (2.1)$$

де m_1 – маса стакана з наважкою до висушування з урахуванням маси скляної палички, г;

m_2 – маса стакана з наважкою після висушування з урахуванням маси скляної палички, г;

m – маса стакана та скляної палички, г;

100 – коефіцієнт перерахунку у відсотки.

За кінцевий результат вимірювань приймають середнє значення двох результатів вимірювання, отриманих у умовах повторюваності, якщо виконується наступна умова:

$$|W_1 - W_2| \leq r, \quad (2.2)$$

де W_1, W_2 – результат двох вимірювань отриманих в умовах повторюваності, %;

r – межа повторюваності (збіжності) значення якої при $P = 0,95$ становить 0,5%.

Абсолютна розбіжність між результатами двох вимірювань в умовах відтворюваності не має перевищувати $R = 1.0\%$ при довірчій імовірності $P = 0,95$. Таким чином:

$$\bar{W} \pm \Delta \text{ при } P = 0,95 \quad (2.3)$$

де $\bar{W}$ – середньоарифметичне значення масової частки двох результатів

вимірювання, що визнані прийнятними, %;

$\pm \Delta$ – межі абсолютної похибки при $P = 0,95$ становить $\pm 0,7\%$

Наразі для визначення вмісту вологи у біологічній та рослинній сировині застосовуються гравіметричні методи, стандартизовані у низці національних та міжнародних нормативних документів. Зокрема, методи висушування до постійної маси регламентовані ДСТУ ISO 665:2005 «Насіння олійних культур [111]. Визначення вмісту вологи і летких речовин», ДСТУ ISO 6496:2005 «Корми для тварин. Визначення вмісту вологи та інших летких речовин» [112], а також ISO 24557:2020 [113], які широко застосовуються для аналізу рослинної та кормової сировини. Аналогічний підхід використовується і в міжнародній практиці, зокрема відповідно до ISO 1442:1997, що розглядається як референтний метод визначення вологи у біологічних матеріалах[114].

2.6. Визначення вмісту золи

Визначення масової частки золи проводили шляхом спалювання та зважування залишку за ДСТУ ISO 2171:2010 [115]. Наважку проби масою від 0,5 до 1,0 г повітряно сухої біомаси поміщали у тигель, попередньо висушений у сушильній шафі за температури $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ до сталої маси, охолоджений в ексикаторі та зважений. Тигель з наважкою накривали кришкою та поміщали у муфельну піч і нагрівали зі швидкістю підвищення температури не більше ніж на $30 ^\circ\text{C}$ кожні 2–3 год до досягнення температури 300–400 $^\circ\text{C}$. Після чого зразок озолювали у муфельній печі за температури 500–550 $^\circ\text{C}$ протягом 8–24 годин. Озолення вважали завершеним після утворення золи білого або світлого-сірого кольору без темних включень. Після закінчення процесу тиглі виймали з муфельної печі, поміщали в ексикатор, охолоджували до температури навколишнього середовища та зважували без кришки. Результати фіксували до третього десяткового знаку. Озолення проводили до досягнення сталої маси, коли різниця між двома останніми зважуваннями не перевищувала 0,001 г

Масову частку золи X_1 , %, в перерахунку на суху сировину розраховували за

формулою:

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_0) \cdot 100 \cdot 100}{(m_1 - m_0) \cdot (100 - W)}, \quad (2.4)$$

де m_2 – маса тигля з золю, г;

m_0 – маса порожнього тигля, г;

m_1 – маса тигля з наважкою, г;

W – масова частка води в дослідній наважці, %

Розрахунок проводили до другого десяткового знаку з наступним округленням до першого десяткового знаку. За кінцевий результат вимірювань приймали середнє значення двох результатів вимірювання, отриманих у умовах повторюваності, якщо виконувалася наступна умова:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (2.5)$$

де X_1, X_2 – результат двох вимірювань отриманих в умовах повторюваності, %;

r – межа повторюваності (збіжності) значення якої при довірчій імовірності $P = 0,95$ становить 0,2%.

Абсолютна розбіжність між результатами двох вимірювань в умовах відтворюваності не мала перевищувати $R = 0,4\%$ при довірчій імовірності $P = 0,95$. Таким чином:

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ при } P = 0,95 \quad (2.6)$$

де $\bar{X}$ – середньоарифметичне значення масової частки двох результатів вимірювання, що визнані прийнятними, %;

$\pm \Delta$ – межі абсолютної похибки при $P = 0,95$ становить $\pm 0,3\%$

Застосований підхід також відповідає вимогам чинних національних та міжнародних стандартів для аналізу рослинної і кормової сировини, зокрема ДСТУ ISO 5984:2004 «Корми для тварин. Визначення вмісту сирі золи» [116].

2.7 Елементний склад біомаси *Zostera marina*

Елементний склад свіжої біомаси та золи *Zostera marina* визначали методом

енергодисперсійної рентгенівської флуоресценції (EDXRF) на рентгенофлуоресцентному спектрометрі ElvaX марки CEP-01 (Elvatech, Україна). Метод базується на опроміненні зразка первинним рентгенівським випромінюванням, що спричиняє характеристичне флуоресцентне випромінювання елементів, яке реєструється напівпровідниковим детектором. Енергія характеристичних піків є специфічною для кожного елемента і слугує основою для якісної та кількісної ідентифікації без попереднього хімічного розкладання зразка. Прилад CEP – 01 має обмеження щодо визначення легких елементів з атомним номером нижче 11, адже вони знаходяться нижче порогу чутливості детектора.

Підготовка зразків включала висушування біомаси при 60°C до постійної маси та подрібнення до однорідного порошку. Для аналізу золи зразки попередньо озолювали у муфельній печі при 550°C протягом 4 годин. Підготовлені зразки розміщували у кюветах з поліпропіленовою плівкою та аналізували у режимі прямого вимірювання. Результати наводили у відсотках маси (% мас.).

2.8. Одержання ліпідної фракції

Визначення вмісту ліпідів в зразках морських трав здійснювали методом екстракції органічним розчинником у апараті Сокслета. Методика екстракції, підготовка проб та умови проведення аналізу були адаптовані на основі вимог стандартів ДСТУ ISO 659:2009 та ДСТУ ISO 6492:2003 [117,118]. Підготовку наважок, вибір екстрагенту, тривалість екстракції та режим випарювання розчинника здійснювали відповідно до ДСТУ ISO 659:2009 [117], що регламентує визначення вмісту олії методом Сокслета. Загальні вимоги до визначення масової частки ліпідів у рослинних та комбінованих матрицях узгоджували з положеннями ДСТУ ISO 6492:2003[118] та його актуалізованої версії ISO 6492:2017 [119].

Наважку водоростей масою 20 г зважували з точністю 0,0001 г та поміщали у екстрактор Сокслета. Як розчинник використовували гексан. Температура водяної бані 75±3 °C. Ліпідну фракцію екстрагували протягом 4-10-ти годин. По завершенню екстракції водорості виймали і висушували за кімнатної температури

(20 ± 2 °C), а розчинник відганяли. Колбу із ліпідною фракцією висушували в сушильній шафі при температурі 105 °C протягом 1 години і зважували. Потім продовжували процес сушіння і колбу зважували через кожні 0,5 години до встановлення постійної маси. Після охолодження колби у ексикаторі (30 ± 5 хв) її зважували з точністю до 0,0001 г та розраховували масу жиру.

Вихід ліпідів розраховували як співвідношення між масою отриманих продуктів після переробки водоростей та масою вихідної сировини взятої для переробки, у відсотках.

$$W = \frac{M_{\text{продукту}}}{M_{\text{сировини}}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

де: W – вихід продукту, %; M(продукту) – маса отриманого продукту, г; M(сировини) – маса вихідної сировини (водоростей), г.

2.9. Дослідження якісного та кількісного складу ліпідної фракції

Якісний та кількісний склад ліпідної фракції визначали *методом газової хроматографії з мас-спектрометричним (ГХ–МЕЖК) детектуванням* після попередньої дериватизації жирних кислот до метилових ефірів. Аналітичні дослідження виконували у незалежній акредитованій лабораторії — «Науково-дослідна лабораторія «Експертний центр ідентифікації» ТОВ «ІН КОНСАЛТИНГ».

Підготовку проб до аналізу, зокрема метилювання жирних кислот, здійснювали відповідно до вимог ISO 12966-2:2017 [120], із урахуванням загальних настанов щодо газохроматографічного аналізу метилових ефірів жирних кислот згідно з ISO 12966-1:2015 [121]. Безпосереднє визначення та ідентифікацію жирних кислот проводили методом капілярної газової хроматографії відповідно до ISO 5508:2005 [122] та ISO 12966-4:2015 [123]. При інтерпретації хроматографічних даних та кількісній оцінці складу жирних кислот враховували положення ДСТУ ISO 12966-2:2017 [123], що регламентує визначення жирнокислотного складу рослинних олій.

Аналіз проводили на газовому хроматографі Agilent 6890N з мас-селективним детектом Agilent 5973 inert (№ US43130393) та використанням програмного забезпечення NIST MS Search Program for the NIST/EPA/NIH EI Mass Spectral Library, version 2.3 та Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS) version 2.73. Підготовка дослідного зразку включала такі етапи:

1. Відбір проб – з отриманої ліпідної фракції відбирали наважку масою 50-100 мг та поміщали у скляну віалу об'ємом 5-10 мл з гвинтовою кришкою.
2. Метилування жирних кислот – до наважки додавали 2,0 мл 2%-го розчину ацетилхлориду в метанолі та розчин нанодеканової кислоти як внутрішнього стандарту. Суміш перемішували та поміщали на ультразвукову баню за температури 80°C. Процес метилування проводили протягом 2 год.
3. Екстракція метилових естерів – отримані метилові естери жирних кислот (МЕЖК) екстрагували н-гексаном та відбирали верхню гексанову фракцію для хроматографічного дослідження.

У таблиці 2.2 наведені основні параметри хроматографічного розділення, що були застосовані у аналізі. Ідентифікацію проводили шляхом порівняння часу утримання зі стандартною сумішшю МЕЖК.

Отримані мас-спектри порівнювали з бібліотекою NIST 02, а також проводили автоматичну деконволюцію спектрів та ідентифікацію за допомогою програмного забезпечення AMDIS. Кількісне визначення проводили за методом внутрішнього стандарту та розрахунком концентрацій за площами піків на хроматограмі. Отримані результати виражали у % від суми всіх ідентифікованих жирних кислот. Визначення проводили у 3-х паралельних пробах, результати виражали як середнє арифметичне $\pm$ стандартне відхилення.

Таблиця 2.2

Параметри хроматографічного розділення жирнокислотного складу ліпідної фракції

Колонка	Температурні параметри	Умови введення проби	Режим роботи маспектрометра
Капілярна HP-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm, Agilent Technologies, USA)	Температура інжектора - 250°C Температура інтерфейсу (MSD transfer line) - 280°C Температурна програма термостату колонки: Початкова температура: 150°C, витримка 4 хв <i>Градiєнт 1:</i> підйом з швидкістю 4°C/хв до 250°C <i>Градiєнт 2:</i> підйом з швидкістю 10°C/хв до 280°C Кінцева температура: 280°C	Об'єм - 1 мкл Режим введення: split (поділ потоку) 1:50 Швидкість потоку газу-носія (гелій) через колонку - 1,0 мл/хв	SCAN (сканування) Діапазон сканування: 38-400 m/z Іонізація: електронний удар (EI), 70 eV

2.10. Виділення пектинових речовин

Методика екстракції, параметри гідролізу та умови осадження пектинів були адаптовані до загальних вимог до виділення пектинових речовин з рослинної сировини, викладених у стандартах ДСТУ 4305:2004 та JECFA Monograph on Pectin [124,125]. На сьогодні відсутні гармонізовані національні або міжнародні стандарти (ДСТУ, ISO, ASTM), які б регламентували послідовність операцій, режимні параметри екстракції та критерії якості пектинових полісахаридів, отриманих з морських трав родини Zosteraceae. Існуючі стандарти IPPA (International Pectin Producers Association) Quality Standards [126] та FCC (Food Chemicals Codex) [127] орієнтовані переважно на традиційні джерела пектинів (цитрусова шкірка, яблучні вичавки, буряковий жом) і не враховують специфіку біохімічного складу морських трав.

У зв'язку з цим технологічні параметри процесу (концентрація гідролізуючих агентів, температурно-часові режими, гідромодулі, методи осадження) були розроблені та оптимізовані на основі:

- *методичних положень стандартів ДСТУ 4305:2004 [124] та JECFA Monograph on Pectin [125] щодо загальних принципів кислотної екстракції пектинів;*
- *патентних рішень, що описують способи отримання пектину з морських*

трав, зокрема Пат. WO2007138235 A2 [128], Пат. EP2020986 A2 [129] та патент Пат. DE102007032662 A1 [130];

- наукових публікацій щодо хімічної структури та методів виділення полісахаридів з морських трав [131-134];
- власних попередніх експериментальних досліджень, спрямованих на визначення оптимальних умов екстракції для біомаси *Zostera marina* Чорноморського та Егейського басейнів.

Підготовку проб, визначення виходу пектинових речовин та розрахунок масової частки здійснювали відповідно до загальних вимог ДСТУ 4305:2004 [124].

2.10.1 Кислотний гідроліз біомаси

Кислотний гідроліз біомаси *Zostera marina* проводили згідно адаптованою методикою заснованою на принципах ДСТУ 4305:2004 [124] та патентних рішень [128-130]. Процес проводили при температурі 70 ± 2 °C у присутності гідролізуючого агенту HCl (1%-й мас. розчин, гідромодуль 1:10) протягом 3,5 год. Після охолодження розчину до 40-50°C проводили фільтрування через тканинний фільтр. Відокремлений твердий залишок морської трави промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод та піддавали наступному етапу обробки.

2.10.2 Екстракція пектинової фракції

Вологу масу морських трав після процесу гідролізу піддавали екстракції розчином амоній оксалату $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$ концентрацією 1%-й мас. та гідромодулі 1:15. Температура процесу становила 50–55 °C, тривалість 8–14 години. По завершенню екстракції тверду фракцію відділяли від розчину фільтруванням, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Розчин-гідролізат, що містить пектин розділяли на дві рівні частини та піддавали наступному етапу осадження.

2.10.3 Осадження пектину

Осадження пектину з розчину проводили застосовуючи два типи осадження –

кислотне та спиртове. До першої частини пектинового екстракту додавали розчин HCl (15%-й мас. розчин, гідромодуль 1:10). Суміш витримували 30 хв при температурі 18-20 °С для повного формування пектинового преципітату. Осаджений пектин у вигляді желеподібного згустку відділяли фільтруванням через тканинний фільтр. До другої частини пектинового екстракту додавали розчин етанолу (94%-й мас. розчин, гідромодуль 1:2). Суміш залишали при температурі 18-20 °С протягом 30 хв для формування та ущільнення пектинового осаду. Пектиновий гель відділяли фільтруванням через тканинний фільтр та промивали додатковою порцією етанолу для видалення залишків солей.

Відфільтрований та промитий пектин розміщували тонким шаром (2-5 мл) на марлевому полотні закріпленому на металевій решітці для циркуляції повітря та висушували при кімнатній температурі до залишкової вологості 8-12% (24-48 год). Для прискорення процесу пектин висушували у сушильній шафі з конфекцією при температурі 40°C (12-20 год). Висушений пектин подрібнювали у ступці до порошку та зберігали у зір-пакетах для подальших досліджень.

. Вихід пектину (Y, %) розраховували відносно маси повітряно сухої речовини вихідної наважки за формулою:

$$Y = \frac{m_{\text{пектину}}}{m_{\text{п.с.р.}}} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

де $m_{\text{пектину}}$ — маса висушеного пектину, г; $m_{\text{а.с.р.}}$ — маса повітряно сухої речовини вихідної наважки, г.

2.11. Дослідження структури пектинових речовин

Для ідентифікації структурних особливостей отриманих пектинових екстрактів проводили *ІЧ-спектроскопічний аналіз методом Фур'є-перетворення (FTIR)*. Аналіз проводили у незалежній акредитованій Науково-дослідній лабораторії «Експертний центр ідентифікації» ТОВ «ІН КОНСАЛТИНГ», що функціонує відповідно до вимог ISO/IEC 17025:2019 [135]

Дослідження виконували на спектрометрі Thermo Nicolet iS50, оснащеному

ATR-насадкою (№ AUP1910288) Реєстрацію та обробку спектрів здійснювали відповідно до вимог стандартів ASTM E1252 (методичні підходи до отримання ІЧ-спектрів для якісного аналізу) [136] та ASTM E573 (практики внутрішнього відбиття) [137].

Проби наносили безпосередньо на робочу поверхню ATR-кристалу, після чого проводили реєстрацію спектрів у всьому робочому діапазоні приладу. Для документування зовнішнього вигляду зразків використовували криміналістичну лінійку та вбудований фотомодуль смартфона Samsung SM-G780G/DS; як фонову основу застосовували білий акриловий лист (64×38×0.25 см). Умови проведення дослідження відповідали стандартним лабораторним параметрам: температура повітря становила 18–26 °C, відносна вологість — 40–60 %, атмосферний тиск — 99.4–100.6 кПа. Для роботи використовували стандартний набір реактивів та лабораторного посуду.

Ідентифікацію функціональних груп та попередній структурний аналіз здійснювали за допомогою програмного забезпечення KnowItAll Informatics System 2023 (v.23.2.50.0, John Wiley & Sons, Inc.). Пошук відповідності ІЧ-спектрів проводили в бібліотечній базі за алгоритмом Correlation з увімкненими ручними коригуваннями Baseline та Optimized. Порівняння виконували в повному доступному спектральному діапазоні (Ranges: Full).

Ступінь естерифікації пектинових речовин оцінювали на основі аналізу відносної інтенсивності характеристичних смуг у FTIR-спектрах, отриманих методом ATR. Підхід ґрунтується на співвідношенні коливань, що відповідають естерифікованим та неестерифікованим карбоксильним групам у структурі полігалактуранової кислоти.

У спектрах пектину аналізували два ключові діапазони:

- смуга валентних коливань $C=O$ естерифікованих карбоксильних груп ($\sim 1740\text{--}1755\text{ см}^{-1}$), що відображає наявність метилестерів;
- смуга асиметричних коливань COO^- неестерифікованих карбоксилатів ($\sim 1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$), характерна для полісахаридних залишків без метилування.

Для кожного зразка визначали площу (або висоту) піків у зазначених діапазонах з використанням програмного забезпечення KnowItAll (ручна оптимізована базова лінія). Ступінь естерифікації розраховували за формулою:

$$DE(\%) = \frac{A_{1740}}{A_{1740} + A_{1630}} \times 100, \quad (2.9)$$

де A_{1740} — інтегральна інтенсивність смуги естерифікованих карбоксильних груп;
 A_{1630} — інтенсивність смуги неестерифікованих карбоксилатів.

2.12 Одержання волокнистого залишку

Після завершення екстракції амоній оксалатом твердий волокнистий залишок відділяли від рідкої фази фільтруванням та піддавали подальшому промиванню дистильованою водою для видалення залишків екстрагенту та розчинних пектинових фракцій. Промитий залишок відтискали через тканинний фільтр для видалення надлишкової вологи. Біомасу морських трав рівномірно розподіляли на фільтрувальному папері для забезпечення рівномірного доступу нагрітого повітря до всієї маси матеріалу. Товщина шару є критичним технологічним параметром, надмірна товщина (>10 мм) призводить до нерівномірного видалення вологи та можливого локального перегріву внутрішніх шарів, що може спричинити часткову деградацію целюлозного ланцюга. З метою забезпечення рівномірного сушіння матеріал розподіляли тонким шаром завтовшки не більше 5–7 мм. Лотки з фільтрувальним папером поміщали у сушильну шафу попередньо нагріту до температури 65-70°C.

По завершенню сушіння лотки виймали з шафи та охолоджували до кімнатної температури у закритих контейнерах для запобігання повторного поглинання вологи. Підготовлений волокнистий залишок зберігали у герметичних поліетиленових пакетах при кімнатній температурі (18-22°C). За таких умов волокнистий матеріал зберігає свої властивості протягом 6-12 місяців.

2.13 Дослідження волокнистого залишку

Для ідентифікації хімічної природи волокнистого залишку проводили FTIR-ATR аналіз за методикою, що використовувалася для дослідження структури пектинових речовин. Дослідження виконували на спектрометрі Thermo Nicolet iS50, оснащеному ATR-насадкою (№ AUP1910288) Реєстрацію та обробку спектрів здійснювали відповідно до вимог стандартів ASTM E1252 та ASTM E573 [136,137].

Ідентифікацію функціональних груп та попередній структурний аналіз здійснювали за допомогою програмного забезпечення KnowItAll Informatics System 2023 (v.23.2.50.0, John Wiley & Sons, Inc.). Пошук відповідності ІЧ-спектрів проводили в бібліотечній базі за алгоритмом Correlation з увімкненими ручними коригуваннями Baseline та Optimized. Порівняння виконували в повному доступному спектральному діапазоні (Ranges: Full) – область пошуку: 2569-1762 cm^{-1} .

2.14 Формування відливок паперу

З метою максимізації ступеня утилізації біомаси *Zostera marina* та оцінки технологічної придатності волокнистого залишку досліджували два альтернативні підходи:

1. Пряме виробництво паперових відливок без додаткової обробки волокнистого залишку.
2. Додаткова обробка волокнистого залишку з метою делігніфікації та відбілювання волокон.

Виробництво паперу без додаткової обробки (схема А)

Отриманий волокнистий залишок після екстракції пектинів промивали дистильованою водою до реакції (рН 6,0-7,0) для видалення залишків реагентів (HCl , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Промитий залишок висушували повітряно-тіньовим способом при кімнатній температурі або у сушильній шафі при температурі 60-80°C до

вологості 8-12%. Висушене волокно зберігали у зір- пакетах.

Виробництво паперу після делігніфікації та відбілювання (схема Б)

Волокнистий залишок після промивання від реагентів піддавали лужній варці – обробка гідроксидом натрію (NaOH) концентрацією 1,5% (мас.) при гідромодулі 1:10. Процес проводили при температурі $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 3 годин при періодичному перемішуванні (кожні 30 хвилин). По завершенню волокнисту масу відділяли на тканинному фільтрі та промивали дистильованою водою до досягнення рН промивних вод 7,0-8,0.

Делігніфіковане волокно обробляли розчином перекису водню (H_2O_2) концентрацією 3% (мас.) при гідромодулі 1:10 та температурі $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 3-4 годин. Після завершення відбілювання суспензію охолоджували волокна відділяли фільтруванням та промивали дистильованою водою до нейтральної реакції (рН 6,0-7,0). Промиті волокна висушували при $60-80^{\circ}\text{C}$ до вологості 8-12%.

З підготовлених волокон на базі Центру розвитку і досліджень ПрАТ «Вайдман – МПФ» виготовляли лабораторні паперові відливки згідно ISO 5269-2 на листовідливному апараті Sheet Former with white water circulation Rapid Köthen (ISO 5269-2; DIN 54358) (рис. 2.5) [138].

Висушене волокно розпушували вручну, потім додавали дистильовану воду до консистенції 0,5-1,0% (співвідношення волокно : вода = 1:100-1:200) та проводили диспергування протягом 5-10 хвилин при 3000-5000 об/хв до отримання однорідної суспензії.

Розрахований об'єм суспензії, що відповідає заданій масі аркуша (середня 80 г/м^2 , діапазон $60-100 \text{ г/м}^2$), виливали у ванну апарату. Воду відсмоктували вакуумом через формуючу сітку. Середній розмір отриманих відливок – діаметр 200 мм, маса однієї відливки 2,0-3,0г.

Вологі сформовані відливки переносили на фільтрувальний папір та пресували у гідравлічному пресі при тиску 200-400кПа протягом 5-10 хвилин для видалення надлишкової води. Після чого готові аркуші переносили на сушильні плити (температура $80-100^{\circ}\text{C}$) або висушували при кімнатній температурі під невеликим вантажем для запобігання скручуванню. Тривалість сушіння залежить

від температурного режиму – 10-20 хвилин для гарячого сушіння, 24-48 годин – повітряного. Висушені аркуші витримували у кліматичній камері або приміщенні з контрольованими умовами (температура $23 \pm 1^\circ\text{C}$, відносна вологість $50 \pm 2\%$ згідно ТАРРІ Т 402) протягом 24 годин перед проведенням механічних випробувань.



Рис. 2.5 Загальний вигляд листовідливого апарату Sheet Former with white water circulation Rapid Köthen

2.15 Визначення міцності паперу

Визначення *міцності під час розтягування* волокон у аркушах паперу досліджували на приладі РМБ -10-2М (рис. 2.6, а). Сутність методу полягає у визначенні сили, що призводить до руйнування зразка і видовження зразка до моменту його розриву під час навантаження. Для проведення випробувань папір розрізали на 5 смужок (1 x 5 см). Товщину паперу (в мм) визначали за ISO 534 на товщиномірі ТНБ – 1– А (рис. 2.6, в), що призначений для визначення товщини паперу і картону до 1,0 мм.

2.16 Визначення повітропроникності паперу

Повітропроникність по методу Герля визначали згідно методики ISO

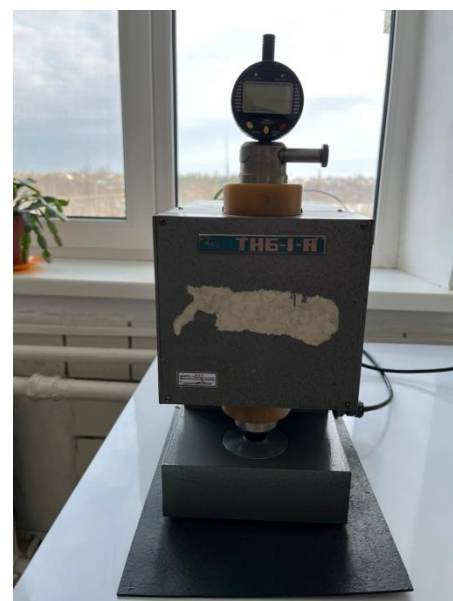
5636-5[139] згідно з якою вимірювали об'єм стисненого повітря, яке проходить через дослідний зразок, для цього був використаний прилад L&W Micrometer Lorentzen & Wettre Paper Tester (рис. 2.6, б).



а)



б)



в)

Рис. 2.6 Лабораторне обладнання дослідження механічних показників паперу: *а)* – прилад РМБ-10-2М для визначення міцності розтягування волокон; *б)* – прилад L&W Micrometer Lorentzen & Wettre Paper Tester; *в)* – Товщиномір паперу, картону ТНБ-1-А

2.17 Визначення ступеню полімеризації волокна

Ступінь полімеризації волокна визначали за методикою ІЕС 60450, що базується на розчиненні паперу в мідьетилендіаміновому комплексі (МЕД комплекс), визначенні в'язкості цього розчину та розрахунку величини показника середнього віскозиметричного ступеню полімеризації. Всі визначення проводили у 5-10 повторях, результати виражали як середнє арифметичне $\pm$ стандартне відхилення.

Висновки до розділу 2

У розділі 2 дисертаційного дослідження систематизовано методичну базу експериментальних досліджень комплексної переробки біомаси морської трави *Zostera marina*, виділено основні результати:

- Методи аналізу сировини та цільових продуктів адаптовано на основі національних та міжнародних стандартів, зокрема: екстракція ліпідів методом Сокслета (ДСТУ ISO 659:2009) з ГХ-МС аналізом жирнокислотного складу (ДСТУ ISO 12966-2:2017); двостадійна екстракція пектинів з адаптацією ДСТУ 4305:2004 та визначенням ступеня етерифікації методом FTIR-ATR (ASTM E1252-98); виробництво паперових відливок (ISO 5269-2) з механічними випробуваннями (ДСТУ ISO 1924-2:2019, ДСТУ ISO 5636-5:2019).

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ГЕОГРАФІЧНИХ ТА СЕЗОННИХ ФАКТОРІВ НА СИРОВИНУ

3.1 Особливості структури морських трав *Zostera marina*

Особливості будови трав *Zostera marina* зумовлені необхідністю існування у водному середовищі, зокрема редукцією механічних тканин, розвитком аеренхіми для газообміну та наявністю вузьких стрічкоподібних листків із паралельним жилкуванням. Коренева система та ризоми забезпечують закріплення в донному субстраті, а також беруть участь у вегетативному розмноженні. Вивчення структурних особливостей цієї рослини має важливе значення для розуміння її екологічної ролі, адаптаційних механізмів і функціонування морських екосистем.

Мікроскопічний аналіз поперечних зрізів листків зразків *Zostera marina* виявив характерну для виду анатомічну будову схематично зображену на рисунку 3.1.

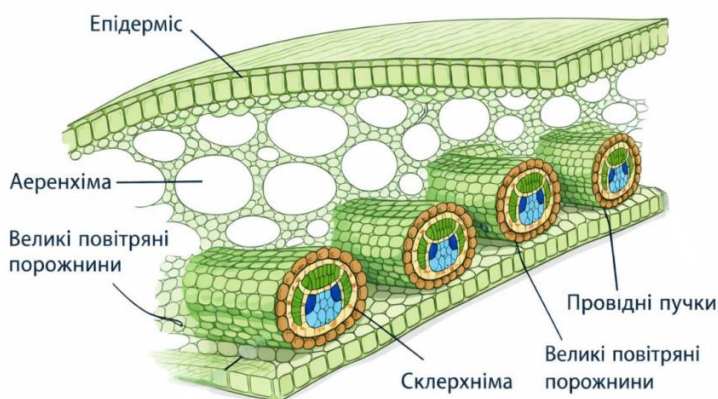


Рис. 3.1 Схематичне зображення мікроскопічного знімку поперечного зрізу листків *Zostera marina*

Клітини епідермісу витягнуті вдовж листка, прямокутної форми у поперечному зрізі, довжиною 15-25 мкм та 8-15 мкм шириною. Зовнішні стінки епідермальних клітин потовщені та вкриті тонким шаром кутикули, що забезпечує

захист від механічних пошкоджень та регулює водний баланс рослини у гіпертонічному середовищі

Мезофіл листка складається з тонкостінних паренхімних клітин неправильної форми, між ними розташовані великі повітряні порожнини (аеренхіма), що забезпечують плавучість листків та газообмін. Аеренхіма займає до 40-50% об'єму листової пластинки. У центральній частині листка розташовані 3-7 паралельних провідних пучків колатерального типу, оточених склеренхімною оболонкою, що надає листку механічної міцності при хвильових навантаженнях.

У штормових викидах прибережних зон Егейського моря разом з *Zostera marina* періодично трапляється біомаса інших видів морських трав, що належать до різних родин (Cymodoceaceae, Posidoniaceae). Їх зовнішня схожість може ускладнювати візуальну ідентифікацію під час заготівлі сировини, особливо у висушеному стані. Саме тому під час мікроскопічного дослідження морських трав *Zostera marina* також провели аналіз будови інших морських трав (рис. 3.2).

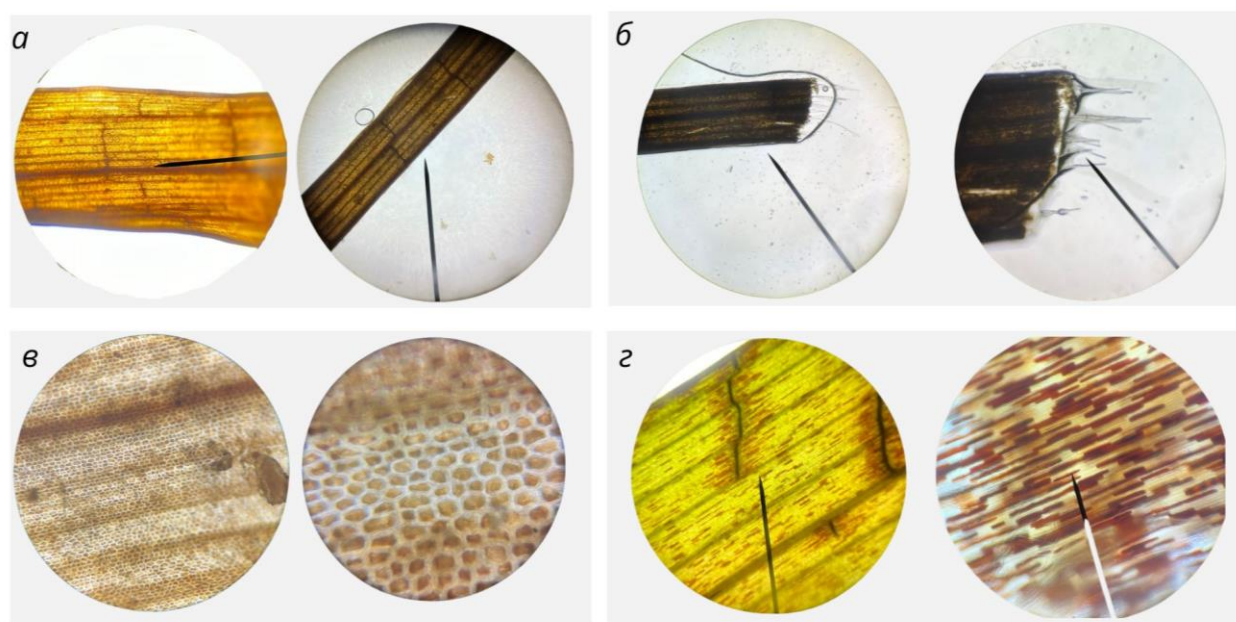


Рис. 3.2 Мікрофотографії анатомічної структури листків морських трав: *а* - будова листка морської трави *Zostera marina*; *б* - поперечний зріз листка *Zostera marina*; *в* - збільшена структура *Zostera marina*; *г* - знімок листка супутнього виду морської трави (виявлено у штормових викидах Егейського моря, < 3% домішки).

Ці супутні морські трави характеризувалися наступними ознаками:

- Повітряні порожнини дрібніші за розміром, продовгуватої форми, розташовані більш впорядковано та компактно. Аеренхіма займає 25-35% об'єму листка (у *Zostera* – 40 -50%), що свідчить про більш щільну будову тканин.
- Виявлено численні темнозабарвлені клітини (танініфери). Ці клітини розташовані ланцюжками вздовж провідних пучків або у мезофілі (10-20% від загальної кількості клітин мезофілу). У *Zostera marina* танініфери трапляються поодинокі (< 5%).
- Кількість провідних пучків становила 9-13 (більше, ніж типові 3-7 для *Zostera marina*).

Порівняльний аналіз виявив суттєві анатомічні відмінності між *Zostera marina* та супутніми видами морських трав, що може створювати технологічні перешкоди під час переробки. Товстіші листки у поєднанні з товстішою кутикулою створюють бар'єр для дифузії водних екстрагентів у клітинні стінки. За законом Фіка, збільшення товщини листа у 2 рази призводить до збільшення часу досягнення рівноважної концентрації реагенту у 4 рази ($t \propto x^2$), що в свою чергу вимагає збільшення тривалості екстракції.

Наявність танініферів у листках супутніх видів призводитиме до співекстракції полфіленольних сполук під час гідролізу. Таніни утворюють комплекси з пектиновими полісахаридами через водневі зв'язки, що може призводити до появи темного забарвлення препаратів та погіршення реологічних властивостей гелів. Такий вплив може спровокувати необхідність додаткових стадій очищення, що призведе до збільшення собівартості виробництва та зниження виходу пектину на 10-20% [140-142]. Відмінності у будові склеренхімної оболонки провідних пучків впливатимуть на якість целюлозних волокон – появу коротких волокон, підвищені концентрації лігніну, що потребуватиме додаткової делігніфікації.

На основі встановлених відмінностей та з метою забезпечення стабільної якості цільових продуктів рекомендовано використовувати сировину з мінімальним вмістом домішок супутніх видів морських трав ($< 3\text{-}5\%$ від маси сухої сировини). Для контролю рекомендується проводити візуальне сортування перед сушінням (відокремлювати листки ширші за 6 мм з товстішою структурою) та періодичний мікроскопічний контроль випадкових проб. У всіх подальших експериментах використовували очищену біомасу *Zostera marina* з підтвердженою видовою чистотою $> 97\%$.

3.2 Вплив геологічних та сезонних умов на склад сировини

Для дослідження впливу географічного походження та сезонних факторів на елементний та хімічний склад біомаси *Zostera marina* було відібрано три зразки з двох географічно віддалених регіонів, що характеризуються різними гідрологічними та геохімічними умовами (табл.3.1).

Таблиця 3.1

Характеристика досліджуваних зразків *Zostera marina*

Зразок	Місце збору	Період збору	Акваторія
1	Кушадаси, Туреччина	жовтень	Егейське море
2	Кушадаси, Туреччина	червень	Егейське море
3	Очаків, Україна	жовтень	Чорне море

Егейське море (прибережна зона м. Кушадаси, Туреччина, $37^{\circ}51'$ пн.ш., $27^{\circ}16'$ сх.д.) є частиною Середземноморського басейну та має типові для відкритого моря гідрологічні параметри. Серед яких солоність води, що становить $38\text{-}39\text{‰}$, температурний режим з вираженою сезонністю – літній період (липень-жовтень) $+24\text{-}26^{\circ}\text{C}$, а в осінній період (вересень- жовтень) знижується до $+18\text{-}20^{\circ}\text{C}$, що відповідає переходу рослин до фази підготовки до періоду спокою [143]. Значення рН для карбонатно-буферних морських систем становить $8,1\text{-}8,3$.

Донні відкладення у прибережній зоні Егейського моря переважно представлені мулистими та піщано-мулистими осадами з високим вмістом

карбонатів кальцію та магнію, що зумовлено інтенсивною біогенною седиментацією черепашок молюсків, форамініфер та інших морських організмів[144]. Характерною особливістю регіону є також підвищений вміст галогенів (броду, йоду) та стронцію у водній товщі та донних відкладеннях. Причиною тому є тривала у геологічному минулому ізоляція Середземноморського басейну та накопичення евапоритів [145,146]. Мінералізація води у Егейському морі є стабільною протягом року завдяки постійному водообміну з відкритим Середземним морем через систему проток.

Чорне море (прибережна зона м. Одеса, Україна, 46°29' пн.ш., 30°45' сх.д.) є внутрішнім морем з обмеженим зв'язком з океаном через систему проток Босфор-Мармурове море-Дарданелли, що призводить до формування унікальних гідрологічних умов [147].

Ключовою особливістю Чорного моря є значне опріснення поверхневих вод внаслідок континентального стоку. Так басейн моря отримує води з великих річок, таких як Дунай, Дністер, Дніпро, Південний Буг, що становить близько 350 км³ прісної води щорічно[148]. Це сприяє формуванню двошарової стратифікованої структури води – верхній шар (0-150 м) з солоністю 17-18‰ та глибинний шар нижче 150 м з солоністю 22‰ [149,150].

Температурні зміни прибережної зони у північно-західній частині (регіон Одеси) характеризуються більшою амплітудою сезонних коливань порівняно з Егейським морем. Літня температура води становить +22-24°C, осіння – +15-18°C, такий діапазон характерний для континентального типу клімату [151,152]. Окрім температурного режиму значення водневого показника (pH) для Чорного моря є дещо нижчим – 8,0-8,2, що пов'язано з річковим стоком. Це також має вплив на донні відкладення – у прибережній зоні північно-західної частини, представлені глинистими та глинисто-мулистими осадами з високим вмістом теригенного матеріалу, що принесений річками. Порівняння характеристик морських середовищ наведено у таблиці 3.2.

Характерною особливістю регіону є збагачення донних відкладень манганом (Mn) та залізом (Fe), що зумовлено відновлювальними умовами у

природному шарі та активною міграцією розчинних форм Mn^{2+} і Fe^{2+} з глибинних шарів до поверхневих через дифузію та апвелінг [153,154]. Річкові стоки також приносять у морські води значні кількості колоїдних форм мангану та заліза, що осідають у прибережній зоні.

Таблиця 3.2

Порівняльна характеристика умов зростання *Zostera marina* у досліджуваних регіонах

Параметр	Чорне море (Одеса, Україна)	Егейське море (Кушадаси, Туреччина)
Солоність води, ‰	17-18	38-39
Температура води, °C	Літо: +22-24 Осінь: +15-18	Літо: +24-26 Осінь: +18-20
pH морської води	8,0-8,2	8,1-8,3
Тип донних відкладів	Глинисто-мулові, теригенні	Мулисто-піщані, карбонатні
Характерні геохімічні маркери	Mn^{2+} , Fe^{2+} (відновлювальні умови, річковий стік)	Br^- , Sr^{2+} , Ca^{2+} (галогенізовані та карбонатні умови)
Континентальний стік	Високий (Дунай, Дністер, Дніпро — 350 км³/рік)	Низький (обмежений вплив річок)
Стратифікація водної товщі	Виражена	Слабка

Солоність води є критичним фактором для морських трав, оскільки солоність води, що впливає на фізіологічні процеси осмотичної регуляції. Морські трави, що зростають у водах з вищою солоністю акумулюють більше осмолітів (іони Na^+ , Cl^- , K^+ , органічні сполуки) у вакуолях клітин для підтримання позитивного тиску та запобігання осмотичного стресу.

Така вибірка дозволяє оцінити як географічний (відмінності між регіонами при однаковому сезоні) так і сезонний (внутрішньо регіональні відмінності у межах одного басейну) вплив на хімічний склад біомаси.

Зразки 1 та 2 зібрані у одному морському регіоні дозволяють оцінити сезонний вплив на склад біомаси. Літній зразок 2 відповідає піку вегетації з інтенсивним фотосинтезом, активним поглинанням мінеральних елементів кореневою системою. Тоді як зразок 1 відповідає фазі підготовки до періоду

спокою з частковою деградацією фотосинтетичного апарату та перерозподілом мінеральних елементів у тканинах.

Зразки 1 і 3 зібрані в однаковий період, але у різних акваторіях дозволяють виявити *географічний вплив* на елементний склад біомаси, зумовлений відмінностями у солоності та геохімії донних відкладень.

Досліджувані зразки *Zostera marina* характеризуються наступними макроскопічними ознаками, типовими для даного виду —стрічкоподібні листки довжиною 20-50 см, шириною 2-5 мм, з паралельним жилкуванням, тупою злегка заокругленою верхівкою без зубчиків по краю листкової пластини.

Листки відходять від повзучого кореневища (ризом) вкритого залишками листових піхов. Кореневище містить численні придаткові корені світло-коричневого кольору довжиною 5-15 см. Колір висушеної біомаси залежить від географічного походження та сезону збору – зразки Егейського моря (1 та 2) мали світло-коричнєве забарвлення з легким зеленуватим відтінком. Зразок 3 з Чорного моря має темно-коричнєве забарвлення (рис. 3.3). Це зумовлено присутністю пігментів (хлорофіли, каротиноїди) і мінеральних елементів, що формують темні комплекси з органічними речовинами [155].



Рис. 3.3 Фізіологічні особливості *Zostera marina*: а – зразок 1; б – зразок 2; в – зразок 3.

3.3 Визначення хімічного складу зразків біомаси

Для оцінки впливу географічного походження та сезону збору на хімічний склад сировини *Zostera marina* проведено кількісне визначення основних

складових біомаси – вологість, мінеральний склад, вміст органічних речовин: ліпідна фракція, пектинова фракція та целюлозовмісний твердий залишок. Результати дослідження наводили у відсотках повітряно сухої речовини (ПСР) (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3.

Хімічний склад морських трав *Zostera Marina*

Зразок \ % масовий	Вода	Мінеральні речовини	Органічні речовини	Ліпідна фракція	Пектинова фракція	Твердий залишок
1	15,59	12,40	72,01	8,9	3,4	59,71
2	15,41	25,47	59,12	12,48	7,62	39,02
3	17,74	16,71	65,55	6,8	11,5	47,25

Примітка:

- Органічні речовини – 100 % - (вологість + мінеральні речовини), перерахунок на ПСР.
- Усі показники, крім вологості, виражено у відсотках ПСР

Хімічний склад морських трав є інтегральним показником, що відображає умови зростання рослин (солоність води, температура, мінеральний склад донних відкладень) та період розвитку організму (фазу вегетації, процеси накопичення запасних речовин, період листопаду та відмирання) [156,157].

Для аналізу елементного складу біомаси *Zostera marina* та оцінки впливу географічного походження і сезону збору на розподіл макро- та мікроелементів проведено дослідження зольної фракції методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресценції (EDXRF).

Показник вологості висушеної біомаси варіювався у діапазоні 15,41-17,74%. Мінеральна фракція коливалася в межах 12,40–25,47%. Вміст органічних речовин становив від 59,12% до 72,01%, у складі яких ліпідна та пектинова фракції, твердий залишок та інші органічні речовини, що узгоджується з літературними даними [157-159].

Хімічний склад біомаси суттєво від сезону збору. У зразках, зібраних восени, у порівнянні зі зразками, зібраними у тому ж регіоні влітку (зразки 1 і 2), підвищується загальний вміст органічних речовин на користь волокнистого

залишку, при цьому загальний вміст ліпідів і пектинів знижується при зміні масового співвідношення ліпіди/пектини з 2,8 до 1,6.

Зразки біомаси зібрані в один сезон (восени) в різних регіонах (зразки 1 і 3) також суттєво відрізняються за хімічним складом. Масове співвідношення ліпіди/пектини/целюлоза для чорноморського зразка складає 2:4:16, а для зразка з Егейського моря – 3:1:18. Тобто у першому переважають целюлозна і пектинова фракції, а у другому – целюлозна і ліпідна.

3.4 Дослідження мінерального складу зразків біомаси

Для аналізу елементного складу біомаси *Zostera marina* та оцінки впливу географічного походження і сезону збору на розподіл макро- та мікроелементів проведено дослідження зольної фракції методом EDXRF. Результати визначення вмісту макро- та мікроелементів у зольній фракції трьох зразків представлено на рис. 3.4 і табл. 3.4.

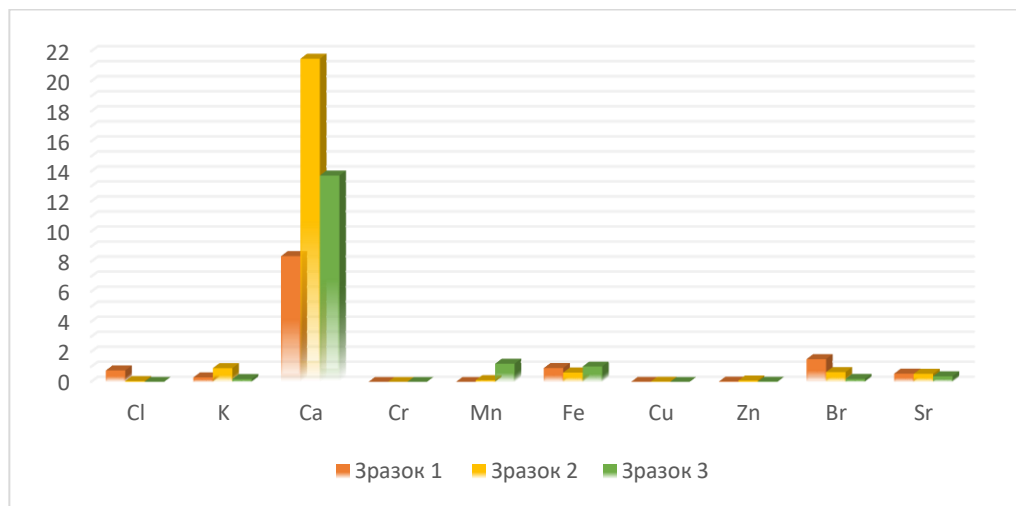


Рис. 3.4 Порівняння вмісту макро- та мікроелементів морських трав *Zostera Marina* у золі

Серед макроелементів домінуючим є зольній фракції обох зразків Егейського моря є Кальцій. При цьому літній зразок містить більше ніж у двічі більше кальцію у порівнянні з осіннім, а чорноморський зразок, зібраний восени містить майже у двічі більше кальцію у порівнянні з біомасою Егейського моря,

зібраною у той же період. Також особливістю мінеральної складової біомаси *Zostera marina* з Егейського моря є присутність до 2,5 % мас. галогенів (чорноморська біомаса до 0,25% мас), а біомаса з Чорного моря збагачена манганом 1,2% мас, що відповідає манган-збагаченим донним умовам Чорного моря та впливу річкових стоків [160-163], тоді як у зразках з Егейського моря манган відсутній.

Таблиця 3.4

Елементний склад золи *Zostera marina*

Елемент	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
<i>Cl</i>	0,7520	0,0555	0,0076
<i>K</i>	0,2890	0,9067	0,1813
<i>Ca</i>	8,3629	21,5025	13,7230
<i>Cr</i>	н.в.	н.в.	н.в.
<i>Mn</i>	н.в.	0,1097	1,2017
<i>Fe</i>	0,9152	1,6150	1,0209
<i>Cu</i>	0,0093	0,0170	н.в.
<i>Zn</i>	0,0220	0,0881	0,0190
<i>Br</i>	1,5075	0,6438	0,1893
<i>Sr</i>	0,5418	0,5313	0,3667

Осінні зразки обох регіонів містять близько 1% мас. заліза, тоді як літній зразок містить більше 1,5% мас. заліза. Також у низьких концентраціях присутні *Cu* та *Zn*. Таким чином, сезон збору є ключовим фактором, що визначає відмінності у ступені мінералізації та хімічному складу зольної фракції в межах одного морського басейну.

Встановлені відмінності у мінеральному профілі зольної фракції є не лише геохімічною характеристикою сировини, а й технологічно значущим параметром: домінування Ca^{2+} та наявність Sr^{2+} у всіх зразках та Mn^{2+} у чорноморському зразку визначає відмінності у структурній організації пектинових комплексів біомаси, що безпосередньо впливає на умови їх вилучення та властивості отриманих пектинів.

Sr^{2+} може заміщувати Ca^{2+} у матриці полігалактуронатів, зберігаючи координаційну геометрію, проте формує менш компактні та менш жорсткі перехресні зшивання через більший іонний радіус. Це потенційно знижує густину та механічну стабільність гелів у порівнянні з класичними Са-пектиновими структурами.

Mn^{2+} , який присутній у зразку 3, не здатний ефективно підтримувати «egg-box» тип зшивання, що формує α -(1→4)-зв'язаний D-галактуронан, частково модифікований естерними фрагментами [168], який є основною пектинових систем. Присутність мангану сприяє формуванню м'яких, менш упорядкованих та менш жорстких пектинових комплексів. Таким чином, виявлення Mn у зольній фракції у підвищеній кількості може слугувати маркером потенційно нижчої структурної стабільності пектину, отриманого з такої біомаси.

3.5 Вплив геолого-географічних факторів на технологічні властивості сировини

За результатами дослідження морфологічних особливостей трьох зразків *Zostera marina*, а також елементного складу можна встановити закономірності впливу місця та часу збору сировини на цільові продукти комплексної переробки.

Так, згідно таб. 3.4 виявлено чіткий зв'язок між типом донних відкладів та зольністю біомаси. Карбонатні донні відкладення збагачені йонами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} . Донні відкладення Чорного моря при цьому мають помірне поглинання мінералів, але серед поширених Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} . Високий вміст мінеральних солей обумовлює підвищену зольність та впливає на перебіг екстракційних процесів. Наявність механічних домішок донного походження (пісок, мул) створює додаткове навантаження на технологічне обладнання через необхідність збільшення кількості циклів очищення та промивання сировини.

Географічні фактори, а саме солоність, температурний режим, глибина зростання та рівень освітленості формують особливості хімічного складу. Зокрема, солоність та вплив температури визначають кількість накопичення та

склад ліпідного профілю сировини, що як наслідок впливає на склад екстрагованих ліпідів.

Сезонний фактор має вплив на анатомічну будову листків та товщину клітинних стінок, що безпосередньо впливає на процеси гідролізу та вилучення пектинових речовин.

Сезонна варіабельність біомаси є основоположним чинником, який проявляється у змінні співвідношення ліпідів, полісахаридів та мінеральних компонентів протягом всього періоду росту морських трав. Зріла біомаса характеризується підвищеним вмістом структурних вуглеводів, мінеральних домішок, що впливають на процеси екстракції, гідролізу та подальшої переробки волокнистого залишку. Натомість молоді рослини характеризуються зазвичай більшим вмістом пектинових речовин та нижчим рівнем лігніфікації клітинних стінок, що значно полегшує ефективне вилучення цільових компонентів.

У технологічному аспекті перераховані фактори визначають особливості протікання основних стадій переробки. Підвищена природна вологість та спосіб заготівлі впливають на процеси підготовки та сушіння. Хімічний склад та мінеральний склад визначають ефективність екстракції ліпідів і пектинових речовин, а також волокнистого залишку. Географічна варіабельність сировини обумовлює необхідність адаптації технологічних параметрів переробки, зокрема концентрації реагентів, температурних режимів та тривалості процесів обробки.

Висновки до розділу 3

У розділі 3 досліджено структуру та хімічний склад біомаси *Zostera marina* різного географічного походження та сезону збору з метою оцінки їх впливу на технологічні властивості сировини:

1. Морфологічний аналіз підтвердив належність досліджуваної біомаси до виду *Zostera marina* на основі характерних ознак та дозволив встановити відмінності у розмірах і забарвленні клітин залежно від умов зростання. Проведено порівняльну характеристику умов зростання морських трав у Чорному та Егейському морях з урахуванням гідрологічних, кліматичних та екологічних факторів, що є основою для інтерпретації виявлених відмінностей у хімічному складі біомаси.
2. Встановлено суттєву відмінності хімічного складу біомаси залежно від географічного походження та сезону збору: органічна складова варіюється в межах 59–72% мас., мінеральні домішки – 12–25% мас., вміст води – 15–18% мас. Зольність між зразками відрізняється у 2,05 рази, вміст ліпідів та пектинів – у 3,2 рази. У зразках, зібраних восени, у порівнянні зі зразками, зібраними у тому ж регіоні влітку (зразки 1 і 2), підвищується загальний вміст органічних речовин на користь волокнистого залишку, при цьому загальний вміст ліпідів і пектинів знижується при зміні масового співвідношення ліпіди/пектини з 2,8 до 1,6. Зразки біомаси зібрані в один сезон (восени) в різних регіонах (зразки 1 і 3) також суттєво відрізняються за хімічним складом. Масове співвідношення ліпіди/пектини/целюлоза для чорноморського зразка складає 2:4:16, а для зразка з Егейського моря – 3:1:18. Тобто у першому переважають целюлозна і пектинова фракції, а у другому – целюлозна і ліпідна.
3. Елементний аналіз зольної фракції виявив значну геохімічну контрастність між акваторіями. Кальцій є домінуючим макроелементом зольної фракції всіх зразків: літній егейський зразок містить вдвічі більше Ca^{2+} порівняно з осіннім, а чорноморський осінній зразок – вдвічі більше Ca^{2+} порівняно з

егейським осіннім. Для егейських зразків характерна присутність до 2,5% мас. галогенів (чорноморська біомаса – до 0,25% мас.). Чорноморська біомаса збагачена Mn^{2+} (1,2% у золі) за повної відсутності мангану в егейських зразках. Осінні зразки обох регіонів містять ~1% мас. заліза, тоді як літній зразок – понад 1,5% мас., що відображає сезонну динаміку мінерального метаболізму.

РОЗДІЛ 4. ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕГРОВАНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ Й АНАЛІЗ ПРОДУКТІВ КОНВЕРСІЇ

4.1 Технологічна схема та визначення послідовності стадій процесу

Технологічну схему комплексної переробки біомаси *Zostera marina* розробляли на основі принципу послідовного вилучення основних компонентів біомаси різної хімічної природи. Таким чином переробку біомаси було розділено на 3 етапи: - вилучення ліпідів, екстрагування пектину, одержання та переробка волокнистого залишку.

Схема комплексної переробки наведена на рис.4.1 та включає такі стадії:

- попередня підготовка сировини (промивання, очищення, сушіння);
- екстракція ліпідного комплексу;
- кислотний гідроліз біомаси;
- екстракція пектинових полісахаридів;
- осадження та виділення пектину;
- обробка волокнистого залишку.

Послідовність стадій обґрунтована фізико-хімічними властивостями компонентів морських трав та спрямована на збереження цільових продуктів без ризиків їх руйнування при вилученні на кожному етапі.

Стадія попередньої підготовки є обов'язковим початковим етапом технологічної схеми. На даній стадії здійснюється очищення біомаси від механічних забруднень, її промивання, сушіння та подрібнення. На цьому етапі не відбувається вилучення цільових фракцій однак формується хімічно підготовлена матриця біомаси придатна для селективного вилучення речовин на наступних стадіях.

Для систематизації підходу до оптимізації технологічних параметрів кожної стадії процесу використовували метод моделювання "чорного ящика".

4.2 Одержання ліпідної фракції

Згідно зі схемою (рис. 4.1), вилучення з біомаси цільових продуктів починається з ліпідної фракції. Доцільність першочергового вилучення саме ліпідів пояснюється їх фізико-хімічними властивостями, зокрема схильністю до окиснювальної деградації, а також впливом ліпідної фракції на перебіг наступних гідролітичних процесів. Першочергове вилучення ліпідів дозволяє зберегти їх якісні характеристики та водночас створює більш сприятливі умови для екстракції пектинових речовин і подальшої обробки волокнистого залишку. У дослідженні вилучення ліпідів реалізується екстракцію органічними розчинниками у апараті Сокслета, що є класичним та відтворюваним методом.

4.2.1 Оптимізація параметрів процесу екстракції

Для систематизації підходу до оптимізації технологічних параметрів використовували метод моделювання "чорного ящика". На рисунку 4.2 зображено схему чорного ящика процесу екстракції. У таблиці 4.1 наведені сталі та змінні параметри процесу.

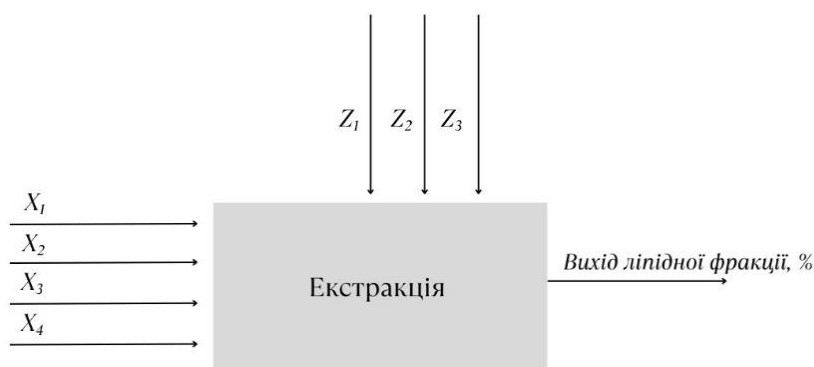


Рис. 4.2 Модель чорного ящика процесу екстракції

Модель "чорного ящика" екстракції ліпідів включає 4 змінні фактори (X_1 – X_3) та 3 сталі параметри процесу (Z_1 – Z_3). Основними варійованими параметрами є тип екстрагенту (X_1 : гексан / гексан:етанол) та тривалість процесу (X_2 : 4-10 год). Цільова функція оптимізації спрямована на максимізацію виходу ліпідів.

Планування експериментів здійснювали методом повного факторного експерименту 2^2 .

Таблиця 4.1

Сталі та змінні фактори процесу екстракції

Сталі параметри		Змінні параметри	
Z_1	маса сировини, (г);	X_1	Тип екстрагенту;
Z_2	тиск робочий, (атм.) температура процесу, (0C).	X_2	Час контакту, год;
Z_3	Гідромодуль сировина: екстрагент;	X_3	Сезон збору сировини
		X_4	Вид морських трав

Планування експериментів для оптимізації процесу екстракції ліпідів здійснювали у три етапи з урахуванням варійованих факторів:

1. Керовані (технологічно варіюються):

- X_1 – тип екстрагенту: гексан (рівень -1), суміш гексан: етанол (рівень +1);
- X_2 – Час екстракції: 4, 6, 8, 10 годин (4 рівні).

2. Некеровані (варіюються природньо):

- X_3 – Сезон збору: літо, осінь;
- X_4 – Географічна локалізація: Україна, Туреччина.

4.2.2 Вплив некерованих факторів на вихід ліпідної фракції

На цьому етапі оцінювався вплив некерованих факторів (сезон збору та географічна локалізація) на вихід та якість ліпідної фракції. Використовували повний факторний план при фіксованих оптимальних технологічних умовах. Кількість експериментів склала 3 комбінації по 3 паралельні досліди (разом 9 дослідів). Результати обробляли методом двофакторного дисперсійного аналізу для встановлення статистичної значущості впливу кожного фактора та їх взаємодії. У таблиці 4.2 наведено план дослідження впливу сезону збору та географічної локалізації біомаси на вихід ліпідної фракції.

Таблиця 4.2

Планування повного факторного експерименту для дослідження впливу сезону збору та географічної локалізації на вихід ліпідної фракції

№ зразка	Сезон збору (S_1)	Регіон збору (S_2)
3	Осінь	Україна(Чорне море)
2	Літо	Туреччина (Егейське море)
1	Осінь	Туреччина (Егейське море)

Нумерація зразків відповідно таблиці 3.2 (розділ 3)

Екстракцію ліпідної фракції проводили в уніфікованих умовах для всіх трьох зразків сировини – екстрагент н-гексан, температура 75 °С, тривалість 6 год, гідромодуль 1:21, маса наважки: 20,0±0,1 г абсолютно сухої біомаси. Результати виходу ліпідів наведено у таблиці 4.3. На основі отриманих даних встановлено, що вихід ліпідів суттєво залежить як від сезону збору, так і від географічного походження сировини.

Таблиця 4.3

Вихід ліпідів залежно від географічного походження та сезону збору сировини

Зразок	№ досліду			$\bar{X}$, %	SD, %	CV, %	Δx , %
	1	2	3				
1	6,44	6,31	6,55	6,43	0,12	1,88	0,30
2	9,83	9,58	9,69	9,70	0,13	1,26	0,30
3	3,16	3,23	3,07	3,15	0,07	2,47	0,19

Примітка: $\bar{X}$ — середнє арифметичне; SD — стандартне відхилення; CV — коефіцієнт варіації, Δx — довірчий інтервал ($p = 0,95$).

Найвищий вихід зафіксовано для зразка 2 – 9,70 ± 0,13 %, найнижчий для зразка 3 – 2,92 ± 0,40 %. Показник відтворюваності результатів (CV) для зразків 1 та 2 характеризується високою однорідністю даних, що підтверджується достатньо низькими значеннями. Довірчий інтервал (Δx) розраховували за критерієм Стюдента при рівні довірчої імовірності $p = 0,95$. Отримані значення для зразків 1, 2 та 3 свідчать про високу відтворюваність результатів вимірювань.

Зразки 1 і 2 зібрані і одному регіоні (Егейське море) у різний період: зразок 1 – осінь, зразок 2 – літо. При цьому із зразка 2 вдалося одержати вдвічі більше

ліпідів ніж зі зразка 1. Ця залежність узгоджується з фенологією морських трав у періоди росту – у фазі активного росту рослини акумулюють максимальну кількість резервних ліпідів у листях. Після завершення репродуктивного циклу та початку сенесценції, запасні ліпіди частково витрачаються, що призводить до зниження їх вмісту у біомасі.

Зразки 1 та 3 зібрані в осінній період у різних регіонах. При цьому з турецької сировини одержали двічі більше ліпідів ніж з української. В Егейському морі, в умовах підвищеною солоності, яка вдвічі більше порівняно з Чорним морем, морські трави синтезують більше мембранних та запасних ліпідів як наслідок структурної адаптації клітинних мембран. Вищі середньорічні температури Егейського моря сприяють тривалішому вегетаційному сезону та, відповідно, більшому накопиченню резервних речовин. Слід зазначити, що без контрольованого експерименту з однаковими генотипами в різних умовах виділити температурний та осмотичний внески неможливо, тому наведені пояснення мають характер обґрунтованої гіпотези.

4.2.3 Порівняння ефективності екстрагентів

Метою наступного етапу було порівняння ефективності двох типів екстрагенту – *n*-гексану та суміші гексан:етанол (2:1), яка може забезпечити додаткову екстракцію ліпідів з полярними функціональними групами. Екстракцію проводили при фіксованих параметрах процесу – температура 75-80 °С, тривалість 6 годин. Кількість експериментів: 2×3 паралельних дослідів = 6 експериментів.

Біомасу з України (зразок 3) обрано як основний об'єкт для оптимізації умов екстракції опираючись на те, що вона є локальною сировиною та найбільшим потенціалом для промислового впровадження в Україні. Екстракцію проводили за температури 75 - 80 °С, тривалістю 6 год, гідромодулі 1:21. Для перевірки закономірності паралельно досліджували зразок 2 як сировину з вищим вмістом ліпідів. Результати наведено у таблиці 4.4.

Для зразка 3 *n*-гексан забезпечує на 30% вищий вихід ліпідів порівняно з сумішшю гексан:етанол різниця (2,75% і 2,11%, відповідно). Для зразка 2 різниця

між розчинниками є мінімальною – 9,61% (н-гексан) проти 9,80% (суміш) тобто близько 2%, що знаходиться у межах відтворюваності методу. Переважання виходу ліпідів для зразка 3 при екстракції н-гексаном свідчить про те, що ліпідна фракція представлена переважно неполярними сполуками – тригліцеридами, восками, тощо.

Таблиця 4.4

Вихід ліпідів залежно від природи екстрагента (% від маси органічної речовини)

Зразок	н-гексан (75–80°C, 6 год, 1:21)	Δx , %	гексан:етанол (2:1) (75–80°C, 6 год, 1:21)	Δx , %
2	9,61	0,64	9,80	0,17
3	2,69	0,15	2,13	0,13

Примітка: Нумерація зразків відповідно таблиці 3.2 (розділ 3); Δx — довірчий інтервал ($p = 0,95$).

Введення полярного компонента у суміш знижує вихід за рахунок конкурентної дії етанолу на супутні речовини з полярними функціональними групами (пігменти, фенольні сполуки тощо), що призводить до забруднення екстракту та ускладнює подальше очищення. Незначна різниця між виходами ліпідів при використанні н-гексану та суміші гексан:етанол для зразка 2 свідчить про високу доступність ліпідної фракції, а незначне підвищення виходу може свідчити на користь присутності полярних ліпідів (наприклад гліколіпідів), хоча отримана різниця знаходиться в межах відтворюваності методу і не є статистично значущою.

Крім того, слід зазначити економічну перевагу н-гексану, він має нижчу температуру кипіння, що забезпечує легшу регенерацію розчинника після екстракції та нижчі енерговитрати на випаровування. Оскільки різниця у виході між розчинниками для зразка 3 становить 23 %, перевага гексану є не лише економічною, але й технологічною. Опираючись на отримані результати для подальших досліджень як екстрагент було обрано н-гексан. Такий вибір обґрунтовано простішою регенерацією розчинника, вищим виходом ліпідів, нижчою собівартістю процесу та мінімальними забрудненнями екстракту супутніми речовинами.

4.2.4 Визначення оптимальної тривалості процесу

На цьому етапі варіювали тривалість екстракції (4, 6, 8, 10 годин) при використанні обраного на етапі 2 екстрагенту та фіксованих інших параметрах. Вибір такого часового інтервалу обумовлено тим, що тривалість екстракції менше 4-х годин є недостатньою для повної дифузії ліпідів крізь клітинні стінки, збільшення до 6-ти годин є стандартним часом тривалості для олійних культур (ДСТУ ISO 659:2009), а збільшення часу понад 10 годин є недоцільним через максимальне наближення системи до стану рівноваги, зростання енерговитрат та ризик термоокиснення ліпідів.

З метою оцінки впливу типу сировини на кінетику екстракції ліпідів дослідження проводили паралельно для трьох типів біомаси *Zostera marina*, що відрізнялися за сезоном збору та географічною локалізацією (відповідно таблиці 3.2 (розділ 3)). Для кожної комбінації "тип сировини × тривалість екстракції" здійснювали три паралельних досліди, 36 експериментів.

Екстракцію проводили у апараті Сокслета, що був поміщений у термостат з температурою 75-80 °С, співвідношення сировина: розчинник 1:21 (мас./об.), екстрагент – н-гексан. Результати експериментів наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Вихід ліпідів залежно від тривалості екстракції н-гексаном в апараті Сокслета (% від маси органічної речовини)

Зразок	Тривалість екстракції (години)							
	4	Δx , %	6	Δx , %	8	Δx , %	10	Δx , %
1	1,51	0,22	6,43	0,30	8,98	0,11	8,61	0,09
2	4,16	0,22	9,70	0,30	12,48	0,50	12,22	0,92
3	1,14	2,23	2,92	0,99	6,87	0,92	6,87	1,64

Примітка: жирним виділено максимальні значення для кожного зразка, Δx — довірчий інтервал ($p = 0,95$).

У проміжку часу 4 – 6 год відбувається інтенсивне зростання виходу ліпідів – для зразка 1 збільшення у 4 рази, для зразка 2 – у 2 рази, а зразок 3 у 2,5 рази. Це пояснюється високим градієнтом концентрації між розчинником і клітинним матриксом на початку процесу, що забезпечує рушійну силу масопереносу.

Графічне зображення залежності виходу ліпідів від тривалості екстракції н-гексаном наведено на рис. 4.3.

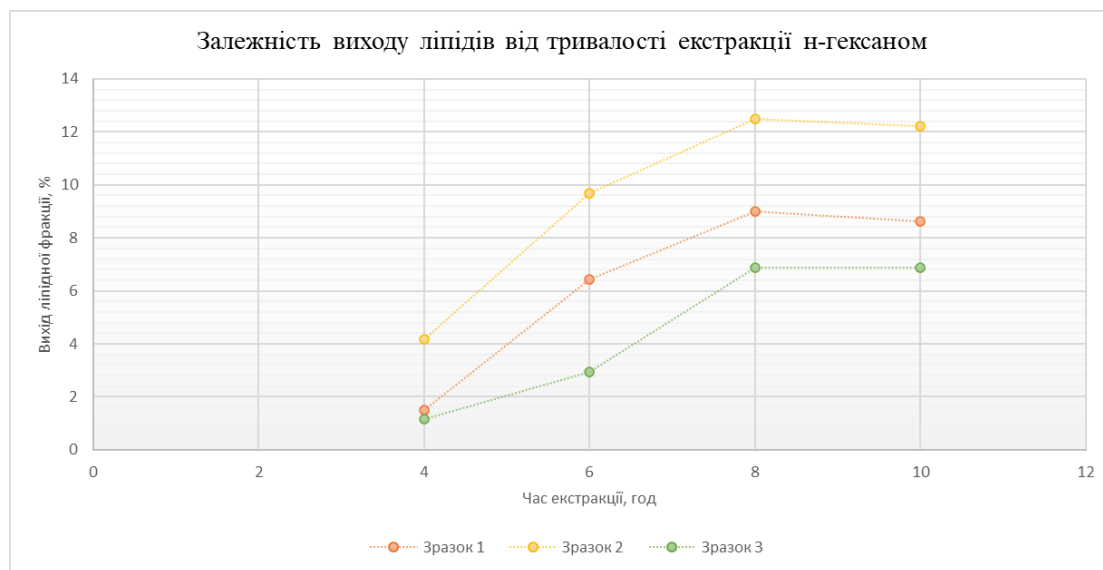


Рис. 4.3 Залежність виходу ліпідів від тривалості екстракції н-гексаном в апараті Сокслета

На відтинку часу 6-8 годин швидкість екстракції уповільнюється у зв'язку з зниженням градієнту концентрації та поступовим насиченням розчинника. В інтервалі 8-10 годин для зразків 1 і 2 відбувається зниження виходу ліпідів (на 4 та 2 % відповідно), що може знаходитись у межах похибки. Для зразка 3 екстракція ліпідів залишається сталою при збільшенні часу процесу з 8 до 10 годин. Це свідчить про досягнення стану рівноваги.

На підставі аналізу кінетики екстракції оптимальною тривалістю екстракції для всіх досліджуваних зразків визначено 8 год. Рекомендований уніфікований режим екстракції: н-гексан, апарат Сокслета, 75–80 °С, гідромодуль 1:21, тривалість 8 год.

4.2.5 Аналіз складу ліпідної фракції

Аналіз жирнокислотного складу зразків проводили методом ГХ-МС з метою порівняння сировини двох географічних регіонів. Такий підхід дозволяє виявити основні відмінності у жирнокислотному профілі, пов'язані з адаптацією морських трав до різної солоності та геохімії середовища зростання. Дослідження

проводили згідно методик описаних у розділі 2 на газовому хроматографі Agilent 6890N.

У ліпідній фракції зразка 1 з Туреччини ідентифіковано 38 сполук серед яких 16 жирних кислот, вуглеводні та терпеноїди. Детальний жирнокислотний склад наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Жирнокислотний склад ліпідної фракції зразка Туреччина

Тривіальна назва	Позначення	Клас	Вміст, мг/г
Деканова	<i>C10:0</i>	насичена	0,186
Додеканова (лаурова)	<i>C12:0</i>	насичена	1,803
Тетрадеканова (міристинова)	<i>C14:0</i>	насичена	5,658
Пентадеканова	<i>C15:0</i>	насичена	1,436
7-Гексадеценова	<i>C16:1 (n-9)</i>	мононенасичена	0,677
Гексадеканова (пальмітинова)	<i>C16:0</i>	насичена	31,534
Гептадеканова	<i>C17:0</i>	насичена	1,099
9,12-Октадекадієнова (лінолева)	<i>C18:2 (n-6)</i>	поліненасичена ω-6	1,386
9-Октадеценова (олеїнова)	<i>C18:1 (n-9)</i>	мононенасичена	3,682
цис-13-Октадеценова	<i>C18:1 (n-9)</i>	мононенасичена	1,472
Октадеканова (стеаринова)	<i>C18:0</i>	насичена	7,877
Ейкозанова	<i>C20:0</i>	насичена	2,109
Генейкозанова	<i>C21:0</i>	насичена	0,692
Докозанова (бегенова)	<i>C22:0</i>	насичена	4,877
Трикозанова	<i>C23:0</i>	насичена	3,310
Тетракозанова (лігноцеринова)	<i>C24:0</i>	насичена	6,652

Як видно з таблиці домінуючою сполукою є гексадеканова кислота C16:0 із вмістом 31,534 мг/г, що становить 36,9% від суми ідентифікованих жирних кислот.

Наявність цієї кислоти узгоджується з літературними даними – пальмітинова кислота є типовим мажорним компонентом ліпідів морських трав, у тому числі для видів родини *Zosteraceae* [165]. Серед насичених жирних кислот (SFA/НЖК) також ідентифіковано стеаринову C18:0 (7,877 мг/г), лігноцеринову C24:0 (6,652 мг/г), бегенову C22:0 (4,877 мг/г), трикозанову C23:0 (3,310 мг/г) та мірамістинову C14:0 (5,657 мг/г). Мононенасичені жирні кислоти (MUFA/МНЖК) представлені олеїною кислотою C18:0 (n-9) у двох ізомерних формах – 9-октадеценовій (3,682 мг/г) та 13-октадеценовій (1,472 мг/г). Серед поліненасичених жирних кислот (PUFA /ПНЖК) ідентифіковано лінолеву C18:0 (n-6) у кількості 1,386 мг/г. Хроматограма компонентів зразка наведена на рисунку 4.4.

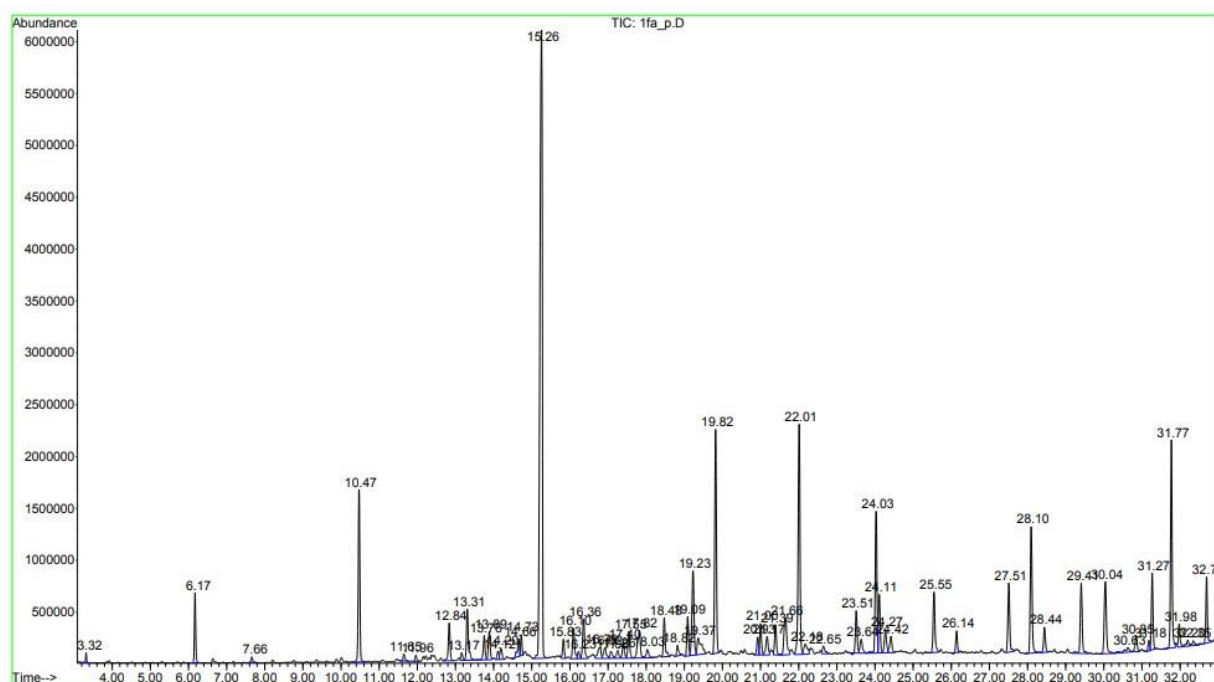


Рис. 4.4 Хроматограма виходу компонентів зразка ліпідної фракції зразка 1 (Туреччина)

Насичені жирні кислоти становлять 87,1% від суми ідентифікованих жирних кислот (78,23 мг/г), мононенасичені – 6,5% (5,83 мг/г), поліненасичені ω -6 – 1,5% (1,39 мг/г). Відсутність ейкозопентаєнової кислоти (EPA, C20:5, n-3) та докозагексаєнової кислоти (DHA, C22:6, n-3) у складі отриманого екстракту не є свідченням про їх відсутність у біомасі, а є наслідком методологічного обмеження використаного екстрагента.

Згідно з літературними даними ЕРА та ДНА у морських рослинах переважно локалізовані у фосфоліпідах та гліколіпідах хлоропластних мембран [166]. Н-гексан як неполярний розчин ефективно екстрагує нейтральні ліпіди (тригліцериди, воски, вуглеводні), але не забезпечує повного вилучення полярних ліпідних фракцій. Застосування полярних сумішей хлороформ:метанол 2:1 чи гексан:метанол 3:2 згідно літературних даних забезпечує суттєво вищий вихід довголанцюгових ПНЖК порівняно з чистим гексан [167-169].

У ліпідній фракції зразка 3 (Україна) ідентифіковано 20 сполук серед яких лише 3 жирні кислоти – пальмітинова (1,04 мг/г), стеаринова C18:0 (0,32 мг/г) та церотинова C26:0 (3,81 мг/г) (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Жирнокислотний склад ліпідної фракції зразка Україна

Тривіальна назва	Позначення	Клас	Вміст, мг/г
Гексадеканова (пальмітинова)	C16:0	насичена	1,04
Октадеканова (стеаринова)	C18:0	насичена	0,32
Гексакозанова (церотинова)	C26:0	насичена (довголанцюгова)	3,81

Ліпідна фракція зразка 3 характеризується суттєво меншим вмістом жирних кислот порівняно з турецьким змішаним зразком. При цьому ненасичені жирні кислоти будь-якого класу відсутні, а переважна частина ідентифікованих сполук належить до н-алканів (таблиця 4.8) зображені на рис.4.5.

Серед ідентифікованих алканів у зразку 3 переважають генейкозан C21 (сумарно 12,00 мг/г, два піки), тетракозан C24 (12,93 мг/г, два піки), октакозан C28 (8,06 мг/г) та пентакозан C25 (7,99 мг/г). Аліфатичні вуглеводні з непарним числом атомів карбону (C21, C23, C25 та C27) є типовими маркерами кутикулярних восків вищих рослин, у тому числі і морських трав. Переважання н-алканів (C18-C28)

над жирними кислотами є характерною рисою зразка 3 у порівнянні з хімічним складом зразка 1.

Таблиця 4.8

Вуглеводневий склад ліпідної фракції зразка Україна

Сполука		Вміст, мг/г	Сполука		Вміст, мг/г
Октадекан	C18	0,50	<i>Тетракозан (×2)</i>	C24	12,93
Нонадекан	C19	0,62	<i>Пентакозан</i>	C25	7,99
Ейкозан (×2)	C20	2,20	Гексакозан (хлоро-)	C27	2,60
<i>Генейкозан</i>	C21	12,00	<i>Гептакозан</i>	C27	6,60
Докозан	C22	3,74	<i>Октакозан</i>	C28	8,06

Ліпідна фракція турецького зразка 1 містить у 16,5 рази більше ідентифікованих жирних кислот (85,45 мг/г проти 5,17 мг/г для зразка 3). Порівняльна характеристика жирнокислотного складу ліпідних фракцій наведена у таблиці 4.9.

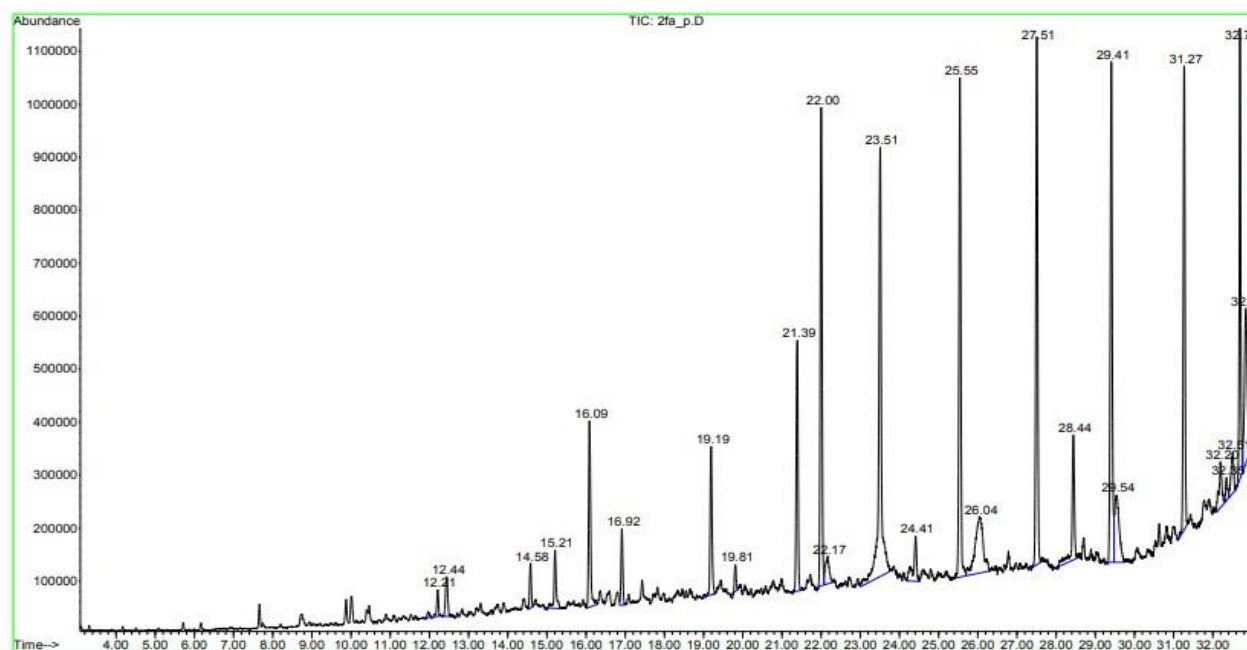


Рис. 4.5 Хроматограма виходу компонентів зразка 3 ліпідної фракції морських трав *Zostera Marina* (Україна)

Таблиця 4.9

Порівняльна характеристика жирнокислотного склад ліпідних фракцій (мг/г та % від суми ЖК)

Показник	Туреччина		Україна	
	мг/г	%	мг/г	%
Насичені ЖК (SFA, C10–C24)	78,23	87,1	5,17	100
Мононенасичені ЖК (MUFA)	5,83	6,5	0	0
Поліненасичені ЖК, (PUFA, ω -6)	1,39	1,5	0	0
Загальна сума ідентифікованих ЖК	85,45	5,17		

Зазначені відмінності між регіонами відповідають закономірностям, встановленим у літературі – у теплих морях з вищою солоністю частка насичених жирних кислот у морських травах зростає, тоді як частка ПНЖК знижується. знижується [170]. За даними авторів, широке порівняння *Zostera marina* від Гренландії до південної Іспанії виявляє чітке зростання частки SFA та n-6 PUFA у теплих регіонах із одночасним зниженням n-3 PUFA.

Причиною відсутності ідентифікованих ПНЖК у зразку 3 може бути результатом зниженої солоності Чорного моря, що провокує перерозподіл ліпідного метаболізму у бік синтезу структурних восків (алканів) [170,171]. Підтвердження чи спростування цих гіпотез потребує додаткового дослідження з використанням методу Фолча (хлороформ: метанол 2:1) для повної екстракції полярних ліпідів.

Присутність у обох зразках дитерпеноїду смоляних кислот (метилдегідроабієтату), що є продуктом вторинного метаболізму, у концентраціях 0,769 мг/г (Туреччина) та 1,23 мг/г (Україна), може свідчити про спільні біосинтеичні шляхи у представників родини *Zosteraceae* незалежно від географічного походження [172,173].

Отже, встановлений ЖК склад ліпідної фракції морських трав *Zostera marina* виділеної із зразків з різним географічним походженням суттєво відрізняється. Зразки Егейського моря (Туреччина) характеризуються вищим вмістом та різноманітністю ЖК з домінуванням пальмітинової кислоти (C16:0 – 31,534 мг/г) та присутністю лінолевої кислоти ω -6. Зразок з Чорного моря (Україна) демонструє переважання н-алканів C18-C28 над жирними кислотами, що може демонструвати адаптивні особливості метаболізму в умовах зниженої солоності. Для повної оцінки ПНЖК - потенціалу сировини рекомендується застосування двофазної екстракції з використання методу Фолча або суміші гексан: метанол (3:2).

4.3 Одержання пектину

Наступним етапом переробки біомаси *Zostera marina* є отримання пектинових полісахаридів із знежиреного жому. Процес включає три послідовні операції:

1. кислотний гідроліз,
2. оксалатна екстракція
3. осадження пектину.

Вихідну наважку $20,0 \pm 0,1$ г повітряно-сухої біомаси *Zostera marina* піддавали попередній екстракції ліпідів згідно з схемою обробки описаною вище.

Після завершення екстракції ліпідів знежирений жом висушували до повітряно-сухого стану та використовували як сировину для отримання пектину. Таким чином, фактична маса жому, що надходила на кислотний гідроліз, була меншою за 20 г і варіювалась залежно від виходу ліпідів та застосованої схеми знежирення

4.3.1 Оптимізація параметрів процесу одержання пектину

Для етапу одержання пектину також було використано модель «чорного ящика» (рис.4.6), що дозволяє досягти оптимізації технологічних параметрів за рахунок встановлених емпіричних закономірностей між керованими параметрами та цільовими відгуками системи.

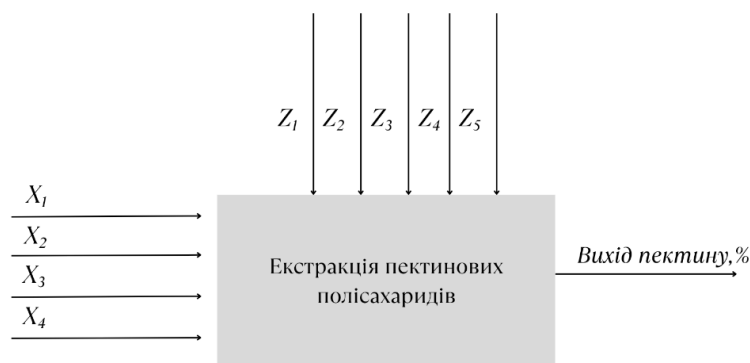


Рис. 4.6 Модель чорного ящика процесу екстракції полісахаридів

Модель включає три змінні фактори ($X_1 - X_3$) та п'ять сталих параметрів ($Z_1 - Z_5$), наведених у таблиці 4.10.

Основними варійованими параметрами є метод осадження (X_1 : хлоридна кислота / етиловий спирт) та тривалість процесу (X_2 : 8-14 год). Сталі параметри обрано на основі літературних даних щодо екстракції пектинів з морських рослин та результатів пілотних експериментів.

Таблиця 4.10

Сталі та змінні фактори процесу екстракції пектинів

Сталі параметри		Змінні параметри	
Z_1	Кислотний агент HCl, 1% (мас.)	X_1	Метод осадження пектину;
Z_2	Температура кислотного гідролізу;	X_2	Тривалість оксалатної екстракції;
Z_3	Гідромодулі: 1:10 (кислотний гідроліз), 1:15 (амоній оксалат)	X_3	Схема попередньої обробки.
Z_4	Екстрагент $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1% (мас.)		
Z_5	Температура екстракції: 90-95°C		

Окрім вказаних факторів на якість та вихід пектину також суттєво впливає тип сировини – сукупність біологічних та геохімічних характеристик біомаси, що визначаються сезоном збору та географічним походженням. Цей фактор є

некерованим N_1 тому у дисертаційній роботі тип сировини розглядається як збурюючий фактор вплив якого оцінюється на першому етапі екстракції пектину методом однофакторного дисперсійного аналізу.

Фактор X_3 реалізується через три технологічні схеми, що відрізняються за типом попереднього знежирення біомаси (рис. 4.7).

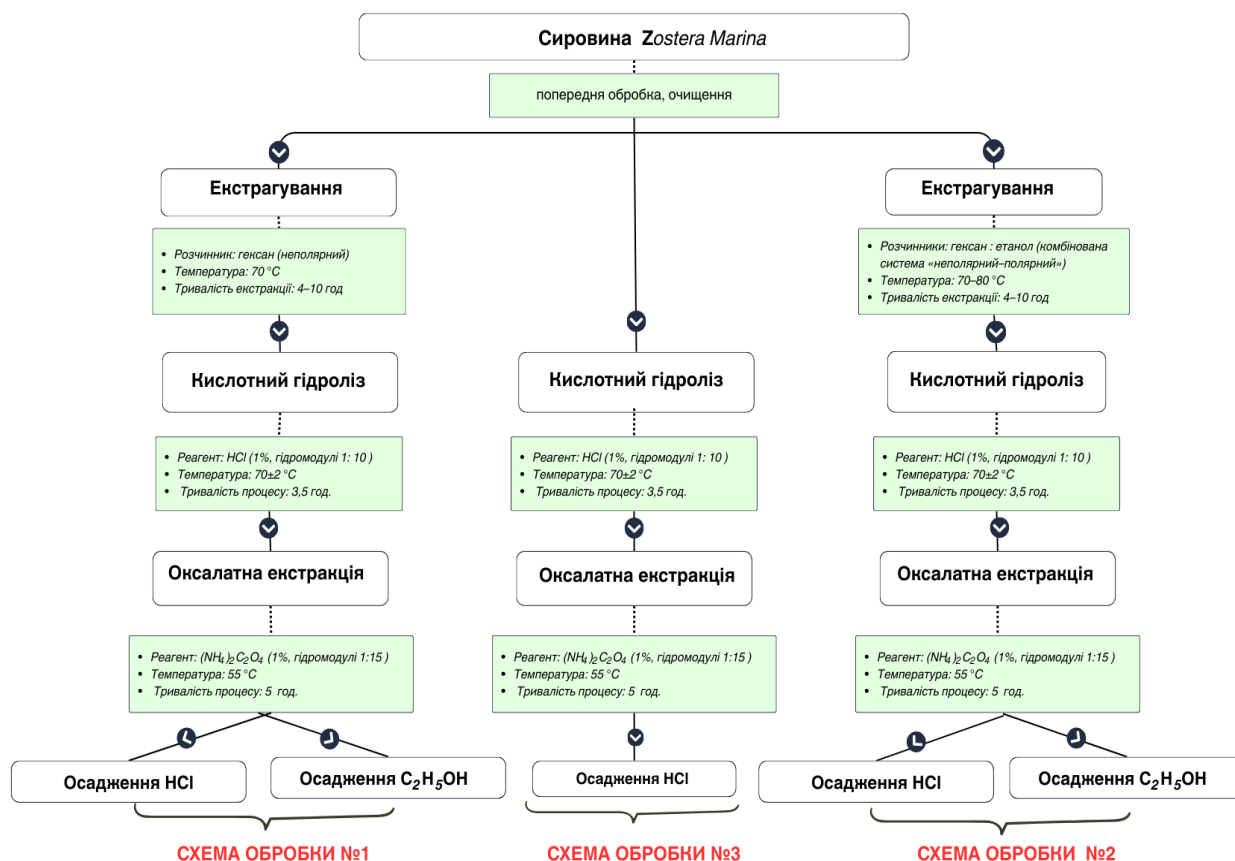


Рис. 4.7 Схеми обробки морських трав *Zostera Marina*

За схемою №1 (рис. 4.7) біомасу попередньо піддавали екстракції ліпідів н-гексаном в апараті Сокслета ($75\text{--}80^{\circ}\text{C}$, 6 год, гідромодуль 1:21). Знежирений жом відправляли на наступну стадію – кислотний гідроліз розчином HCl (1% мас., $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 3,5 год, гідромодуль 1:10). Після закінчення гідролізу розчин-гідролізат охолоджували та відділяли від твердого залишку фільтруванням, волокнистий залишок промивали дистильованою водою та направляли на стадію екстрагування. Для вилучення пектину застосовували екстракцію амоній оксалатом $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1% мас., $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$, 12 год, гідромодуль 1:15). Після завершення екстракції розчин відділяли фільтруванням через тканинний фільтр,

твердий залишок промивали дистильованою водою. Волокнистий залишок направляли на висушування для подальшого використання у виробництві целюлозних продуктів. За Схемою №1 реалізуються два методи осадження пектину – кислотний та етанольний.

За схемою №2 (рис. 4.7) біомасу піддавали екстракції ліпідів комбінованою сумішшю розчинників – н-гексан: етанол (2:1 об./об.) в апараті Сокслета (75–80°C, 6 год, гідромодуль 1:21). Після відгонки розчинників знежирений жом висушували до повітряно-сухого стану та направляли на наступну стадію обробки.

Стадії кислотного гідролізу та екстракції амоній оксалатом проводили за параметрами ідентичними Схемі №1: кислотний гідроліз HCl (1% мас., $70 \pm 2^\circ\text{C}$, 3,5 год, гідромодуль 1:10), після чого розчин-гідролізат охолоджували, відділяли фільтруванням, твердий залишок промивали та направляли на екстракцію амоній оксалатом $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1% мас., 50–55°C, 12 год, гідромодуль 1:15). По завершенню екстракції розчин відділяли фільтруванням, твердий залишок промивали дистильованою водою та висушували, а з розчину-екстрагенту осаджували пектин застосовуючи кислотне чи етанольне осадження.

Відмінність схеми №3 (рис. 4.7) від попередніх полягає у відсутності етапу екстракції ліпідів. Повітряно-суху біомасу *Zostera marina* піддавали кислотному гідролізу без попереднього знежирення. Ця схема є контрольною та відображає найпростіший технологічний підхід. Стадії кислотного гідролізу та екстракції амоній оксалатом проводили за параметрами, ідентичними Схемам №1 та №2 описаними вище.

Відсутність стадії знежирення зберігає всі ліпідні компоненти у складі сировини. З одного боку, ліпідні компоненти клітинної стінки утворюють гідрофобний бар'єр, який може перешкоджати дифузії полярних водних розчинів реагентів (HCl, $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$) до пектинових структур. З іншого боку той самий бар'єр обмежує доступ H^+ іонів до глікозидних зв'язків пектинового ланцюга під час кислотного гідролізу, що може запобігати деструкції полімеру. Осадження пектину по схемі №3 осадження пектину проводили виключно хлоридною

кислотою. Застосування етанолу як осаджувача у цьому випадку є недоцільним, оскільки залишкові ліпідні компоненти, що не були видалені на попередній стадії, можуть екстрагуватись у присутності етанолу, забруднюючи пектинову фракцію. Схема №3 може бути доцільною для низьколіпідної сировини де вплив ліпідного бар'єру є мінімальним.

4.3.2 Кислотний гідроліз біомаси

Пектинові речовини в нативній клітинній стінці морських трав існують переважно у формі протопектину, що являє собою високомолекулярний комплекс де пектинові ланцюги зв'язані з целюлозою, геміцелюлозою та структурними білками. Для переведення пектину в розчинну форму необхідне розщеплення цих зв'язків, що досягається кислотним гідролізом. Кислотний гідроліз (рис.4.8) вивільняє пектинові фракції шляхом розщеплення естерних зв'язків та протонування карбоксильних груп галактуранової кислоти, що порушує іонні взаємодії та переводить пектин у розчинну форму [174-176].

Дія хлоридної кислоти призводить до протонування глікозидного оксигену, що спричиняє підвищення електрофільності аномерного атома карбону та активацію гідролітичного розриву зв'язку. Стадія протікає через оксокарбонієвий проміжний катіон і завершується нуклеофільною атакою води, внаслідок чого утворюються укорочені фрагменти полігалактурану та олігогалактуранатні ланцюжки.

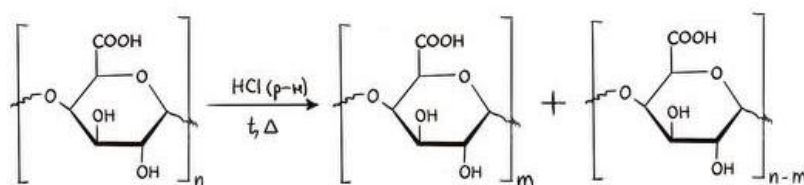


Рис. 4.8 Реакція кислотного гідролізу

У твердому залишку залишаються пектини у формі кальцій-пектинових комплексів (пектатів кальцію), стабілізованих іонними зв'язками між карбоксильними групами ($-\text{COO}^-$) галактуранової кислоти та іонами Ca^{2+} за

механізмом "яєчної коробки" (egg-box model). Ці комплекси є дуже стійкими і не руйнуються протонами при рН 1,5–2,0.

Умовами проведення гідролізу є використання розчину HCl як реагенту (1% мас., $70 \pm 2^\circ\text{C}$, 3,5 год, гідромодуль 1:10). Концентрація HCl 1% є такою, що забезпечує достатню швидкість гідролізу глікозидних зв'язків між протопектином і целюлозою. Згідно з кінетичних досліджень [177,178], температура процесу 70°C є оптимальною. При застосуванні температури $<65^\circ\text{C}$ гідроліз неповний, а при $>80^\circ\text{C}$ прискорюється деметоксилювання естерних груп та розрив α -1,4-глікозидних зв'язків у пектиновому ланцюзі, що знижує молекулярну масу та ступінь етерифікації продукту.

4.3.3 Екстракція пектину амоній оксалатом

Твердий залишок після кислотного гідролізу містить міцнозв'язані пектини у формі кальцій пектинових комплексів (пектатів кальцію), стабілізованих за механізмом «яєчної коробки» схематичне зображення якої наведено на рис. 4.9

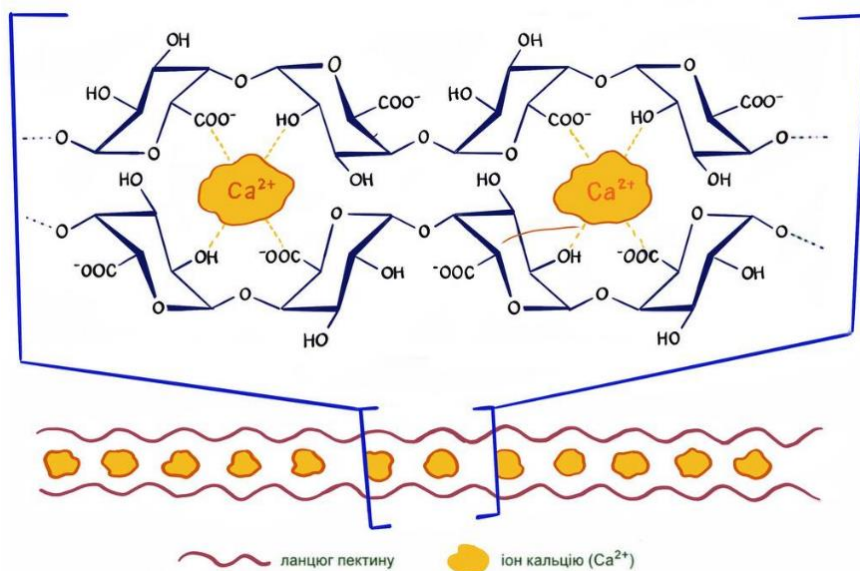


Рис. 4.9 Механізм «яєчної коробки» пектатів кальцію

Найбільш вивченими хелатантами для екстракції пектину є циклогександіамінтетраоцтова кислота (CDTA), етилендіамінтетраоцтова кислота (EDTA), гексаметафосфат натрію (SHMP), амоній оксалат, щавлева кислота та лимонна

кислота [179]. На відміну від сильних мінеральних кислот, хелатуючі агенти працюють при близьких до нейтральних або слабокислих значеннях рН, що дозволяє зберегти структурну цілісність пектину. Патентні рішення для екстракції пектину з морських трав (128-130) використовують саме амоній оксалат як базовий екстрагент, що підтверджує його ефективність для специфічного пектину *Zostera marina*.

Таким чином, амоній оксалат обрано серед альтернативних хелатуючих агентів за умов екстракції: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1% мас., 50–55°C, 12 год, гідромодуль 1:15. Тривалість процесу, запропонована у дослідженні, ґрунтується на кінетичних закономірностях вилучення пектину: за 8 годин вихід становить менше 50% від максимального, тоді як за 12 годин досягається плато (90-95% від максимуму). Температура 50–55°C є оптимальною для підтримання розчинності амоній оксалату та забезпечення достатньої дифузії крізь волокнисту матрицю без термічної деструкції полісахаридів — на відміну від пухких тканин наземних рослин, для яких оптимальний час оксалатної екстракції становить 1,5–4 год при температурі 80–95°C [180]. Схематичне зображення реакції наведено на рис.4.10.

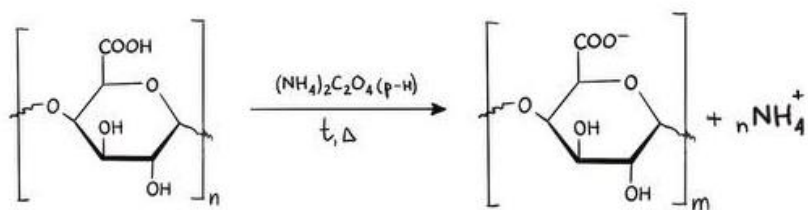


Рис. 4.10 Реакція екстракції пектину амоній оксалатом

4.3.4 Осадження пектину

В роботі запропоновані два методи осадження пектину - кислотний та етанольний. Вибір методу залежить від характеристик сировини та очікуваних властивостей кінцевого продукту.

Кислотне осадження (HCl 15%, рН 2,5–3,0, 20–25°C, 30 хв) базується на протонуванні карбоксильних груп галактуранової кислоти при зниженні рН нижче

ізоелектричної точки пектину ($pI \approx 3,5$). При $pH < 3,0$ більшість карбоксильних груп переходить у недисоційовану форму ($-COOH$), пектин втрачає заряд, електростатичне відштовхування між ланцюгами зменшується, і полімер осаджується через гідрофобні взаємодії та утворення водневих зв'язків [181,182]. Недоліком який характерний для кислотного осадження є можливе часткове деметоксилювання при тривалому контакті з кислотою, що знижує ступінь естерифікації.

Етанольне осадження (етанол 94%, співвідношення 2:1 об./об., 4–8°C, 30 хв) базується на зниженні діелектричної проникності розчину. Додавання етанолу знижує діелектричну проникність, що зменшує сольватацію іонізованих карбоксильних груп пектину та призводить до дегідратації полімерних ланцюгів [183]. Пектин агрегує через гідрофобні взаємодії та водневі зв'язки, утворюючи гель, що легко відділяється фільтруванням. Серед переваг такого осадження вищий вихід пектину та забезпечення кращих реологічних властивостей. Висока вартість етанолу та необхідність додаткового обладнання для відгонки, а також нижча селективність процесу є основними недоліками такого осадження.

Згідно з дослідженнями впливу pH на ефективність етанольного осадження, найнижчий вихід спостерігається при pH 4,5, максимальний – при pH 3,5, подальше зниження $pH < 3,5$ знижує вихід через протонування карбоксильних груп, що підвищує гідрофобність пектину і призводить до утворення щільних агрегатів, частина яких втрачається при промиванні [184,185].

4.3.5 Вплив некерованих факторів на екстракцію пектину

З метою встановлення оптимальної тривалості екстракції $(NH_4)_2C_2O_4$ проводили варіювання часу X_2 (8, 10, 12 та 14 год). Вибір нижньої межі часового діапазону (8 год) обґрунтовано кінетикою хелатування [186] іонів кальцію амоній оксалатом та дифузійними обмеженнями у волокнистій матриці морських трав. Верхня межа часового діапазону (14 год) встановлена з огляду на можливу деградацію пектину при тривалому контакті з екстрагентом. Діапазон 8–14 год охоплює ділянку кінетичної кривої від досягнення 70% виходу, що дозволяє

визначити оптимум між максимальним вилученням та збереженням якості пектину. Сталими параметрами на цьому етапі є:

- Кислотний гідроліз (HCl 1%, 70°C, 3 години, гідромодуль 1:10)
- Екстракція $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (концентрація 1%, температура 50°C, гідромодуль 1:15)
- Осадження HCl 10%, (гідромодуль 1:5, 20°C, витримка 30 хв)

Екстракцію проводили за схемою №1 тривалістю – 8,10,12 та 14 год. Сталі параметри процесу – кислотний гідроліз (HCl 1%, 70±2°C, 3,5 год, гідромодуль 1:10), оксалатна екстракція $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 1%, 50±2°C, гідромодуль 1:15), осадження HCl 10% (гідромодуль 1:5, 20°C, 30 хв). Результати наведено у таблиці 4.11.

При 8-годинній екстракції вихід пектину є низьким для всіх трьох зразків. З осіннього зразка 3 (Україна) за 8 годин одержано – 5,31% мас., що складає майже половину максимально одержанного (за 12-14 годин) пектину і свідчить про більшу доступність пектину в осінній сировині. Осінній зразок 1 при 8-годинній обробці також демонструє досить високий вихід пектину – чверть від максимального значення (0,80%, мас.), тоді як літній зразок 2 – лише 0,28%, що складає менше 5% від максимального значення.

Максимальне значення виходу пектину для всіх зразків зафіксовано за 12 годин: зразок 1 – 3,428% ±0,108%, зразок 2 – 7,626±0,111%, зразок 3 – 11,503±0,568% (рис. 4.11). Приріст відносно 10 год є помірним, що свідчить про наближення до стану рівноваги. Саме на цьому етапі досягається баланс між максимальним вилученням пектину та відсутністю його деградації. Проміжок між 12 -14 год є фазою близькою до рівноваги. При подовженні екстракції до 14 год спостерігається незначне зниження виходу пектину: зразок 1 – до 3,30%, зразок 2 – до 7,364%, зразок 3 – до 11,1%. Проте абсолютна різниця між 12 та 14 год (0,13–0,33%) знаходиться в межах експериментальної похибки (SD = 0,03–0,57% для різних зразків), що не дозволяє з впевненістю стверджувати про статистично значуще зниження виходу.

Таблиця 4.11

Вихід пектину залежно від тривалості оксалатної екстракції (% від орг. речовини Схема №1, осадження HCl)

Час екстракції Вихід пектину	8 год	10 год	12 год	14 год
Зразок 1				
$Y_1, \%$	0,71	2,95	3,53	3,32
$Y_2, \%$	0,84	2,92	3,44	3,26
$Y_3, \%$	0,86	2,91	3,32	3,31
$\bar{Y}, \%$	0,80	2,93	3,43	3,30
SD	0,08	0,02	0,11	0,03
CV, %	10,15	0,72	3,14	0,88
$\Delta x, \%$	0,20	0,05	0,27	0,07
Зразок 2				
$Y_1, \%$	0,22	5,56	7,71	7,38
$Y_2, \%$	0,31	5,85	7,50	7,36
$Y_3, \%$	0,34	5,07	7,66	7,35
$\bar{Y}, \%$	0,29	5,50	7,62	7,36
SD	0,06	0,40	0,11	0,02
CV, %	21,76	7,20	1,45	0,17
$\Delta x, \%$	0,15	0,98	0,27	0,03
Зразок 3				
$Y_1, \%$	5,26	10,35	11,85	11,13
$Y_2, \%$	5,35	10,38	10,85	11,12
$Y_3, \%$	5,33	10,32	11,81	11,28
$\bar{Y}, \%$	5,31	10,35	11,50	11,17
SD	0,05	0,03	0,57	0,09
CV, %	0,89	0,30	4,94	0,82
$\Delta x, \%$	0,12	0,08	1,41	0,23

Примітка: $\bar{Y}$ — середнє арифметичне; SD — стандартне відхилення; CV — коефіцієнт варіації, Δx — довірчий інтервал ($p = 0,95$).

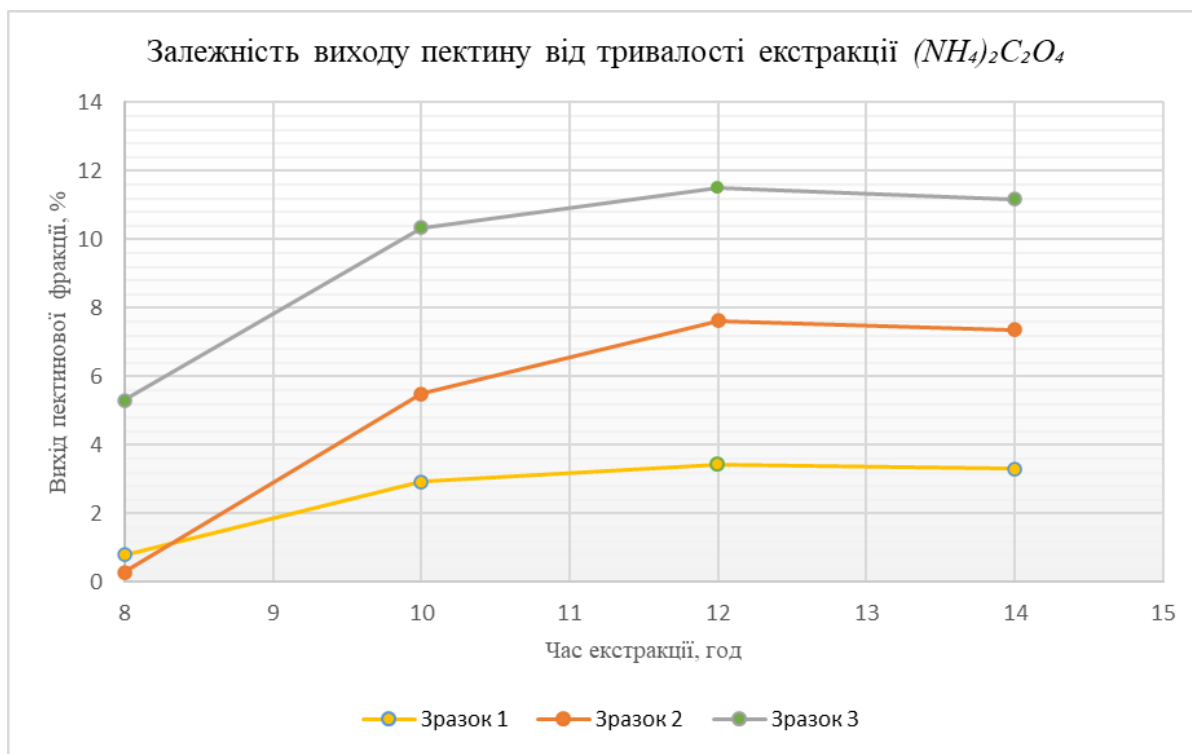


Рис. 4.11. Залежність виходу пектину від тривалості екстракції оксалатом амонію

Таким чином, оптимальна тривалість оксалатної екстракції становить 12 год для всіх досліджених зразків незалежно від їх географічного походження та сезону збору. Збільшення тривалості контакту до 14 год не призводить до зростання виходу пектину. Вплив фактора N_1 залишається статично значущим при всіх часових варіантах атракції підтверджуючи висновки етапів 1 і 2.

4.3.6 Вплив некерованих факторів на осадження пектину

На цьому етапі оцінювали вплив некерованого фактора N_1 на вихід пектину при фіксованих керованих параметрах. Застосовували осадження за схемою 1 (попереднє знежирення н-гексаном, 6 год), тривалість оксалатної екстракції 12 год (обрана за результатами попереднього дослідження п.4.3.3.) та обидва методи осадження X_1 (HCl та C_2H_5OH). Для трьох зразків проводили 3 паралельні досліди тому загальна кількість становила 18 дослідів. Осадження проводили двома методами застосовуючи схему обробки 1. Результати наведено у таблиці 4.12.

При кислотному осадженні вихід пектину збільшується в ряду зразків: 1-й < 2-й, < 3-й (3,42, 7,62 і 11,50%, відповідно). При етанольному осадженні послідовність зберігається (4,10%, 7,86 та 10,31% відповідно).

Таблиця 4.12

Вихід пектину за Схемою №1 залежно від типу сировини та методу осадження

Зразок	Метод осадження	№ досліду			$\bar{Y}$, %	SD, %	CV, %	Δx , %
		1	2	3				
1	HCl	3,53	3,44	3,31	3,42	0,107	3,14	0,26
	C ₂ H ₅ OH	4,13	4,07	4,11	4,10	0,029	0,71	0,07
2	HCl	7,71	7,50	7,66	7,62	0,110	1,45	0,27
	C ₂ H ₅ OH	7,90	7,83	7,85	7,86	0,035	0,45	0,09
3	HCl	11,84	10,85	11,81	11,50	0,568	4,94	1,41
	C ₂ H ₅ OH	10,37	10,18	10,37	10,31	0,109	1,06	0,27

Примітка: $\bar{Y}$ – середнє арифметичне; SD – стандартне відхилення; CV – коефіцієнт варіації, Δx – довірчий інтервал ($p = 0,95$).

Для зразка 1 етанольне осадження дає на 17% вищий вихід пектину порівняно з кислотним. Для зразків 2 і 3 різниця виходу пектину при застосуванні різних реагентів не значна (2 і 3%, відповідно), що може знаходитись у межах похибки.

Отже, тип сировини є визначальним фактором виходу пектину. Найвищий вихід при обох методах осадження демонструє зразок 3, тоді як найнижчий – зразок 1. При застосуванні схеми № 1 кислотне осадження є ефективним для зразка 3, тоді як для зразків 1 та 2 більш доцільним є етанольне осадження.

4.3.7 Дослідження впливу природи реагентів на ефективність осадження пектину за різних умов знежирення біомаси.

На цьому етапі проводи порівняльну оцінку всіх трьох схем обробки. Вихід пектину за схеми № 2 та № 3 порівнювали з виходом за схемою №1 (п. 4.3.2.) . Принциповою відмінністю схем є стадія знежирення. Так, в схемі 1 для екстракції ліпідів використовується н-гексан, в схемі 2 – суміш н-гексан-етанол, а в схемі 3 стадія знежирення відсутня. Для трьох зразків проводили 3 паралельні досліди тому загальна кількість дослідів становила 18.

На цьому етапі зразки обробляли за схемою №2 (знежирення сумішшю гексан:етанол 2:1, 6 год) та схемою №3 (без попереднього знежирення) з подальшою оксалатною екстракцією та осадженням. За схемою №2 осадження

проводили двома методами. За схемою №3 використовували лише кислотне осадження. Результати наведено у таблиці 4.13.

Таблиця 4.13

Вихід пектину за схемами №1 – 3

Метод осадження	Зразок	$Y_1, \%$	$Y_2, \%$	$Y_3, \%$	$\bar{Y}, \%$	$SD, \%$	$CV, \%$	$\Delta x, \%$
Схема №1								
HCl	1	3,53	3,44	3,31	3,42	0,107	3,14	0,26
	2	7,71	7,50	7,66	7,62	0,110	1,45	0,27
	3	11,84	10,85	11,81	11,50	0,568	4,94	1,41
C ₂ H ₅ OH	1	4,13	4,07	4,11	4,10	0,029	0,71	0,07
	2	7,90	7,83	7,85	7,86	0,035	0,45	0,09
	3	10,37	10,18	10,37	10,31	0,109	1,06	0,27
Схема №2								
HCl	1	2,79	2,77	2,85	2,80	0,039	1,41	0,1
	2	4,82	4,73	4,84	4,80	0,055	1,15	0,14
	3	0,18	0,24	0,17	0,19	0,036	18,42	0,09
C ₂ H ₅ OH	1	7,18	7,65	7,12	7,32	0,291	3,97	0,72
	2	6,88	6,82	6,86	6,85	0,027	0,40	0,06
	3	8,96	8,84	8,94	8,91	0,064	0,72	0,16
Схема №3 (без знежирення)								
8HCl	1	2,37	2,36	2,36	2,36	0,004	0,18	0,01
	2	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—
	3	7,94	7,93	7,93	7,93	0,004	0,04	0,001

Примітка: $\bar{Y}$ – середнє арифметичне; SD – стандартне відхилення; CV – коефіцієнт варіації, Δx – довірчий інтервал ($p = 0,95$).

Для зразка 1 вихід при кислотному осадженні за схемою 2 на 11% знижується порівняно зі схемою 1 (з 3,428 до 2,80%, мас). При цьому вихід пектину зі зразка 2 збільшується на 2% (з 7,626 до 4,796%, мас), тобто у межах похибки, а для зразка 3 – вихід пектину при кислотному осадженні знижується до $0,19 \pm 0,03\%$, що практично вказує на відсутність осадження.

При застосуванні етанольного осадження спостерігається принципово інший ефект: зразок 1 – вихід зростає на 44% (з 4,10 до 7,32%, мас; зразок 2 – знижується на

13% (з 7,86 до 6,85%, мас), а зразок 3 – знижується на 14% (з 4,10 до 7,32%,мас). Привертають увагу розбіжності у виході пектину із зразка 3 за різних методів осадження. Осадження хлоридною кислотою дає 0,195%, мас. проти 8,914%, мас. при осадженні етанолом, тобто відрізняються у 45 разів. Це є свідченням переважання кальцій-асоційованих пектинів в біомасі Чорноморської зостери осіннього збору. Такі форми не осаджують протонуванням у кислому середовищі, але ефективно вилучаються при зниженні діелектричної проникності середовища етанолом[183,184].

У відсутності попереднього знежирення (схема 3) зразок 1 дає найнижчий вихід серед усіх схем для цього зразка – 2,36%, мас.. Зразок 3 навпаки демонструє вихід – 7,93%, мас., що у 42 рази перевищує вихід при кислотному осадженні за схемою №2, але на 45% нижче виходу за схемою 1. Зі зразку 2 соляною кислотою пектин не осаджується. Така поведінка сировини пояснюється тим, що у літньому зразку вміст ліпідів є найвищим (9,70% за результатами підрозділу 4.1) і без попереднього вилучення ліпідних компонентів матрикс клітинної стінки блокує доступ хлоридної кислоти до пектинових полісахаридів.

Схема №1 забезпечує найвищий вихід при кислотному осадженні для всіх трьох зразків, що підтверджує ефективність неполярного розчинника для збереження цілісності пектинових структур. Схема №2 є оптимальною лише для зразка 1 при етанольному осадженні, оскільки видалення ліпідів відкриває доступ до пектинових фракцій, що асоційовані мембранними структурами. Схема №3 є неефективною для зразка 2 через повне блокування осадження ліпідним матриксом.

Отже, оптимальна схема обробки залежить від типу сировини та обраного методу осадження. Для досягнення максимального виходу пектину рекомендується застосовувати схему № 2 з етанольним осадженням для зразка 1. Схему № 1 з кислотним або етанольним осадженням для зразка 2 та схему №1 з кислотним осадженням для зразка 3. Схема №1 є найбільш універсальною та

прийнятною для всіх типів сировини, тому вона була обрана як базова для подальшої оптимізації тривалості екстракції на третьому етапі дослідження.

4.3.8 Дослідження структури отриманих пектинів

Зразки, отримані кислотним осадженням демонстрували інтенсивний коричневий відтінок (рис.4.12,4.13). Спиртове осадження забезпечувало світліші та більш однорідні зразки, особливо для пектинів із зразка 2.



Рис.4.12 Зовнішній вигляд пектинів до висихання: *а* – зразок 3 (осаджений HCl); *б* – зразок 3 (осаджений C₂H₅OH); *в* та *г* – зразок 2 та 1 (осаджений HCl);

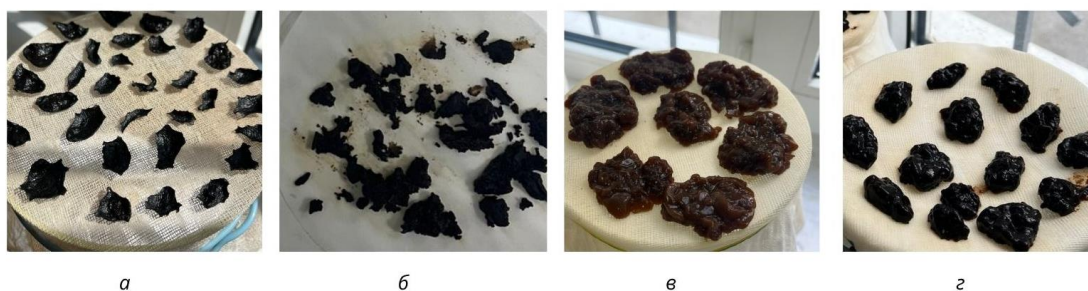


Рис.4.13 Зовнішній вигляд пектинів після висихання: *а* – зразок 3 (осаджений HCl); *б* – зразок 3 (осаджений C₂H₅OH); *в* та *г* – зразок 2 та 1 (осаджений HCl);

Мінеральний профіль біомаси *Zostera marina* суттєво визначає характер міжланцюгових взаємодій у пектинових фракціях та якість отриманих гелів. Найвагомим структуроутворюючим елементом є кальцій. Найвищий вміст Ca²⁺ у літнього зразка 2 забезпечує повноцінне зшивання ланцюгів, тому цей зразок демонструє максимальну гелеутворюючу здатність та формування щільних і пружних гелів, особливо після спиртового осадження. Зменшення концентрації кальцію, характерне для осіннього зразка 1, призводить до неповного формування

«egg-box» зон та менш рівномірної міжланцюгової структури, що проявляється у вигляді нестійких гелів.

Підвищений вміст Заліза у зразках сприяє виникненню темнішого забарвлення та утворенню локально твердих, але нерегулярних доменів. У зразку 3 порівняно високий вміст Мангану. Mn^{2+} конкурує з Ca^{2+} за карбоксильні групи, але не здатний формувати стабільні міжланцюгові зшивки, утворюючи м'які еластичні гелі. Тому присутність Мангану призводить до формування менш щільної структури [187].

Таким чином, функціональні властивості, зовнішній вигляд та реологічна поведінка пектинів безпосередньо залежать від співвідношення Ca^{2+} , Mn^{2+} та Fe, а також їх участі у формуванні або руйнуванні міжланцюгових доменів. Високий вміст Кальцію забезпечує пружні, добре структурно впорядковані гелі; Манган сприяє м'якості та еластичності; Залізо формує більш забарвлені пектини. Це узгоджується з сезонною динамікою, акваторіальною специфікою та експериментальними спостереженнями для трьох досліджених зразків.

Структурну ідентифікацію виділених пектинів проводили методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR). Аналізу піддавали два зразки отриманих за схемою 1 з осадженням HCl при оптимальній тривалості оксалатної екстракції 12 год – зразок 1 пектину отриманого з турецької сировини та зразок 3 чорноморської зостери. Спектри реєстрували у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Ідентифікацію проводили пошуком у бібліотеці спектрів KnowItAll Informatics System (John Wiley & Sons, Inc.) за алгоритмом Correlation з коригуванням Baseline та Optimized.

Обидва зразки за результатами пошуку у бібліотеці спектрів було ідентифіковано як полігалактуронову кислоту (Polygalacturonic acid, CAS 25990-10-7, BWX #88). Індекс відповідності (HQI) становить 82,24 для зразка 1 та 77,27 для зразка 3 при максимально можливому значенні 99 (таблиця 4.14). Отримані

значення HQI свідчать про високий ступінь відповідності спектрів зразків еталонному спектру полігалактуранової кислоти.

Таблиця 4.14

Результати ідентифікації пектинових препаратів за бібліотекою KnowItAll

Зразок	Ідентифікована сполука	HQI	Умови пошуку
1	Polygalacturonic acid (Полігалактуранова кислота)	82,24 / 99	Full range; Baseline + Optimized; Correlation
3	Polygalacturonic acid (Полігалактуранова кислота)	77,27 / 99	Виключено 2441–1816 cm^{-1} ; Baseline + Optimized; Correlation

Абсолютно повного збігу не очікувалось оскільки природній пектин є гетерополісахаридом з варіабельним ступенем естерифікації та наявністю нейтральних цукрових бічних ланцюгів тоді як еталон є гомополімером галактуранової кислоти.

FTIR-спектри пектинової фракції, отриманої зі зразка 1, а також еталонного полігалактуранової кислоти (Polygalacturonic acid), наведені на рис.4.14.

Спектр пектинової фракції зразка 3 порівняння спектру проби з полігалактурановою кислотою наведені на рис. 4.15. Діапазон 2441–1816 cm^{-1} було виключено зі спектрального аналізу як область нерелевантного шуму/забруднення.

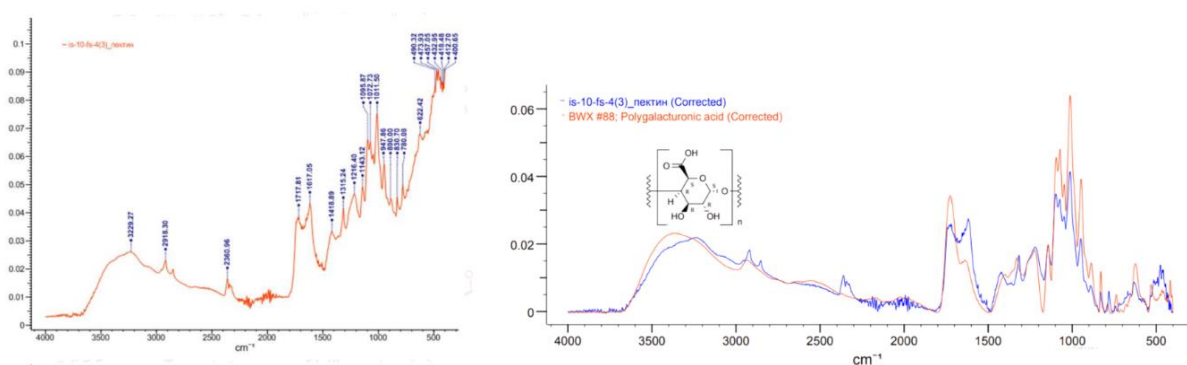


Рис.4.14 Результати спектру зразка 1

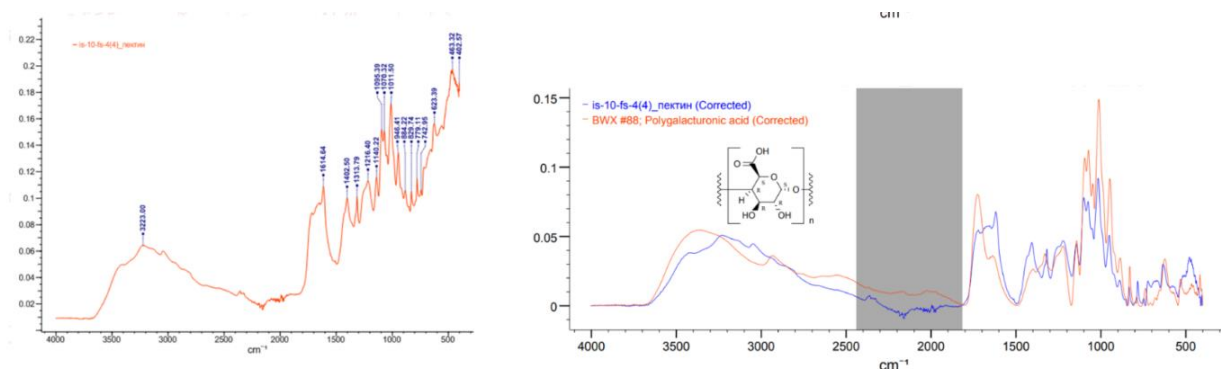


Рис.4.15 Результати спектру зразку 3

Широка смуга поглинань з максимумами 3229 см^{-1} (для зразку 1) та 3223 см^{-1} (для зразка 3) відповідає валентним коливанням О-Н гідроксильних груп полісахаридного ланцюга. Широкий характер смуги зумовлений розгалуженою мережею водневих зв'язків між гідроксильними групами сусідніх мономерів. Зразок 3 характеризується значно ширшою та інтенсивнішою смугою О-Н порівняно зі зразком 1, що свідчить про вищу гідрофільність чорноморського пектину.

Область $1600\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ є найбільш інформативною для ступеня естерифікації. У спектрі зразка 1 спостерігається виражена смуга при $1717,81\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ естерних карбонілів – метилованих галактуранових залишків. Цей пік є прямим індикатором присутності естерифікованих форм пектину. Смуга при $1617,05\text{ см}^{-1}$ відповідає асиметричним коливанням карбоксилат-аніону (COO^-) деестерифікованих залишків. У зразка 1 смуга 1717 см^{-1} інтенсивніша за 1617 см^{-1} , тоді як у еталонної полігалактуранової кислоти смуга 1717 см^{-1} є слабкою або відсутньою, смуга карбоксилатів більш виражена. Це підтверджує вищий вміст метилованих груп у турецькому пектині порівняно з еталоном.

У спектрі зразка 3 смуга естерних коливань $\text{C}=\text{O}$ в діапазоні $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ практично відсутня. Натомість чітко домінує смуга карбоксилат-аніону (COO^-) при $1614,64\text{ см}^{-1}$ з максимумом на $1643,0\text{ см}^{-1}$. Переважання депротонованої карбоксилатної форми (COO^-) узгоджується з висновками про домінування кальцій- та іонно-асоційованих форм пектину у чорноморській зостері, що

пояснює суттєву різницю між кислотним та етанольним осадженням для схеми №2. Це дає можливість віднести зразок 3 (Україна) до класу низькометоксильованих пектинів ($DE < 50\%$), а зразок 1 – до високометоксильних ($DE \geq 50\%$).

Отримані результати узгоджуються з даними літератури про полісахариди з морських трав родини *Zosteraceae*. За даними авторів [55, 69] пектин із *Zostera marina* характеризується нижчим DE порівняно з комерційним цитрусовим пектином, що зумовлює його катіон зв'язувальну здатність. Вчені також описують пектин *Zostera marina* низькоестерифікований.

Смуга в області $1418/1402\text{ см}^{-1}$ відповідає симетричним коливанням COO^- . Пара смуг (~ 1617 та $\sim 1418\text{ см}^{-1}$) присутня в обох зразках, що підтверджує наявність карбоксильних груп. Відсутність виражених піків у діапазонах $1500\text{--}1550$ та $1510\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ свідчить про відсутність суттєвих домішок білкової та фенольної природи, що підтверджує ефективність стадії очищення при кислотному осадженні.

Інтенсивна смуга у діапазоні $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ є характерним «відбитком пальця» полісахаридної структури. Смути при $1095/1072/1011\text{ см}^{-1}$ відповідають валетним коливанням С-О піранозного кільця та вторинних гідроксильних груп. Ідентичне положення смуги при $1011,50\text{ см}^{-1}$ в обох зразках підтверджує однакову конфігурацію глікозидних зв'язків. Домінування цих піків та їх висока кореляція зі спектром еталонної полігалактуранової кислоти підтверджують полісахаридну природу зразків та відповідають структурі полігалактуранів. Зразок 3 характеризується потужнішими та чіткішими піками у цій області, що відображає вищий ступінь полімерної впорядкованості чорноморського пектину.

На отриманих спектрах також наявна діагностична смуга α -конфігурації при 947 см^{-1} . Її присутність у спектрі зразка 1 ($947,86\text{ см}^{-1}$) та зразка 3 ($946,41\text{ см}^{-1}$) відповідає деформаційним коливанням С–Н зв'язку при аномерному вуглеці (C1) в α -конфігурації глікозидного зв'язку. Ця смуга є характерною виключно для α -D-

галактуранової кислоти: при α -конфігурації атом водню при C1 знаходиться в аксіальному положенні (перпендикулярно до площини піранозного кільця), що зумовлює специфічну частоту коливань у діапазоні 920–950 cm^{-1} . У разі β -конфігурації ця смуга зміщується до 890–900 cm^{-1} або значно послаблюється[188,189].

Присутність смуги при $\sim 947 \text{ cm}^{-1}$ в обох зразках однозначно підтверджує α -1,4-глікозидну конфігурацію між мономерами D-галактуранової кислоти в полігалактуранановому ланцюзі, що відповідає канонічній структурі пектинів

Порівняння спектрів зразків 1 та 3 демонструє суттєві структурні відмінності, насамперед у гідрофільності та ступені впорядкованості полігалактурананів (рис.4.16). Зразок 3 характеризується значно ширшою та інтенсивнішою смугою O-H ($\approx 3233 \text{ cm}^{-1}$), вираженими C-H піками (2950 – 2850 cm^{-1}) та сильнішими сигналами естерних карбонілів і карбоксилатів (1740 – 1700 та 1630 – 1600 cm^{-1}). Це свідчить про частку метоксильованих фрагментів, а також іонно зшитих комплексів із Ca^{2+} , Mn^{2+} та Sr^{2+} , характерних для чорноморської зостери. Потужні та чіткі піки у вуглеводній області 1200 – 1000 cm^{-1} відображають високий ступінь полімерної впорядкованості.

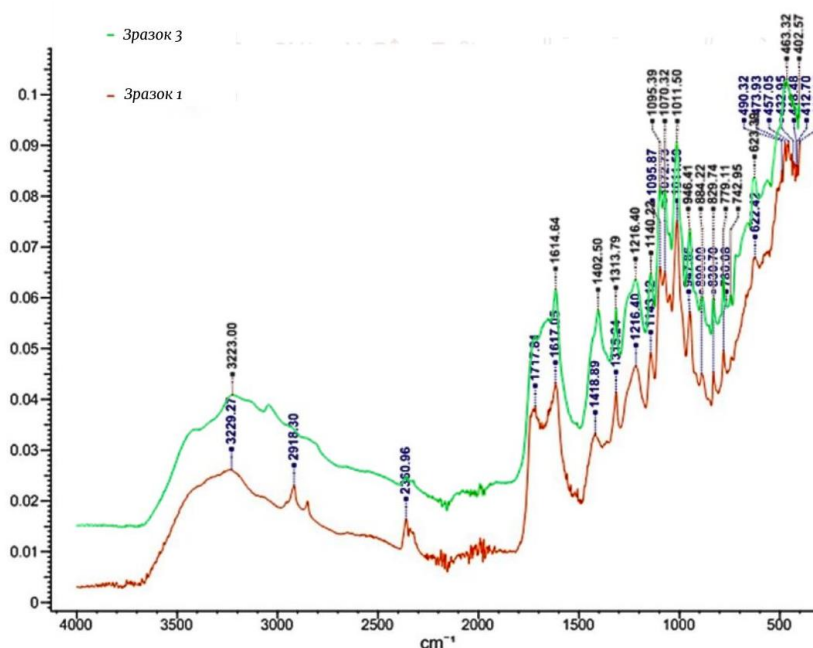


Рис.4.16 Порівняння спектрів зразків 1 та 3

Обидва зразки здатні утворювати гелі у присутності іонів Ca^{2+} за механізмом «яєчної коробки» (egg-box model) - завдяки формуванню іонних поперечних зшивок між гомогалактуроновими ланцюгами з не менш ніж шістьма суміжними неестерифікованими залишками. Нижчий ДЕ зразка 3 обумовлює його потенційно вищу катіон зв'язувальну здатність порівняно із зразком 1, що є перспективним для застосування його як сорбенту важких металів та радіонуклідів. Спектральні криві демонструють типові смуги поглинання, характерні для пектинових полісахаридів, що дозволяє здійснити якісну оцінку їхнього складу та ступеня етерифікації.

4.4 Хімічний склад та властивості волокнистого залишку

Волокнистий залишок отриманий після виділення ліпідної та пектинової фракції є целюлозовмісним матеріалом. З метою хімічної ідентифікації природи волокна та оцінки ступеня полімеризації проводили FTIR-ATR спектроскопічний аналіз для зразків 1 та 3 волокнистого залишку.

За результатами пошуку у бібліотеці спектрів обидва зразки волокнистого залишку ідентифіковано як целюлозу (Cellulose, CAS 9004-34-6), результати наведені у таблиці 4.15.

Таблиця 4.15

Результати ідентифікації волокнистого залишку за бібліотекою KnowItAll

Зразок	Ідентифікована сполука	HQI	Виключений діапазон
1	Cellulose (CAS 9004-34-6; WSAAX #8437)	73,57 / 99	2452–1822 cm^{-1}
3	Cellulose (CAS 9004-34-6; WSAAX #8437)	63,26 / 99	2569–1762 cm^{-1}

Індекс відповідності HQI становить 73,57 для зразка 1 та 63,26 для зразка 3 при максимально можливому значенні 99. Застосування алгоритму 1st Derivative Euclidean Distance обумовлене особливостями спектрального профілю целюлозовмісних матеріалів. Перша похідна спектру підсилює чіткі спектральні

особливості та знижує вплив широких фонових смуг, що підвищує точність пошуку для волокнистих матеріалів зі складним спектральним профілем. FTIR-спектри волокон отриманих зі зразка 1, а також еталонного зразка Cellulose наведені на рис.4.17.

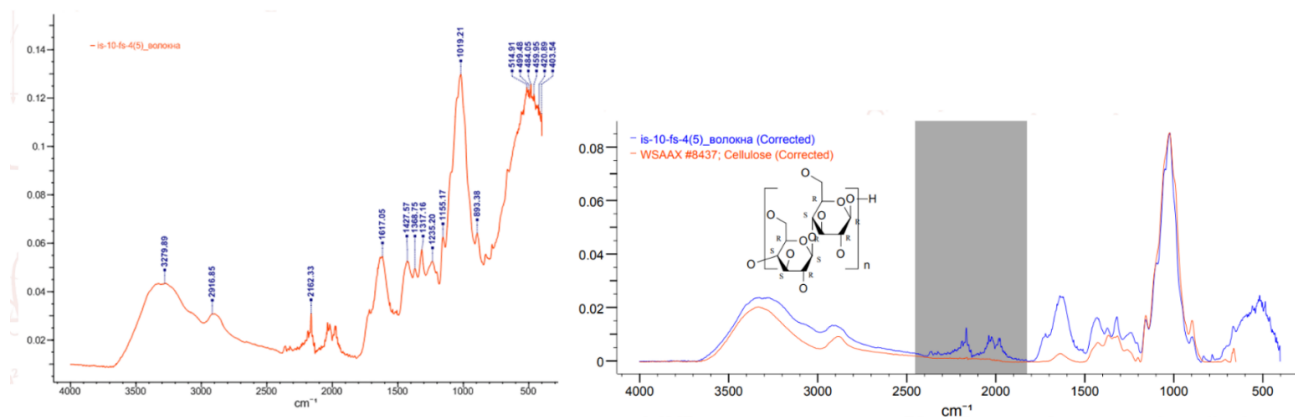


Рис. 4.17. Результати спектру зразка 1

Спектри волокон зразка 3 з Cellulose наведені на рис. 4.18. Широка смуга поглинання з максимумами 3279 cm^{-1} (зразок 1) та 3300 cm^{-1} (зразок 3) відповідає коливанням О-Н гідроксильних груп целюлози та міжмолекулярним водневим зв'язкам між ланцюгами. Положення максимуму в діапазоні $3270\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$ є характерним для целюлози І – нативної кристалічної форми рослинної сировини з паралельним розташуванням ланцюгів.

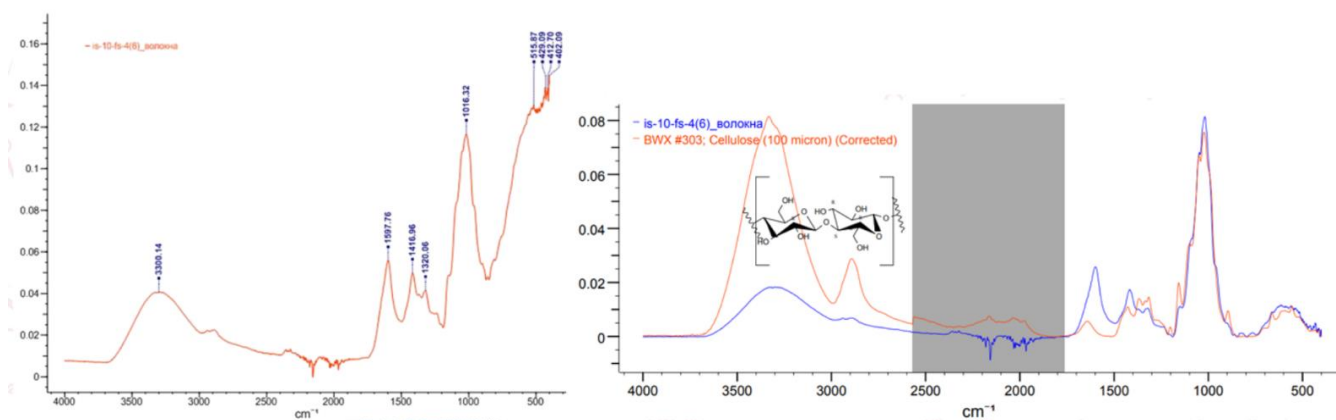


Рис. 4.18. Результати спектру зразка 3

Зразок 3 демонструє зміщення максимумів 3300 проти 3279 cm^{-1} , що може вказувати на більш розвинену систему міжмолекулярних водневих зв'язків. Смуга коливань С-Н при 2916 cm^{-1} присутня лише у зразку 1 і відповідає валентним

коливанням С-Н зв'язків СН груп целюлозного ланцюга. Присутність смуг при 1617 см^{-1} та 1597 см^{-1} є важливою діагностичною ознакою. Ці смуги нехарактерні для чистої целюлози і вказують на присутність у волокнистому залишку компонентів лігнінової або геміцелюлозної природи. Смуга 1600 см^{-1} відповідає коливанням С=С ароматичного кільця лігніну або деформаційним коливанням адсорбованої води в асоціації з полісахаридними матрицями. Наявність цих смуг свідчить про неповне видалення супутніх компонентів клітинної стінки в умовах застосованої схеми обробки.

Інтенсивна група смуг у діапазоні $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ є характерним спектральним «відбитком» целюлозної структури. Найінтенсивніша смуга спектру фіксується при 1019 см^{-1} (для зразка 1) та 1016 см^{-1} (для зразка 3) відповідає валентним коливанням С-О зв'язків піранозного кільця глюкози і є діагностичною для целюлози. Смуга при 893 см^{-1} у зразку 1 характерна для β -1,4-глікозидного зв'язку, підтверджує целюлозну природу полімеру. Смуга 1155 см^{-1} у тому ж самому зразку відповідає асиметричним коливанням глікозидного місточка С-О-С.

Накладання спектрів зразків 1 та 3 (рис. 4.19) наочно демонструє як спільні так і принципові відмінності між волокнами різного географічного походження.

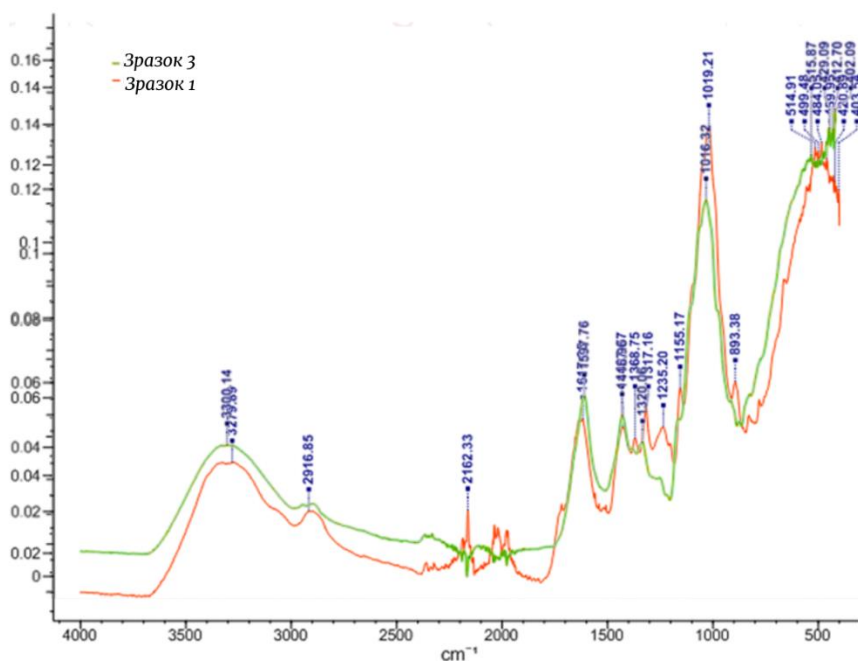


Рис. 4.19. Порівняння спектрів зразків 1 та 3

Обидва зразки демонструють збіг у положенні домінуючої смуги 1016-1019 cm^{-1} та смуги 3280-3300 cm^{-1} . Зразок 1 демонструє більш складний спектральний профіль з більшою кількістю виражених смуг порівняно із зразком 3. Зокрема у зразка 1 присутні додаткові смуги при 2916, 2162, 1368, 1235 та 893 cm^{-1} як відсутні або слабо виражені у зразку 3. Водночас зразок 3 характеризується більш чітким та менш зашумленим спектром з домінуванням смуги 1016 cm^{-1} що може свідчити про вищу відносну частку целюлози у волокнистому залишку чорноморської зостери.

Було проведено визначення ступеня полімеризації (СП) (розділ 2, підрозділ 2.17) целюлози для зразка волокнистого залишку – зразок 3 – отримане значення становило 380-400 одиниць. Отримане значення СП є суттєво нижчим порівняно з нативною целюлозою деревини (СП 1200-1300) та бавовняною целюлозою (СП 3000-5000). Деградація целюлозного ланцюга є очікуваним наслідком послідовної хімічної обробки, якої зазнає волокнистий залишок у технологічній схемі. Значення СП 380-400 відповідає межі між середньополімеризованою та низькополімеризованою целюлозою, що обмежує механічні властивості паперових відливків на основі цього волокна однак не виключає його технологічного використання як компонента паперових композицій.

Отже, методом FTIR-ATR спектроскопії встановлено, що волокнистий залишок після комплексної переробки біомаси *Zostera marina* є целюлозовмісним матеріалом. Ідентифікація за бібліотекою спектрів підвердила відповідність обох зразків целюлозі (CAS 9004-34-6) з HQI 63,26 – 73,57. Низькі значення HQI порівняно з пектиновими препаратами відображають складніший хімічний склад волокнистого залишку – присутність залишків лігніну та геміцелюлози, на що вказують смуги при 1597 - 1617 cm^{-1} . Ступінь полімеризації целюлози є зниженим тому це варто враховувати при оцінці механічних властивостей паперових виробів на основі такого волокна.

4.5 Порівняльна оцінка показників якості цільових продуктів

Для визначення перспективності практичного використання кожного з

виділених компонентів проведена порівняльна оцінка отриманих показників якості відносно літературних даних для аналогічних продуктів з інших джерел сировини та вимог нормативних документів. Таке зіставлення (табл. 4.16) дозволяє охарактеризувати специфіку морських трав, як сировини, та обґрунтувати напрями практичного застосування виділених фракцій.

Вихід ліпідної фракції зразку 3 при оптимізованих умовах екстракції н-гексаном становить 6,87% від маси органічної речовини. Відповідне значення для турецьких зразків суттєво вищі – зразок 1 дає 8,98% та зразок 2 – 12,48%. Отримані значення є порівнянними або перевищують показники, описані в літературі для *Zostera marina* з різних акваторій. Зокрема, за даними ряду авторів вихід ліпідів з морських трав родини *Zosteraceae* при гексановій екстракції становить 2,1 – 9,5 % від сухої маси залежно від географічного походження та сезону збору [165,170]. Жирнокислотний склад ліпідної фракції обох регіонів суттєво відрізняється. У турецькому зразку 1 ідентифіковано 16 жирних кислот із домінуванням пальмітинової кислот C16:0 (31,534 мг/г) , що складає 36,9% від суми ЖК. Ці результати узгоджуються з літературними даними, за якими C16:0 є типовим мажорним компонентом для *Zostera marina* особливо у теплих морях [169]. Насичені жирні кислоти становлять 87,1% від суми ідентифікованих ЖК, що доволі характерно для морських трав Середземноморського та Егейського регіонів. Ліпідна фракція зразка 3 характеризується домінуванням н-алканів C18-C28, зокрема вмістом C21 генейкозану (12,00 мг/г) та тетракозану C24 (12,93 мг/г) при незначному вмісті жирних кислот – 5,17 мг/г проти 85,45 мг/г (для зразку 1). Така різниця є відповіддю рослини на умови зниженої солоності Чорного моря та як наслідок переважання кутикулярних восків у морських травах Чорноморського басейну [175].

Вихід пектину у трьох зразків також має свої особливості. Найвищий вихід пектину отримано із зразка 3 – 11,50% (за схемою №1 з кислотним осадженням). Цей показник відповідає верхній межі для морських трав родини *Zosteraceae* діапазону 3–12% [55,69] і є нижчим за вихід пектину з традиційних джерел яблучних вичавок (20-25%) та цитрусових (25-30%).

Таблиця 4.16

Порівняльна характеристика продуктів інтегрованої конверсії біомаси *Zostera marina* з літературними даними

Продукт /показник	Зразок 3	Зразок 1	Літературні дані	Висновок
Ліпідна фракція				
Вихід ліпідів, % від орг. речовини	6,87	8,98 – 12,48	2,1–9,5 [169, 170]	Відповідає діапазону для представників родини <i>Zosteraceae</i>
Домінуючий компонент	н-алкани C21, C24 (кутикулярні воски)	C16:0 пальмітинова (36,9% ЖК)	Типово для <i>Zosteraceae</i> [169]; адаптивний маркер [171]	Регіональна специфіка ЖК складу підтверджена
Частка SFA, %	100	87,1	Зростає в теплих морях [170]	Закономірність підтверджена
Пектин				
Вихід пектину, % від орг. речовини	11,50 (схема №1, HCl)	3,43–7,86	3–12% (морські трави) [55, 69]; 20–30% (яблуко, цитрус)	Верхня межа для морськотравних пектинів
Ступінь естерифікації (DE), %	< 50%	≥ 50%	27–43% для <i>Zosteraceae</i> [55, 69]; HM (DE>50%) для цитрусу/яблука	Зразок 3 — верхня межа для морськотравних LM-пектинів
Клас пектину	LM	HM	LM описаний для <i>Zostera marina</i> [69]	Збіг з літературою для чорноморського зразка
FTIR-ідентифікація (HQI)	77,27 / 99	82,24 / 99	Полігалактуронова кислота (CAS 25990-10-7)	Пектинова природа підтверджена
Волокнистий залишок				
FTIR-ідентифікація (HQI)	63,26 / 99	73,57 / 99	Целюлоза (CAS 9004-34-6)	Целюлозна природа підтверджена
Ступінь полімеризації (СП)	380–400	—	целюлоза нетрадиційних рослин: 300–600	Відповідає целюлозі нетрадиційної сировини
Супутні компоненти	Залишки лігніну/геміцелюлози (1597–1617 см ⁻¹)	Складніший профіль (2916, 1368, 893 см ⁻¹)	Характерно для целюлози нетрадиційної сировини без відбілювання	Потребує додаткового очищення для підвищення чистоти

Водночас, враховуючи характер сировинного ресурсу та безвідходну схему інтегрованої конверсії отримані значення виходу є технологічно задовільними.

Ступінь естерифікації є ключовим показником функціональності пектину. Так, у ході дослідження було встановлено, що Чорноморський зразок 3 характеризується значенням $DE < 50\%$), що відносить його до класу LM-пектинів і відповідає верхній межі діапазону описаного для видів *Zosteraceae* [55,69].

Пектин турецьких зразків (зразок 1) класифіковано як НМ-пектин з $DE = \geq 50\%$, що є нетиповим для морських трав і може свідчити про вищий вміст метоксильованих фрагментів у біомасі Егейського моря.

LM-пектини, на відміну від НМ-аналогів, здатні утворювати гелі у присутності іонів Ca^{2+} без додавання цукру, що робить їх перспективними для застосування у функціональному харчуванні, фармацевтиці та як сорбентів важких металів. Зокрема, нижчий DE зразка 3 обумовлює потенційну вищу катіон зв'язувальну здатність, що є важливою характеристикою для зазначених застосувань [171].

Волокнистий залишок після комплексної переробки ідентифіковано методом FTIR-ATR як целюлозу (CAS 9004-34-6) з HQI 63,26–73,57. Нижчі значення HQI порівняно з пектиновими препаратами пояснюється складнішим складом волокнистого залишку. Наявність супутніх компонентів лігнінової та геміцелюлозної природу є характерним для целюлозовмісних матеріалів із нетрадиційної рослинної сировини без стадії відбілювання. Аналогічна картина спостерігається для целюлози з морських трав в інших дослідженнях, де присутність лігніну та геміцелюлози у волокнистому залишку є нормою при проведенні м'якого лужно-кислотного гідролізу [55].

Ступінь полімеризації целюлози волокнистого залишку є суттєво нижчою ніж у нативній деревинній целюлозі та бавовняній целюлозі проте відповідає діапазону характерному для целюлози нетрадиційних рослинних джерел. Незважаючи на знижений СП, волокнистий залишок зберігає придатність для

формування паперових напівфабрикатів, оскільки мінімально необхідний для папероутворення ступінь полімеризації целюлози, як правило становить 200-250 одиниць.

Отже, порівняльна оцінка показників якості цільових продуктів свідчить про те, що всі три фракції, отримані в результаті комплексної переробки біомаси *Zostera marina* Чорноморського басейну відповідають характеристикам аналогічних продуктів з морських трав, описаних у літературі. Ліпідна фракція відображає адаптивну специфіку чорноморської зостери з домінуванням кутикулярних восків. Натомість ліпідна фракція турецьких зразків вищим вмістом жирних кислот з домінуванням пальмітинової C16:0.

Пектинові препарати обох регіонів ідентифіковано як полігалактуронову кислоту, проте турецький зразок належить до класу НМ-пектинів, тоді як чорноморський – до LM-пектинів з вищою катіонзв'язувальною здатністю. Волокнистий залишок є целюлозовмісним матеріалом зі ступенем полімеризації, достатнім для технологічного використання у виробництві паперових напівфабрикатів.

Висновки до розділу 4

У розділі 4 дисертаційного дослідження проведено оптимізацію технологічних параметрів комплексної переробки біомаси *Zostera marina* та вивчення складу та показників якості цільових продуктів переробки, виділено основні результати:

1. Встановлено, що вихід та склад ліпідної фракції суттєво залежить від географічного походження та сезону збору сировини. Оптимальними умовами екстракції визначено – екстракція в апараті Сокслета екстрагент н-гексан, температура процесу 75-80°C, гідромодуль 1:21, тривалість 8 год.
2. Жирнокислотний склад турецьких зразків характеризується домінуванням пальмітинової кислоти C16:0 (36,9% від суми ЖК) та присутністю ненасичених ЖК, тоді як чорноморська зостера демонструє переважання кутикулярних н-алканів C18–C28, що відображає адаптивну специфіку метаболізму в умовах зниженої солоності Чорного моря.
3. Визначено оптимальні умови екстракції пектину схема №1 з попереднім знежиренням н-гексаном, подальший кислотний гідроліз (HCl 1%, 70±2°C, 3,5 год), оксалатна екстракція ((NH₄)₂C₂O₄ 1%, 50±2°C) тривалістю 12 год, осадження HCl. За цих умов досягнуто максимальний вихід пектину для зразків 1, 2 та 3 становить 3,43%, 7,63% та 11,50% від п.с.р. відповідно.
4. Методом FTIR-спектроскопії ідентифіковано пектинові препарати обох регіонів як полігалактуронову кислоту (HQI 77,27–82,24). Встановлено приналежність пектину турецьких зразків до високометоксильних, а пектину чорноморської зостери – до низькометоксильних, що визначає відмінні механізми гелеутворення та перспективність LM-пектину як сорбенту катіонів важких металів.

5. Методом FTIR-ATR спектроскопії встановлено целюлозну природу волокнистого залишку (CAS 9004-34-6, HQI 63,26–73,57). Внаслідок послідовної хімічної обробки, ступінь полімеризації целюлози є нижчим порівняно з деревною целюлозою (СП = 380–400), однак достатнім для технологічного використання у виробництві паперових напівфабрикатів.
6. Порівняльна оцінка показників якості підтвердила відповідність усіх трьох цільових продуктів характеристикам аналогічних фракцій морських трав родини *Zosteraceae*, описаних у літературі, та обґрунтувала доцільність їх практичного застосування.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ ВОЛОКНИСТОГО ЗАЛИШКУ ТА ПЕКТИНОВИХ РОЗЧИНІВ

5.1 Планування експерименту

Волокнистий залишок є целюлозновмісним матеріалом придатним для подальшого технологічного використання. Для систематизації підходу до планування експерименту використано метод моделювання чорного ящика (рис. 5.1).

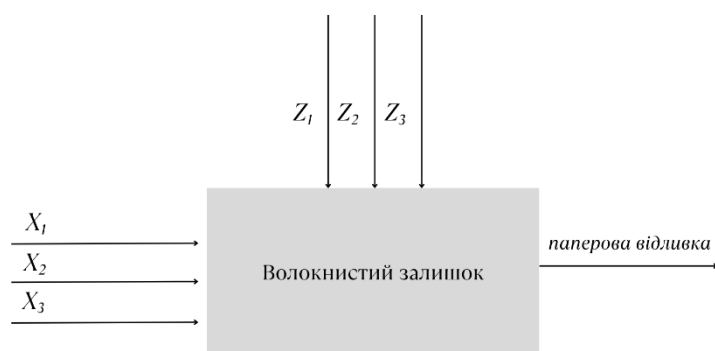


Рис. 5.1 Модель чорного ящику процесу виробництва паперової відливки

Модель включає три змінні фактори (X_1 - X_3) та три сталі параметри (Z_1 - Z_3). Основними варійованими параметрами є схема підготовки волокна, склад волокнистої суміші та об'єм зв'язуючого (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Сталі та змінні параметри процесу виробництва паперових відливок

Сталі параметри		Змінні параметри	
Z_1	Маса волокнистого залишку, г	X_1	Схема хімічної підготовки волокна (А, Б)
Z_2	Тип сировини (зразок 1, 2, 3)	X_2	Склад волоконної суміші (% зостери / % хвойної целюлози)
Z_3	Апарат формування — Rapid-Köthen (ISO 5269-2)	X_3	Об'єм пектинового розчину як зв'язуючого (0, 5, 10 мл).

Планування експериментів здійснювали у три послідовні етапи з урахуванням варійованих факторів. На першому етапі оцінювали вплив схеми підготовки волокна на паперотворні властивості відливок при фіксованому складі суміші. Порівнювали дві схеми обробки – схема А пряме виробництво відливок без додаткової хімічної обробки та схема Б з додатковою обробкою NaOH 1,5%-й розчин та відбілювання H_2O_2 3%-й розчин.

На другому етапі досліджували вплив складу волокнистої суміші на механічні властивості відливок. Зважаючи на відносно низький ступінь полімеризації одержаної із зоостерицелюлози (СП = 380-400), що може погіршувати паперотворні характеристики, досліджували вплив додавання небіленої хвойної целюлози у співвідношенні 50:50. Хвойна целюлоза з довшим волокном виступає як армуючий компонент.

На третьому етапі оцінювали вплив додавання неосадженого пектинового розчину як природного зв'язуючого на механічні показники паперових відливок. Пектиновий розчин, отриманий після екстракції вводили на етапі формування волоконної суспензії перед формуванням відливок у кількості 5 та 10 мл на 10 л води.

З метою визначення впливу хімічної підготовки волокна на механічні та структурні характеристики паперового напівфабрикату, для отриманих сухих відливок визначали руйнівне зусилля, повітропроникність та масу квадратного метра. Як еталон порівняння використовували відливки з 100% небіленої хвойної целюлози, виготовлені за ідентичними умовами - маса наважки 2,0–2,3 г, листовідливний апарат Rapid-Köthen з циркуляцією оборотної води відповідно до ISO 5269-2 (DIN 54358), сушіння при 93°C протягом 10 хв. Отримані результати дозволяють кількісно оцінити ступінь наближення волокнистого залишку *Zostera marina* до характеристик традиційної целюлозної сировини та визначити оптимальну комбінацію технологічних параметрів для практичного використання.

Триетапне планування експерименту для волокнистого залишку охоплює всі ключові технологічні рішення та забезпечує системну характеристику паперового потенціалу біомаси *Zostera marina* як сировини для виробництва целюлозновмісних матеріалів.

5.2 Формування паперових напівфабрикатів на основі волокнистого залишку

Практичне використання волокнистого залишку, отриманого після комплексної переробки біомаси морських трав *Zostera marina*, є логічним завершенням ресурсоефективної технологічної схеми.

Перед формуванням відливок волокнистий залишок піддавали механічній підготовці двома альтернативними способами (1) розмел у лабораторному млині YT-PFI протягом 5 хвилин та (2) замочування у воді до повного розм'якшення волокна без механічного розмолу. Встановлено, що попереднє подрібнення біомаси у сухому стані суттєво погіршує якість формування – отримані відливки мали підвищену пористість, погано тримали форму та після висихання ставали крихкими. Тому для всіх подальших дослідів застосовували другий спосіб – замочування без розмолу. Формування відливок у всіх дослідах проводили на листовідливному апараті Rapid Köthen з циркуляцією оборотної води відповідно до ISO 5269-2 (DIN 54358). Середній розмір відливок становив 200 мм, маса однієї відливки 2,0–2,3 г.

З метою максимізації ступеня утилізації біомаси досліджували два альтернативні підходи до переробки волокнистого залишку:

- Схема А – пряме виробництво паперових відливок без додаткової обробки;
- Схема Б – додаткова обробка волокнистого залишку для забезпечення делігніфікації та відбілювання волокон.

5.2.1 Виробництво паперових відливок без попередньої хімічної обробки

За схемою А відливки виготовляли відповідно до ISO 5269-2 методом формування на лабораторному листовідливному апараті. Із волокна трьох зразків було сформовано індивідуальні відливки А, В, С (отримані із вихідних зразків 1, 2 та 3 відповідно за схемою 1). Волокна сформувались у зв'язані паперові листи, що свідчить про достатній рівень обробки волокна *Zostera marina* після застосованої схеми обробки №1. Зовнішній вигляд відливок зображено на рис. 5.2.

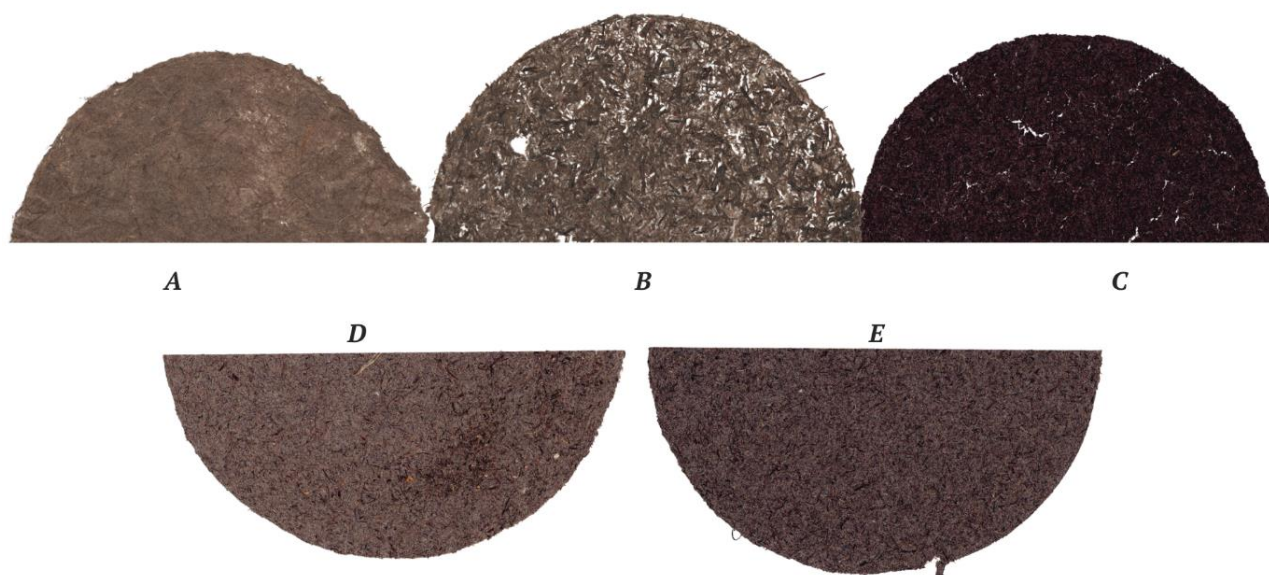


Рис. 5.2 Зовнішній вигляд паперових відливок отриманих за схемою А

З метою перевірки впливу змішування волокон різного географічного походження та сезону збору на властивості паперового напівфабрикату, додатково виготовлено дві змішані відливки – відливка D суміш волокон зразків 1 та 2 у рівних частках та відливка Е – суміш волокон усіх трьох зразків у рівних частках.

5.2.2 Застосування хімічної обробки волокнистого залишку перед формуванням паперових відливок

Волокнистий залишок після базової обробки містить залишкові компоненти лігнінової та геміцелюлозної природи, що були ідентифіковані у підрозділі 4.3 за результатами FTIR-ATR спектрів. З метою підвищення ступеня чистоти волокнистого залишку після стадій за схемою №1 його піддавали додатковій хімічній обробці. Для цього проводили лужну обробку розчином гідроксиду

натрію (1,5%-й розчин), що забезпечує гідроліз етерних зв'язків видаляючи залишки пектинових фрагментів та подальшу обробку перекисом водню (3%-й розчин). Результати формування відливок за схемами А та Б наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Результати формування паперових відливок на основі волокнистого залишку *Zostera marina* за схемами А та Б

Відливка	Волокна зразка	Результат
<i>Схема А (базова) 100% зостера</i>		
<i>A</i>	<i>1</i>	+
<i>B</i>	<i>2</i>	+
<i>C</i>	<i>3</i>	+
<i>D</i>	<i>1+2</i>	+
<i>E</i>	<i>1+2+3</i>	+
<i>Схема Б (NaOH + H₂O₂) 100% зостера</i>		
<i>A'</i>	<i>1</i>	-
<i>B'</i>	<i>2</i>	+
<i>C'</i>	<i>3</i>	-
<i>D'</i>	<i>1+2</i>	+
<i>E'</i>	<i>1+2+3</i>	-
<i>Схема Б (NaOH + H₂O₂) 50% зостера + 50% целюлоза</i>		
<i>K</i>	<i>1</i>	+
<i>L</i>	<i>2</i>	+
<i>M</i>	<i>3</i>	+
<i>O</i>	<i>1+2</i>	+

Примітка: «+» - відливка сформувалась; «-» відливка не сформована.

Результати застосування схеми Б виявили чітку залежність якості паперу від типу сировини. Волокна характеризувалися вираженою м'якістю та однорідністю і за зовнішнім виглядом нагадували вологу вату – непряма ознака розвиненої фібрилярної структури та ефективного видалення нецелюлозних компонентів. Не зважаючи на задовільний зовнішній вигляд сухого волокна, для зразків 1 та 3 сформувати зв'язаний паперовий лист після схеми 2 не вдалось (рис 5.3).

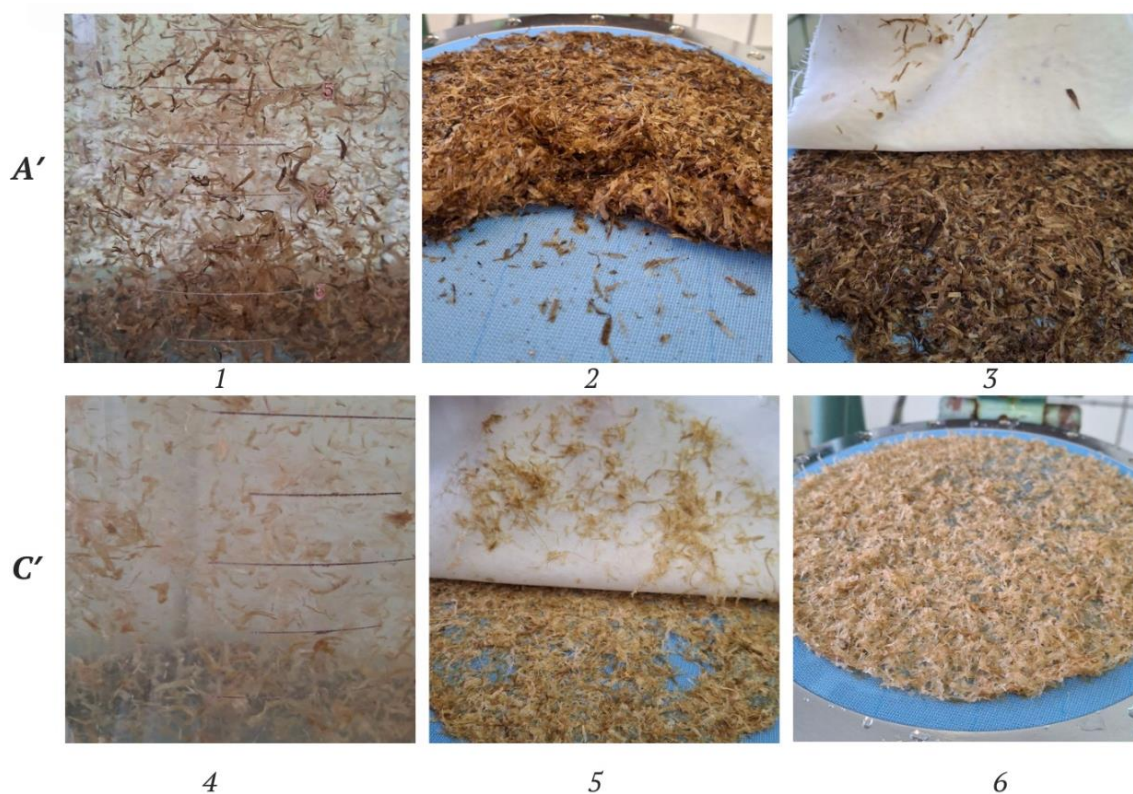


Рис. 5.3 Етапи створення паперових відливок **A'** та **C'** за схемою Б: 1,4 - волокна у водній фазі перед початком формування паперового листа; 2,3,5,6 - зовнішній вигляд несформованого листа.

З волокна зразка 2 сформовано відливку **B'** яка якісно відрізнялась від усіх інших зразків (рис. 5.4).

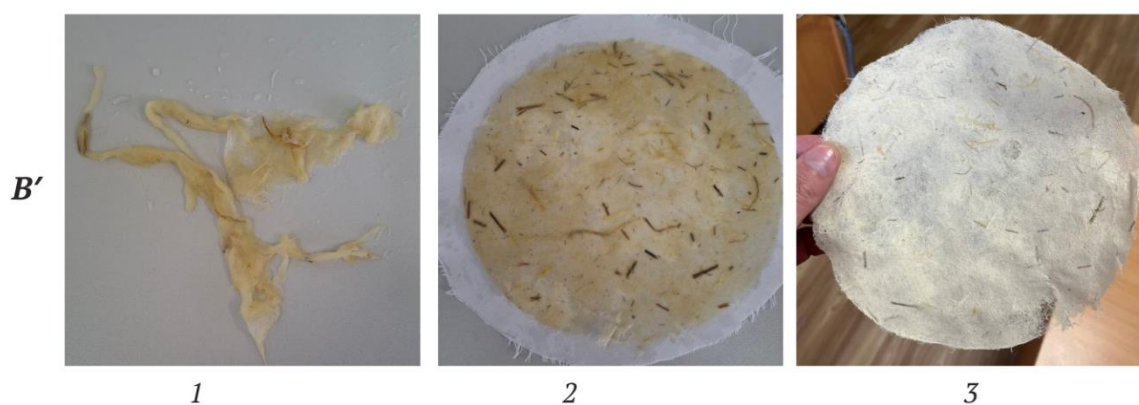


Рис. 5.4 Етапи створення паперової відливки **B'** за схемою Б: 1 - вологі волокна перед формуванням відливки; 2- новоутворена відливка у вологому стані до висушування; 3 - висушена відливка.

5.2.3 Додавання небіленої хвойної целюлози

Для подолання обмежень паперотворної здатності індивідуальних волокон за схемою Б було застосовано підхід змішування із небіленою хвойною целюлозою у масовому співвідношенні 50/50. У такому випадку хвойна целюлоза із довшим волокном виступала як армуючий компонент, що забезпечував необхідний рівень міжволокної взаємодії для формування зв'язаного листа. Так було сформовано відливки *K*, *L*, *M* із зразків 1, 2 та 3, відповідно. З метою оцінки сумісності турецьких зразків було сформовано відливку *D'* – що являє собою суміш зразків 1 і 2 у співвідношенні 1:1 без додавання целюлози та відливку *O* – суміш зразків 1 і 2 з додаванням хвойної целюлози.

Водночас спроба сформувати відливку зі суміші волокно зразків 1, 2 та 3 виявилась невдалою незалежно від концентрації суспензії, що може свідчити про морфологічну несумісність волокон чорноморської та турецької зостери після лужно-пероксидної обробки. Зовнішній вигляд отриманих відливок *K*, *L*, *M*, *D'* та *O* представлені на рис. 5.5



Рис. 5.5 Зовнішній вигляд паперових відливок отриманих за схемою Б

Паралельно до всіх відливок були виготовлені контрольні відливки із волокнистого залишку, отриманого лише після стадії екстракції ліпідів н-гексаном (без вилучення пектину).

Мета цього експерименту полягала у встановленні мінімально необхідних етапів хімічної підготовки волокна для формування зв'язаного паперового листа. Волокно зразка 1 та 3 у обидвох випадках не утворили зв'язаного паперового листа – суспензія залишилась розрідженою і не піддавалась відливанню. Такий результат пояснюється збереженням значної частки нецелюлозних компонентів клітинної стінки які перешкоджають формуванню водневих зв'язків між волокнами, що є необхідною умовою зчеплення та формування у подальшому паперового листа. Отримані результати підтвердили, що повна схема хімічної обробки є необхідною передумовою для досягнення задовільних паперотворних властивостей целюлози морських трав *Zostera marina*. Зовнішній вигляд паперових відливок наведено на рис. 5.6.

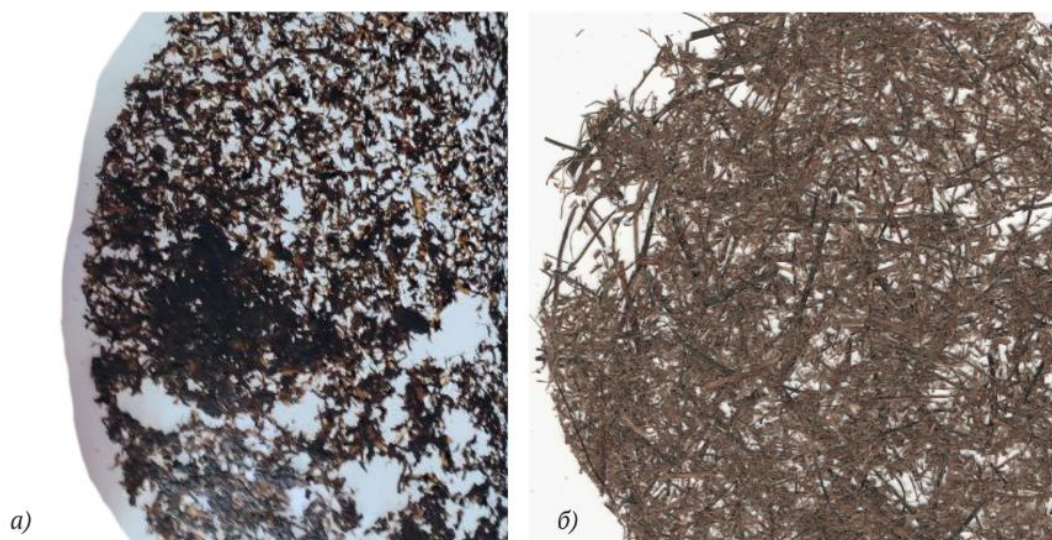


Рис. 5.6. Зовнішній вигляд паперових відливок *Zostera M.* після екстрагування ліпідної фракції: а) сировина – зразок 3; б) сировина – зразок 1.

5.3 Дослідження механічних показників якості паперових напівфабрикатів

З метою оцінки якості отриманих паперових напівфабрикатів визначили комплекс фізико-механічних показників – руйнівне зусилля в сухому стані (Н), повітропроникність з методом Герлея (л/м²·с), масу метра квадратного (г/м²) та товщину (мм). Як еталон порівняння використовували відливку з 100% небіленої хвойної целюлози (далі «еталон») виготовлену за ідентичними умовами (ISO 5269-2). Еталонна відливка характеризується руйнівним зусиллям 73,3 Н,

повітропроникністю $1,3 \text{ л/м}^2 \cdot \text{с}$ та масою 108 г/м^2 , що відповідає характеристикам якісного паперового напівфабрикату та слугує верхньою межею очікуваних показників для волокон зостери. Руйнівне зусилля та повітропроникність є взаємопов'язаними показниками – підвищення пористості полотна як правило супроводжується зниженням міцності. Результати визначення показників відливок наведено у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Фізико-механічні показники паперових відливок на основі волокнистого залишку *Zostera marina* та еталонної целюлози за схемами А та Б

Відливка	Волокна зразку	Результат	Руйнівне зусилля, Н	Повітро-проникність, $\text{л/м}^2 \cdot \text{с}$	Поверхнева щільність, г/м^2
Целюлоза		+	73,3	3,8	108
<i>Схема А (базова) 100% зостера</i>					
A	1	+	3,17	594	35
B	2	+	0	12717	37
C	3	+	0	4153	68
D	1+2	+	0,98	1178	70
E	1+2+3	+	0,27	2065	68
<i>Схема Б (NaOH + H₂O₂) 100% зостера</i>					
A'	1	-	-	-	-
B'	2	+	1,3	1 500	59
C'	3	-	-	-	-
D'	1+2	+	0,5	2 500	68
E'	1+2+3	-	-	-	-
<i>Схема Б (NaOH + H₂O₂) 50% зостера + 50% целюлоза</i>					
K	1	+	14,9	23	92
L	2	+	26,3	33,7	101
M	3	+	15,5	20,3	111
O	1+2	+	21,3	28,7	96

Примітка: «+» - відливка сформувалась; «-» відливка не сформована.

Відливка А є кращою серед індивідуальних відливок схеми 1 – руйнівне зусилля 3,17 Н становить 4,3% від еталонного значення, повітропроникність 594 594 л/м²·с перевищує еталон у 156 разів. Серед відливок отриманих за схемою А, це єдина відливка, для якої вдалось виміряти дещо значуще руйнівне зусилля.

Відливки В та С демонструють нульове руйнівне зусилля, відливки руйнувалися ще на самому початку вимірювання. При цьому відливки В і С демонструють високу повітропроникність. Попри вищу масу порівняно з А та В паперотворна здатність волокна зразка 3 після базової обробки є недостатньою для формування механічно стійкого полотна.

Змішані відливки D та E також продемонстрували дуже низькі механічні характеристики: руйнівне зусилля 0,98 Н та 0,27 Н, відповідно та повітропроникність 1 178 л/м²·с та 2 065 л/м²·с, відповідно. Відсутність адитивного ефекту при змішуванні вказує на те, що введенням компонента більш низької якості (зразок 2) погіршує показники суміші непропорційно його частці.

Обробка целюлози із зразка 2 за схемою Б (відливка **B'**) дозволила дещо покращити показники отриманого паперу (при масі 59 г/м² демонструє руйнівне зусилля 1,3 Н та повітропроникність 1 500 л/м²·с.) порівняно з відливкою В (аналогічний зразок, схема обробки А) Це підтверджує ефектність застосування додаткової обробки з метою делігніфікації волокнистого залишку. Водночас відливка **B'** суттєво поступається еталону, що вказує на слабку ефективність обробки без введення армуючого компонента.

Покращені результати отримано для відливок К, L та М – композиції зостери з небіленою целюлозою. Введення целюлози забезпечило зростання руйнівного зусилля у 5-27 рази та зниження повітропроникності у 65-205 разів порівняно з відповідними індивідуальними відливками схеми 1.

Відливка **D'** при руйнівному зусиллі 0,5 Н характеризується повітропроникністю 2 500 л/м²·с що є значно вищою ніж К, L, М та О. Незважаючи на принципову можливість сформувати відливку, механічні

показники є найгіршими серед відливок схеми Б і поступаються деяким відливкам за схемою А. Змішування целюлози різного походження позитивного результату не дало.

Відливка О демонструє руйнівне зусилля 21,3 Н та значення повітропроникності 28,7 л/м²·с. Додавання хвойної небіленої целюлози покращує механічні показники до суміші зразків 1 та 2 оброблених за схемою Б покращує механічні показники у порівнянні з відливкою **D'** без хвойної целюлози.

Зіставлення отриманих результатів з еталонним показниками небіленої хвойної целюлози дозволяє кількісно оцінити ступінь наближення волокнистого залишку *Zostera marina* до рівня якості промислової сировини. За показником руйнівного зусилля найближчим до еталону є відливки L (35,9%), О (29,1%), М (20,7%) та К (20,2%), що відповідають схемі Б. Усі відливки за схемою А залишаються на рівні 0 – 4,3 % еталонного значення. За показником повітропроникності відливки К, L, М та О мають вищі значення у порівнянні з еталоном у 5 - 9 разів, відливки схеми А – у 156 - 3 347 разів. Наочне порівняння механічних характеристик кращих відливок схеми Б та еталонної целюлози наведено на рис. 5.7

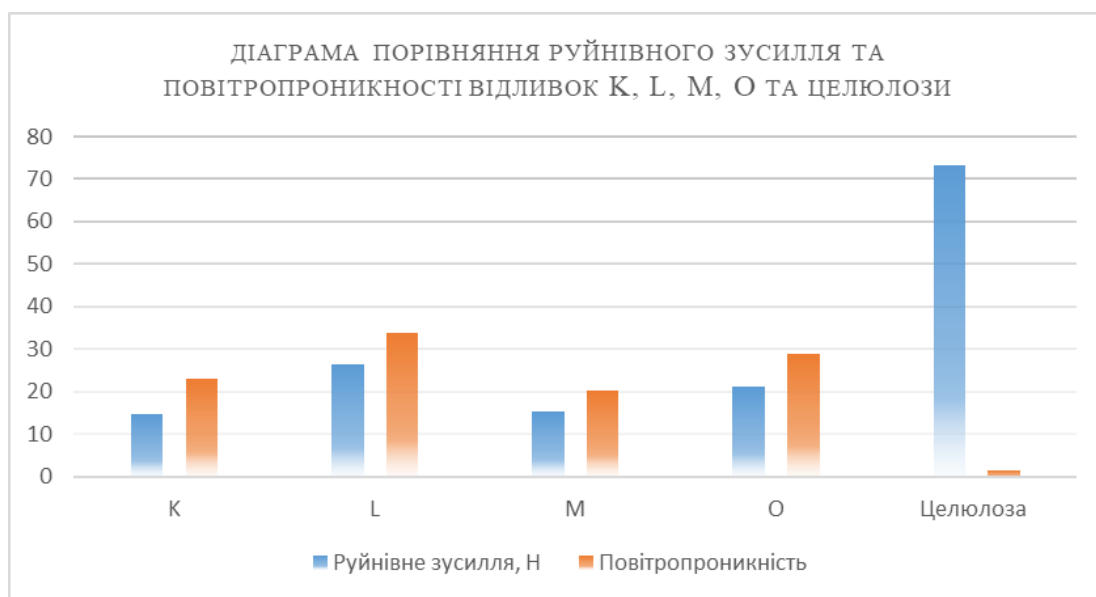


Рис. 5.7 Порівняння механічних характеристик зразків К, L, М, О та еталонної целюлози

Двостадійна обробка за схемою і додавання хвойної целюлози забезпечує вищий рівень механічних показників порівняно з базовою схемою А. Відливка О (змішування суміші осінньої і літньої сировини з целюлозою) досягає показників схожих для відливок К, L, М які утворені змішуванням окремих видів сировини (літніх або осінніх) з целюлозою.

5.4 Використання неосадженого пектинового розчину для модифікації паперу

У технологічній схемі комплексної переробки біомаси *Zostera marina* після оксалатної екстракції пектину утворюється пектиновмісний розчин, на основі оксалату амонію, а при лужної обробці целюлози утворюється розчин гідроксиду натрію, який містить залишки пектину. В обох розчинах пектин знаходиться у колоїдному стані рівномірно розподіленим у водній фазі. Виявлялося доцільним розглянути можливість, окрім прямого використання таких розчинів (для осадження пектинів), використовувати їх як природне зв'язуюче у виробництві паперових напівфабрикатів.

Неосаджений пектин у розчині здатний рівномірно адсорбуватись на поверхні целюлозних волокон, утворюючи тонку полімерну плівку. Механізм взаємодії пектину з целюлозою реалізується через водневі зв'язки між гідроксильними та карбонільними групами пектинового ланцюга і гідроксильними групами целюлози. При висиханні відливки пектин концентрується у контактних зонах виступаючи як природний гелеутворювач та зв'язуючий агент. Такий механізм є аналогічним до дії природних геміцелюлозних зв'язуючих у деревній масі, що широко застосовуються у паперовому виробництві.

Розчин на основі $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ є слабколужним та містить пектин у формі амонійної солі полігалактуронової кислоти. При нанесенні на волокнисту суспензію та подальшому висиханні пектинові ланцюги адсорбуються, концентруючись у контактних зонах між волокнами та формуючи зміцнювальні містки. Оксалат-іони розчину утворюють нерозчинний CaC_2O_4 при контакті з Ca^{2+}

клітинних стінок, що додатково вивільняє пектинові ланцюги з матриці та підвищує їх доступність для міжволоконного зв'язування.

Водночас надлишок оксалат-іонів у розчині несе ризик кристалізації солей кальцій оксалату на поверхні волокна від час сушіння, що може проявитись у вигляді білих плям або підвищеної крихкості поверхневого шару. Розчин на основі натрій гідроксиду може сприяти частковому набухання целюлозних волокон та активації їх поверхневих гідроксильних груп, що потенційно може підвищувати здатність волокон до адсорбції пектину. Варто зазначити, що концентрація лугу < 1% не є достатньою для подолання порогу мерсеризації волокон тому суттєвої структурної перебудови целюлози відбуватись не може.

Для перевірки висунутої гіпотези виготовляли паперові відливки з 100% небіленої хвойної целюлози з додаванням пектиновмісних розчинів двох типів у двох дозуваннях – 5 та 10 мл до 10 л води, яка використовується для приготування волоконної суспензії перед формуванням листа. Досліджували 4 варіанти модифікації (табл.5.4), як зразок порівняння використовували відливки з 100% целюлози без додавання розчину. Для кожного варіанту визначали руйнівне зусилля та повітропроникність. Зовнішній вигляд відливок наведено на рис. 5.8.

Додавання 5 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з пектином до 10 л води, яка використовується для приготування волоконної суспензії перед формуванням листа, призводить до суттєвого зростання руйнівного зусилля на 32,7% відносно еталону. Повітропроникність при цьому незначно зростає з 3,8 до 4,7 л/м²·с.

Таблиця 5.4

Фізико-механічні показники відливок целюлози з пектиновмісними розчинами

Відливка	Руйнівне зусилля, Н	Повітропроникність, л/м ² ·с	Поверхнева щільність, г/м ²
100% целюлоза	73,3	3,8	<i>108</i>
100% + 5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	97,3	4,7	<i>120</i>
100% + 10 мл $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	73,7	4	<i>110</i>
100% + 5 мл NaOH	62,0	4,7	<i>110</i>
100% + 10 мл NaOH	75,0	4,7	<i>114</i>

Підвищення руйнівного зусилля при збереженні низького значення повітропроникності свідчить про те, що пектин рівномірно розподілився у просторі між волокнами та утворив зв'язуючі містки між волокнами целюлози не перекриваючи при цьому пористу структуру полотна.

При збільшенні дозування до 10 мл розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ руйнівне зусилля повітропроникність зразка практично не змінюються.

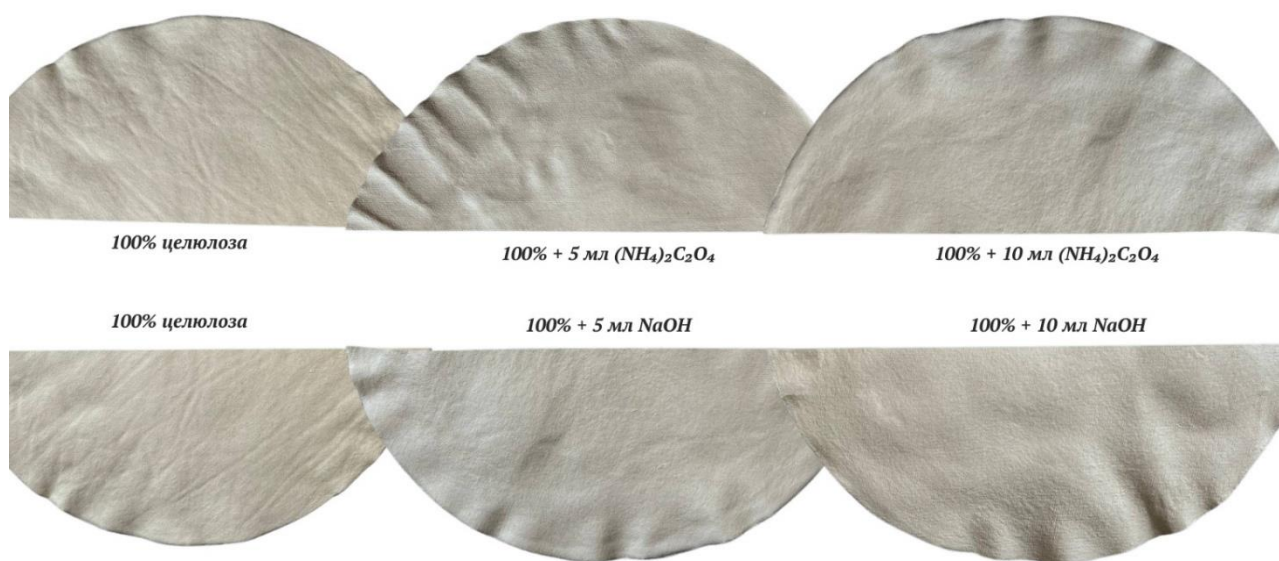


Рис.5.8 Зовнішній вигляд паперових відливок з додаванням пектиновмісних розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та NaOH

Збільшення кількості пектинового розчину вдвічі не призвело до покращення показників, а навпаки нівелювало позитивний ефект досягнутий при дозуванні 5 мл. Ймовірно такий ефект пояснює надлишкова кількість оксалат-іонів у розчині при дозуванні 10 мл, що сприяє частковій кристалізації солей на поверхні волокон під час сушіння.

Додавання до 10 л води, яка використовується для приготування волоконної суспензії перед формуванням листа, 5 мл розчину NaOH з пектином призводить до зниження руйнівного зусилля до 62,0 Н, відповідно на 15,4% нижче від еталону. Повітропроникність при цьому зростає до 4,7 л/м²·с.

При збільшенні дозування до 10 мл руйнівне зусилля дещо зростає до 75,0Н, а повітропроникність становить 4,7 л/м²·с. Руйнівне зусилля стало вище на 2,3% від еталону тоді як при 5 мл показник був на 15,4% нижче.

Порівняння чотирьох варіантів модифікації дозволяє зробити наступні висновки. Оптимальний варіант за показником руйнівного зусилля є додавання 5 мл розчину (NH₄)₂C₂O₄ з пектином – приріст 32,7% відносно еталону при збереженні повітропроникності на близькому до еталонного рівні. Для обох типів розчинів повітропроникність залишається в діапазоні 4,0 - 4,7 л/м²·с незалежно від дозування. З точки зору безвідходного виробництва, використання неосаджених пектинових розчинів як модифікатора є перспективним підходом, що дозволяє одночасно підвищити механічні властивості паперового напівфабрикату та мінімізувати кількість технологічних відходів при переробці біомаси *Zostera marina*. Встановлений оптимум для оксалатного розчину відкриває можливість практичного впровадження цього підходу без суттєвого ускладнення технологічної схеми. Подальші дослідження мають бути спрямовані на оптимізацію концентрації пектину у розчині та умов його введення до суспензії для максимізації зміцнювального ефекту.

Висновки до розділу 5

У розділі 5 дисертаційного дослідження проведено комплексне вивчення можливостей практичного застосування волокнистого залишку та неосаджених пектинових розчинів, отриманих у процесі комплексної переробки біомаси *Zostera marina*. Виділено основні результати:

1. Встановлено, що формування паперових відливок з волокнистого залишку є оптимальним лише після повної схеми хімічної обробки. Волокна біомаси після стадії екстракції ліпідів не утворюють зв'язаного паперового листа. Попереднє подрібнення біомаси у сухому стані погіршує якість формування.
2. За схемою А сформовано відливки А-Е для трьох зразків та їх сумішей. Кращі показники серед індивідуальних відливок спостерігаються для відливки А – руйнівне зусилля 3,17 Н та повітропроникність 594 л/м²·с. Відливки В та С не показали значущих результатів. Змішування волокон дає неадитивний ефект.
3. Схема Б з додаванням хвойної целюлози (50/50) забезпечує покращення механічних показників завдяки підвищенню загальної ступеня полімеризації волокна.
4. Встановлено оптимальні умови пектинової модифікації паперу – додавання 5 мл розчину (NH₄)₂C₂O₄ з пектином до волокнистої суспензії підвищує руйнівне зусилля на 32,7% при збереженні повітропроникності 4,7 л/м²·с. Для NaOH ефект протилежний – 5 мл знижують міцність на 15,4%, тоді як 10 мл дають незначне зростання на 2,3%. Результати підтверджують концепцію безвідходного використання технологічних розчинів.

РОЗДІЛ 6. ПРОМИСЛОВА ОЦІНКА ТА ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЙ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ МОРСЬКИХ ТРАВ

6.1 Технологічні переваги запропонованої комплексної переробки

Розроблена у рамках дисертаційного дослідження технологічна схема комплексної переробки біомаси *Zostera marina* принципово відрізняється від традиційних підходів до використання морських трав, орієнтованих на отримання одного цільового продукту. Наявні роботи частіше присвячені одностадійній екстракції окремих компонентів – надкритичній CO₂-екстракції ліпідів та фенолів[190] або ж конверсії залишків зостери у біоетанол [191]. Запропонована схема передбачає послідовне вилучення трьох фракцій з єдиної партії сировини, що дозволяє максимально повно використовувати потенціал біомаси та забезпечити мінімальне утворення відходів. Порівняльна характеристика двох підходів наведена у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

Порівняльна характеристика запропонованої технологічної схеми та традиційних підходів до переробки біомаси морських трав *Zostera marina*

Критерій порівняння	<i>Одностадійна переробка</i>	<i>Комплексна переробка</i>
Кількість цільових продуктів	1	3
Використання сировини	Часткове	Повне
Попередня підготовка сировини	Специфічна підготовка під конкретний продукт	Єдина схема механічного очищення та сушіння для всіх продуктів
Залежність від типу сировини	Висока – технологія оптимізована під конкретний регіон /сезон	Помірна – схема адаптована для сировини різного географічного походження та сезону

Ключовою особливістю запропонованої схеми є принцип послідовного вилучення фракцій при цьому кожна стадія обробки одночасно виконує дві

функції – отримання цільового продукту та підготовку сировини до наступної стадії. Така логіка побудови є принципово важливою – порядок стадій не є довільним, а визначається хімічною природою цільових компонентів та їх взаємодією у клітинній стінці *Zostera marina*. Зміна порядку стадій призводить до погіршення виходу або якості продуктів. Так, проведення оксалатної екстракції до видалення ліпідів знижує ефективність пектинової екстракції внаслідок гідрофобного бар'єру на поверхні клітинної стінки.

Важливою технологічною інновацією, що виходить за межі традиційних схем переробки морських трав є використання неосаджених пектинових розчинів. У запропонованій схемі ці розчини використовуються як природне зв'язуюче при формуванні паперових відливок. Експериментальним шляхом було встановлено, що додавання розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ з пектином до волоконної суспензії перед формуванням підвищує руйнівне зусилля паперового полотна на 32,7% відносно еталону без модифікації. Таким чином, розчин який є відходом одного технологічного процесу стає цінним ресурсом для іншого що є прямою реалізацією принципів циркуляційної економіки.

Проведені дослідження демонструють, що запропонована схема є функціонально придатною для переробки сировини різного географічного походження та різних сезонів збору без зміни послідовності стадій переробки. Зразки зостери з Егейського узбережжя Туреччини та Чорноморського узбережжя України дають різні виходи цільових продуктів: вихід пектину варіює від 3,43% до 11,50%, ліпідів – від 6,8% до 12,48%. Така адаптивність схеми є суттєвою практичною перевагою переробки для умов реального виробництва, де склад сировини неминує варіює залежно від умов та сезону зростання. Поряд із кількісними відмінностями дослідні зразки характеризувалися також якісними особливостями. Пектин турецьких зразків належить до високометоксильованого типу тоді як пектин чорноморського зразка до низькометоксильованих. Ця відмінність визначає різні сфери застосування отриманих пектинів – НМ-пектин переважно використовується у харчовій промисловості як гелеутворювач, а LM-

пектин є перспективним сорбентом катіонів важких металів[188,189]. Варіативність сировини у даному контексті є не обмеженням, а перевагою яка розширює спектр потенційних застосувань отриманих продуктів.

Запропонована схема відповідає принципам «зеленої хімії» міжнародно визнаної концепції сталого хімічного виробництва, розробленої Anastas P.T. та Warner J.C. [192], а саме:

- *принципи попередження відходів* реалізується через послідовне залучення всіх фракцій біомаси до переробки та повторне використання технологічних розчинів;
- *принцип використання відновлюваної сировини* забезпечується природою вихідного матеріалу;
- *принцип мінімізації допоміжних речовин* підтримується використанням розчинників і реагентів у мінімально необхідних кількостях.

Попри очевидні переваги, запропонована технологічна схема має ряд обмежень, що потребують уваги при масштабуванні. Оптимізація тривалості процесу без витрати виходу продуктів є перспективним напрямом подальших досліджень. Ступінь полімеризації целюлозного волокна є нижчим порівняно з деревною целюлозою, що обмежує механічні показники паперових відливків з чистої зостери. Введення хвойної целюлози у якості зміцнюючого компонента у співвідношенні 50/50 ефективно вирішує цю проблему однак збільшує собівартість паперового напівфабрикату. Сезонна та географічна варіативність виходів продуктів ускладнює стандартизацію технологічного процесу при переході до промислового масштабу. Вирішенням може слугувати розробка гнучкої системи контролю якості вихідної сировини з адаптацією режимних обробок під конкретну партію.

У цілому, запропонована технологічна схема комплексної переробки біомаси *Zostera marina* є науково обґрунтованою, технологічно гнучкою та екологічно орієнтованою альтернативою традиційним підходам до утилізації

штормових викидів морських трав. Її промислове впровадження потенційно здатне забезпечити як економічний, так і екологічний зиск для прибережних регіонів Чорноморського басейну, де накопичення морських трав є актуальною проблемою курортного сезону.

6.2 Економічна оцінка виробництва ліпідів, пектину та паперових матеріалів

Економічна оцінка технологічної схеми комплексної переробки біомаси *Zostera marina* базується на зіставленні потенційного валового доходу від реалізації трьох цільових продуктів з витратами на реагенти та технологічний процес у розрахунку на 1 тону вихідної сухої біомаси. Розрахунок було проведено окремо для кожного з трьох дослідних зразків сировини з урахуванням реальних виходів продуктів, встановлених у розділі 4 та актуальних ринкових цін станом на 2024-2025 роки. У розрахунку не враховуються амортизаційні витрати на обладнання, вартість сировини (штормові викиди). Під час оцінювання цільових продуктів використовувалися ціни нижнього та середнього сегмента ринкового діапазону.

Ліпідна фракція турецьких зразків (1 та 2) характеризується жирнокислотним профілем з домінуванням пальмітинової кислоти C16:0 (36,9%) та присутністю ненасичених жирних кислот, що відповідає вимогам до нутрецевтичної та косметичної сировини. Для цих зразків було використано ринкову ціну 4 000 USD /т як середнє значення діапазону 3 00 – 5000 USD /т для рослинних олій нутрецевтичного класу. Ліпідна фракція чорноморської зостери характеризується переважанням кутикулярних н-алканів C18-C28, що є типовим складом рослинного воску. Середнє ринкове значення складає 2 000 – 3 000 USD /т, а тому для ліпідної фракції зразка 3 прийнята вартість 2 500 USD /т.

Пектин виділений з зразків 1 та 2, ідентифікований як НМ-тип оцінено за ринковою ціною 11 500 USD/т. Пектин чорноморського зразку 3 (LM-тип) оцінено у 12 000 USD/т з огляду можливості використання пектину як функціонального сорбенту. Волокнистий залишок у всіх трьох зразках оцінено як целюлозний

напівфабрикат оцінено як 400 USD/т, що відповідає рівню макулатури та є нижньою межею ринкового діапазону для целюлозної сировини. Зведені ринкові ціни на виробничі витрати наведено у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2

Орієнтовні виробничі витрати на переробку 1 тонни сухої біомаси *Zostera marina*

Витрати	Кількість на 1 т сировини	Ціна USD/од	Витрати USD/од
<i>H</i> -гексан	1 050 л*	0,70	735
<i>HCl</i>	55 кг	0,49	26,95
$(NH_4)_2C_2O_4$	150 кг	2,00	300
Енергоносії (нагрів, сушіння)	-	-	≈80*
Оплата праці	-	-	≈200*
Загальні витрати:			1341,95

Примітка: * - оціночна кількість розчиннику; витрати на NaOH та H₂O₂ (додаткова обробка) не включено, оскільки розрахунок проводиться для схеми №1. (розділ 4, підрозділ 4.2)

Вартість н-гексану враховується лише у частині невідновлювальних втрат (5% від робочого об'єму) тоді як решта розчинника рециркулюється шляхом відгонки. Вартість сировини (біомаса зостери) не включається до витрат, оскільки штормові викиди морських трав є загальнодоступним ресурсом прибережної зони і не мають закупівельної вартості для прибережних підприємств. Витрати на їх збір також не враховуються окремо, оскільки очищення пляжів від штормових викидів входить до функцій комунальних служб прибережних муніципалітетів і фінансується з відповідних статей їх бюджету.

Розрахунок валового доходу (Tr – total revenue) від переробки 1 тонни сировини розраховували як суму доходів від реалізації трьох цільових продуктів за формулою:

$$Tr = (m_1 \cdot C_1) + (m_2 \cdot C_2) + (m_3 \cdot C_3) / 1000 \quad (6.1)$$

де m_1 , m_2 , m_3 – маса ліпідної, пектинової фракції та волокнистого залишку (кг) з 1 т сировини; C_1 , C_2 , C_3 – відповідні ринкові ціни (USD/т).

Рентабельність виробництва (R) розраховували як:

$$R = \frac{(Tr - Tc)}{Tc} \cdot 100\%, \quad (6.2)$$

де Tc (*total costs*) – витрати на переробку 1 т сировини. Результати розрахунку для всіх трьох зразків наведено у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3

Розрахунок валового доходу та рентабельності комплексної переробки 1 т біомаси

Зразок	Ліпіди			Пектин			Волокнистий залишок			Валовий дохід, USD	Прибуток, USD	Рентабельність, %
	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD			
1	0,076	4000	304	0,029	11 500	333,5	0,509	400	203,6	841,1	-500,85	-37%
2	0,087	4 000	348	0,053	11 500	609,5	0,273	400	109,2	1 066,7	-275,25	-20%
3	0,054	2 500	135	0,092	12 000	1 104	0,377	400	150,8	1 389,8	+47,85	+3,5%

Примітки: амортизація та накладні витрати підприємства не враховані.

Розрахунок за базовою схемою переробки №1 демонструє від'ємну рентабельність для зразків 1 та 2, тоді як зразок 3 виходить на рівень беззбитковості з рентабельністю 3,5%. Позитивна рентабельність чорноморської *Zostera marina* забезпечується домінуючим внеском пектину який формує 79% від валового доходу цього зразка. Від'ємна рентабельність зразків 1 та 2 є наслідком позиціонування волокнистого залишку як технічної макулатури – при такій ціні волокниста фракція генерує лише 150-240 USD доходу на тонну сировини, що для турецьких зразків є недостатнім для покриття прямих витрат

Разом з тим, розгляд волокнистого залишку як стандартної макулатури є економічно невиправданим з огляду на природу волокна та отримані результати відливок описаних у розділі 5. Тому як альтернативу варто розглянути вартість целюлозних напівфабрикатів зі спеціальними властивостями (710-1000 USD/т).

При такій закладеній вартості для чорноморської зостери беззбитковість досягається вже при нижній межі діапазону цін на спеціалізовану целюлозу. Результати розрахунку для альтернативного сценарію наведено у таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

Розрахунок валового доходу та рентабельності комплексної переробки 1 т біомаси (альтернативний варіант)

Зразок	Ліпіди			Пектин			Волокнистий залишок			Валовий дохід, USD	Прибуток, USD	Рентабельність, %
	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD	Маса, т	Ціна, USD/т	Дохід, USD			
1	0,076	4000	304	0,029	11 500	334	0,509	710	361,39	999	-343	-26%
2	0,087	4 000	348	0,053	11 500	610	0,273	710	194	1 152	-190	-14%
3	0,054	2 500	135	0,092	12 000	1 104	0,377	710	268	1 507	+165	+12%

Примітки: амортизація та накладні витрати підприємства не враховані

Проведений аналіз демонструє, що при вартості целюлозного волокна 710 USD/т рентабельність зразка 3 зростає до +12%, тоді як для турецьких зразків зберігається від'ємне значення рентабельності 14-26%.

Проведений аналіз дозволяє визначити мінімальну ціну волокнистого залишку, при якій досягається межа беззбитковості для кожного зразка. Для зразка 3 беззбитковість досягається вже при ціні волокна 400 USD/т (рентабельність +3,5%), а при 710 USD/т рентабельність зростає до +12%, що підтверджує економічну стійкість переробки чорноморської зостери за будь-якого реалістичного сценарію. Для турецьких зразків точка беззбитковості знаходиться суттєво вище – 1 385 USD/т для зразка 1 та 1 410 USD/т для зразка 2, що пояснюється значно нижчим виходом пектинової фракції як основного джерела доходу.

Окремої уваги заслуговує питання можливого спрощення технологічної схеми шляхом виключення стадії екстракції ліпідного комплексу н-гексаном з метою зниження витрат. Проте результати порівняльного дослідження технологічних схем, наведені у розділі 4, доводять низьку ефективність такого рішення. За схемою №3, що не передбачає попереднього знежирення біомаси, спостерігається суттєве зниження ефективності оксалатної екстракції пектину внаслідок гідрофобного бар'єру на поверхні клітинної стінки, а також погіршення формування волокон у паперових відливках. Таким чином, стадія знежирення є технологічно обґрунтованою та її виключення призводить до втрат як у виході, так і у якості двох інших цільових фракцій, що економічно нівелює будь-яку пряму економію на реагентах.

Варто також розглянути альтернативний підхід, що зустрічається у низці патентних рішень та науково-технічних публікацій з переробки морських трав. Замість органічної екстракції ліпідів пропонується обробка сировини 2–4% розчином формаліну (формальдегіду) протягом 24 годин з метою фіксації та депротейнізації клітинної стінки. Попри задекларовану простоту такого підходу, його застосування є неприйнятним з кількох принципових міркувань. З хімічної точки зору, формальдегід є сильним зшиваючим агентом: він утворює метиленові містки між гідроксильними групами полісахаридів, що незворотно модифікує структуру пектину та целюлози, знижуючи їх функціональні властивості та ринкову придатність як харчових і фармацевтичних інгредієнтів. З економічної точки зору, вартість формаліну та витрати на нейтралізацію і утилізацію відпрацьованих розчинів перевищують витрати на н-гексан, що регенерується з відновленням ~95% об'єму. З екологічної точки зору, формальдегід є токсичною сполукою першого класу небезпеки, канцерогеном групи 1 за класифікацією IARC, і його промислове використання у відкритих системах поблизу прибережних акваторій є неприпустимим з огляду на ризики забруднення морського середовища та порушення нормативних вимог щодо скидів стічних вод. Таким чином, застосування формалінової обробки як альтернативи екстракції

гексаном суперечить задекларованим принципам «зеленої хімії», на яких базується запропонована технологічна схема.

Окремо варто розглянути економічний ефект від компаундування волокнистого залишку зостери з небіленою хвойною целюлозою у співвідношенні 50/50. Для підприємств-виробників паперової продукції використання зостерного волокна як часткового замітника хвойної целюлози дозволить знизити питомі витрати на закупівлю целюлозної сировини. Ринкова вартість небіленої хвойної целюлози становить 700–900 USD/т; при компаундуванні 50/50 підприємство замінює половину закупівельного об'єму целюлози зостерним волокном, собівартість якого суттєво нижча (~400–500 USD/т). Таким чином питома вартість целюлозної композиції для паперовиробника знижується порівняно з використанням 100% хвойної целюлози.

Економічна ефективність запропонованої схеми безпосередньо залежить від двох чинників: виходу та якості пектинової фракції як головного джерела доходу, а також від обґрунтованого ринкового позиціонування волокнистого залишку. Чорноморська *Zostera marina* (зразок 3) є пріоритетним об'єктом промислового впровадження завдяки порівняно високому виходу пектину (92 кг/т) і функціональності целюлозного волокна та сировинної доступності в акваторії Чорного моря. Це забезпечує можливість досягнення беззбитковості в межах реалістичного цінового сценарію. Турецькі зразки демонструють технологічну адаптивність схеми до сировини різного географічного походження, однак нижчий вихід пектину не забезпечує економічної ефективності за поточних ринкових умов.

З урахуванням нульової вартості сировини, мінімізації відходів завдяки рециркуляції н-гексану (~95% від об'єму) та повторному використанню пектинових розчинів як природного зв'язуючого, рентабельність переробки чорноморської *Zostera marina* за прямими витратами складає від +3,5% при консервативному позиціонуванні волокна як макулатури до +12% при

позиціонуванні як спеціалізованого целюлозного напівфабрикату, що є обґрунтованою економічною основою для подальшого пілотного масштабування.

6.3 Екологічна оцінка та потенціал утилізації морських відходів

Екологічна складова є одним із ключових аргументів практичного впровадження будь-якої технологічної схеми переробки сировини. Використання штормових викидів *Zostera marina* як сировини дозволяє одночасно вирішити два завдання – забезпечити виробництво цільових продуктів та зменшити екологічне навантаження на прибережні екосистеми Чорноморського басейну.

Згідно оцінок експертів [193-196] загальний запас зостери у Чорному морі оцінюється у 350 000 т, а щорічний обсяг штормових викидів близько 50 000 т вологої маси. З урахуванням коефіцієнту вологості свіжозібраної зостери (70-80%) та природних втрат при зберіганні, вихід сухої біомаси придатної до переробки становить орієнтовно 10 000 – 15 000 т/рік лише для чорноморського регіону. Припускаючи, що на переробку піде 10% цього потенціалу можливо отримати 54–81 т/рік ліпідної фракції, 92–138 т/рік пектину та 377–566 т/рік целюлозного волокна. Для Егейського узбережжя Туреччини (район Кушадаси, провінція Айдин) конкретних даних про обсяги штормових викидів зостери у відкритому доступі не знайдено, однак наявність значних накопичень була підтверджена польовими спостереженнями у рамках цього дослідження. За аналогією з Чорноморським басейном та з урахуванням площі угідь морських трав Егейського узбережжя, потенційна сировина база Туреччини може бути порівнянною або перевищувати чорноморські показники. Важливим екологічним аспектом є те, що *Zostera marina* є відновлюваним ресурсом. Щорічне відновлення підводних луків відбувається природним шляхом без будь-якого антропогенного втручання. Таким чином запропонована схема утилізації є прикладом переробки відходу без негативного впливу на морську екосистему.

Із точки зору принципів «зеленої хімії» запропонована схема відповідає концепції безвідходного виробництва – всі три фракції біомаси залучені до переробки, н-гексан регенерується з регенерацією $\approx 95\%$ від об'єму, а залишкові розчини, що можуть містити пектини повторно використовуються як зв'язуюче при виробництві паперу. Це значною мірою мінімізує кількість технологічних відходів та знижує екологічне навантаження на водне середовище.

Використання волокнистого залишку *Zostera marina* як альтернативи деревній целюлозі є внеском у зменшення тиску на лісові екосистеми. Для прикладу виробництво 1 т целюлози з деревини потребує вирубки 4-5 м³ деревини та супроводжується значними викидами при переробці. Натомість зостера як берегова трава зростає на мілководді та збирається без використання важкої техніки, що суттєво знижує вуглецевий слід процесу отримання целюлозного напівфабрикату.

6.4 Перспективи масштабування та напрями подальших досліджень

Проведені дослідження підтверджують принципову можливість інтегрованої конверсії біомаси *Zostera marina* з отриманням трьох цільових продуктів. Перехід від лабораторного до промислового масштабу передбачає вирішення низки науково-технічних задач, що є предметом подальших досліджень. Серед яких:

1. Ступінь полімеризації целюлозного волокна (СП = 380-400) є достатнім для формування відливок у лабораторних масштабах, однак при промисловому масштабуванні необхідне дослідження поведінки волокна в умовах паперової машини, зокрема такі показники як водовіддача суспензії, утримання дрібного волокна на сітці та рівномірність формування полотна.
2. Якість пектину – ступінь естерифікації, молекулярна маса та реологічні характеристики. Для промислового виробництва необхідне розроблення системи вхідного контролю сировини та коригування технологічних

параметрів залежно від вмісту пектину у конкретній партії морської трави.

3. Використання пектинових розчинів як зв'язуючого для паперу потребує оптимізації концентрації пектину у розчині та умов його введення до волоконної суспензії – параметри, що у даній роботі досліджено лише у фіксованих об'ємах без варіювання концентрації.

Важливою передумовою промислового впровадження є наявність нормативної бази для організованого збору сировини. Згідно з Наказом Міністерства аграрної політики та продовольства України № 4295 від 12.12.2024 р дозволена промислова заготівля зостери в акваторії моря та лиманів на відстані до 10 м від берега протягом усього року. Це створює легальну основу для організованого збору штормових викидів та їх промислової переробки. Для промислової реалізації схеми на початковому етапі найбільш доцільною є кооперація з підприємствами, що мають відповідну інфраструктуру переробки відповідної сировини. Така модель дозволяє уникнути значних початкових капітальних вкладень та поступово нарощувати обсяги переробки.

Таким чином, запропонована схема комплексної переробки біомаси *Zostera marina* є науково обґрунтованою основою для подальших досліджень у напрямі масштабування. Важливим кроком, який необхідно зробити у майбутньому, є проведення пілотних випробувань на напівпромислових партіях (50 – 100 кг сухої біомаси) з метою верифікації технологічних параметрів, оцінки якості продуктів та коригування/уточнення техніко-економічних показників виробництва. Сукупність доведеної лабораторної ефективності, сприятливої нормативної бази та очевидного екологічного запиту з боку прибережних муніципалітетів формує передумови для успішної комерціалізації технології.

Висновки до розділу 6

У розділі 6 проведено економічну та екологічну оцінку запропонованої схеми комплексної переробки біомаси *Zostera marina* та виділено основні результати:

1. Техніко-економічний аналіз базового сценарію, у якому волокнистий залишок розглядається як макулатурна сировина вартістю 400 USD/т, показав від'ємну рентабельність для зразків 1 та 2 (–37% та –20% відповідно). Зразок 3 (чорноморська *Zostera marina*) виходить на рівень беззбитковості з рентабельністю +3,5% завдяки домінуючому внеску пектину (92 кг/т, 12 000 USD/т), який формує 79% валового доходу.
2. При позиціонуванні волокнистого залишку як спеціалізованого целюлозного напівфабрикату з покращеними механічними властивостями (710 USD/т) рентабельність зразка 3 зростає до +12%. Для турецьких зразків точка беззбитковості знаходиться на рівні ~1 383 USD/т (зразок 1) та ~1 407 USD/т (зразок 2), що виходить за межі реалістичного ринкового діапазону для спеціалізованих целюлозних напівфабрикатів і підкреслює пріоритетність чорноморської зостери як об'єкта промислового впровадження.
3. На основі щорічного обсягу штормових викидів у Чорноморському басейні (10–15 тис. т сухої біомаси) та залучення 10% цього потенціалу розраховано прогнозований обсяг виробництва для зразка 3: 54–81 т/рік ліпідної фракції, 92–138 т/рік пектину та 377–566 т/рік целюлозного волокна.
4. Визначено три пріоритетні напрямки науково-технічних досліджень для підготовки до масштабування : (1) дослідження поведінки волокна в умовах промислової паперової машини» (2) розроблення системи вхідного контролю сировини; (3) оптимізація концентрації пектину у розчині - зв'язуючому.

Наявність нормативної бази для промислового збору зостери (Наказ Міністерства аграрної політики та продовольства України № 4295 від 12.12.2024 р.), нульова вартість сировини та можливість кооперації з існуючими підприємствами формують передумови для проведення пілотних випробувань у напівпромисловому масштабі (партії 50-100 кг сухої біомаси) з метою уточнення техніко-економічних параметрів та підготовки до комерціалізації запропонованої схеми переробки.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено та науково обґрунтовано технологічну схему інтегрованої конверсії біомаси морських трав родини *Zosteraceae* Чорноморського басейну, що включає послідовне вилучення ліпідної фракції, пектину та целюлозного волокнистого залишку з єдиної партії сировини. Встановлено, що порядок технологічних стадій є хімічно детермінованим: виключення стадії знежирення н-гексаном унеможливорює ефективну екстракцію пектину та формування паперових відливок із волокнистого залишку. Запропонована схема є першою комплексною технологією переробки *Zostera marina* з одночасним отриманням трьох товарних фракцій без зміни послідовності стадій для сировини різного географічного походження.
2. Морфологічний аналіз підтвердив належність досліджуваної біомаси до виду *Zostera marina* на основі характерних ознак та дозволив встановити відмінності у розмірах і забарвленні клітин залежно від умов зростання. Проведено порівняльну характеристику умов зростання морських трав у Чорному та Егейському морях з урахуванням гідрологічних, кліматичних та екологічних факторів, що є основою для інтерпретації виявлених відмінностей у хімічному складі біомаси.
3. Встановлено суттєву відмінності хімічного складу біомаси залежно від географічного походження та сезону збору: органічна складова варіюється в межах 59–72% мас., мінеральні домішки – 12–25% мас., вміст води – 15–18% мас. Зольність між зразками відрізняється у 2,05 рази, вміст ліпідів та пектинів – у 3,2 рази. У зразках, зібраних восени, у порівнянні зі зразками, зібраними у тому ж регіоні влітку (зразки 1 і 2), підвищується загальний вміст органічних речовин на користь волокнистого залишку, при цьому загальний вміст ліпідів і пектинів знижується при зміні масового співвідношення ліпідів/пектини з 2,8 до 1,6. Зразки біомаси зібрані в один сезон (восени) в різних регіонах (зразки 1 і 3) також суттєво відрізняються за хімічним складом. Масове співвідношення ліпідів/пектини/целюлоза для

чорноморського зразка складає 2:4:16, а для зразка з Егейського моря – 3:1:18. Тобто у першому переважають целюлозна і пектинова фракції, а у другому – целюлозна і ліпідна.

4. Елементний аналіз зольної фракції виявив значну геохімічну контрастність між акваторіями. Кальцій є домінуючим макроелементом зольної фракції всіх зразків: літній егейський зразок містить вдвічі більше Ca^{2+} порівняно з осіннім, а чорноморський осінній зразок – вдвічі більше Ca^{2+} порівняно з егейським осіннім. Для егейських зразків характерна присутність до 2,5% мас. галогенів (чорноморська біомаса – до 0,25% мас.). Чорноморська біомаса збагачена Mn^{2+} (1,2% у золі) за повної відсутності мангану в егейських зразках. Осінні зразки обох регіонів містять ~1% мас. заліза, тоді як літній зразок – понад 1,5% мас., що відображає сезонну динаміку мінерального метаболізму.
5. Встановлено, що вихід та склад ліпідної фракції суттєво залежить від географічного походження та сезону збору сировини. Оптимальними умовами екстракції визначено – екстракція в апараті Сокслета екстрагент н-гексан, температура процесу 75-80°C, гідромодуль 1:21, тривалість 8 год. Жирнокислотний склад турецьких зразків характеризується домінуванням пальмітинової кислоти C16:0 (36,9% від суми ЖК) та присутністю ненасичених ЖК, тоді як чорноморська зостера демонструє переважання кутикулярних н-алканів C18–C28, що відображає адаптивну специфіку метаболізму в умовах зниженої солоності Чорного моря.
6. Визначено оптимальні умови екстракції пектину схема №1 з попереднім знежиренням н-гексаном, подальший кислотний гідроліз (HCl 1%, 70±2°C, 3,5 год), оксалатна екстракція ((NH₄)₂C₂O₄ 1%, 50±2°C) тривалістю 12 год, осадження HCl. За цих умов досягнуто максимальний вихід пектину для зразків 1, 2 та 3 становить 3,43%, 7,63% та 11,50% від п.с.р. відповідно. Методом FTIR-спектроскопії ідентифіковано пектинові препарати обох регіонів як полігалактуранову кислоту (HQI 77,27–82,24). Встановлено приналежність пектину турецьких зразків до високометоксильних, а пектину

чорноморської зостери – до низькометоксильних, що визначає відмінні механізми гелеутворення та перспективність LM-пектину як сорбенту катіонів важких металів.

7. Методом FTIR-ATR спектроскопії встановлено целюлозну природу волокнистого залишку (CAS 9004-34-6, HQI 63,26–73,57). Внаслідок послідовної хімічної обробки, ступінь полімеризації целюлози є нижчим порівняно з деревною целюлозою (СП = 380–400), однак достатнім для технологічного використання у виробництві паперових напівфабрикатів.
8. Встановлено, що формування паперових відливок з волокнистого залишку є оптимальним лише після повної схеми хімічної обробки. Волокна біомаси після стадії екстракції ліпідів не утворюють зв'язаного паперового листа. Попереднє подрібнення біомаси у сухому стані погіршує якість формування.
9. За схемою А сформовано відливки А-Е для трьох зразків та їх сумішей. Кращі показники серед індивідуальних відливок спостерігаються для відливки А – руйнівне зусилля 3,17 Н та повітропроникність 594 л/м²·с. Відливки В та С не показали значущих результатів. Змішування волокон дає неадитивний ефект. Схема Б з додаванням хвойної целюлози (50/50) забезпечує покращення механічних показників завдяки підвищенню загальної ступеня полімеризації волокна.
10. Встановлено оптимальні умови пектинової модифікації паперу – додавання 5 мл розчину (NH₄)₂C₂O₄ з пектином до волокнистої суспензії підвищує руйнівне зусилля на 32,7% при збереженні повітропроникності 4,7 л/м²·с. Для NaOH ефект протилежний – 5 мл знижують міцність на 15,4%, тоді як 10 мл дають незначне зростання на 2,3%. Результати підтверджують концепцію безвідходного використання технологічних розчинів.
11. Техніко-економічний аналіз базового сценарію, у якому волокнистий залишок розглядається як макулатурна сировина вартістю 400 USD/т, показав від'ємну рентабельність для зразків 1 та 2 (–37% та –20% відповідно). Зразок 3 (чорноморська *Zostera marina*) виходить на рівень беззбитковості з

рентабельністю +3,5% завдяки домінуючому внеску пектину (92 кг/т, 12 000 USD/т), який формує 79% валового доходу.

12. При позиціонуванні волокнистого залишку як спеціалізованого целюлозного напівфабрикату з покращеними механічними властивостями (710 USD/т) рентабельність зразка 3 зростає до +12%. Для турецьких зразків точка беззбитковості знаходиться на рівні ~1 383 USD/т (зразок 1) та ~1 407 USD/т (зразок 2), що виходить за межі реалістичного ринкового діапазону для спеціалізованих целюлозних напівфабрикатів і підкреслює пріоритетність чорноморської зостери як об'єкта промислового впровадження.
13. На основі щорічного обсягу штормових викидів у Чорноморському басейні (10–15 тис. т сухої біомаси) та залучення 10% цього потенціалу розраховано прогнозований обсяг виробництва для зразка 3: 54–81 т/рік ліпідної фракції, 92–138 т/рік пектину та 377–566 т/рік целюлозного волокна.
14. Визначено три пріоритетні напрямки науково-технічних досліджень для підготовки до масштабування : (1) дослідження поведінки волокна в умовах промислової паперової машини» (2) розроблення системи вхідного контролю сировини; (3) оптимізація концентрації пектину у розчині - зв'язуючому.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. McRoy C. P., Helfferich C. Seagrass Ecosystem: A Scientific Perspective. - New York: Marcel Dekker, 1977. - 314 p.
2. Kalugina-Gutnik A (1975) Phytobenthos of the Black Sea. Naukova Dumka, Kiev, 248 pp.
3. Fourqurean, J.W.; Duarte, C.M.; Kennedy, H.; Marbà, N.; Holmer, M.; Mateo, M.A.; Apostolaki, E.T.; Kendrick, G.A.; Krause-Jensen, D.; Mcglathery, K.J.; et al. Seagrass ecosystems as a globally significant carbon stock. *Nat. Geosci.* 2012, 5, 505–509.
4. Plus, M.; Chapelle, A.; Lazure, P.; Auby, I.; Levavasseur, G.; Verlaque, M.; Belsher, T.; Deslous-Paoli, J.M.; Zaldívar, J.M.; Murray, C.N. Modelling of oxygen and nitrogen cycling as a function of macrophyte community in the Thau lagoon. *Cont. Shelf Res.* **2003**, 23, 1877–1898.
5. de Falco, G.; Molinaroli, E.; Conforti, A.; Simeone, S.; Tonielli, R. Biogenic sediments from coastal ecosystems to Beach-Dune Systems: Implications for the adaptation of mixed and carbonate beaches to future sea level rise. *Biogeosciences* 2017, 14, 3191–3205.
6. Duarte, C.M.; Middelburg, J.J.; Caraco, N. Major Role of Marine Vegetation on the Oceanic Carbon Cycle. *Biogeosciences* 2005, 2, 1–8.
7. Milchakova N, Phillips R (2003) Black Sea seagrasses. *Marine Pollution Bulletin* 46 (6): 695-699. [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(02\)00361-2](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(02)00361-2)
8. Green, E.P.; Short, F.T. World Atlas of Seagrasses; The UNEP World Conservation Monitoring Centre, University of California Press: Berkeley, FL, USA, 2003; ISBN 0-520-24047-2.
9. de Los Santos, C.B.; Krause-Jensen, D.; Alcoverro, T.; Marbà, N.; Duarte, C.M.; van Katwijk, M.M.; Pérez, M.; Romero, J.; Sanchez-Lizaso, J.L.; Roca, G.; et al.

Recent trend reversal for declining European seagrass meadows. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–8.

10. Bernard, G.; Boudouresque, C.F.; Picon, P. Long term changes in *Zostera* meadows in the Berre lagoon (Provence, Mediterranean Sea). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2007**, *73*, 617–629.
11. Bernard, G.; Bonhomme, P.; Boudouresque, C.F. Recovery of the seagrass *Zostera marina* in a disturbed Mediterranean lagoon (Etang de Berre, Bouches-du-Rhône, Southern France). *Hydrobiologia* **2005**, *539*, 157–161.
12. Short, F.T.; Ibelings, B.W.; den Hartog, C. Comparison of a current eelgrass disease to the wasting disease in the 1930s. *Aquat. Bot.* **1988**, *30*, 295–304.
13. Rueda, J.L.; Urrea, J.; Marina, P.; Mateo, Á.; Salas, C.; Gofas, S. Loss of *Zostera marina* in southern Spain and effects on its associated molluscan assemblage. In Proceedings of the 4th Mediterranean Symposium on Marine Vegetation, Yasmine-Hammamet, Tunisia, 2–4 December 2010; El Asmi, S., Langar, H., Belkacem, W., Eds.; RAC/SPA Publications: Tunis, Tunisia, 2010; pp. 212–214.
14. Short, F.T.; Ibelings, B.W.; den Hartog, C. Comparison of a current eelgrass disease to the wasting disease in the 1930s. *Aquat. Bot.* **1988**, *30*, 295–304.
15. Rueda, J.L.; Urrea, J.; Marina, P.; Mateo, Á.; Salas, C.; Gofas, S. Loss of *Zostera marina* in southern Spain and effects on its associated molluscan assemblage. In Proceedings of the 4th Mediterranean Symposium on Marine Vegetation, Yasmine-Hammamet, Tunisia, 2–4 December 2010; El Asmi, S., Langar, H., Belkacem, W., Eds.; RAC/SPA Publications: Tunis, Tunisia, 2010; pp. 212–214.
16. Berov D, Klayn S, Deyanova D, Karamfilov V. Current distribution of *Zostera* seagrass meadows along the Bulgarian Black Sea coast (SW Black Sea, Bulgaria) (2010-2020). *Biodivers Data J.* 2022 Feb 9;10:e78942. doi: 10.3897/BDJ.10.e78942. PMID: 35210918; PMCID: PMC8850367.

17. Surugiu V, Teacă A, Şvedu I, Quijón P (2021) A hotspot in the Romanian Black Sea: Eelgrass beds drive local biodiversity in surrounding bare sediments. *Frontiers in Marine Science* 8 <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.745137>
18. Surugiu V (2008) On the occurrence of *Zostera noltii* Hornemann at the Romanian coast of the Black Sea. *Analele Ştiinţifice ale Universităţii “Al.I.Cuza” Iaşi* 54: 122-127.
19. Irina Dinu, Albert Monclús i Bori, Vicente Gràcia, Manuel García-León, Jue Lin-Ye, Adrian Stănică, Agustín Sánchez-Arcilla, Assessing the coastal protection role of seagrass meadows along a barrier beach, southern Romanian coast. *Journal of Sea Research*. Volume 191. 2023. ISSN 1385-1101, <https://doi.org/10.1016/j.seares.2022.102329>.
20. Ersoy Karacuha M, Sezgin M, Dagli E (2009) Temporal and spatial changes of crustaceans in mixed eelgrass beds, *Zostera marina* L. and *Z. noltii* Hornem., at the Sinop peninsula coast (the southern Black Sea, Turkey). *Turkish Journal of Zoology* 33: 375-386
21. Karacuha A, Okudan ES (2017) Macroalgae and phanerogams of the Black Sea. In: Sezgin M, Bat L, Urkmez D, Arici E, Ozturk B (Eds) *Black Sea marine environment: The Turkish shelf*. Turkish Marine Research Foundation (TUDAV) [ISBN 978-975-8825-38-7]
22. Про Концепцію охорони та відтворення навколишнього природного середовища Азово-Чорноморського басейну : постанова Кабінету Міністрів України від 10 липня 1998 р. № 1057. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1057-98-%D0%BF#Text>
23. Водний кодекс України : Закон України від 6 червня 1995 р. № 213/95-ВР (зі змінами та доповненнями). – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/213/95-%D0%B2%D1%80#Text>

24. Азово-Сиваський національний природний парк : офіційна інформація. – Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. – Режим доступу: <https://pzf.menr.gov.ua/azovo-syvaskyi.html>
25. Sun, R., Tomkinson, J., Bolton, J. (1999). Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from wheat straw. *Polymer Degradation and Stability*, 63(2), 195-200. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00096-7)
26. Baucher, M., Monties, B., Van Montagu, M., Boerjan, W. (1998). Biosynthesis and genetic engineering of lignin. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 17(2), 125-197. DOI: <https://doi.org/10.1080/07352689891304203>
27. Kuo, J., den Hartog, C. (2006). Seagrass morphology, anatomy, and ultrastructure. In: Larkum, A. W. D., Orth, R. J., Duarte, C. M. (Eds.), *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation* (pp. 51-87). Springer, Dordrecht. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7_3 ISBN: 978-1-4020-2942-4
28. Borum, J., Pedersen, O., Greve, T. M., et al. (2005). The potential role of plant oxygen and sulphide dynamics in die-off events of the tropical seagrass, *Thalassia testudinum*. *Journal of Ecology*, 93(1), 148-158. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2004.00943.x>
29. Kuo, J., Kanamoto, Z. (2001). Comparative leaf development in seagrasses. *Plant Biology*, 3(2), 113-121. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-2001-12896>
30. Pirc, H. (1989). Seasonal changes in soluble carbohydrates, starch, and energy content in Mediterranean seagrasses. *Marine Ecology*, 10(2), 97-105. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1439-0485.1989.tb00068.x>
31. Mateo, M. A., Cebrián, J., Dunton, K., Mutchler, T. (2006). Carbon flux in seagrass ecosystems. In: Larkum, A. W. D., Orth, R. J., Duarte, C. M. (Eds.), *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation* (pp. 159-192). Springer, Dordrecht. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7_7

32. Telesca, L., Belluscio, A., Criscoli, A., et al. (2015). Seagrass meadows (*Posidonia oceanica*) distribution and trajectories of change. *Scientific Reports*, 5, 12505. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep12505>
33. McHugh, D.J. (2003) A Guide to the Seaweed Industry. FAO Fisheries Technical Paper 441, Rome, 105 p.
34. Ahmed, B. E. L. F. K. I. R. A. (2017). Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2014.05.003>
35. Bixler, H.J., Porse, H. A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry. *J Appl Phycol* **23**, 321–335 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10811-010-9529-3>
36. Hernández Carmona, G., Freile-Pelegrín, Y., & Hernández-Garibay, E. (2013). *Conventional and alternative technologies for the extraction of algal polysaccharides* (pp. 475–516). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9780857098689.3.475>
37. hillips, G., Williams, P. (Eds.). (2009). Handbook of Hydrocolloids. Second Edition. Woodhead Publishing Limited : CRC Press
38. Freile-Pelegrín, Y., Robledo, D. Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatán, México. *Journal of Applied Phycology* **9**, 533–539 (1997). <https://doi.org/10.1023/A:1007989931915>
39. Velde, F. van de. (2003). Carrageenan: A Food-Grade and Biocompatible Support for Immobilization Techniques. ChemInform. <https://doi.org/10.1002/CHIN.200303271>
40. Necas J, Bartosikova L. Carrageenan: a review. *Vet Med - Czech*. 2013;58(4):187-205. doi: 10.17221/6758-VETMED.
41. Campo, V.L., Kawano, D.F., da Silva, D.B. and Carvalho, I. (2009) Carrageenans: Biological Properties, Chemical Modifications and Structural Analysis—A Review.

Carbohydrate Polymers, 77, 167-180.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.020>

42. Robic, A.; Rondeau-Mouro, C.; Sassi, J.-F.; Lerat, Y.; Lahaye, M. Structure and interactions of ulvan in the cell wall of the marine green algae *Ulva rotundata* (Ulvales, Chlorophyceae). *Carbohydr. Polym.* 2009, 77, 206–216, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.023>.
43. Yaich,H. and Garna,H. and Besbes,S. and Paquot,M. and Blecker,C. and Attia,H., 20113222767, English, Journal article, UK, doi:10.1016/j.foodchem.2011.03.114, 0308-8146, 128, (4), Oxford, Food Chemistry, (895–901), Elsevier Ltd, Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia., (2011)
44. Jabłońska-Trypuć A, Wołejko E, Ernazarovna MD, Głowacka A, Sokołowska G, Wydro U. Using Algae for Biofuel Production: A Review. *Energies*. 2023; 16(4):1758. <https://doi.org/10.3390/en16041758>
45. Lannan E. Scale-up of algae growth system to cleanse wastewater and produce oils for biodiesel production. Rochester Institute of Technology, 2011. URL: <https://repository.rit.edu/theses/1299/>
46. Mateo, M. A., Romeo, J., Perez, M., Littler, Mark M., and Littler, Diane S. 1997. Dynamics of millenary organic deposits resulting from the growth of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* Estuarine, Coastal and Shelf Science, 44 103–110.
47. Simeone, S., Muro, S.D., & Falco, G.D. (2013). Seagrass berm deposition on a Mediterranean embayed beach. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 135, 171-181.
48. Duarte, C.M. and Chiscano, C.L. (1999) Seagrass Biomass and Production: A Reassessment. *Aquatic Botany*, 65, 159-174. [https://doi.org/10.1016/S0304-3770\(99\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3770(99)00038-8)

49. Khiari R, Mhenni MF, Belgacem MN, Mauret E. Chemical composition and pulping of date palm rachis and *Posidonia oceanica*--a comparison with other wood and non-wood fibre sources. *Bioresour Technol.* 2010 Jan;101(2):775-80. doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.079. Epub 2009 Sep 18. PMID: 19766481.
50. Ncibi, M.C., Mahjoub, B. and Seffen, M. (2007) Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) Fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 280-285.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.029>
51. Beca-Carretero P., Guihéneuf F., Krause-Jensen D., Stengel D.B. Seagrass fatty acid profiles as a sensitive indicator of climate settings across seasons and latitudes. *Marine Environmental Research.* 2020. Vol. 161. Art. 105075. DOI: 10.1016/j.marenvres.2020.105075. Cuasolo, A., Costa, S., Piazza, V., Vassallo, P. (2017). Sustainable management of *Posidonia oceanica* banquettes along the Sardinian coast. *Journal of Coastal Conservation*, 21(2), 235-242. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11852-017-0498-5>
52. Hemminga, M. A., Duarte, C. M. (2000). *Seagrass Ecology*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 298 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511525551>
53. Ncibi, M. C., Mahjoub, B., Seffen, M. (2007). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 280-285.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.029>
54. Sun, R., Tomkinson, J., Bolton, J. (1999). Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from wheat straw. *Polymer Degradation and Stability*, 63(2), 195-200. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00096-7)
55. Baucher, M., Monties, B., Van Montagu, M., Boerjan, W. (1998). Biosynthesis and genetic engineering of lignin. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 17(2), 125-197. DOI: <https://doi.org/10.1080/07352689891304203>

56. Kuo, J., den Hartog, C. (2006). Seagrass morphology, anatomy, and ultrastructure. In: Larkum, A. W. D., Orth, R. J., Duarte, C. M. (Eds.), *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation* (pp. 51-87). Springer, Dordrecht. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7_3 ISBN: 978-1-4020-2942-4
57. Borum, J., Pedersen, O., Greve, T. M., et al. (2005). The potential role of plant oxygen and sulphide dynamics in die-off events of the tropical seagrass, *Thalassia testudinum*. *Journal of Ecology*, 93(1), 148-158. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2745.2004.00943.x>
58. Kuo, J., Kanamoto, Z. (2001). Comparative leaf development in seagrasses. *Plant Biology*, 3(2), 113-121. DOI: <https://doi.org/10.1055/s-2001-12896>
59. Pirc, H. (1989). Seasonal changes in soluble carbohydrates, starch, and energy content in Mediterranean seagrasses. *Marine Ecology*, 10(2), 97-105. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1439-0485.1989.tb00068.x>
60. Mateo, M. A., Cebrián, J., Dunton, K., Mutchler, T. (2006). Carbon flux in seagrass ecosystems. In: Larkum, A. W. D., Orth, R. J., Duarte, C. M. (Eds.), *Seagrasses: Biology, Ecology and Conservation* (pp. 159-192). Springer, Dordrecht. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7_7
61. Telesca, L., Belluscio, A., Criscoli, A., et al. (2015). Seagrass meadows (*Posidonia oceanica*) distribution and trajectories of change. *Scientific Reports*, 5, 12505. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep12505>
62. Schmid M., Guihéneuf F., Stengel D.B. Fatty acid contents and profiles of 16 macroalgae collected from the Irish coast at two seasons. *Journal of Applied Phycology*. 2014. Vol. 26. P. 451–463. DOI: 10.1007/s10811-013-0132-2.
63. Garrido, M., Lecuona, M., Acién, F. G., Ríos, S. D. (2022). Renewable energy from *Posidonia oceanica*, *Zostera* spp. and other seagrass wrack biomass. *Biomass and Bioenergy*, 159, 106392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106392>

64. Micallef MA, Garg ML. Anti-inflammatory and cardioprotective effects of n-3 polyunsaturated fatty acids and plant sterols in hyperlipidemic individuals. *Atherosclerosis*. 2009 Jun;204(2):476-82. doi: 10.1016/j.atherosclerosis.2008.09.020. Epub 2008 Sep 27. PMID: 18977480.
65. Zhang Y, Zhang Q, Wang X, Jia Y, Niu Q, Ding S, Li W. Effects of phytosterol-rich foods on lipid profile and inflammatory markers in patients with hyperlipidemia: a systematic review and meta-analysis. *Front Pharmacol*. 2025 Jul 2;16:1619922. doi: 10.3389/fphar.2025.1619922. PMID: 40672367; PMCID: PMC12263549.
66. Lara-Espinoza C, Carvajal-Millán E, Balandrán-Quintana R, López-Franco Y, Rascón-Chu A. Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture. *Molecules*. 2018 Apr 18;23(4):942. doi: 10.3390/molecules23040942. PMID: 29670040; PMCID: PMC6017442.
67. Thinh, P. D., Hang, C. T. T., Trung, D. T., & Nguyen, T.-D. (2023). Pectin from Three Vietnamese Seagrasses: Isolation, Characterization and Antioxidant Activity. *Processes*, 11(4), 1054. <https://doi.org/10.3390/pr11041054>
68. Lara-Espinoza C., Carvajal-Millán E., Balandrán-Quintana R., López-Franco Y., Rascón-Chu A. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. *Food Hydrocolloids*. 2018. Vol. 85. P. 318–328. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.07.020.
69. Gloaguen V. et al. Structural Characterization and Cytotoxic Properties of an Apiose-Rich Pectic Polysaccharide Obtained from the Cell Wall of the Marine Phanerogam *Zostera marina*. *J. Nat. Prod.* 2010. Vol. 73, № 6. P. 1087–1092. DOI: 10.1021/np100092c.
70. Han, S. S., Ji, S. M., Park, M. J., Suneetha, M., & Uthappa, U. T. (2022). Pectin Based Hydrogels for Drug Delivery Applications: A Mini Review. *Gels*, 8(12), 834. <https://doi.org/10.3390/gels8120834>).

71. Han S.S., Ji S.M., Park M.J., Suneetha M., Uthappa U.T. Pectin Based Hydrogels for Drug Delivery Applications: A Mini Review. *Gels*. 2022. Vol. 8(12). Art. 834. DOI: 10.3390/gels8120834.
72. Aleksandra M. Kozłowski, Kristina E. Lindgren, Gino Mangiante, Tobias Köhnke, Man-made textile fibres from pectin Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d5su00048c>, RSC Sustainability, Volume 3. Issue 5 2024. Pages 2205-2209, ISSN 2753-8125, <https://doi.org/10.1039/d5su00048c>.
73. Davies, P., Morvan, C., Sire, O. *et al.* Structure and properties of fibres from sea-grass (*Zostera marina*). *J Mater Sci* **42**, 4850–4857 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0546-1>
74. Karaiumer, A., & Kustovska, A. (2025). USING OF FIBROUS WASTE FROM COMPREHENSIVE PROCESSING OF ALGAE BIOMASS OF THE GENUS ZOSTERA AS A RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF PAPER MATERIALS. *Science-Based Technologies*, 66(2), 278–287. <https://doi.org/10.18372/2310-5461.66.19918>
75. Bioenergy Europe. **Biorefining** — **Glossary**. URL: <https://bioenergyeurope.org/glossary/biorefining/>
76. El-Said, G.F., El-Sikaily, A. Chemical composition of some seaweed from Mediterranean Sea coast, Egypt. *Environ Monit Assess* **185**, 6089–6099 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10661-012-3009-y>
77. Filote, C., Santos, S.C.R., Popa, V.I. *et al.* Biorefinery of marine macroalgae into high-tech bioproducts: a review. *Environ Chem Lett* **19**, 969–1000 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01124-4>
78. J. Cotas, S. Lomartire, L. Pereira, and A. M. M. Gonçalves, in *Blue Biorefineries and Sustainable Marine Industries*, ed. F. A. Vicente and J. F. B. Pereira, Royal Society of Chemistry, 2025, vol. 90, ch. 3, pp. 44-64.

79. Larrauri, J. A., Rupérez, P., Saura-Calixto, F. (1997). Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(4), 1390-1393.
80. Chan, E. W. C., Lim, Y. Y., Wong, S. K., et al. (2009). Effects of different drying methods on the antioxidant properties of leaves and tea of ginger species. *Food Chemistry*, 113(1), 166-172.
81. Medina-Torres, L., Brito-De La Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B., Katthain, R. (2000). Rheological properties of the mucilage gum (*Opuntia ficus indica*). *Food Hydrocolloids*, 14(5), 417-424.
82. Spigno, G., De Faveri, D. M. (2007). Antioxidants from grape stalks and marc: Influence of extraction procedure on yield, purity and antioxidant power of the extracts. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 793-801.
83. Micheli C., Paganin P., Maffucci M. Seagrasses biodiversity (*Posidonia oceanica* and *Zostera marina*) in the Mediterranean Sea // *Biogeographia – The Journal of Integrative Biogeography*. 2003. Vol. 24. P. 53–66. DOI: 10.21426/B6110138.
84. Bel Mabrouk S., Reis M., Sousa M.L. et al. A Comprehensive Update on the Bioactive Compounds from Seagrasses. *Marine Drugs*. 2021. Vol. 19(7). Art. 389. DOI: 10.3390/md19070389.
85. Benito-González I, López-Rubio A, Martínez-Sanz M. Potential of lignocellulosic fractions from *Posidonia oceanica* to improve barrier and mechanical properties of bio-based packaging materials. *Int J Biol Macromol*. 2018 Oct 15;118(Pt A):542-551. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.06.052. Epub 2018 Jun 20. PMID: 29935241.
86. Pergent G, Mendez S, Pergent-Martini C, Pasqualini V (1999). Preliminary data on the impact of fish farming facilities on *Posidonia oceanica* meadows in the Mediterranean. *Oceanologica Acta*. 22 (1). 95-107. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(99\)80036](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(99)80036)

87. S. Agostini, J.M. Desjobert, G. Pergent. Distribution of phenolic compounds in the seagrass *Posidonia oceanica*. *Phytochemistry*, 1998, 48 (4), pp.611-617. [\(hal-00449337\)](#)
88. Kilminster K, McMahon K, Waycott M, Kendrick GA, Scanes P, McKenzie L, O'Brien KR, Lyons M, Ferguson A, Maxwell P, Glasby T, Udy J. Unravelling complexity in seagrass systems for management: Australia as a microcosm. *Sci Total Environ*. 2015 Nov 15;534:97-109. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.061. Epub 2015 Apr 25. PMID: 25917445.
89. Herrero, M., Cifuentes, A., Ibañez, E. (2006). Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: plants, food-by-products, algae and microalgae. *Food Chemistry*, 98(1), 136-148.
90. Shahidi, F. and Zhong, Y. (2005) Lipid Oxidation: Measurement Methods. In: Shahidi, F., Ed., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 357-385. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio050>
91. Yadav M. et al. Source, Extraction, Properties, and Multifunctional Applications of Pectin: A Short Review. *Polymers*. 2024. Vol. 16, № 20. Art. 2883. DOI: 10.3390/polym16202883.
92. Yang X. et al. Optimization of sunflower head pectin extraction by ammonium oxalate and the effect of drying conditions on properties. *Sci. Rep*. 2021. Vol. 11. Art. 10486. DOI: 10.1038/s41598-021-89886-x.
93. Yapo B.M. et al. Comparison of alcohol precipitation and membrane filtration effects on sugar beet pulp pectin chemical features and surface properties. *Food Hydrocolloids*. 2007. Vol. 21, № 2. P. 245–255. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.03.011.
94. Preczenhak A.P. et al. Pectin recovery from model solutions using a laboratory-scale ceramic tubular UF membrane module. *J. Membr. Sci*. 2008. Vol. 321, № 2. P. 343–352. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.013.

95. Braccini I., Pérez S. Molecular Basis of Ca^{2+} -Induced Gelation in Alginates and Pectins: The Egg-Box Model Revisited. *Biomacromolecules*. 2001. Vol. 2, № 4. P. 1089–1096. DOI: 10.1021/bm010008g.
96. Pieczywek P.M. et al. Structure-Related Gelling of Pectins and Linking with Other Natural Compounds: A Review. *Molecules*. 2019. Vol. 24, № 23. Art. 4360. DOI: 10.3390/molecules24234360.
97. Cao L, Lu W, Mata A, Nishinari K, Fang Y. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr Polym*. 2020 Aug 15;242:116389. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116389. Epub 2020 May 14. PMID: 32564839
98. Dooley, Frederick & Wyllie-Echeverria, Sandy & Roth, Mark & Ward, Peter. (2013). Tolerance and response of *Zostera marina* seedlings to hydrogen sulfide. *Aquatic Botany*. 105. 7–10. 10.1016/j.aquabot.2012.10.007.
99. Mayakun J. et al. Characterization of a new natural cellulose fiber from *Enhalus acoroides* and its potential application. *Ind. Crops Prod*. 2022. Vol. 187. Art. 115369. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115369.
100. Strąkowska A. et al. Environmentally Friendly Bleaching Process of the Cellulose Fibres Materials Using Ozone and Hydrogen Peroxide in the Gas Phase. *Materials*. 2024. Vol. 17, № 6. Art. 1355. DOI: 10.3390/ma17061355.
101. Mayakun J. et al. Characterization of a new natural cellulose fiber from *Enhalus acoroides* and its potential application. *Ind. Crops Prod*. 2022. Vol. 187. Art. 115369. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115369.
102. Rol F. et al. Cellulose modification and shaping — a review. *Polymer Engineering*. 2017. Vol. 57, № 22. DOI: 10.1515/polyeng-2016-0272.
103. Syed Z.I. et al. Fiber characteristics and papermaking of seagrass using hand-beaten and blended pulp. *BioResources*. 2016. Vol. 11, № 2. P. 5358–5380. DOI: 10.15376/biores.11.2.5358-5380.

104. Davies P., Morvan C., Sire O., Baley C. Structure and properties of fibres from sea-grass (*Zostera marina*). *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 13. P. 4850–4857. DOI: 10.1007/s10853-006-0546-1.
105. Den Hartog, C. (1970) The seagrasses of the world. North Holland Publishing Co., Amsterdams.
106. Kuo, J.; den Hartog, C. (2006). Seagrass morphology, anatomy, and ultrastructure, in: Larkum, A.W.D. et al. (Ed.) Seagrasses: biology, ecology and conservation. pp. 51-87
107. Larkum, A.W.D.; Orth, R.J.; Duarte, C.M. (Ed.) (2006). Seagrasses: biology, ecology and conservation. Springer: Dordrecht. ISBN 1-4020-2942-X. XVI, 691 pp.
<https://dx.doi.org/10.1007/978-1-4020-2983-7>
108. ISO 21482:2007. Microscopy — Scanning electron microscopes — Method of evaluating image sharpness : International Standard. — Geneva : ISO, 2007.
109. ДСТУ 4954:2008. Продукти перероблення фруктів та овочів. Методи визначання цукрів. Київ : Держспоживстандарт України, 2009. 21 с.
110. ДСТУ ISO 665:2005. Насіння олійних культур. Визначення вмісту вологи і летких речовин (ISO 665:2000, IDT). — Київ : Держспоживстандарт України, 2006.
111. ДСТУ ISO 6496:2005. Корми для тварин. Визначення вмісту вологи та інших летких речовин (ISO 6496:1999, IDT). — Київ : Держспоживстандарт України, 2006.
112. ISO 24557:2024. Pulses — Determination of moisture content — Air-oven method. Geneva : International Organization for Standardization (ISO), 2024. 9 p
113. ISO 1442:1997. Meat and meat products — Determination of moisture content (Reference method). — Geneva : ISO, 1997.

114. ДСТУ ISO 2171:2010. Зерно і продукти його переробляння. Визначення масової частки золи методом спалювання (ISO 2171:2007, IDT). — Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2010.
115. ДСТУ ISO 5984:2004. Корми для тварин. Визначення вмісту сирової золи (ISO 5984:2002, IDT). — Київ : Держспоживстандарт України, 2005.
116. ДСТУ ISO 659:2009. Насіння олійних культур. Визначення вмісту олії (ISO 659:1998, IDT). — Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2009.
117. ДСТУ ISO 6492:2003. Корми для тварин. Визначення вмісту жиру (ISO 6492:1999, IDT). — Київ : Держспоживстандарт України, 2004.
118. ISO 6492:2017. Animal feeding stuffs — Determination of fat content. — Geneva : ISO, 2017.
119. ДСТУ ISO 12966-2:2017 Олії та жири тваринні і рослинні. Газова хроматографія метилових ефірів жирних кислот. Частина 2. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 12966-2:2011, IDT)
120. ДСТУ ISO 12966-1:2015 Олії та жири тваринні і рослинні. Газова хроматографія метилових ефірів жирних кислот. Частина 1. Настанови щодо сучасної газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 12966-1:2014, IDT)
121. ДСТУ ISO 5508:2005 Олії та жири тваринні і рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот (ISO 5508:1990, IDT)
122. ISO 12966-4:2015 Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters — Part 4: Determination by capillary gas chromatography
123. ДСТУ 4305:2004. Сировина і продукти харчові. Метод визначення вмісту пектинових речовин. — Чинний від 2005-07-01. — К.: Держспоживстандарт України, 2005.

124. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). *Pectins*. FAO JECFA Monographs. Rome : Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022
125. International Pectin Producers Association (IPPA). Pectin Producers Association. URL: <https://pectinproducers.com>
126. Food Chemicals Codex (FCC). U.S. Pharmacopeial Convention. URL: [Food Chemicals Codex Online](#)
127. Pat. WO2007138235 A2/A3. Cosmetic use of a *Zostera marina* extract / Paufigue J.; Silab SA. — Filed: 2007-06-01. — Publ.: 2007-12-06. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2007138235A3/en>
128. Pat. EP2020986 A2. Cosmetic use of a *Zostera marina* extract / Paufigue J.; Silab SA. — Filed: 2007-06-01. — Publ.: 2009-02-04. URL: <https://patents.google.com/patent/EP2020986A2/en>
129. Pat. DE102007032662 A1. Formulation containing apiogalacturonan extract of *Zostera marina* / Breitenbach U., Scherner C., Wöhrmann M. — Publ.: 2009. URL: <https://patents.google.com/patent/DE102007032662A1/en>
130. Thinh P.D., Menshova R.V., Ermakova S.P. et al. Pectin from Three Vietnamese Seagrasses: Isolation, Characterization and Gelling Properties. *Processes*. 2023. Vol. 11(4). Art. 1054. DOI: 10.3390/pr11041054.
131. Chandel V., Biswas D., Roy S. et al. Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. *Foods*. 2022. Vol. 11(17). Art. 2683. DOI: 10.3390/foods11172683.
132. Pfeifer L., Classen B. The Cell Wall of Seagrasses: Fascinating, Peculiar and a Blank Canvas for Future Research. *Frontiers in Plant Science*. 2020. Vol. 11. Art. 588754. DOI: 10.3389/fpls.2020.588754
133. Grignon-Dubois M., Rezzonico B. Phenolic Fingerprints of the Pacific Seagrass *Phyllospadix torreyi*. *Phytochemistry*. 2022.

134. ДСТУ ISO/IEC 17025:2019. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. — Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2019.
135. ASTM E1252-98(2021). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*. — West Conshohocken : ASTM International, 2021.
136. ASTM E573-01(2022). *Standard Practices for Internal Reflection Spectroscopy (ATR)*. — West Conshohocken : ASTM International, 2022.
137. ISO 5269-2:2004 / Pulps — Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2: Rapid-Köthen method Режим доступу: <https://www.iso.org/standard/39341.html>
138. ISO 5636-5:2013 / Paper and board — Determination of air permeance (medium range). Part 5: Gurley method Режим доступу: <https://www.iso.org/standard/53062.html>
139. Chen, H., Khemtong, C., Yang, X., Chang, X., Gao, J. (2018). Persimmon tannins enhance the gel properties of high and low methoxyl pectin. *LWT – Food Science and Technology*, 93, 396–403. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643817306205>
140. Kulkarni, S.G., Vijayanand, P. (2010). Effect of extraction conditions on the quality characteristics of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa* L.). *LWT – Food Science and Technology*, 43(7), 1026–1031.
141. Yapo, B.M., Robert, C., Etienne, I., Wathelet, B., Paquot, M. (2007). Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry*, 100(4), 1356–1364. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814605007429>
142. Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G. and Collins, M.B. (1997) Seasonal variability in sea surface oceanographic conditions in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an

- overview. *Journal of Marine Systems*, 13 (1-4), 225-244. ([doi:10.1016/S0924-7963\(96\)00113-3](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(96)00113-3)).
143. Collins, M.B., Lykousis, V. and Ferentinos, G. (1981) Temporal variations in sedimentation patterns: NW Aegean Sea. *Marine Geology*, 43 (1-2), M39-M48. ([doi:10.1016/0025-3227\(81\)90125-0](https://doi.org/10.1016/0025-3227(81)90125-0)).
 144. Aloisi G, Moneron J, Guibourdenche L, Camerlenghi A, Gavrieli I, Bardoux G, Agrinier P, Ebner R, Gvirtzman Z. Chlorine isotopes constrain a major drawdown of the Mediterranean Sea during the Messinian Salinity Crisis. *Nat Commun*. 2024 Nov 18;15(1):9671. doi: 10.1038/s41467-024-53781-6. PMID: 39557839; PMCID: PMC11573988.
 145. Topper, R. & Meijer, P. (1991). Origin and age of the Mediterranean Messinian evaporites: implications from Sr isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 105(4), 520–537.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0012821X9190039K>
 146. Poulos, Serafeim. (2023). Water Masses of the Mediterranean Sea and Black Sea: An Overview. *Water*. 15. 3194. 10.3390/w15183194.
 147. Kourafalou, V.H., Stanev E.V. (2008). Air–sea fluxes and river discharges in the Black Sea with a focus on the Danube and Bosphorus. *Journal of Marine Systems*, 74(1–2), 295–316.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924796307002308>
 148. Murray, J.W. (2005). Oxic, Suboxic and Anoxic Conditions in the Black Sea. <https://www.ocean.washington.edu/people/faculty/jmurray/BlackSeaOverview.pdf>
 149. Krivoguz, D. et al. (2020). Spatial analysis of salinity distribution patterns in the Black Sea. *E3S Web of Conferences*, 227.https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2020/63/e3sconf_ebwff2020_03010.pdf

150. Kosarev, Aleksey Nilovich, Goncharov, Vladimir Petrovich, Fomin, Luch Mikhaylovich. "Black Sea". *Encyclopedia Britannica*, 15 Feb. 2026, <https://www.britannica.com/place/Black-Sea>. Accessed 6 March 2026.
151. Katerusha, O., & Matzarakis, A. (2015). Thermal bioclimate and climate tourism analysis for odessa, black sea. *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography*, 97(4), 671–679. <https://doi.org/10.1111/geoa.12107>
152. Thamdrup B, Rosselló-Mora R, Amann R. Microbial manganese and sulfate reduction in Black Sea shelf sediments. *Appl Environ Microbiol*. 2000 Jul;66(7):2888-97. doi: 10.1128/AEM.66.7.2888-2897.2000. PMID: 10877783; PMCID: PMC92088.
153. Pakhomova, S.V., Hall, P.O.J., Kononets, M.Y., Rozanov, A.G., Tengberg, A., Vershinin, A.V. (2007). Fluxes of iron and manganese across the sediment–water interface under various redox conditions. *Journal of Marine Systems*, 74(1–2), 533–551. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304420307001302>
154. Li, J., Hu, G., Ding, L., Zhang, X., Li, X. (2023). Morphological and anatomical characteristics of eelgrass *Zostera marina* L. at two distinct environments of Shandong Peninsula, China: An implication of adaptation strategy of seagrasses. *Aquatic Botany*, 184, 103574. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304377022001243>
155. Alcoverro, T., Manzanera, M., Romero, J. (2001). Annual metabolic carbon balance of the seagrass *Posidonia oceanica*: the importance of carbohydrate reserves. *Marine Ecology Progress Series*, 211, 105–116.
156. Alcoverro, T., Zimmerman, R.C., Kohrs, D.G., Alberte, R.S. (1999). Resource allocation and sucrose mobilization in light-limited eelgrass *Zostera marina*. *Marine Ecology Progress Series*, 187, 121–131.
157. Haug, A., Larsen, B. Studies on water-soluble polysaccharides of marine plants. *Acta Chemica Scandinavica*. 1962. Vol. 16. P. 1908–1918.

158. Castro-Muñoz R., González-Valdez J., Ahmad M.Z. et al. A Review of Pectin-Based Material for Applications in Water Treatment. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24(3). Art. 1919. DOI: 10.3390/ijms24031919.
159. Sergushkina, O., et al. Adhesive and cryoprotective properties of marine plant polysaccharides. *Journal of Applied Phycology*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.37871/jbres1655>
160. Fourqurean, J. W., Marbà, N., Duarte, C. M. Seagrass ecosystems as globally significant carbon stocks. *Nature Geoscience*. 2015. Vol. 5. P. 505–509. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo1477>
161. Wijsman, J., Herman, P., Middelburg, J., et al. Geochemical characteristics of the Black Sea sediments. *Marine Chemistry*. 2001. Vol. 75(1). P. 45–60.
162. Kara, A., Ayhan, V., Turker, U. Halogens in Aegean marine sediments. *Chemosphere*. 2018. Vol. 195. P. 692–703. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_9
163. Voragen, A. G. J., Schols, H. A., Visser, R. G. P. Pectin: structure and engineering. In: *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 379–420.
164. Kharlamenko VI, Kiyashko* SI, Imbs AB, Vyshkvartzev DI (2001) Identification of food sources of invertebrates from the seagrass *Zostera marina* community using carbon and sulfur stable isotope ratio and fatty acid analyses. *Mar Ecol Prog Ser* 220:103-117 <https://doi.org/10.3354/meps220103>
165. Beca-Carretero P., Guihéneuf F., Krause-Jensen D., Stengel D.B. Seagrass fatty acid profiles as a sensitive indicator of climate settings across seasons and latitudes. *Marine Environmental Research*. 2020. Vol. 161. Art. 105075. DOI: 10.1016/j.marenvres.2020.105075.
166. Stengel DB, Connan S, Popper ZA. Algal chemodiversity and bioactivity: sources of natural variability and implications for commercial application. *Biotechnol Adv*.

2011 Sep-Oct;29(5):483-501. doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.05.016. Epub 2011 Jun 7. PMID: 21672617.

167. Schmid, M., Guihéneuf, F., Stengel, D.B. (2014). Fatty acid contents and profiles of 16 macroalgae collected from the Irish coast at two seasons. *Journal of Applied Phycology*, 26(1), 451–463. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10811-013-0132-2>
168. Beca-Carretero, P., Guihéneuf, F., Krause-Jensen, D., Stengel, D.B. (2020). Seagrass fatty acid profiles as a sensitive indicator of climate settings across seasons and latitudes. *Marine Environmental Research*, 161, 105075. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105075>
169. Beca-Carretero, P., Guihéneuf, F., Krause-Jensen, D., Stengel, D.B. (2020). Seagrass fatty acid profiles as a sensitive indicator of climate settings across seasons and latitudes. *Marine Environmental Research*, 161, 105075. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141113620303536>
170. Viso, A.-C., Pesando, D., Bernard, P., Marty, J.-C. (1993). Lipid components of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica*. *Phytochemistry*, 34(2), 381–387. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(93\)80012-H](https://doi.org/10.1016/0031-9422(93)80012-H)
171. Zidorn, C. (2016). Secondary metabolites of seagrasses (Alismatales and Potamogetonales; Alismatidae): Chemical diversity, bioactivity, and ecological function. *Phytochemistry*, 124, 5–28. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0305197810001304>
172. Bel Mabrouk, S., Reis, M., Sousa, M.L., et al. (2021). A Comprehensive Update on the Bioactive Compounds from Seagrasses. *Marine Drugs*, 19(7), 389. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9324380/>
173. Yadav M. et al. Recent Advances in the Extraction of Pectin from Various Sources and Industrial Applications. *ACS Omega*. 2023. DOI: 10.1021/acsomega.3c04010.

174. Diaz J.E. et al. Interactions between pectin and cellulose in primary plant cell walls. *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 192. P. 312–321. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.003.
175. Wang T. et al. Cellulose-Pectin Spatial Contacts Are Inherent to Never-Dried Arabidopsis Primary Cell Walls. *Plant Physiol.* 2015. Vol. 168, № 3. P. 871–884. DOI: 10.1093/plphys/168.3.871.
176. Luzio G.A., Cameron R.G. Nonenzymatic Degradation of Citrus Pectin and Pectate during Prolonged Heating: Effects of pH, Temperature, and Degree of Methyl Esterification. *J. Agric. Food Chem.* 2007. Vol. 55, № 8. P. 2737–2746. DOI: 10.1021/jf0701483.
177. Castaldo D. et al. Kinetic model of pectin demethylation. *Latin American Applied Research.* 2003. Vol. 33, № 2. P. 103–107. URL: <https://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0327-07932003000200005>
178. Kang H. et al. Alternative Solvents for Pectin Extraction: Effects of Extraction Agents on Pectin Structural Characteristics and Functional Properties. *Foods.* 2025. Vol. 14, № 15. Art. 2644. DOI: 10.3390/foods14152644.
179. Yang X., Nisar T., Hou Y., Gou X., Sun L., Guo Y. Optimization of sunflower head pectin extraction by ammonium oxalate and the effect of drying conditions on properties. *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. Art. 10486. DOI: 10.1038/s41598-021-89886-x.
180. Yapo B.M. et al. Effects of the precipitation pH on the ethanolic precipitation of sugar beet pectins. *Food Hydrocolloids.* 2016. Vol. 52. P. 687–699. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.07.021
181. Yadav M. et al. Conventional and Emerging Novel Techniques for the Extraction of Pectin and Applications of Pectin. *Austin Journal of Biotechnology & Bioengineering.* 2022. Vol. 9, № 1. Art. 1115.

182. Yapo B.M. et al. Ethanol precipitation of sugar beet pectins as affected by electrostatic interactions between counter ions and pectin chains. *Food Hydrocolloids*. 2017. Vol. 62. P. 120–129. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.07.027.
183. Yapo B.M. et al. Effects of the precipitation pH on the ethanolic precipitation of sugar beet pectins. *Food Hydrocolloids*. 2016. Vol. 52. P. 687–699. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.07.021.
184. Faravash R.S., Ashtiani F.Z. The effect of pH, ethanol volume and acid washing time on the yield of pectin extraction from peach pomace. *Int. J. Food Sci. Technol*. 2007. Vol. 42, № 10. P. 1177–1187. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2006.01324.x.
185. Yuliana M. et al. Kinetics and mechanistic models of solid-liquid extraction of pectin using advance green techniques — a review. *Food Hydrocolloids*. 2021. Vol. 120. Art. 106862. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106862.
186. Siew CK, Williams PA, Young NW. New insights into the mechanism of gelation of alginate and pectin: charge annihilation and reversal mechanism. *Biomacromolecules*. 2005 Mar-Apr;6(2):963-9. doi: <https://doi.org/10.1021/bm049341l>
187. Kacuráková M. et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydr. Polym*. 2000. Vol. 43, № 2. P. 195–203. DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00151-X.
188. Monsoor M.A. et al. Determination of polygalacturonic acid content in pectin extracts by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chem*. 2001. Vol. 74, № 2. P. 233–238. DOI: 10.1016/S0308-8146(01)00143-X.
189. Thinh P.D., Hang C.T.T., Trung D.T., Nguyen T.-D. Pectin from Three Vietnamese Seagrasses: Isolation, Characterization and Antioxidant Activity. *Processes*. 2023. Vol. 11(4). Art. 1054. DOI: 10.3390/pr11041054.
190. Uchida M., Miyoshi T., Kaneniwa M., Ishihara K., Nakashimada Y., Urano N. Production of 16.5% v/v ethanol from seagrass seeds. *Journal of Bioscience and*

Bioengineering. 2014. Vol. 118, No. 6. P. 646–650. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2014.05.017

191. The 12 Principles of Green Chemistry. Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, NY, USA, 1998; p. 30. By permission of Oxford University Press
192. Lara-Espinoza C. et al. Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: A review. Food Hydrocolloids. 2018. Vol. 85. P. 318–328. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.07.020.
193. Castro-Muñoz R. et al. A Review of Pectin-Based Material for Applications in Water Treatment. International Journal of Molecular Sciences. 2023. Vol. 24, № 3. P. 1919. DOI: 10.3390/ijms24031919.
194. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York : Oxford University Press, 1998. 135 p.
195. Milchakova N. A., Phillips R. C. Black Sea seagrasses. *Marine Pollution Bulletin*. 2003. Vol. 46, No. 6. P. 695–699. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00361-2

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Акти впровадження результатів наукових досліджень

ПРИЗНАЮЮ
В.о. Президента
Державного університету «Київський
авіаційний інститут»
Ксенія СЕМЕНОВА
(Ім'я, ПРІЗВИЩЕ)
2025 року

АКТ

Комісія у складі:

голови – завідувач кафедри хімії і хімічної технології, к.х.н., доцент, КУСТОВСЬКА

Антоніна Дмитрівна;

членів комісії:

– доцент кафедри хімії і хімічної технології, к.х.н., доцент,

МАКСИМЮК Марія Романівна;

– професор кафедри хімії і хімічної технології, к.т.н., доцент,

МАТВЄЄВА Олена Львівна;

– асистент кафедри хімії і хімічної технології, ЯСАКОВА Тетяна
Юріївна.

цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження аспіранта кафедри хімії і хімічної технології державного некомерційного підприємства «Державний університет «Київський авіаційний інститут».

КАРАЮМЕР Анастасії Юріївни

на тему: “ТЕХНОЛОГІЯ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ ВОДОРОСТЕЙ РОДИНИ ZOSTERACEAE ЧОРНОМОРСЬКОГО БАСЕЙНУ”

на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія впроваджені в діяльності Державного університету «Київський авіаційний інститут».

Зокрема, у процесі підготовки пропозицій щодо розробки навчальної програми та курсу «Біоорганічна і біохімія» підготовки здобувачів вищої освіти освітнього ступеня «Бакалавр» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» у лекційному матеріалі і лабораторних роботах за темами «Полісахариди» та «Омилювані ліпіди» використано аналітичні матеріали дисертаційного дослідження, що стосуються виділення пектинових речовин та ліпідів із клітинних стінок біомаси водоростей. Отримані дані дозволяють поглибити процес наукового пізнання та сутність факторів які впливають на процеси вилучення біоорганічних сполук з рослинної сировини.

Голова комісії

к.х.н., доцент

Antonia Kustovska

Антоніна КУСТОВСЬКА

Члени комісії

к.х.н., доцент

Marina Maksimuk

Марія МАКСИМЮК

к.т.н., доцент

Olena Matveeva

Олена МАТВЄЄВА

асистент

Tetyana Yaskova

Тетяна ЯСАКОВА

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор
ТОВ «ЄвроХім Сервіс»



Володимир Васюк

12 червня 2025 року

АКТ

Комісія у складі:
голови – керівника відділу технічного контролю і розробок, Маслової Олександри Володимирівни
членів комісії: - керівника відділу сервісу та впровадження Вольваха Володимира Вікторовича
– технолога виробництва Савченка Олександра Григоровича
цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження аспіранта кафедри хімії і хімічної технології державного некомерційного підприємства Державний університет «Київський авіаційний інститут».

КАРАЮМЕР Анастасії Юрїївни

на тему: “ТЕХНОЛОГІЯ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ ВОДОРОСТЕЙ РОДИНИ ZOSTERACEAE ЧОРНОМОРСЬКОГО БАСЕЙНУ”

на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія впроваджені в діяльності ТОВ «ЄвроХімСервіс».

Зокрема, у процесі підготовки пропозицій щодо розробки допоміжних хімічних препаратів для виробництва паперу та картону – пектиновмісний матеріал після обробки біомаси водоростей рекомендований для використання як компонент зміцнюючих реагентів серії NeitroBond.

Голова комісії

Члени комісії

Керівник ВТКіР Маслової О. В.

Керівник ВСіВ Вольвах В. В.

Технолог в-цтва Савченко О. Г.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Голова правління
ПрАТ «Вайдманн-МПФ»

Іван БОЯРШИН

12 червня 2025_ року



АКТ

Комісія у складі:

голови – директора Центру розвитку і досліджень, к.т.н. Шипілова Юрія Геннадійовича;

членів комісії: – головного технолога Радика Ростислава Петровича;

– менеджера з розвитку Черненко Юлії Юріївни.

цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження аспіранта кафедри хімії і хімічної технології державного некомерційного підприємства Державний університет «Київський авіаційний інститут».

КАРАЮМЕР Анастасії Юріївни

на тему: “ТЕХНОЛОГІЯ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БІОМАСИ ВОДОРОСТЕЙ РОДИНИ ZOSTERACEAE ЧОРНОМОРСЬКОГО БАСЕЙНУ

на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія
впроваджені в діяльності Центру розвитку і досліджень ПрАТ «Вайдманн-МПФ».

Зокрема, у процесі підготовки пропозицій щодо розробки альтернативних сировинних матеріалів для виробництва паперу та картону - волокновмісний матеріал після обробки біомаси водоростей рекомендований для виготовлення пакувальних видів паперу.

Голова комісії

к.т.н., директор ЦРД

Юрій ШИПІЛОВ

Члени комісії

головний технолог

Ростислав РАДИК

менеджер з розвитку ЦРД

Юлія ЧЕРНЕНКО



Форма GCLC v.18-251016

0000000000000000000000000000000000



Ольга ЖУКЕВИЧ

експертного дослідження

м. Київ

Опис зразків: 1) жирова фракція №1.

Дата/період: 14.11.2025-17.11.2025.

1. На експертизу надійшов зразок мазеподібної субстанції коричневого кольору (рис. 1).
2. Пакування: скло; не герметично; не опломбовано; відсутня етикетка; відсутній акт відбору.
3. Шифр(и) зразка (проби)_ (дослідження): 25-10-22-4(1).
4. Умови проведення дослідження: температура повітря – 18–26 °С; відносна вологість навколишнього повітря – 40–60 %; атмосферний тиск – 99.4–100.6 кПа.
5. Для дослідження отриманого на експертизу зразка **методом GC/MS** було відібрано пробу – частина рідини до 1 мл.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО





Рисунок 1 – Загальний вигляд

Підготовка дослідного зразку до аналізу

6. Наважку сировини поміщали в скляну віалу та додавали 2.0 мл 2% розчину ацетилхлориду в метанолі та розчин нонадеканової кислоти, в якості внутрішнього стандарту.
7. Суміш ретельно перемішували та поміщали на ультразвукову баню при 80 °С.

Дериватизація зразків

8. Метилування жирних кислот проводили впродовж 2 годин.
9. Отримані метилові ефіри жирних кислот екстрагували гексаном.
10. Аліквоту екстракту використовували хроматографічного дослідження

Хроматографічне розділення

11. Вимірювання проводились відповідно до методики проведення вимірювань та керівництва з експлуатації приладу.
12. Хроматографічне розділення проводили на газовій хромато-мас-спектрометричній системі Agilent 6890N/5973inert (Agilent Technologies, USA).
13. Колонка капілярна HP-5ms (30m×0.25mm×0.25μm, Agilent technologies, USA).
14. Температура випаровувача 250 °С, температура інтерфейсу 280 °С.
15. Розділення проводили в режимі програмування температури – початкову температуру 150 °С витримували впродовж 4 хв., піднімали з градієнтом 4 °С/хв до 250 °С., потім піднімали з градієнтом 10 °С/хв до 280 °С.
16. Пробу об'ємом 1 мкл вводили в режимі поділу потоку 1:50.
17. Швидкість потоку газу носія через колонку 1.0 мл/хв.
18. Детектування проводили в режимі SCAN в діапазоні (38-400 m/z).

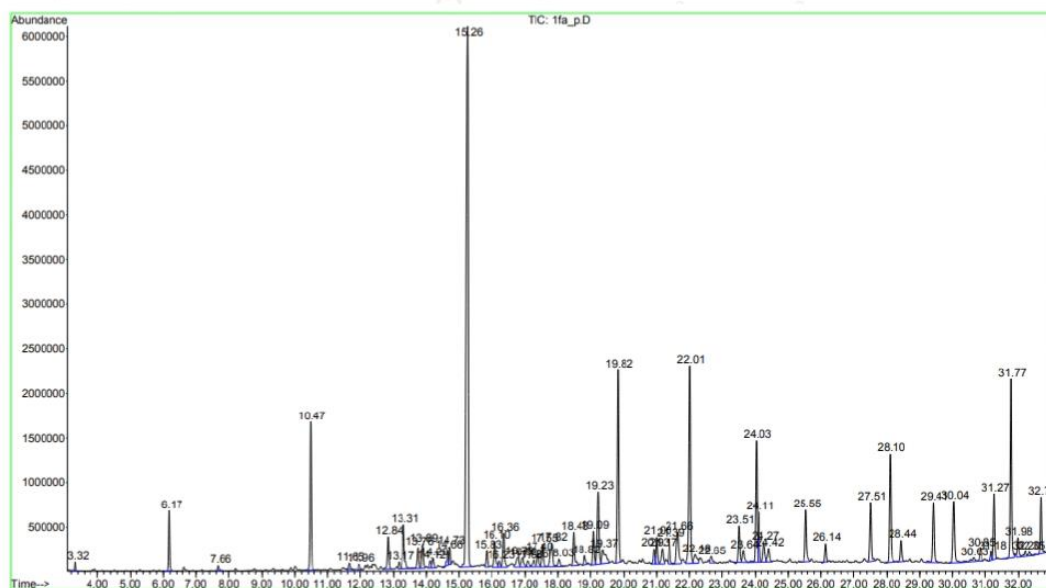
Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

Ідентифікація

19. Ідентифікацію моносахаридів досліджуваної суміші проводили шляхом порівняння часів утримування стандартної суміші моносахаридів та з використання бібліотеки мас-спектрів NIST 02.
20. Хромограма виходу компонентів дослідного зразка подана на рис. 2.

**Рисунок 2 – Хромограма виходу компонентів дослідного зразка****Кількісний аналіз**

21. Кількісний аналіз проводили шляхом додавання розчину внутрішнього стандарту нонадеканової кислоти (100 мкг/зразок) в досліджувану пробу.
22. Перелік ідентифікованих компонентів та їх вміст подано у таблиці 1.

Таблиця 1. Ідентифіковані компоненти проби

№	Сполука	Час виходу, хв	%	Площа піка	Вміст, мг/г
1	Decanoic acid, methyl ester	3.32	95	1553236	0.186
2	Dodecanoic acid, methyl ester	6.18	93	15049248	1.803
3	Methyl tetradecanoate	10.47	95	47222528	5.658
4	Tridecanoic acid, 4,8,12-trimethyl -, methyl ester	11.65	98	2215340	0.265
5	Methyl 13-methyltetradecanoate	11.96	98	1799317	0.216
6	Pentadecanoic acid, methyl ester	12.84	99	11987931	1.436
7	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	13.31	99	17465601	2.093
8	Cyclopentadecane	14.12	94	2515918	0.301
9	7-Hexadecenoic acid, methyl ester,(Z)-	14.66	99	5646680	0.677
10	Hexadecanoic acid, methyl ester	15.26	98	263192008	31.534
11	Octadecanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	16.79	86	6501403	0.779
12	Eicosane	16.92	98	5269414	0.631

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

13	Heptadecanoic acid, methyl ester	17.55	98	9170553	1.099
14	Z-8-Hexadecene	18.82	96	3420377	0.410
15	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	19.09	99	11571224	1.386
16	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	19.23	99	30730154	3.682
17	cis-13-Octadecenoic acid, methyl ester	19.36	99	12284273	1.472
18	Methyl stearate	19.82	99	65747510	7.877
19	Methyl 3,7,11,15-tetramethylhexadec-2-enoate	20.93	99	5487517	0.657
20	Methyl 10-trans,12-cis-octadecadienoate	21.17	96	7567993	0.907
21	Docosane	21.39	98	9601142	1.150
22	Nonadecanoic acid, methyl ester	22	IS	75875055	-
23	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	22.18	83	6409092	0.768
24	Heptadecane	23.51	97	12595223	1.509
25	Eicosanoic acid, methyl ester	24.11	98	17599262	2.109
26	Methyl dehydroabietate	24.42	96	6420531	0.769
27	Tetracosane	25.55	99	19633784	2.352
28	Heneicosanoic acid, methyl ester	26.14	99	5773000	0.692
29	Pentacosane	27.51	99	22306082	2.673
30	Docosanoic acid, methyl ester	28.09	99	40705521	4.877
31	Tetracosane	29.41	99	24197820	2.899
32	Tricosanoic acid, methyl ester	30.04	99	27622126	3.310
33	Hexacosane	30.63	95	3791759	0.454
34	Nonacos-1-ene	31.18	99	3068018	0.368
35	Pentacosane	31.27	98	21361961	2.559
36	Tetracosanoic acid, methyl ester	31.77	99	55516325	6.652
37	Eicosane	32.2	99	2627328	0.315
38	Tetracosane	32.7	99	17399297	2.085

23. Результати аналізу отриманих даних свідчать, що загальний вміст ідентифікованих речовин у досліджуваному зразку 25-10-22-4(1) складає 98.61 мг/г.

Примітки:

- Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
- Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
- Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
- Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
- Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
- Документ є дійсним лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.
- Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100-15101921 від 20.08.2024 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
- Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
- Контрольні зразки (проби) не зберігаються.

Завідувач лабораторії

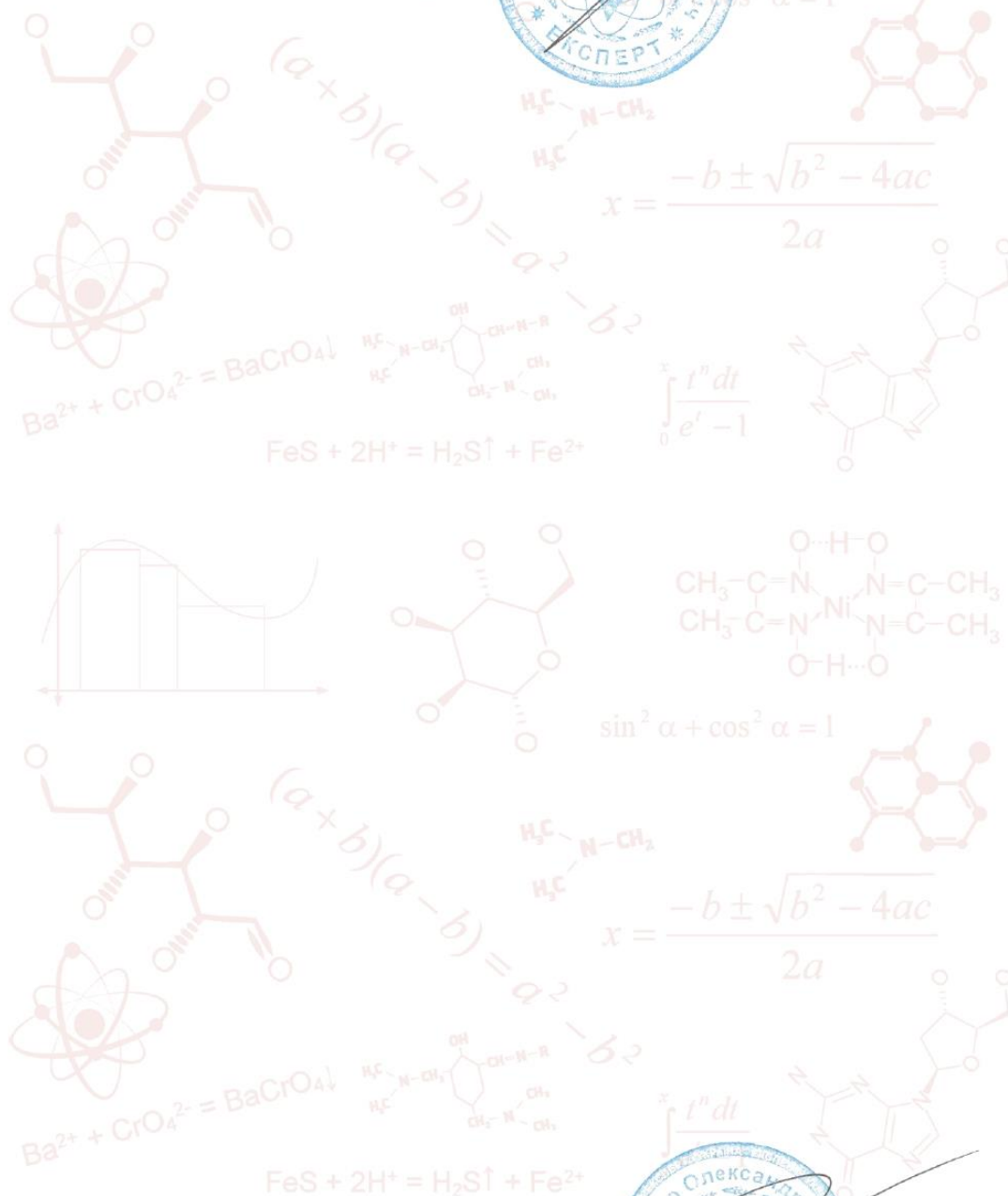


Олександр ПОРТЯНКО

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО



Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

02141, Україна, місто Київ, вулиця Руденко Лариси, будинок 6а
0672316316, 0445364666, 0914810416, expert@inconsulting.com.ua
ЄДРПОУ 38092370. IBAN UA433052990000026001005017788

Форма GCLC v.18-251016

000000000000000000000000000000000000



Директор ТОВ «Ін Консалтинг»

Ольга ЖУКЕВИЧ

експертного дослідження

м. Київ

Шифр висновку: 25-10-22-4(2).

Замовник: Караюмер Анастасія Юріївна

Кількість зразків: 1.
Опис зразків: 1) жирова фракція №2.

Вид дослідження: кількісний аналіз вмісту жирнокислотного складу.
Засоби відбору проб, газований хроматограф Agilent 6890N; мас-селективний детектор Agilent
вимірювань, 5973 inert №US43130393; NIST MS Search Program for the NIST/EPA/NIH
випробувальне EI Mass Spectral Library, version 2.3; Automated Mass spectral Deconvolution
обладнання: and Identification System (AMDIS) version 2.73; набір лабораторного
посуду.
Дата/період: 14.11.2025-17.11.2025.

1. На експертизу надійшов зразок мазеподібної субстанції коричневого кольору (рис. 1).
2. Пакування: скло; не герметично; не опломбовано; відсутня етикетка; відсутній акт відбору.
3. Шифр(и) зразка (проби)_дослідження): 25-10-22-4(2).
4. Умови проведення дослідження: температура повітря – 18–26 °С; відносна вологість навколишнього повітря – 40–60 %; атмосферний тиск – 99.4–100.6 кПа.
5. Для дослідження отриманого на експертизу зразка **методом GC/MS** було відібрано пробу – частина рідини до 1 мл.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО





Рисунок 1 – Загальний вигляд

Підготовка дослідного зразку до аналізу

6. Наважку сировини поміщали в скляну віалу та додавали 2.0 мл 2% розчину ацетилхлориду в метанолі та розчин нонадеканової кислоти, в якості внутрішнього стандарту.
7. Суміш ретельно перемішували та поміщали на ультразвукову баню при 80 °С.

Дериватизація зразків

8. Метилювання жирних кислот проводили впродовж 2 годин.
9. Отримані метилові ефіри жирних кислот екстрагували гексаном.
10. Аліквоту екстракту використовували хроматографічного дослідження

Хроматографічне розділення

11. Вимірювання проводились відповідно до методики проведення вимірювань та керівництва з експлуатації приладу.
12. Хроматографічне розділення проводили на газовій хромато-мас-спектрометричній системі Agilent 6890N/5973inert (Agilent Technologies, USA).
13. Колонка капілярна HP-5ms (30m×0.25mm×0.25mkm, Agilent technologies, USA).
14. Температура випаровувача 250 °С, температура інтерфейсу 280 °С.
15. Розділення проводили в режимі програмування температури – початкову температуру 150 °С витримували впродовж 4 хв., піднімали з градієнтом 4 °С/хв до 250 °С., потім піднімали з градієнтом 10 °С/хв до 280 °С.
16. Пробу об'ємом 1 мкл вводили в режимі поділу потоку 1:50.
17. Швидкість потоку газу носія через колонку 1.0 мл/хв.
18. Детектування проводили в режимі SCAN в діапазоні (38-400 m/z).

Ідентифікація

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

19. Ідентифікацію моносахаридів досліджуваної суміші проводили шляхом порівняння часів утримування стандартної суміші моносахаридів та з використання бібліотеки мас-спектрів NIST 02.
20. Хроматограма виходу компонентів дослідного зразка подана на рис. 2.

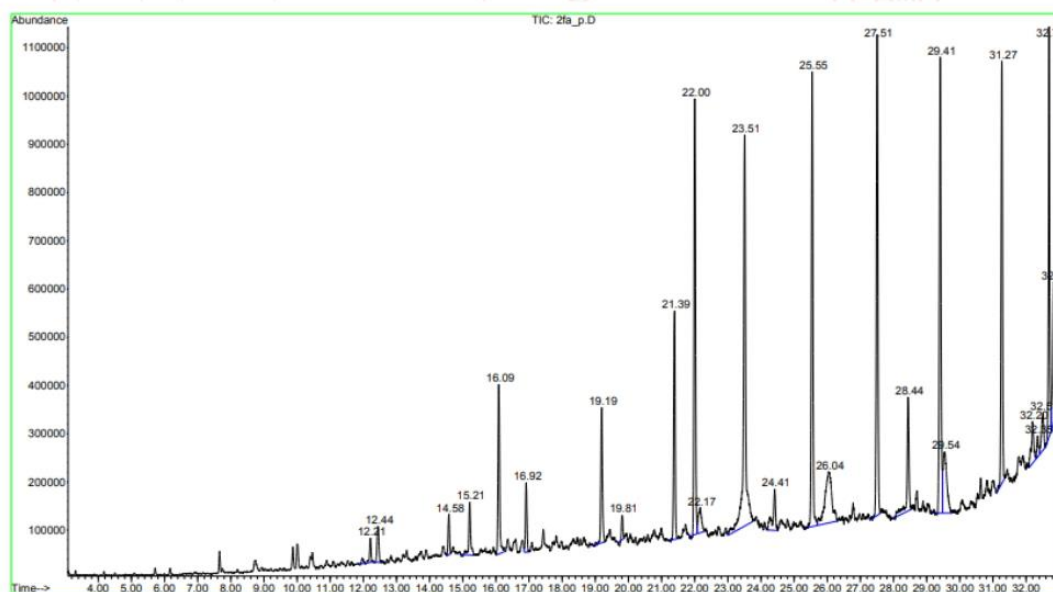


Рисунок 2 – Хроматограма виходу компонентів дослідного зразка

Кількісний аналіз

21. Кількісний аналіз проводили шляхом додавання розчину внутрішнього стандарту нонадеканової кислоти (100 мкг/зразок) в досліджувану пробу.
22. Перелік ідентифікованих компонентів та їх вміст подано у таблиці 1.

Таблиця 1. Ідентифіковані компоненти проби

№	Сполука	Час виходу, хв	%	Площа піка	Вміст, мг/г
1	Octadecane	12.21	95	1997534	0.50
2	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	12.44	95	3045039	0.76
3	Nonadecane	14.58	96	2491126	0.62
4	Hexadecanoic acid, methyl ester	15.21	98	4176260	1.04
5	Eicosane	16.91	99	4400120	1.10
6	Heneicosane	19.19	98	9394070	2.34
7	Methyl stearate	19.81	98	1281977	0.32
8	Docosane	21.39	98	14998859	3.74
9	Nonadecanoic acid, methyl ester	22	IS	28643703	-
10	Heneicosane	23.51	98	38725431	9.66
11	Methyl dehydroabietate	24.41	98	4940290	1.23
12	Tetracosane	25.55	99	30440965	7.59
13	Hexacosanoic acid, methyl ester	26.04	99	15270097	3.81

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРЯНКО

14	Pentacosane	27.51	99	32021191	7.99
15	Octacosane	29.41	98	32341565	8.06
16	Heptacosane, 1-chloro-	29.54	98	10408585	2.60
17	Heptacosane	31.27	99	26471263	6.60
18	Eicosane	32.2	95	4420664	1.10
19	Tetracosane	32.7	99	21397631	5.34
20	Eicosane	32.85	98	16542329	4.13

23. Результати аналізу отриманих даних свідчать, що загальний вміст ідентифікованих речовин у досліджуваному зразку 25-10-22-4(2) складає 68.52 мг/г.
24. В зразку відмічено високий вміст високомолекулярних алканів, які з використанням методу, призначеного для розділення жирних кислот, повністю не розділяються. Рекомендовано проведення окремого хроматографічного дослідження для алканів.

Примітки:

1. Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
3. Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
6. Документ є дійсним лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.
7. Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100-15101921 від 20.08.2024 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
8. Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
9. Контрольні зразки (проби) не зберігаються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

02141, Україна, місто Київ, вулиця Руденко Лариси, будинок 6а
0672316316, 0445364666, 0914810416, expert@inconsulting.com.ua
ЄДРПОУ 38092370. IBAN UA433052990000026001005017788

Захищено технологією Blockchain

000000000000000000000000000000000000



Директор ТОВ «Ін Консалтинг»

Ольга ЖУКЕВИЧ

експертного дослідження**від 08.11.2025**

м. Київ

Шифр протоколу: 25-10-22-4(3).
Замовник: Караюмер Анастасія Юріївна

Кількість зразків: 1.
Опис зразків: 1) зразок пектину №1.

Вид дослідження:	визначення хімічного складу.
Засоби відбору проб, вимірювань, випробувальне обладнання:	ІЧ-Фур'є спектрометр Thermo Nicolet iS50, ATR приставка #AUP1910288; KnowItAll Informatics System 2023 v.23.2.50.0 John Wiley Sons, Inc.; ASTM E1252 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis; ASTM E573 Standard Practices for Internal Reflection Spectroscopy; Криміналістична лінійка для фотозйомки; Вбудований фотоапарат Samsung SM-G780G/DS; Лист акриловий білий 64x38x0.25 см; Набір реактивів; Набір лабораторного посуду та інструментів.
Дата/період:	29.10.2025–04.11.2025.

1. На експертизу надійшов зразок речовини темного кольору в скляному бюксі (рис. 1).
2. Пакування: скло; не герметично; не опломбовано; відсутня етикетка; відсутній акт відбору.
3. Шифр(и) зразка (проби)_(дослідження): 25-10-22-4(3).
4. Умови проведення дослідження: температура повітря – 18–26 °С; відносна вологість навколишнього повітря – 40–60 %; атмосферний тиск – 99.4–100.6 кПа.
5. Наданий зразок досліджено без додаткової обробки.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО





Рисунок 1 – Загальний вигляд

6. Вимірювання проводилися відповідно до робочої інструкції на проведення вимірювань та керівництва з експлуатації приладу.
7. Результати заміру спектру проби на FTIR спектрометрі подано на рис. 2.

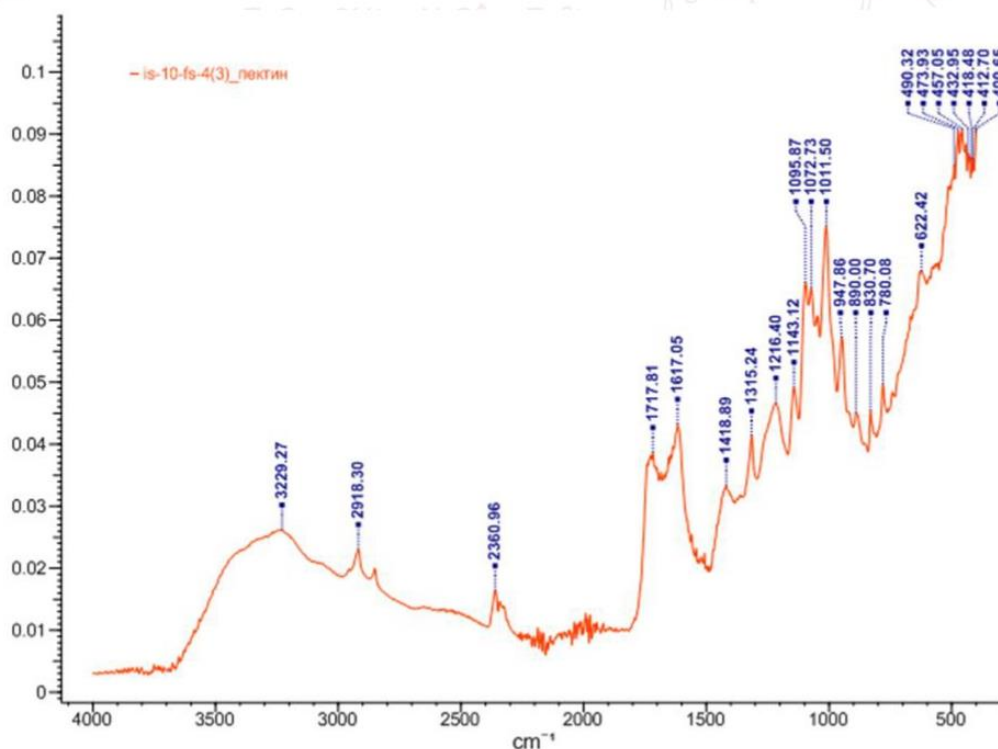


Рисунок 2 – Спектр проби 25-10-22-4(3)

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

8. Для пошуку за бібліотекою спектрів були застосовані наступні коригування (Manual Corrections): Baseline, Optimized. Алгоритм пошуку: Correlation. Області пошуку (Ranges): Full.
9. Результати найбільш вірогідного співпадиння подано на рис. 3.

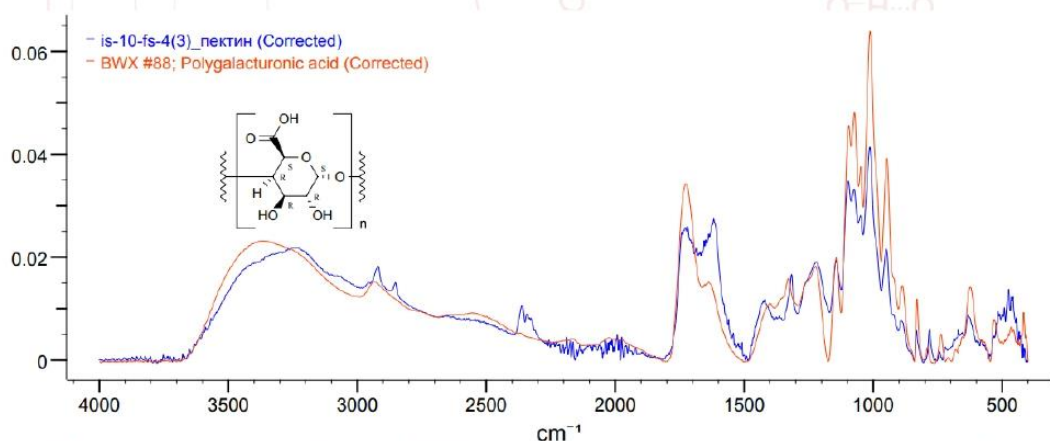


Рисунок 3 – Порівняння спектру проби з Polygalacturonic acid

10. Пошук за бібліотекою спектрів KnowItAll Informatics System, John Wiley Sons, Inc. виявив співпадиння спектру зразка 25-10-22-4(3) зі спектром Polygalacturonic acid (Полігалактуронова кислота; CAS 25990-10-7; BWV #88) з індексом відповідності 82.24 одиниць (HQI, max 99).
11. Загалом спектр зразка по пікам та їх інтенсивності співпадає з ідентифікованим компонентом. Тому можна стверджувати, що ідентифікований компонент є основною складовою досліджуваного зразка.

Примітки:

1. Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
3. Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
6. Документ дійсний лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

7. Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100–15102287 від 14.07.2025 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
8. Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
9. Контрольні зразки (проби) зберігаються впродовж одного місяця та утилізуються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО





Рисунок 1 – Загальний вигляд

6. Вимірювання проводилися відповідно до робочої інструкції на проведення вимірювань та керівництва з експлуатації приладу.
7. Результати заміру спектру проби на FTIR спектрометрі подано на рис. 2.

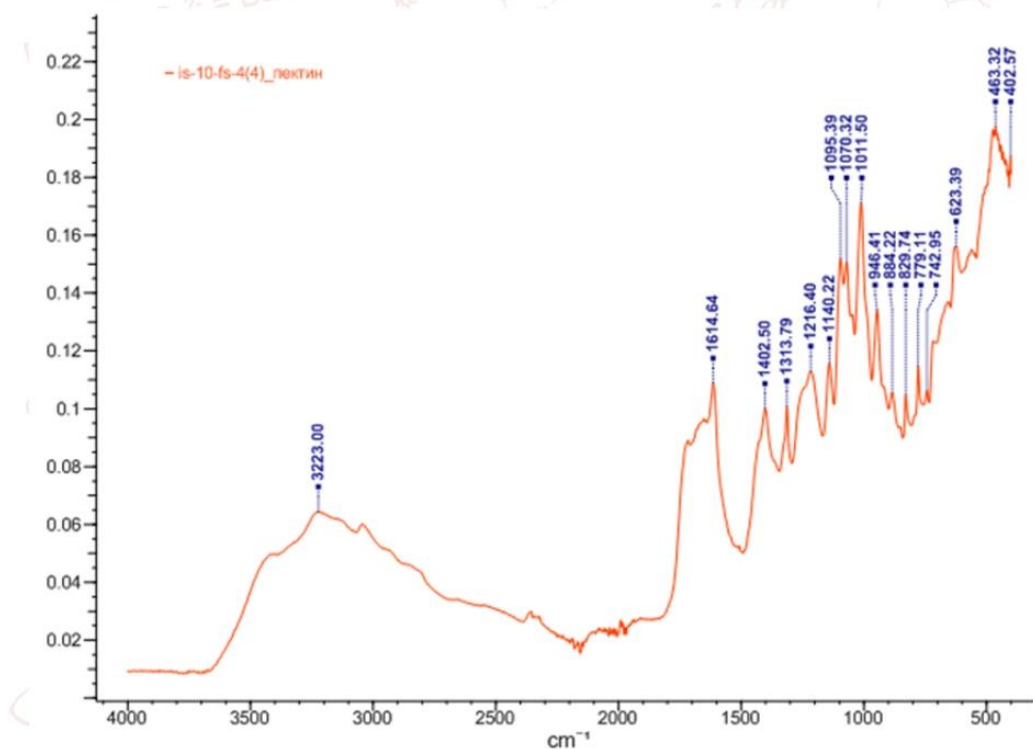


Рисунок 2 – Спектр проби 25-10-22-4(4)

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

8. Для пошуку за бібліотекою спектрів були застосовані наступні коригування (Manual Corrections): Baseline, Optimized. Алгоритм пошуку: Correlation. Області пошуку (Ranges): виключено діапазон $2441-1816 \text{ cm}^{-1}$ як область забруднення.
9. Результати найбільш вірогідного співпадіння подано на рис. 3.

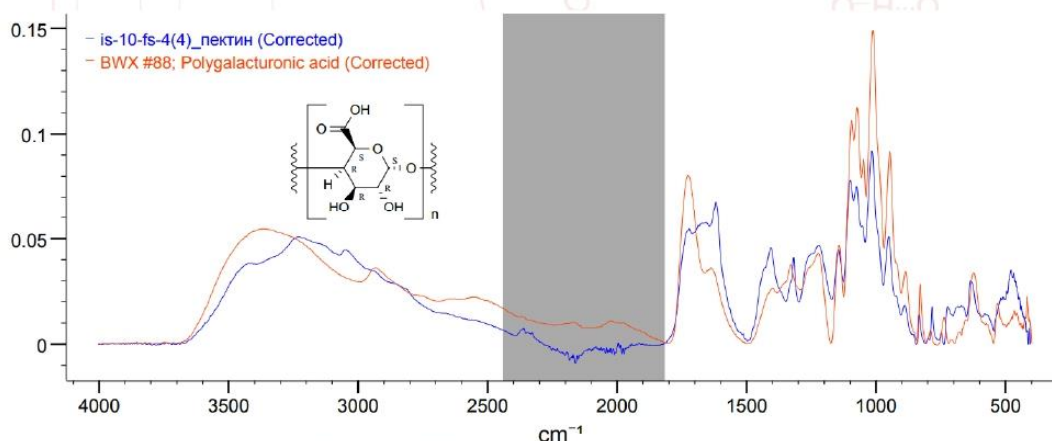


Рисунок 3 – Порівняння спектру проби з Polygalacturonic acid

10. Пошук за бібліотекою спектрів KnowItAll Informatics System, John Wiley Sons, Inc. виявив співпадіння спектру зразка 25-10-22-4(4) зі спектром Polygalacturonic acid (Полігалактуринова кислота; CAS 25990-10-7; BWV #88) з індексом відповідності 77.27 одиниць (HQI, max 99).
11. Загалом спектр зразка по піках та їх інтенсивності співпадає з ідентифікованим компонентом. Тому можна стверджувати, що ідентифікований компонент є основною складовою досліджуваного зразка.

Примітки:

1. Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
3. Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
6. Документ дійсний лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

7. Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100–15102287 від 14.07.2025 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
8. Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
9. Контрольні зразки (проби) зберігаються впродовж одного місяця та утилізуються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

02141, Україна, місто Київ, вулиця Руденко Лариси, будинок 6а
0672316316, 0445364666, 0914810416, expert@inconsulting.com.ua
ЄДРПОУ 38092370. IBAN UA433052990000026001005017788

Захищено технологією Blockchain

00000000000000000000000000000000000000



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Ін Консалтинг»

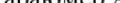
Ольга ЖУКЕВИЧ

ПРОТОКОЛ

експертного дослідження**від 08.11.2025**

м. Київ

Вступна частина

Шифр протоколу: 25-10-22-4(5). 
Замовник: Караюмер Анастасія Юріївна

Кількість зразків: 1.
Опис зразків: 1) зразок волокна №1.

Дослідна частина

Вид дослідження:	визначення хімічного складу.
Засоби відбору проб, вимірювань, випробувальне обладнання:	ІЧ-Фур'є спектрометр Thermo Nicolet iS50, ATR приставка #AUP1910288; KnowItAll Informatics System 2023 v.23.2.50.0 John Wiley Sons, Inc.; ASTM E1252 Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis; ASTM E573 Standard Practices for Internal Reflection Spectroscopy; Криміналістична лінійка для фотозйомки; Вбудований фотоапарат Samsung SM-G780G/DS; Лист акриловий білий 64х38х0.25 см; Набір реактивів; Набір лабораторного посуду та інструментів.
Дата/період:	29.10.2025–04.11.2025.

1. На експертизу надійшов зразок волокон темного кольору (рис. 1).
2. Пакування: полімерний пакет; не герметично; не опломбовано; відсутня етикетка; відсутній акт відбору.
3. Шифр(и) зразка (проби)_ (дослідження): 25-10-22-4(5).
4. Умови проведення дослідження: температура повітря – 18–26 °С; відносна вологість навколишнього повітря – 40–60 %; атмосферний тиск – 99.4–100.6 кПа.
5. Протокол пробопідготовки подано у таблиці 1.
6. Вимірювання проводилися відповідно до робочої інструкції на проведення вимірювань та керівництва з експлуатації приладу.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО





Рисунок 1 – Загальний вигляд

Таблиця 1. Послідовність пробопідготовки

Операція	Обладнання	Умови
Розмелювання	Фарфорова ступка	—

7. Результати заміру спектру проби на FTIR спектрометрі подано на рис. 2.

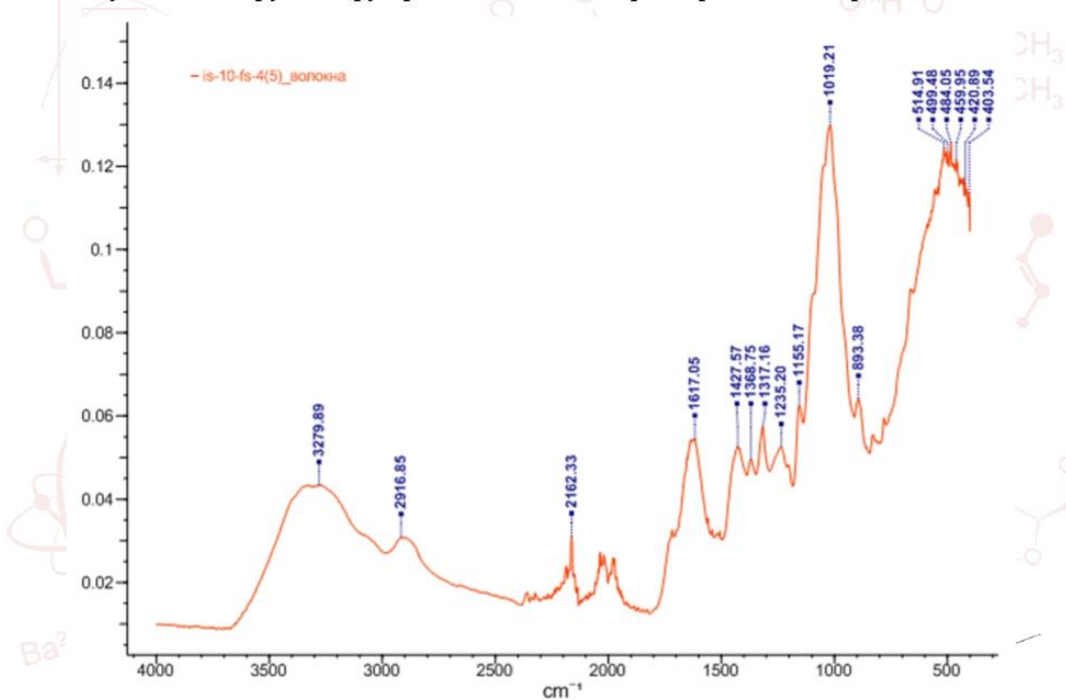


Рисунок 2 – Спектр проби 25-10-22-4(5)

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

8. Для пошуку за бібліотекою спектрів були застосовані наступні коригування (Manual Corrections): Baseline, Optimized. Алгоритм пошуку: 1st Derivative Euclidean Distance. Області пошуку (Ranges): включена область 2452–1822 cm^{-1} як забруднення.
9. Результати найбільш вірогідного співпадіння подано на рис. 3.

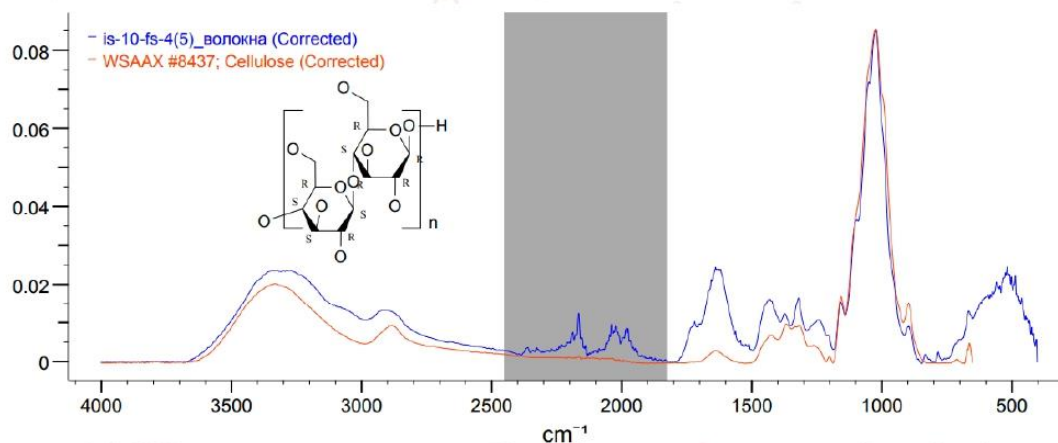


Рисунок 3 – Порівняння спектру проби з Cellulose

10. Пошук за бібліотекою спектрів KnowItAll Informatics System, John Wiley Sons, Inc. виявив співпадіння спектру зразка 25-10-22-4(5) зі спектром Cellulose (целюлоза; CAS 9004-34-6; WSAAX #8437) з індексом відповідності 73.57 одиниць (HQI, max 99).
11. Загалом спектр зразка по пікам та їх інтенсивності співпадає з ідентифікованим компонентом. Проте не всі піки при накладанні ідентифікованої речовини збігаються зі спектром досліджуваного зразка.

Примітки:

1. Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
3. Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
6. Документ дійсний лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

7. Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100–15102287 від 14.07.2025 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
8. Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
9. Контрольні зразки (проби) зберігаються впродовж одного місяця та утилізуються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО



Рисунок 1 – Загальний вигляд

Таблиця 1. Послідовність пробопідготовки

Операція	Обладнання	Умови
Розмелювання	Фарфорова ступка	—

7. Результати заміру спектру проби на FTIR спектрометрі подано на рис. 2.

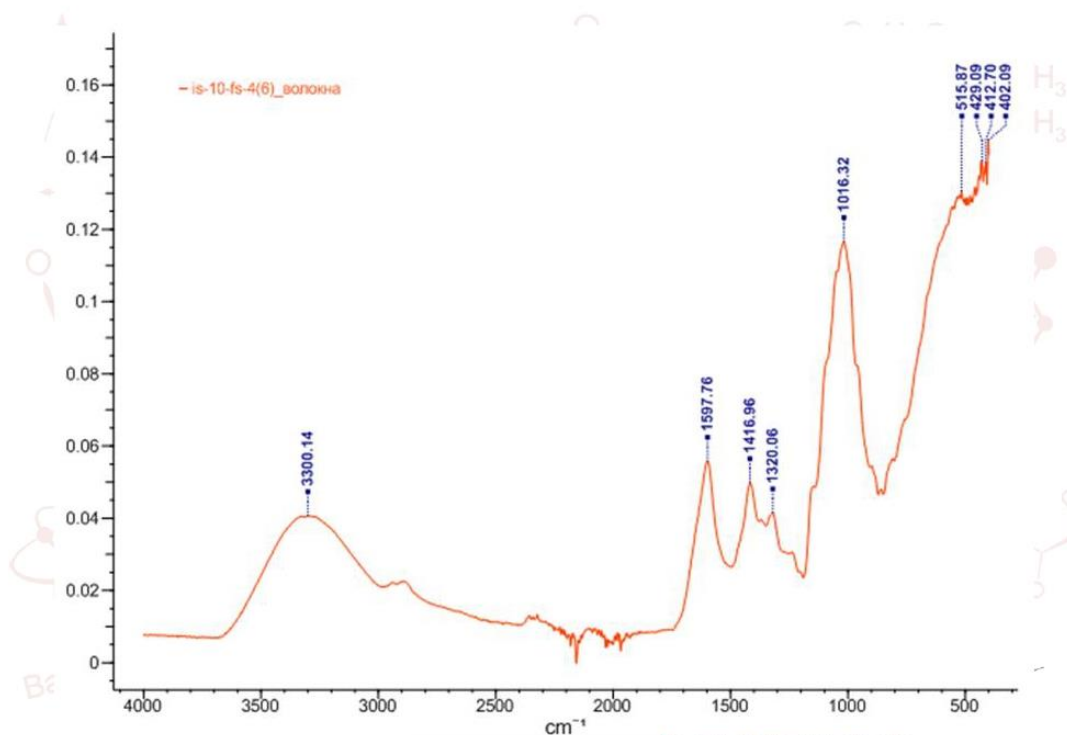


Рисунок 2 – Спектр проби 25-10-22-4(6)

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

8. Для пошуку за бібліотекою спектрів були застосовані наступні коригування (Manual Corrections): Baseline, Optimized. Алгоритм пошуку: 1st Derivative Euclidean Distance. Області пошуку (Ranges): включена область 2569–1762 cm^{-1} як забруднення.
9. Результати найбільш вірогідного співпадіння подано на рис. 3.

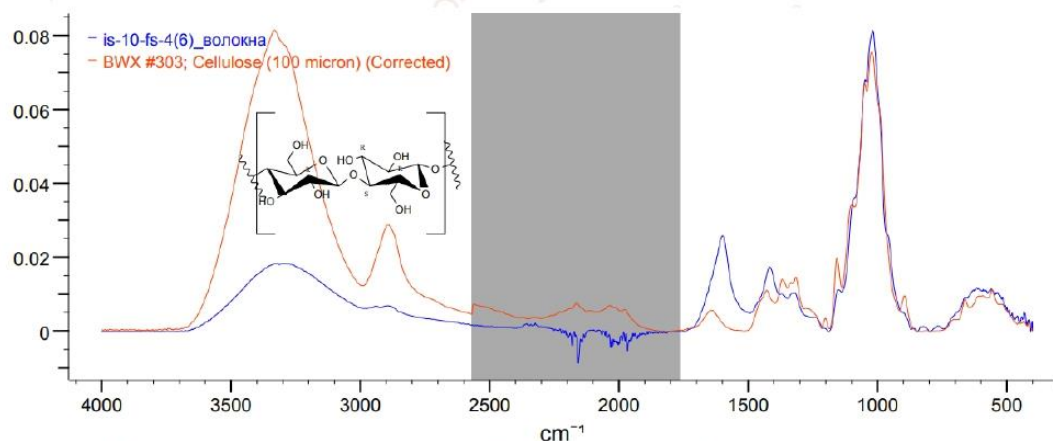


Рисунок 3 – Порівняння спектру проби з Cellulose

10. Пошук за бібліотекою спектрів KnowItAll Informatics System, John Wiley Sons, Inc. виявив співпадіння спектру зразка 25-10-22-4(6) зі спектром Cellulose (целюлоза; CAS 9004-34-6; BWV #303) з індексом відповідності 63.26 одиниць (HQI, max 99).
11. Загалом спектр зразка по пікам та їх інтенсивності співпадає з ідентифікованим компонентом. Проте не всі піки при накладанні ідентифікованої речовини збігаються зі спектром досліджуваного зразка.

Примітки:

1. Цей документ видано за результатами експертизи на основі наданих зразків і поширюється лише на них. Цей документ не гарантує загальну якість партії.
2. Дані у вступній частині подано на основі інформації та документів, наданих замовником.
3. Цей документ не може використовуватися в рекламних цілях, не є висновком судової експертизи без постанови слідчого чи судді, не є сертифікатом відповідності й не може бути використаний в інших цілях без попереднього погодження.
4. Заборонено повне або часткове передрукування або копіювання даного документу без дозволу ТОВ «Ін Консалтинг».
5. Даний документ складено у кількості примірників відповідно до кількості сторін.
6. Документ дійсний лише за наявності номера голограми, відбитка печатки та підпису експерта. Виправлення або доповнення в документі після його затвердження не допускаються.

Завідувач лабораторії



Олександр ПОРТЯНКО

7. Професійна відповідальність за результати, вказані у даному документі, застрахована договором добровільного страхування №31100–15102287 від 14.07.2025 р. у СК «ЕТАЛОН» та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі на території України.
8. Даний документ гарантує відтворюваність показників за умови наявності контрольних проб та діє впродовж 30 календарних днів з дати видачі.
9. Контрольні зразки (проби) зберігаються впродовж одного місяця та утилізуються.

Експерт не несе відповідальності за достовірність наданої йому замовником вхідної інформації про зразок (об'єкт), за прямі чи непрямі збитки, підміну чи фальсифікацію об'єкту чи його частин, не має прямої або опосередкованої зацікавленості в результатах експертизи та не може відповідати за вартісні показники вільного продажу або купівлі об'єкта. У випадку визнання експертом ненавмисно допущеної помилки в даному документі, експерт несе матеріальну відповідальність у розмірі вартості наданих послуг або безоплатно проводить додаткові дослідження на тому ж об'єкті.

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО

Завідувач лабораторії

Олександр ПОРТЯНКО